Universidade de São Paulo
Intituto de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

Vitor Hugo Menezes da Silva

Investigação teórica sobre a ligação, estrutura, energia, espectroscopia e isomerização das espécies químicas HCAs e HAsC: Uma abordagem *ab initio*

Versão corrigida da dissertação conforme resolução CoPGr 5890. O original se encontra disponível na Secretaria de Pós-Graduação do IQ-USP

São Paulo
Data de Depósito na SPG:
25/07/2013

Vitor Hugo Menezes da Silva

Investigação teórica sobre a ligação, estrutura, energia, espectroscopia e isomerização das espécies químicas HCAs e HAsC: Uma abordagem *ab initio*

Dissertação apresentada ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo, para a obtenção de Título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Fernando Rei Ornellas

São Paulo

2013

Menezes, V. H., **Investigação teórica sobre a ligação, estrutura, energia, espectroscopia e isomerização das espécies químicas HCAs e HAsC: Umas abordagem *ab initio***. Dissertação apresentada ao Instituto de Química da Universidade de São de Paulo para obtenção do título de Mestre em Química.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr.

Nome

Prof. Dr.

Nome

Prof. Dr. Fernando Rei Ornellas

Agradecimentos

Primeiramente, a Deus, pois sem Ele, nada disso seria possível.

À minha família, em especial aos meus pais, Aparecida e Cícero, e ao meu irmão, Vinícius, pelo apoio constante e carinho incondicional.

Ao meu orientador, Prof. Fernando Rei Ornellas, por ter me acolhido tão bem em seu laboratório de pesquisa. Pelos conselhos para a construção deste trabalho e, principalmente, pelo exemplo de carisma e competência.

Aos professores da Banca, que aceitaram o convite de avaliar e julgar esta dissertação.

Aos meus colegas de trabalho: Ana e Antonio pela gentileza de emprestar os seus livros, mais uma vez ao Antonio pela ajuda na disciplina de Química Quântica; à Débora pelas conversas descontraídas; ao José (Zé) pelas dicas no estudo das triatômicas e exemplo de organização; ao Levi pelo bom humor e por aturar as minhas bagunças na sua mesa; ao Tiago pelas piadas e risadas descontraídas que deixavam o ambiente mais leve; em especial, ao Willian e Yuri pelos inúmeros auxílios, sejam na parte técnica ou teórica, que contribuíram muito na confecção deste trabalho e no meu amadurecimento como pesquisador. Muito obrigado a todos, que de colegas, se tornaram amigos de trabalho.

Aos Professores das disciplinas que cursei durante o mestrado e os que me supervisionaram nos estágios de monitorias.

A todos funcionários do Instituto de Química.

À Universidade de São Paulo por prover o meu curso de pós-graduação.

Às agências de fomento: CNPq pela concessão da bolsa e à CAPES pelos auxílios financeiros.

À Universidade Federal de Uberlândia e aos professores e amigos que fazem (ou fizeram) parte da instituição por me auxiliarem na iniciação aos estudos da química como ciência.

A todas as pessoas que estão, ou passaram, na minha vida que, de alguma forma, me ajudaram na minha evolução pessoal e profissional que, com certeza, têm sua parcela de contribuição neste trabalho. Muito Obrigado.

"Não há fé inquebrantável senão aquela que pode olhar a razão
face a face em todas as épocas da Humanidade. À fé é necessária
uma base, e esta base é a inteligência perfeita daquilo que se deve crer;
para crer não basta ver, é necessário, sobretudo compreender.
A fé cega não é mais deste século; ora, é precisamente o dogma
da fé cega que faz hoje o maior número de incrédulos,
porque ela quer se impor e exige abster de uma das
mais preciosas faculdades do homem: o raciocínio e o livre arbítrio."

Hippolyte Léon Denizard Rivail - ”Allan Kardec”.

"Quem, de três milênios, não é capaz de se dar conta,
vive na ignorância, na sombra, à mercê dos dias, do tempo."

Johann Wolfgang von Goethe.

Resumo

Menezes, V. H., **Investigação teórica sobre a ligação, estrutura, energia, espectroscopia e isomerização das espécies químicas HCAs e HAsC: Umas abordagem *ab initio***. 2013. 118p. Dissertação de Mestrado - Programa de Pós Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Neste trabalho, foram caracterizados os estados eletrônicos fundamental e excitados de mais baixa energia dos sistemas ^{1,3}[H,C,As]. Para isso, foram empregados vários métodos *ab initio* de estrutura eletrônica (MP2, CCSD(T), CCSD(T)-F12b e MRCISD) aliados a extensos conjuntos de funções de base consistentes na correlação (aug-cc-pVnZ, em que n = D, T, Q e 5). Buscando uma acurácia ainda maior, os resultados obtidos foram extrapolados para o limite do conjunto de base completa (CBS). O estado $X^1\Sigma^+$ da molécula HCAs é o estado eletrônico fundamental do sistema ^{1}[H,C,As], com as seguintes distâncias internucleares: rHC=1,0748 Å e rCAs=1,6602 Å; para as frequências harmônicas, obtivemos $\omega_1(\sigma)$=1068 cm^{-1}, $\omega_2(\pi)/\omega_3(\pi)$= 626 cm^{-1} e $\omega_4(\sigma)$=3310 cm^{-1} no nível de teoria CCSD(T)-F12-CBS. A espécie $^1\Sigma^+$ HAsC é um ponto de sela de segunda ordem sobre a superfície de energia potencial (localizado a 75,24 kcal.mol^{-1} do $X^1\Sigma^+$ HCAs), ou seja, chegamos à conclusão que esta espécie, neste estado eletrônico, em fase gasosa, não existe. Já para os estados tripletos, há isomerização, sendo que o 1^3A' HCAs e o 1^3A' HAsC foram caracterizados como mínimos com uma energia relativa ao mínimo global de 59,27 kcal.mol^{-1} e 88,22 kcal.mol^{-1}, respectivamente. Além disso, exploramos os canais de dissociação destas espécies no nível de teoria CCSD(T). Foram ainda calculadas as frequências fundamentais para os estados do HCAs e do HAsC, como também investigada a inclusão da correlação dos elétrons do caroço nos parâmetros estruturais, vibracionais e energéticos. Estimamos o calor de formação (ΔH_f^0) a 0 e 298,15 K para as espécies CH, AsH, CAs e HCAs, sendo que a maioria desses valores ainda não é conhecida na literatura. Para o $X^1\Sigma^+$ HCAs, obtivemos um valor de ΔH_f^0 igual a 71,22 kcal.mol^{-1} a 0 K e 70,38 kcal.mol^{-1} a 298,15 K. Calculamos o potencial de ionização da molécula HCAs utilizando várias metodologias teóricas, obtendo valores muito próximos aos experimentais, por exem-

plo, o CCSD(T)-aVTZ forneceu 9,90 eV frente ao valor experimental de 9,8 eV. Os estados eletrônicos excitados singleto e tripleto das espécies HCAs e HAsC foram também caracterizados com a obtenção de dados estruturais, vibracionais e energéticos. A maioria dos dados das espécies HCAs e HAsC nesta dissertação são inéditos na literatura química.
Palavras-chave: Química quântica, espectroscopia, compostos de arsênio.

Abstract

Menezes, V. H., **Theoretical investigation on the bonding, structure, energetics, spectroscopy and isomerization of the HCAs and HAsC chemical species: an *ab initio* approach.** 2013. 118p. Masters Thesis - Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

In this work, the ground state and low-lying excited electronic states of system ^{1,3}[H,C,As] were investigated theoretically. Several *ab initio* molecular electronic structure theory were employed (MP2, CCSD(T), CCSD(T)-F12b e MRCISD) along with extensive correlation-consistent basis sets (aug-cc-pVnZ, n= T, Q e 5). Seeking increasing accuracy, further extrapolation of the results to the complete-basis-set (CBS) limit were carried out. The ground electronic state of ^{1}[H,C,As] is the $^{1}\Sigma^{+}$ HCAs specie, with internuclear distances of rHC=1.0748 Å and rCAs=1.6602 Å, and with harmonic vibrational frequencies $\omega_1(\sigma)$=1068 cm^{-1}, $\omega_2(\pi)/\omega_3(\pi)$= 626 cm^{-1}, $\omega_4(\sigma)$=3310 cm^{-1}, at the CCSD(T)-F12-CBS level theory. The electronic state $^{1}\Sigma^{+}$ HAsC is a second-order saddle point on the potential energy surface (located at 75.24 kcal.mol^{-1} above HCAs), thus providing evidence that this species does not exist in gas phase. However, there is isomerization for triplet electronic states 1^3A' HCAs to 1^3A' HAsC, with energy relative to global minimum of 59,27 kcal.mol^{-1} e 88,22 kcal.mol^{-1}, respectively. Fundamental frequencies and the effects of correlation of core electrons in structural, vibrational, and energetic parameters were also evaluated for HCAs and HAsC. Furthermore, the dissociation channels of these species were also evaluated at the CCSD(T)-CBS level theory. The heats of formations (ΔH_f^0), at 0 and 298,15 K, for the species CH, AsH, CAs and HCAs, were estimated; for most of them these results are inexistent in the literature. For $X^1\Sigma^+$ HCAs, we obtained 71.22 kcal.mol^{-1} at 0 K and 70.38 kcal.mol^{-1} at 298.15 K for ΔH_f^0. The ionization potential was also calculated by several theoretical methodologies, and the results are close to the experimental data; using CCSD(T)-aVTZ, we predicted a value of 9,9 eV, in close agreement with experimental value of 9,8 eV. The singlet and triplet electronic excited states of HCAs and HAsC were investigated and their structural, vibrational and energetic

properties evaluated. Most of the results of this work are new in the chemistry literature.

Keywords: Quantum chemistry, spectroscopy, arsenic compounds.

Lista de Figuras

1 Perfil energético dos pontos estacionários e os canais de dissociação de mais baixa energia. 70

2 Diagrama de energia dos orbitais spin moleculares da espécie singleto HCAs. 79

3 Corte sobre a SEP do estado $^1\Sigma^+$ HCAs e do $^1\Sigma^+$ HAsC 85

4 Densidade eletrônica dos orbitais naturais moleculares da espécie HCAs no estado singleto 88

5 Densidade eletrônica dos orbitais naturais moleculares da espécie HAsC no estado singleto 89

6 Densidade eletrônica dos orbitais naturais moleculares da espécie HCAs no estado tripleto 90

7 Densidade eletrônica dos orbitais naturais moleculares da espécie HAsC no estado tripleto 91

8 Parâmetros estruturais dos pontos estacionários dos estados eletrônicos excitados singleto do HCAs e do HAsC 96

9 Parâmetros estruturais dos pontos estacionários dos estados eletrônicos excitados tripleto do HCAs e do HAsC 97

10 Energias relativas dos estados eletrônicos excitados verticalmente 101

Lista de Tabelas

1 Parâmetros estruturais e frequências harmônicas dos pontos estacionários dos estados eletrônicos singleto das espécies HCAs e HAsC 56

2 Parâmetros estruturais e frequências harmônicas dos pontos estacionários dos estados eletrônicos tripleto das espécies HCAs e HAsC 58

3 Frequências fundamentais e o efeito de correlação dos elétrons caroço-valência nos parâmetros estruturais do estado singleto da espécie HCAs . . 63

4 Frequências fundamentais e o efeito de correlação dos elétrons caroço-valência nos parâmetros estruturais dos estados tripleto das espécies HCAs e HAsC 64

5 Aspectos energéticos das espécies HCAs e HAsC no estado singleto 66
6 Aspectos energéticos das espécies HCAs e HAsC no estado tripleto 67
7 Regras de Wigner e Witmer. 69
8 Resultados termoquímicos das espécies CH, AsH, CAs, HCAs e HAsC . . . 73
9 Calores de formação das espécies químicas AsH, CAs e HCAs e suas espécies isovalentes 75
10 Potenciais de ionização do HCAs 77
11 Análise da estabilidade do estado $^1\Sigma^+$ HAsC 82
12 Configurações predominantes dos estados eletrônicos singleto do HCAs e do HAsC 93
13 Configurações predominantes dos estados eletrônicos tripleto do HCAs e do HAsC 94
14 Energias totais e frequências harmônicas dos estados excitados singleto e tripleto do HCAs e do HAsC 98

Lista de abreviaturas e siglas

aVnZ - Funções consistentes na correlação n-Zeta

CGTO - Orbitais do tipo gaussianas contraídas

CASSCF - Campo auto-consistente com espaço ativo completo

CASPT2 - Teoria de Perturbação de Møller-Plesset de segunda ordem com espaço ativo completo

CBS - Extrapolação ao limite de base completa

CC - Método *coupled cluster*

CCSD - Método *coupled cluster* com excitações simples e duplas

CCSD(T) - Método *coupled cluster* com excitações simples e duplas e tratamento perturbativo das triplas conectadas

CCSD(T)-F12b - Método *coupled cluster* explicitamente correlacionado com excitações simples e duplas e tratamento perturbativo das triplas conectadas

COAs - Compostos de arsênio

CV - Elétrons do caroço e valência

DFT - Teoria do funcional da densidade

EPZ - Energia do ponto zero

E.T. - Estado de transição

GTO - Orbitais do tipo gaussianas

Harm. - Potencial harmônico

HOMO - Orbital molecular ocupado mais alto

HF - Método de Hartree-Fock

LUMO - Orbital molecular desocupado mais baixo

MCSCF - Método do campo auto-consistente multiconfiguracional

MRCISD - Interação de configurações multirreferencial com excitações simples e duplas

MRCISD+Q - Interação de configurações multirreferencial com excitações simples e duplas com a correção de Davidson

MP2 - Teoria de perturbação de Møller-Plesset de segunda ordem

MP3 - Teoria de perturbação de Møller-Plesset de terceira ordem

MP3 - Teoria de perturbação de Møller-Plesset de quarta ordem

OSM - Orbital spin molecular

PGTO - Orbitais do tipo gaussianas primitivas

PI - Potencial de Ionização

QCISD - Interação de configurações quadrática com excitações simples e duplas

SEP - Superfície de energia potencial

SO - Efeito spin-órbita

SR - Efeito relativístico escalar

STO - Orbitais do tipo Slater

TD-DFT - Teoria do funcional da densidade dependente do tempo

VCI - Interação de configurações vibracional

VSCF - Campo auto-consistente vibracional

Sumário

Lista de Figuras **10**

Lista de Tabelas **10**

1 Introdução **12**

2 Fundamentos Teóricos **15**

2.1 A função de onda molecular e estrutura eletrônica 15

2.1.1 Aproximação de Born–Oppenheimer 15

2.1.2 Orbitais spin moleculares 16

2.1.3 Método de Hartree-Fock 18

2.1.4 Método de Hartree-Fock-Roothaan 22

2.2 Métodos pós-Hartree-Fock 23

2.2.1 Teoria de Perturbação de Møller-Plesset de segunda ordem (MP2) . 24

2.2.2 Método *coupled cluster* 28

2.2.3 Função de onda multideterminantal 32

2.2.4 Método do campo autoconsistente multiconfiguracional 34

2.2.5 Interação de configurações 36

2.3 Conjunto de funções de base 38

2.3.1 Tipo de funções de base 38

2.3.2 Bases contraídas 39

2.3.3 Bases consistentes na correlação 42

2.4 Métodos Vibracionais 43

2.4.1 Frequências harmônicas 43

2.4.2 Frequências anarmônicas 48

3 Metodologia Computacional **50**

4 Resultados **55**

4.1 Parâmetros estruturais e vibracionais 55

4.2 Energia e termoquímica 65

4.3 A estabilidade do estado eletrônico $^1\Sigma^+$ HAsC 80

4.4 A estrutura eletrônica das espécies HCAs e HAsC 86

4.5 Estados eletrônicos excitados sobre as superfícies ^{1,3}[H,C,As] 92

5 Considerações gerais **103**

6 Conclusões **104**

7 Perspectivas futuras **105**

8 Súmula Curricular **105**

Referências **109**

1 Introdução

O grupo do nitrogênio, atualmente classificado como grupo 15 da tabela periódica, agrupa os átomos de nitrogênio (N), fósforo (P), arsênio (As), antimônio (Sb) e bismuto (Bi). O As, elemento chave neste estudo, possui uma série de compostos conhecidos desde a antiguidade, sendo a exploração de seus insumos feita por várias civilizações (gregas, egípcias e chinesas). A descoberta do elemento As foi atribuída ao alquimista alemão Albertus Magnus, no ano de 1250 [1].

Atualmente, o emprego mais recorrente dos compostos de As (COAs) é na fabricação de insumos agrícolas, especificamente na fabricação de pesticidas e herbicidas [2]. Devido à extensa aplicabilidade de pesticidas e herbicidas que utilizam os COAs nas plantações, existe uma grande ocorrência de contaminações de solo e corpos de água com estes insumos. Devido à elevada toxicidade do elemento As e de seus compostos, pesquisas científicas com o foco principal no desenvolvimento de métodos químicos capazes de detectar e remediar o As e seus compostos no meio ambiente é de grande interesse social [3–6].

Os COAs também são veiculados à síntese e dopagem de materiais semicondutores com alto valor tecnológico [7, 8]. Mais recentemente, apareceram estudos controversos na comunidade científica que relatavam sobre a capacidade de algumas fotobactérias, em condições ambientais extremas, em substituir compostos de fósforo, conhecidos como vitais nos processos bioquímicos, por compostos de As, tidos como tóxicos para a maioria da biota terrestre [9, 10].

A capacidade do As em se coordenar com o carbono, formando vários tipos de ligações químicas, tem sido assunto de investigação recente na literatura [11], além da possibilidade dos derivados alquílicos do As (organoarsênios) serem usados como potenciais percursores para a formação de novos materiais [12]. A formação de novas espécies ligantes com o carbono é de especial interesse nas várias áreas da química, especificamente, nas pesquisas em polímeros, síntese, coordenação e catálise. A química teórica, ao viabilizar a determinação de propriedades físicas e químicas de sistemas moleculares, deve ter um papel no planejamento de novos ligantes e, os COAs, são potencialmente atrativos para este fim [13].

Sabe-se que os organoarsênios são extremamente reativos [12] e, até o presente mo-

mento, poucas espécies foram isoladas. É necessário um aparato experimental especial para estabilizar estas espécies [14]. No caso do metilidinoarsênio (HCAs), alvo deste estudo, sua síntese foi realizada em 2008 por Guillemin *et al.* [15]. Essencialmente, a síntese é baseada na redução de um complexo alquilarsênio clorado seguida de consecutivas hidrodesalogenações em meio bifásico (gás-sólido) à vácuo. Em altas temperaturas, foi detectado um pico muito intenso (87.9294 m/z) pela técnica de espectrometria de massa de alta resolução, que foi atribuído ao íon molecular do HCAs. Os autores também analisaram o HCAs pela técnica de espectroscopia de fotoelétrons excitados por radiação ultravioleta. Foram identificadas duas bandas de ionização (9,8 e 12,0 eV). Os potenciais de ionização (PI) foram calculados utilizando uma série de metodologias teóricas. O valor de 9,8 eV foi atribuído à ionização do elétron presente no orbital molecular π, formado pelos orbitais 2p do carbono e 4p do arsênio. O PI de 12,0 eV foi atribuído à ionização do elétron presente no orbital molecular não ligante do arsênio.

Na literatura foram encontrados alguns trabalhos sobre o HCAs utilizando metodologias da química quântica. Em particular, Mó *et al.* [16], em 2002, estudaram a ionização de uma série de compostos, inclusive do HCAs e seus equivalentes estruturais isovalentes ao As (HCN e HCP), determinando também as distâncias internucleares e frequências harmônicas. As metodologias de cálculo empregadas pelos autores foram o QCISD e o TD-DFT com o funcional híbrido B3LYP. Os autores se serviram do conjunto de funções de base 6-311+G(df,p).

Em 2004, Chrostowska *et al.* [13] estimaram o potencial de ionização (PI) do HCN e HCP utilizando os métodos teóricos CASPT2 e TD-DFT/B3LYP com o conjunto de funções de base 6-311G**, obtendo bons resultados quando comparados aos obtidos experimentalmente. Os autores foram os primeiros a estimar o PI do HCAs e, ainda, realizaram várias correlações com os resultados obtidos para o HCN e HCP, destacando, principalmente, a influência do caráter da ligação π destas moléculas nos resultados dos PI's.

Já em 2009, Nazari e Ansari [17] estudaram as propriedades estruturais e eletrônicas de muitos compostos, inclusive do HCAs. Os autores se serviram dos métodos QCISD, MP2 e B3LYP com o conjunto de base 6-311++G**. O estudo se concentrou na caracterização da ligação de compostos HXY, sendo X átomos do grupo do carbono, e Y da família do

nitrogênio, utilizando várias ferramentas teóricas para a visualização da ligação química. Trata-se de um estudo muito mais qualitativo, e pela quantidade de moléculas estudadas, sem um aprofundamento mais rigoroso em termos de metodologias de estrutura eletrônica.

Com um apelo mais às propriedades vibracionais, Marchal *et al.* [18], em 2010, realizaram um trabalho teórico sobre as frequências dos modos vibracionais do HCAs, empregando uma aproximação anarmônica do potencial. Com estes dados, foram simuladas algumas bandas do espectro de infravermelho das espécies H_2CAs e HCAs. A superfície de energia potencial (SEP) gerada foi calculada usando-se o método TD-DFT/B3LYP, aliado à base 6-311+G** para o H e C, e para o As utilizou-se a base Binning VTZP elaboradas por Binning e Curtiss [19]. O foco principal deste trabalho foi propôr um modelo de espectro no infravermelho de compostos organoarsênios.

Mais recentemente, em 2012, Marino *et al.* [11] investigaram a natureza da ligação C-As presente em uma série de COAs, utilizando o método de estrutura eletrônica DFT/B3LYP e o conjunto de funções de base 6-311++G(2d,2p).

Tanto quanto pudemos verificar, percebe-se que a literatura química carece de um trabalho com um rigor maior no tratamento da estrutura eletrônica da molécula HCAs. Neste trabalho de dissertação, estudamos as espécies HCAs e HAsC utilizando várias metodologias teóricas tidas como estado-da-arte para cálculos de estrutura eletrônica. Localizamos os pontos estacionários sobre as superfícies de energia potencial e caracterizamos vários estados eletrônicos de multiplicidade singleto e tripleto, além de prever e investigar várias propriedades destas espécies. Os estudos do HCN e HCP foram de grande valor no planejamento deste trabalho e, sempre que possível, foram realizadas comparações entre estas espécies.

2 Fundamentos Teóricos

Nesta seção, iremos tratar, sucintamente, dos fundamentos teóricos nos quais este trabalho se baseia.

2.1 A função de onda molecular e estrutura eletrônica

A teoria quântica introduziu vários conceitos elementares na química. Porém, para evolução destes conceitos, foram necessárias construções de modelos que possibilitassem uma solução aproximada da equação de Schrödinger e, assim, tornar factível a sua utilização em sistemas multieletrônicos atômicos e poliatômicos. Neste contexto, iremos apresentar alguns modelos teóricos da química quântica de fundamental importância para o desenvolvimento do estudo da estrutura eletrônica de sistemas moleculares. Entre eles, a aproximação de Born-Oppenheimer e o método de Hartree-Fock-Roothaan foram primordiais para o avanço registrado da teoria de estrutura eletrônica, os quais são expostos no tópico seguinte.

2.1.1 Aproximação de Born–Oppenheimer

A aproximação de Born–Oppenheimer é extremamente importante no tratamento de sistemas poliatômicos, já que facilita a solução da equação de Schrödinger para estes sistemas. Devido à grande diferença na magnitude das massas dos elétrons e núcleos, podemos, razoavelmente, fixar as posições dos núcleos para o estudo do movimento dos elétrons. Em outras palavras, os termos de energia cinética nuclear do operador Hamiltoniano podem ser tratados separadamente. Assim de forma genérica, a equação de Schrödinger eletrônica, desprezando qualquer efeito relativístico, pode ser simbolicamente escrita como:

$$\hat{H}_{el}\Psi(\mathbf{r},\mathbf{R}) = E_{el}(\mathbf{R})\Psi(\mathbf{r},\mathbf{R}), \tag{1}$$

Esta aproximação que negligência o movimento dos núcleos é chamada de aproximação de Born–Oppenheimer. Dessa maneira, a função de onda e a energia passam a depender parametricamente de $(\mathbf{R})$, em que $(\mathbf{R})$, simboliza o conjunto das coordenadas nucleares

fixas. Posteriormente, utilizamos $E_{el}(\mathbf{R})$ como uma função de energia potencial na equação de Schrödinger para o movimento nuclear, ou seja:

$$[T_N + E_{el}(\mathbf{R})]\chi(\mathbf{R}) = E\chi(\mathbf{R}) \tag{2}$$

obtendo, assim a energia referente aos movimentos nucleares. Neste segundo passo, as energias de movimento translacional, rotacional e vibracional são tratadas distintamente. Além de possibilitar o tratamento dos movimentos eletrônico, vibracional e rotacional separadamente, a aproximação de Born-Oppenheimer foi fundamental para o desenvolvimento teórico da química quântica. Conceitos como curvas e superfícies de energia potencial, assunto de especial importância para o escopo deste estudo, só se tornaram viáveis devido a essa aproximação.

2.1.2 Orbitais spin moleculares

Supondo a validade da aproximação de Born-Oppenheimer, o Hamiltoniano ($\hat{H}_{el}(\mathbf{r},\mathbf{R})$), em que $\mathbf{r}$ representa as coordenadas eletrônicas e $\mathbf{R}$ as nucleares, pode ser expresso da seguinte forma:

$$\hat{H}_{el}(\mathbf{r},\mathbf{R}) = -\frac{1}{2}\sum_{i}^{n}\nabla_i^2 - \sum_{i}^{N}\sum_{a}\frac{Z_a}{|\mathbf{R}_a - \mathbf{r}_i|} + \sum_{i}^{N}\sum_{j>i}^{N}\frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + V_{nn} \tag{3}$$

Devido à parte de repulsão elétron-elétron $\frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$, não conseguimos resolver exatamente a equação de Schrödinger para esse hamiltoniano molecular. Historicamente, uma primeira tentativa de se resolver a equação de Schrödinger para um sistema molecular considerou desprezar os termos de repulsão eletrônica no Hamiltoniano dado pela equação (3), ou seja:

$$H^0\psi_n^0 = E^0\psi^0 \tag{4}$$

$$H^0 = \sum_{i=1}^{n} h_i \tag{5}$$

em que h_i são operadores de 1-elétron independentes entre si. Para esta situação ψ^0 pode ser escrita como um produto de funções de um-elétron:

$$\psi^0 = \psi_a^0(1)\psi_b^0(2).....\psi_z^0(n) \tag{6}$$

que nos leva a buscar soluções para as n equações de um-elétron do tipo:

$$h_i^0\psi_a^0 = E_a^0\psi_a^0(i) \tag{7}$$

Como temos um sistema de partículas independentes, a energia total E^0 pode ser escrita como:

$$E^0 = \sum_a^N E_a^0 \tag{8}$$

Numa etapa seguinte, podemos incluir os termos de repulsão eletrônica, mas supor que ψ^0 possa ser escrita ainda como um produto de funções de um elétron. Dentro dessa linha, é possível introduzir uma dependência paramétrica nas funções de 1-elétron e usar o princípio variacional para se escolher a melhor função de onda, no sentido de ser aquela que leva ao menor valor da energia:

$$E = \frac{\langle\psi_0|H|\psi_0\rangle}{\langle\psi_0|\psi_0\rangle} \tag{9}$$

Neste contexto, ressaltamos ainda que a função de onda eletrônica escrita como um produto (ψ_0) não é capaz de descrever um sistema eletrônico corretamente, como ilustramos a seguir [20]. Pelo fato dos elétrons serem férmions, qualquer função de onda eletrônica deve obedecer ao princípio da antissimetria. Vamos considerar o caso de um sistema de dois elétrons e escrever duas funções tentativas para esse sistema como ilustrado abaixo, em que introduzimos as notações α e β para representar as funções de spin associadas a cada elétron. O produto de uma função espacial molecular por uma função de spin é chamado de orbital spin molecular (OSM).

$$\Psi_1 = \Psi_{1,2} + \Psi_{2,1} = \phi_{1s}\alpha(1)\phi_{1s}\beta(2) + \phi_{1s}\alpha(2)\phi_{1s}\beta(1)$$

$$\Psi_2 = \Psi_{1,2} - \Psi_{2,1} = \phi_{1s}\alpha(1)\phi_{1s}\beta(2) - \phi_{1s}\alpha(2)\phi_{1s}\beta(1) \tag{10}$$

Percebe-se que ambas as funções de onda não conseguem mostrar especificamente a que orbital os elétrons estão associados. Porém, somente Ψ_2 obedece ao *Princípio de Exclusão de Pauli*, pois mantém a função de onda antissimétrica com a permuta dos elétrons. Matematicamente, podemos escrever a função Ψ_2 na forma de um determinante:

$$\Psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_{1s}\alpha(1) & \phi_{1s}\beta(1) \\ \phi_{1s}\alpha(2) & \phi_{1s}\beta(2) \end{vmatrix} \tag{11}$$

em que $\frac{1}{\sqrt{2}}$ é a constante de normalização. A extensão dessa descrição para o caso de um sistema de N-elétrons é conhecida na literatura como determinante de Slater. Essa representação da função de onda é apropriada visto que o valor do determinante troca de sinal com a troca de linhas ou colunas. Além disto, se duas colunas ou linhas forem iguais o determinante se anula, estando, deste modo, de acordo com o *Príncipio de Exclusão de Pauli*. Explicitamente, a função de onda toma a seguinte forma:

$$\Phi(\mathbf{r}_1, \omega_1 \ldots \mathbf{r}_N, \omega_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{r}_1,\omega_1) & \phi_2(\mathbf{r}_1,\omega_1) & \ldots & \phi_N(\mathbf{r}_1,\omega_1) \\ \phi_1(\mathbf{r}_2,\omega_2) & \phi_2(\mathbf{r}_2,\omega_2) & \ldots & \phi_N(\mathbf{r}_2,\omega_2) \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ \phi_1(\mathbf{r}_N,\omega_N) & \phi_2(\mathbf{r}_N,\omega_N) & \ldots & \phi_N(\mathbf{r}_N,\omega_N) \end{vmatrix} \tag{12}$$

em que os OSM (ϕ_i) estão em função das coordenadas eletrônicas ($\mathbf{r}_i$) e de spin (ω_i), sendo N igual ao número de elétrons do sistema.

2.1.3 Método de Hartree-Fock

O método de Hartree-Fock (HF) é uma aproximação central na Química Quântica. Essencialmente, procura-se reduzir a solução de uma equação diferencial para N elétrons em N equações integro-diferenciais para um único elétron. Nessa aproximação, o potencial repulsivo entre os elétrons é substituído por um potencial efetivo representando a interação de um elétron com um potencial médio envolvendo os outros N-1 elétrons. Utilizando como ferramenta o princípio variacional e selecionado um determinante de Slater como

função de onda tentativa, as equações HF podem ser resolvidas gerando o melhor conjunto de orbitais capazes de descrever uma função de onda eletrônica; melhor neste contexto significa a função que forneça a menor energia do sistema. A seguir, ilustramos de uma forma sucinta algumas etapas do desenvolvimento do método HF.

O determinante de Slater Φ é convencionalmente expresso como uma soma das permutações sobre a diagonal principal denotada por Π:

$$\Phi = A[\phi_1(1)\phi_2(2)...\phi_N(N)] = A\Pi$$
$$A = \frac{1}{\sqrt{N!}}[1 - \Sigma_{ij}P_{ij} + (-1)^p\Sigma_{ijk}P_{ijk} + ...] \tag{13}$$

Sendo o 1 o operador identidade, enquanto P_{ij} permuta os elétrons i e j e P_{ijk} gera as permutações $i \to j, j \to k, k \to i$ e, assim, por diante. A é um operador de antissimetrização e obedece às seguintes regras:

$$AH = HA$$
$$AA = \sqrt{N!}A \tag{14}$$

A energia do sistema pode ser escrita em termos do operador de permutação P como mostrado abaixo:

$$E = \langle\Phi|H|\Phi\rangle$$
$$E = \langle A\Pi|H|A\Pi\rangle$$
$$E = \sqrt{N!}\langle\Pi|H|A\Pi\rangle$$
$$E = \Sigma_P(-1)^P\langle\Pi|H|P\Pi\rangle \tag{15}$$

Primeiramente, para maior facilidade no desenvolvimento metodológico, é conveniente agrupar os termos do hamiltoniano dependentes das coordenadas de um elétron e os de-

pendentes das coordenadas de dois elétrons como mostrado abaixo:

$$h_i = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_a \frac{Z_a}{|\mathbf{R}_a - \mathbf{r}_i|}$$
$$g_{ij} = \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$$
$$H_e = \sum_{i=1}^{N} h_i + \sum_{i=1}^{N}\sum_{j>i}^{N} g_{ij} + V_{nn} \tag{16}$$

Sendo o termo V_{nn} constante, pois representa a repulsão entre os núcleos. O operador h_i, conhecido como operador de 1-elétron, leva aos seguintes elementos de matriz:

$$\langle\Pi|\sum_{i=1}^{N} h_i|\Pi\rangle = \sum_{i=1}^{N}\langle\phi_i(i)|h_i|\phi_i(i)\rangle = \sum_{i=1}^{N} h_{ii} \tag{17}$$

O resultado acima é consequência do fato de que, no somatório de integrais, somente a integral oriunda do operador identidade **I** não é nula, pois o conjunto de funções $\phi_i(i)$ é ortogonal. Quanto ao operador de 2-elétrons, as parcelas do operador **I** fornecerão integrais de 2-elétrons não-nulas, comumente chamadas de integrais de *Coulomb* (J_{12}) e representam classicamente, a repulsão da densidade de dois elétrons. Já as integrais oriundas da permutação dos elétrons P_{12} são conhecidas como integrais de troca (K_{12}); elas refletem um efeito quântico resultante da correlação de spin. Neste contexto, a energia pode ser escrita como:

$$E = \sum_{i=1}^{N} h_{ii} + \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N}(J_{ij} - K_{ij}) + V_{nn} \tag{18}$$

Na metodologia HF busca-se determinar o melhor conjunto de OSM que resulte num estado de menor energia possível do sistema eletrônico. Mas esta variação de energia e, por conseguinte, dos OSM , deve ser de tal maneira que os OSM permaneçam ortogonais e normalizados com a variação da energia. A ferramenta matemática mais usual para este fim é utilizar os *Multiplicadores de Lagrange*. Na realização desse procedimento, após várias manipulações matemáticas, é possível obter um conjunto de pseudo-equações de

autovalores conhecidas como as equações de Hartree-Fock:

$$F_i\phi_i^{'} = \varepsilon_i\phi_i^{'} \tag{19}$$

O termo "pseudo-equações" se deve ao fato do operador F_i, conhecido como operador de Fock, depender do conjunto de soluções dos OSM (ϕ_i). Explicitamente, o operador F_i pode ser escrito como:

$$F_i = h_{ii} + \sum_j^N (J_j - K_j) \tag{20}$$

sendo os operadores de *Coulomb* J_i e de troca K_i definidos como:

$$\begin{aligned} J_i|\phi_j(2)\rangle &= \langle\phi_i(1)|g_{12}|\phi_i(1)\rangle|\phi_j(2)\rangle \\ K_i|\phi_j(2)\rangle &= \langle\phi_i(1)|g_{12}|\phi_j(1)\rangle|\phi_i(2)\rangle \end{aligned} \tag{21}$$

Além de um conjunto ótimo de orbitais moleculares, a resolução das equações HF fornece também os autovalores ε_i, conhecidos como energias orbitais. Como o operador F_i depende do conhecimento do conjunto $\{\phi_i\}$ de orbitais, na resolução das equações de HF, deve-se adotar um procedimento iterativo, isto é, dado um conjunto inicial de funções $\{\phi_i^{(0)}\}$ constrói-se uma primeira aproximação ao operador F_i. Com este operador de Fock, podemos resolver as pseudo-equações de HF e obter um segundo conjunto de $\{\phi_i^{(1)}\}$, por conseguinte, um novo conjunto de energias orbitais $\{\varepsilon_i^{(1)}\}$. Com este novo conjunto, construímos um novo F_i e, assim por diante. Esse processo iterativo continua até que os novos valores $\{\varepsilon_i\}$ não sofram mais modificações e, consequentemente, o conjunto de funções $\{\phi_i\}$. O nome campo auto-consistente (SCF) é oriundo desta abordagem. Nesta aproximação, a energia HF pode ser reexpressa da seguinte forma:

$$E = \sum_i^N \varepsilon_i - \frac{1}{2}\sum_{i,j}^N (J_{ij} - K_{ij}) + V_{nn} \tag{22}$$

É interessante notar nessa expressão que a energia total não é simplesmente a soma das energias dos orbitais. O termo adicional corrige a soma das energias orbitais pelo fato de o somatório contabilizar a repulsão elétron-elétron (J_i e K_i) duas vezes.

2.1.4 Método de Hartree-Fock-Roothaan

As equações HF podem ser resolvidas numericamente para sistemas atômicos e diatômicos. Para sistemas mais complexos, essa resolução é feita utilizando um conjunto de funções de base conhecido a fim de representar a parte espacial dos OSM. Para cada OSM, a função espacial é expandida em termos de um conjunto de funções de base $\{\chi_\nu\}$:

$$\phi_i = \sum_{\nu}^{M} c_{\nu i}\chi_\nu \tag{23}$$

em que os coeficientes $c_{\nu i}$ são determinados variacionalmente. Após várias etapas de manipulação algébrica, as equações (19) podem ser expressas numa forma matricial conhecida como equação de Hartree-Fock-Roothaan, simbolicamente escrita como:

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\varepsilon \tag{24}$$

em que $\mathbf{F}$ é a matriz do operador de Fock, $\mathbf{C}$ é a matriz de coeficientes $c_{\nu i}$ e $\mathbf{S}$ é a matriz de superposição. A diagonal da matriz ε contém as energias orbitais. Explicitamente, os elementos da matriz $\mathbf{F}$ são escritos como:

$$F_{\mu\nu} =< \mu|h_i|\nu > + \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma}[(\mu\nu|\lambda\sigma) - \frac{1}{2}(\mu\lambda|\nu\sigma)] \tag{25}$$

sendo que o primeiro termo da equação (25) se refere às integrais de um elétron e o segundo às integrais de dois elétrons sobre a base atômica. Os coeficientes $P_{\lambda\sigma}$ são os elementos da matriz densidade que são definidos pela expressão:

$$P_{\lambda\sigma} = 2\sum_{i} c_{\lambda i}c_{\sigma i} \tag{26}$$

Os coeficientes $c_{\lambda i}c_{\sigma i}$ dependem do conjunto de funções χ_ν escolhido. Aqui também, o processo de solução é iterativo. Escolhe-se primeiro um conjunto de funções de base $\chi_\nu^{(0)}$ e computa-se as integrais de um e dois elétrons e os elementos da matriz densidade inicial $\mathbf{P^{(0)}}$. Com este ponto de partida, é possível construir a matriz do operador de Fock $\mathbf{F^{(0)}}$ e resolver a equação (24) obtendo-se uma nova matriz $\mathbf{P^{(1)}}$. A matriz $\mathbf{P^{(1)}}$ permite construir uma nova matriz de Fock $\mathbf{F^{(1)}}$ e, assim, sucessivamente. O processo iterativo continua até uma convergência estabelecida entre as matrizes $\mathbf{P^{(n)}}$ e $\mathbf{P^{(n-1)}}$.

É importante ressaltar, neste contexto, uma limitação do método SCF-HF, que é a aproximação associada à expansão dos orbitais moleculares em termos de um conjunto de funções de base finito. Na prática, é necessário estabelecer um compromisso entre o tamanho do conjunto de base e o custo computacional. Outra aproximação muito importante diz respeito ao tratamento da correlação eletrônica, que iremos discutir a seguir.

2.2 Métodos pós-Hartree-Fock

Como já dito anteriormente, representar apropriadamente a contribuição da repulsão eletrônica é um dos grandes desafios dos cálculos *ab-initio*. No método de HF, um elétron interage com um potencial eletrostático médio, gerado pela presença dos núcleos e os demais elétrons. Esta aproximação não representa apropriadamente a interação repulsiva instantânea resultante do movimento eletrônico. Portanto, descrevê-la apropriadamente é fulcral para cálculos de química quântica que buscam um alto nível de acuracidade. Estima-se que, com funções de bases apropriadas, o método HF alcança boa parte da descrição da energia eletrônica de um sistema. Entretanto, o restante é, na maioria das vezes, a parcela mais importante num cálculo de alto nível de estrutura eletrônica. O objetivo dos métodos pós-Hartree-Fock é buscar recuperar esta pequena parcela de energia chamada, comumente, de energia de correlação. Atualmente, vários métodos para descrever a correlação eletrônica, e de uso prático, estão disponíveis na literatura química, dentre eles métodos variacionais e perturbativos, que abordaremos a seguir.

2.2.1 Teoria de Perturbação de Møller-Plesset de segunda ordem (MP2)

A teoria de perturbação é uma importante ferramenta para recuperar a energia de correlação em sistemas químicos. A ideia central da teoria é dividir o Hamiltoniano eletrônico em duas partes:

$$H = H_0 + \lambda H' \tag{27}$$

em que (H_0) é um hamiltoniano que possui autofunções conhecidas e o termo H' se refere à perturbação. Admitindo que a perturbação seja pequena, assume-se que a solução exata de H_0 será próxima à solução exata do sistema. O parâmetro λ determina a força da perturbação no sistema; assim quando $\lambda = 0$, temos que $H = H_0$, ou seja ausência de perturbação. Podemos expandir a função de onda (ψ_0) e a energia (E_0), associadas ao operador H, em uma soma de termos em diferentes ordens de perturbação $\{\psi_0^n\}$.

$$\begin{aligned} \psi_0 &= \psi_0^0 + \lambda^1\psi_0^1 + \lambda^2\psi_0^2 + \lambda^3\psi_0^3 + \dots \\ E_0 &= E_0^0 + \lambda^1 E_0^1 + \lambda^2 E_0^2 + \lambda^3 E_0^3 + \dots \end{aligned} \tag{28}$$

Utilizando o hamiltoniano da equação (27) e a expansão da equação (28) podemos escrever:

$$(H_0 + \lambda H')|\psi_0 >= E|\psi_0 > \tag{29}$$

$$\begin{aligned} (H_0 + \lambda H')|\psi_0^0 + \lambda^1\psi_0^1 + \lambda^2\psi_0^2 + \lambda^3\psi_0^3 + \cdots >= \\ (E_0^0 + \lambda^1 E_0^1 + \lambda^2 E_0^2 + \lambda^3 E_0^3 + \dots)|\psi_0^0 + \lambda^1\psi_0^1 + \lambda^2\psi_0^2 + \lambda^3\psi_0^3 + \cdots > \end{aligned} \tag{30}$$

Desenvolvendo a equação (30) e agrupando os termos com a mesma ordem de perturbação (λ) podemos escrever:

$$\lambda^0 : H_0\psi_0^0 = E_0^0\psi_0^0 \tag{31}$$

$$\lambda^1 : H_0\psi_0^1 + H'\psi_0^0 = E_0^0\psi_0^1 + E_0^1\psi_0^0 \tag{32}$$

$$\lambda^2 : H_0\psi_0^2 + H'\psi_0^1 = E_0^0\psi_0^2 + E_0^1\psi_0^1 + E_0^2\psi_0^0 \tag{33}$$

em que as equações (31), (32) e (33) nos permitem determinar as perturbações de ordem zero, primeira e segunda, respectivamente. Analisando estas equações, percebemos que no caso da perturbação de ordem zero, o que se obtém não é nada mais do que a equação de autovalor para o hamiltoniano não-perturbado. Após várias manipulações matemáticas, pode-se mostrar que a contribuição em primeira ordem para a energia do sistema pode ser escrita como:

$$E_0^1 =< \psi_0^0|H'|\psi_0^0 > \tag{34}$$

Percebe-se pela equação acima que a energia da perturbação em primeira ordem pode ser obtida a partir do hamiltoniano H' e das funções não-perturbadas. No caso da função de onda ψ_0^1, podemos expressá-la como uma combinação linear de um conjunto de autofunções de H_0:

$$\psi_0^1 = \sum_{i\neq 0} c_i \Psi_i^0 \tag{35}$$

Para determinar o coeficiente c_i multiplicamos o lado esquerdo da equação (25) por $\{\psi_j^{0*}\}$ e substituímos o ψ_0^1 pelo somatório dado pela equação (35), que após integrações leva a:

$$\begin{aligned} &< \psi_j^0|H_0|\sum_{i\neq 0} c_i\Psi_i^0 > + < \psi_j^0|H'|\psi_0^0 >= \\ &E_0^0 < \psi_j^0|\sum_{i\neq 0} c_i\Psi_i^0 > +E_0^1 < \psi_j^0|\psi_0^0 > \end{aligned} \tag{36}$$

Expandindo os termos $\sum c_i\Psi_i^0$, a equação (38) se torna:

$$E_j^0 c_j + < \psi_j^0|H'|\psi_0^0 >= E_0^0 c_j \tag{37}$$

o que nos permite escrever c_j como:

$$c_j = \frac{< \psi_j^0|H'|\psi_0^0 >}{E_0^0 - E_j^0} \tag{38}$$

Com a energia e a função de onda da perturbação em primeira ordem conhecidas podemos, após várias manipulações matemáticas, obter a expressão para a correção em segunda ordem, dada abaixo:

$$E_0^2 = \sum_{j>0} \frac{| < \psi_j^0 | H' | \psi_0^0 > |^2}{E_0^0 - E_j^0} \tag{39}$$

Assim, com estas novas funções e energias, pode-se calcular os valores para a próxima ordem de perturbação, deste modo até a n-ésima ordem.

Estas equações resumem a teoria de perturbação de *Rayleigh-Schrödinger*. O ponto que nos interessa é uma aplicação específica desta teoria, que é utilizar o procedimento perturbativo na recuperação da correlação eletrônica. A teoria de perturbação de Møller-Plesset (MP) foi construída para este fim [21], em que o hamiltoniano H_0 é uma soma de operadores de Fock (F_i). Dessa maneira, a função ψ_0 pode ser descrita como um determinante HF formado pelos orbitais ocupados. A aplicação de H_0 na função ψ_0 resulta em:

$$H_0 | \psi_0 >= \sum_i^{ocup.} \varepsilon_i | \psi_0 > \tag{40}$$

em que as energias orbitais são os autovalores para cada operador de Fock. Deve-se notar que a energia resultante ($E_0 = \sum \varepsilon_i$) é contabilizada duas vezes, devido aos termos de repulsão eletrônica e, portanto, precisa ser corrigida. Neste sentido, no contexto da teoria de perturbação de Møller-Plesset, a perturbação H' pode ser escrita na forma:

$$H' = \sum_i^{ocup.} \sum_{j>i}^{ocup.} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_i^{ocup.} \sum_j^{ocup.} (J_{ij} - \frac{1}{2} K_{ij}) \tag{41}$$

em que o primeiro termo representa a repulsão eletrônica, exatamente como aparece no hamiltoniano eletrônico e a segunda parte corrige a dupla contagem da interação entre os elétrons. Deste modo, se utilizarmos a equação (34) para obter a energia de perturbação em primeira ordem (E^1), sendo ψ_0 uma função de onda HF, chegaremos ao resultado, a soma $E^0 + E^1$, que corresponde exatamente à energia obtida com o método Hartree-Fock. Como

podemos ver, a correção em primeira ordem (MP1) ainda é insuficiente para recuperar a correlação eletrônica.

A perturbação de segunda ordem é calculada a partir da equação (39), em que o conjunto $\{\psi_j^{(0)}\}$ é formado por determinantes de Slater construídos somente a partir de excitações duplas dos elétrons presentes no conjunto de orbitais HF ocupados para os virtuais. Isso se deve ao fato das integrais envolvendo determinantes que difiram entre si por mais de dois orbitais serem nulos e, também, por saber que as integrais envolvendo a função de onda HF e determinantes associados às excitações simples dos elétrons serem nulas (Teorema de *Brillouin*). Tendo isso em consideração, o numerador da equação (39) é reduzido à seguinte forma:

$$\sum_{j>0} < \psi_j^0|H'|\psi_0^0 >= \sum_{i}^{ocup.} \sum_{j>i}^{ocup.} \sum_{a}^{virt.} \sum_{a<b}^{virt.} < \phi_i\phi_j|\phi_a\phi_b > - < \phi_i\phi_j|\phi_b\phi_a > \tag{42}$$

em que os somatórios sobre $i(a)$ e $j(b)$ são feitos sobre o conjunto de orbitais ocupados (virtuais). Reescrevendo o denominador da equação (39) em termos das energias orbitais, a contribuição em segunda ordem (MP2) para a energia de correlação pode ser expressa na forma:

$$MP2 = \sum_{i<j}^{ocup.} \sum_{a<b}^{vitr.} \frac{[< \phi_i\phi_j|\phi_a\phi_b > - < \phi_i\phi_j|\phi_b\phi_a >]^2}{(\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b)} \tag{43}$$

A teoria MP2 se tornou uma abordagem popular pelo baixo custo computacional envolvido na recuperação de parte substancial da energia de correlação eletrônica de sistemas moleculares. Geralmente, um cálculo MP2 é cerca de duas vezes mais demorado que um cálculo HF, mas recupera da ordem de 80% a 90% da energia de correlação [22].

Atrás dessa simplicidade metodológica há dois problemas nesse tipo de procedimento de cálculo. Primeiro, é o tamanho da perturbação. Em geral, a teoria de perturbação funciona bem para correções pequenas, que muitas vezes são difíceis de serem estimadas de antemão. Se a função de onda HF não descrever bem o sistema, a correção MP2 fornecerá resultados errôneos. Alternativas para se resolver esse problema foram, felizmente, desenvolvidas na química quântica. A mais comum usa como referência uma função de onda multi-

determinantal que, no caso de uma função tipo CASSCF (Campo auto-consistente com espaço ativo completo), é conhecida na literatura como CASPT2 (Teoria de Perturbação de Møller-Plesset de segunda ordem com espaço ativo completo). A seguir, descreveremos outras abordagens muito utilizadas para a obtenção da energia de correlação eletrônica.

2.2.2 Método *coupled cluster*

O método *coupled cluster* (CC) é tido como de alto nível para a recuperação da energia de correlação eletrônica. Nele, a função de onda *coupled cluster* é escrita como:

$$\Phi = e^{T}\Phi_0 \tag{44}$$

em que T é o operador de *cluster* definido como:

$$T = T_1 + T_2.....T_n \tag{45}$$

e

$$T_1 = \sum_{i,a} t_i^a \Psi_i^a \tag{46}$$

$$T_2 = \sum_{i<j}\sum_{a<b} t_{ij}^{ab}\Psi_{ij}^{ab} \tag{47}$$

e assim, sucessivamente, até o termo T_n. A notação *i,j,....* representa os orbitais ocupados no determinante HF. Já os *a,b...* representam os orbitais virtuais. Os coeficientes t são números reais e chamados de amplitudes do *cluster*. Neste contexto, T_1 gera as excitações simplesmente substituídas e T_2 gera as duplamente substituídas. Dessa forma, expandindo o operador e^T para T= T_1 + T_2, por exemplo, e utilizando como referência uma função do tipo HF, a função CC pode ser escrita como:

$$\begin{aligned}\Psi_{CCSD} = e^{(T_1+T_2)}\Psi_{HF} = \\ = (1 + T_1 + (T_2 + \frac{1}{2}T_1^2) + (T_2T_1 + \frac{1}{6}T_1^3) + \\ (\frac{1}{2}T_2^2 + \frac{1}{2}T_2T_1^2 + \frac{1}{24}T_1^4)...)\Psi_{HF}\end{aligned} \tag{48}$$

Analisando a equação acima, percebe-se que apesar de termos truncado o operador de *cluster* em T_2, contribuições oriundas de determinantes com mais de dois elétrons excitados são geradas nessa expressão. Por exemplo, o operador T_2 gera uma excitação dupla a partir de um determinante HF, enquanto um T_2^2 gera uma excitação quádrupla; já T_2^3 gera uma excitação sêxtupla na função de referência, etc. Isto torna o método *coupled cluster* poderoso na recuperação da correlação eletrônica, mesmo sendo monorreferencial. Salientamos que a resolução das equações CC é muito difícil. Detalhes técnicos desta resolução podem ser encontrados na referência [23].

Podemos escrever esta expansão do operador de *cluster* de uma forma abreviada, em que o termo U_i representa todas as excitações i geradas pelo operador T na função de onda de referência Ψ_{HF}

$$U_i = t_i + q_i \tag{49}$$

e os termos conexos t_i agrupam as excitações oriundas de um operador e q_i agrupa os termos desconexos, originados das excitações de dois ou mais operadores. A função de onda CC é uma solução exata da equação de Schrödinger não-relativística se realizarmos as excitações para todos os N elétrons do sistema. Entretanto, na prática, realizar todas excitações ainda é impossível para sistemas atômicos e moleculares com muitos elétrons. Dessa forma, podemos gerar uma função de onda CC aproximada incluindo somente os operadores de *cluster* de ordens mais baixas. Apesar disto, os termos desconexos permitem a incorporação de amplitudes de ordens mais altas, o que faz o método ser mais acurado, mesmo quando o operador T é truncado em ordens baixas. Ademais, os termos desconexos tornam o método CC consistente no tamanho, em que ser consistente no tamanho significa que o somatório da energia de seus fragmentos deve ser a mesma do cálculo da molécula como uma *supermolécula*, isto é, a energia da molécula no limite de dissociação deve ser a mesma quando tratada como um sistema único, ou calculada separadamente com os fragmentos. O método CC tem tido muito sucesso na determinação de parâmetros estruturais e propriedades termoquímicas e espectroscópicas, como também na investigação de canais de dissociação, entre outras propriedades [23].

A resolução das equações para obtenção das amplitudes e da energia é um procedimento

relativamente complexo. Para os propósitos desta dissertação, basta termos em mente que serão geradas várias equações a partir da expansão operador de *cluster* na função de onda HF, que são resolvidas por técnicas iterativas.

Como visto, ao truncarmos o operador de *cluster*, o método CC torna-se aproximado. O modelo que utilizamos como exemplo da expansão é chamado de CCSD (*coupled cluster* com substituições simples e duplas). Uma aproximação ainda mais completa seria incluir as substituições triplas no operador de *cluster* (CCSDT). Dessa maneira, teríamos excitações simples, duplas e triplas além das excitações provenientes dos termos desconexos da expansão. Ressaltamos que, para a realidade computacional atual o CCSDT é um método ainda muito dispendioso.

Neste contexto, foram desenvolvidos modelos aproximados a fim de incluir as substituições triplas sem o aumento abusivo do custo computacional. O CCSD(T) (*coupled cluster* com substituições simples e duplas com a inclusão perturbativa das substituições triplas) é o método mais utilizado atualmente, pelo equilíbrio entre seu desempenho na recuperação dos efeitos de correlação eletrônica e custo computacional. Por isso, o escolhido como método central neste estudo.

O modelo de *cluster* mais recentemente elaborado e implementado é o método CCSD(T)-F12, que é um método de estrutura eletrônica tido como de correlação explícita, ou seja, a função de onda eletrônica depende explicitamente da distância intereletrônica (r_{12}) [24]. Com a inclusão do termo r_{12} aos orbitais spin, a descrição da correlação dinâmica instantânea é substancialmente melhorada, principalmente no "cusp" eletrônico gerado pela repulsão coulômbica, que é originado quando a distância intereletrônica é muito pequena, fenômeno conhecido também como "buraco de *Coulomb*" ou coalescência eletrônica [25]. A inclusão da correlação aos orbitais spin é comumente feita por conjuntos de funções de base que dependem explicitamente de r_{12}. Esta abordagem metodológica é simbolizada por R12 e o grande empecilho da metodologia é que são geradas integrais de difícil resolução [26]. O método somente se torna viável se forem desenvolvidas técnicas que diminuam o custo destas integrais e aumentem a flexibilidade da metodologia para a descrição de sistemas atômicos e moleculares de muitos elétrons. Neste sentido, foi elaborado o método F12 que utiliza uma série de funções bases auxiliares para descrever o termo r_{12} nos orbi-

tais spin e, além disso, são incorporadas técnicas à metodologia que facilitam a resolução das integrais, no caso da implementação do CCSD(T)-F12b, as *resolution identity* (RI) e *density fitting* [27]. Estas funções que dependem dos termos de correlação explícita são, essencialmente, funções de Slater em que os seus expoentes (denotados comumente como β) variam de acordo com a molécula e a qualidade do conjunto de funções de base. Hill *et al.*, em seus estudos, recomendam os valores de 0,9 a_0^{-1} (para conjunto aVDZ-F12) e 1,0 a_0^{-1} (para os conjuntos aVTZ-F12 e aVQZ-F12) [28]. Outro grande desafio da implementação da correlação explícita para o método CCSD(T)-F12 é a construção das amplitudes de *cluster*. Neste contexto, para se tornar viável a utilização do CCSD(T)-F12, foi necessário utilizar algumas aproximações para a construção das amplitudes e a função de onda e, também, correções nas energias obtidas. Na literatura química, atualmente, são empregados dois tipos de procedimentos para se obter as soluções das equações CCSD(T) explicitamente correlacionadas, chamados de F12a e F12b. Não iremos entrar em detalhes como são elaboradas estas metodologias, mas basta saber, para o objetivo desta dissertação, que a aproximação F12b, em geral, fornece uma convergência de valores mais rápida e uniforme [26]. Para mais detalhes sobre o F12a e F12b recomendamos a referência [24].

Os métodos CC apresentam resultados com alto nível de acuracidade e estão muito bem implementados em programas computacionais de largo uso na comunidade química [29]. Entretanto, por ser um método que se baseia na referência HF, sua aplicação a sistemas com características multirreferencial deixa a desejar. Lee e Taylor [30] desenvolveram um coeficiente que estima a magnitude do caráter multirreferencial da função de onda em um cálculo CC. A equação proposta pelos autores possui a forma:

$$T_1 = \sqrt{\frac{\sum_i \sum_a (t_i^a)^2}{N}} \tag{50}$$

em que N é o número de elétrons e t_i^a as amplitudes de excitações simples. A faixa de tolerância para resultados confiáveis é de $T_1 < 0{,}02$ [22], sendo que acima disso é aconselhável a utilização de uma função de onda multirreferencial. Na próxima seção, iremos discutir de forma rápida porque se torna importante utilizar um função de onda de referência multideterminantal para descrever com eficiência a correlação eletrônica.

2.2.3 Função de onda multideterminantal

Nas seções anteriores nos limitamos a descrever métodos tendo por referência um determinante HF. Sabemos que os métodos perturbativos e de *clusters* corrigem a função de onda HF servindo-se de um conjunto de determinantes excitados. Porém, podemos nos perguntar: Por que um determinante se demonstra incapaz de descrever propriedades químicas do sistema de forma correta? Qual é a vantagem em expressar a função de onda em termos de determinantes? Em que casos esta descrição se torna importante? Para respondermos a estas questões vamos nos recorrer ao exemplo clássico da dissociação da molécula H_2. Este exemplo está descrito com mais profundidade e detalhes no capítulo 5 do livro *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular* [31]. Basicamente, iremos ilustrar a limitação monoconfiguracional da abordagem HF restrito (RHF) ao tratar este problema. A função de onda eletrônica RHF da molécula H_2 é descrita pelo determinante de Slater $|1\sigma_g\alpha 1\sigma_g\beta|$, sendo $1\sigma_g$=$(1s_A + 1s_B)$ um orbital ligante, formado a partir da combinação linear dos orbitais atômicos 1s centrados nos átomos de hidrogênio A e B. Explicitamente, o determinante de Slater pode ser reescrito como:

$$\Phi_0 = \{1s_A(r_1)1s_A(r_2) + 1s_B(r_1)1s_B(r_2) + 1s_B(r_1)1s_A(r_2) + 1s_A(r_1)1s_B(r_2)\} \times \text{spin} \quad (51)$$

Convenientemente, podemos escrever esta função de onda HF como:

$$\Psi = \psi[H^- + H^+]_{AB} + \psi[H + H]_{AB} \quad (52)$$

Sendo que $[H^- + H^+]_{AB}$ refere-se aos dois primeiros termos do determinante, chamados de iônicos, visto que os elétrons se situam nos mesmos orbitais 1s em A e B; os outros dois termos restantes referem-se aos elétrons que estão localizados em orbitais obtidos pela abordagem HF distintos, assim $\phi[H + H]_{AB}$ é conhecido como termo covalente, no limite de dissociação, teremos a mesma contribuição do termo $[H^- + H^+]_{AB}$ e $[H + H]_{AB}$ na abordagem HF, e isto se dá, pela restrição da ocupação dupla da configuração no estado fundamental da função de onda. Dessa maneira, há uma descrição errônea da dissociação da molécula H_2, pois a quebra da ligação no estado gasoso se dá homoliticamente, ou seja, a

contribuição iônica deve ser nula. Dentro das opções paliativas, temos a abordagem do HF não-restrito (UHF), que se limita a otimizar um conjunto de funções para cada componente de spin α ou β. Isto pode diminuir o problema dos termos iônicos da abordagem HF restrito e resultar numa introdução de correlação eletrônica. Entretanto, introduz um problema que é a contaminação de spin, que faz com que a função de onda não seja uma autofunção do operador $\hat{\mathbf{S}}^{\mathbf{2}}$.

A descrição correta da dissociação do H_2 deve ser feita por duas funções no mínimo, a fim de viabilizar as duas possibilidades de configuração eletrônica. Escrevendo Ψ com dois determinantes Φ_0 e Φ_1 temos:

$$\Psi(x_1,x_2) = c_0\Phi_0(x_1,x_2) + c_1\Phi_1(x_1,x_2) \tag{53}$$

sendo Φ_0 a configuração que já mencionamos e Φ_1 o determinante $|1\sigma_u\alpha 1\sigma_u\beta|$ e, no caso, σ_u=$(1s_A - 1s_B)$ corresponde ao orbital molecular antiligante. Então, podemos escrever Φ_1 na seguinte forma:

$$\Phi_1 = 1s_A(r_1)1s_A(r_2) + 1s_B(r_1)1s_B(r_2) - 1s_B(r_1)1s_A(r_2) - 1s_A(r_1)1s_B(r_2) \tag{54}$$

Podemos perceber que, neste caso, os termos covalentes se tornam negativos e para resolver o problema dos termos iônicos é necessário que no limite assintótico $c_0 \rightarrow -c_1$, cancelando assim os termos iônicos. Os determinantes Φ_0 e Φ_1 representam os estados degenerados no limite de dissociação, mas os termos c_0 e c_1 terão valores próximos de 1 e 0, respectivamente, perto da geometria de equilíbrio. Assim, c_1 aumenta quanto maior a necessidade do sistema se expressar multiconfiguracionalmente; quanto mais o valor de c_0 tender a 1 e, consequentemente, c_1 a 0, a função de onda se torna praticamente uma função de onda monoconfiguracional.

Neste contexto, a adição de mais um determinante proporciona uma maior flexibilidade no tratamento da correlação eletrônica, sendo muitas vezes chamada de *correlação estática* que, qualitativamente, descreve os efeitos de correlação em estados degenerados ou *quase-degenerados*, como visto no limite de dissociação da molécula H_2. A outra possibilidade

de correlação é chamada de *correlação dinâmica* que é resultante da interação instantânea do movimento eletrônico do sistema. No exemplo acima a inclusão do determinante Φ_1 na função de onda se encarrega de recuperar a correlação dinâmica perto da região da geometria de equilíbrio; já no limite de dissociação, Φ_1 também contribui ao incluir a correlação estática. Percebe-se que não existe uma fronteira nítida na delimitação da preponderância dos dois efeitos. Outro caso em que a função de onda eletrônica multiconfiguracional se torna importante é o estudo de estados excitados, pois várias configurações eletrônicas são necessárias para descrever estes sistemas. Em suma, a possibilidade de se tratar a função de onda eletrônica com mais determinantes proporciona uma maior flexibilidade no tratamento de correlação eletrônica, contribuindo com uma melhor descrição qualitativa do sistema químico e também quantitativa, já que gera uma maior recuperação da energia de correlação.

2.2.4 Método do campo autoconsistente multiconfiguracional

A função de eletrônica multiconfiguracional pode ser representada da seguinte forma:

$$\Psi = \sum_{i}^{N} c_i \Phi_i \tag{55}$$

sendo c_i o coeficiente da configuração Φ_i, representada por um determinante de Slater, ou uma combinação linear de determinantes adaptada ao spin e à simetria molecular. No método do campo autoconsistente multiconfiguracional (MCSCF), além de se otimizar os orbitais spin moleculares (OSM) nos vários determinantes, os coeficientes c_i de cada configuração também são determinados com o objetivo de expressar a contribuição das diferentes configurações Φ_i na função de eletrônica (Ψ). A otimização de uma função de onda MCSCF é bem complexa do ponto de visto técnico e não será abordada neste trabalho, para tal recomendamos as referências [22, 31]. Na obtenção de uma função MCSCF, o tamanho do conjunto de variáveis (OSM e c_i) para descrever o sistema de interesse deve ser cuidadosamente dimensionado. Com um conjunto grande de configurações, o cálculo variacional, aliado à otimização dos orbitais, se torna às vezes inviável ou muito dispendioso, portanto selecionar um número de configurações da função de onda MCSCF é, num certo

sentido, um grande problema. Na prática, é necessário se chegar a um compromisso entre a dimensão da expansão e os recursos computacionais para que o cálculo se torne viável. Diante desse problema, foi proposta a abordagem campo auto-consistente com espaço ativo completo (CASSCF) que estabelece um procedimento automático de gerar as configurações a partir de um conjunto de funções previamente definidas.

No método CASSCF é necessário escolher o chamado "espaço ativo", que representa o conjunto de orbitais moleculares que irão participar na construção das configurações, que tipicamente são os orbitais de valência e mais alguns orbitais de relevância para o sistema em estudo. O restante dos orbitais são chamados de inativos, e estão sempre duplamente ocupados. O espaço ativo, portanto, deve conter os orbitais primordialmente envolvidos na formação da ligação química, além de ser um conjunto adequado para a descrição de propriedades de interesse, como por exemplo, estados eletronicamente excitados.

A partir da escolha dos orbitais que irão compor o sistema, distribuem-se os elétrons no espaço ativo de todas as maneiras possíveis, que na prática corresponde a uma interação de configurações completa dentro deste subconjunto de orbitais. Estes determinantes representarão a função de onda CASSCF. Em geral, os elétrons de valência é que são correlacionados; os mais internos são otimizados, mas não participam do processo de excitação eletrônica.

A escolha do espaço ativo no método CASSCF é o passo mais importante no método, não obstante não exista uma regra específica para construir este conjunto de orbitais. Geralmente, os orbitais HF ocupados de maior energia e os desocupados de menor energia fazem parte deste conjunto. A escolha do espaço ativo depende das características do estudo. É possível que ao explorar regiões da superfície de energia potencial fora do mínimo, seja necessário aumentar o tamanho do espaço ativo para uma representação adequada do sistema; cálculos de canais de dissociação e reações química são também exemplos disso.

Muitas vezes o método CASSCF é utilizado para uma análise multiconfiguracional qualitativa do sistema, pois descreve bem as mudanças que ocorrem na energia de correlação do sistema, mesmo não sendo capaz de recuperar a correlação dinâmica eficientemente. Além disso, pode se tornar um ótimo ponto de partida para um cálculo mais rigoroso, em outros termos, utiliza-se o MCSCF como um passo precursor para a utilização de métodos

mais correlacionados.

2.2.5 Interação de configurações

Como já dito, expressar a função de onda eletrônica em termos de um conjunto de determinantes proporciona uma melhor descrição da correlação eletrônica. O método do campo auto-consistente multiconfiguracional consegue descrever bem a correlação estática de um sistema com a escolha de um espaço ativo adequado. Entretanto, para cálculos quantitativos de alto nível, se torna necessário a inclusão de correlação dinâmica. Dessa forma, o método Interação de Configurações (CI) se torna a escolha mais apropriada para este objetivo, pois é capaz de incluir ambos os efeitos de correlação eletrônica em um sistema molecular ou atômico de interesse desde que sua referência seja uma função de onda multiconfiguracional. O método CI é um método variacional. Assim, uma função de onda tentativa Ψ pode ser escrita como:

$$\Psi = \sum_{j=1}^{N} c_j \Phi_j \tag{56}$$

em que Φ_S são gerados, por exemplo, por excitações simples e duplas a partir da função de onda de referência. No caso de uma referência HF, podemos escrever esta função como:

$$\Psi_{CI} = c_o \Phi_{HF} + \sum_S c_S \Phi_S + \sum_D c_D \Phi_D + \sum_T c_T \Phi_T ... = \sum_i c_i \Phi_i \tag{57}$$

em que Φ_j são determinantes unicamente excitados, Φ_D duplamente excitados e, assim, sucessivamente. Essa expansão também pode ser descrita em termos de combinações de determinantes adaptadas à simetria e spin, comumente chamadas de funções de configuração (FC). A obtenção dos coeficientes desta expansão linear leva à busca de soluções da equação matricial abaixo:

$$(\mathbf{H} - \mathbf{E})\mathbf{C} = \mathbf{0} \tag{58}$$

A matriz de **H** constituída por elementos do tipo $\langle \Phi_i | H | \Phi_j \rangle$, a matriz **C** contém os coeficientes c_n da expansão. Os autovalores $E(n)$ são obtidos pela diagonalização da matriz **H**. Neste ponto, é importante destacar quais são as características necessárias para a construção da matriz **H** a fim de representar os estados eletrônicos de interesse. O Hamiltoniano eletrônico não leva em conta a propriedade de spin, portanto as FCs devem ser adaptadas ao spin, ou seja, as FCs devem ser autofunções do operador de momento angular total de spin ($\hat{\mathbf{S}}^{\mathbf{2}}$). Como o Hamiltoniano não depende do spin, FCs com multiplicidades diferentes fornecerão elementos de matriz em **H** nulos. Ademais, se o sistema possuir simetria, as FCs devem obedecer às operações de simetria do grupo de ponto molecular. Elementos de matriz envolvendo determinantes que se transformam segundo diferentes grupos irredutíveis serão zero.

Como visto, estas imposições às FCs aliviam o custo computacional do cálculo, já que vários elementos de matriz serão nulos, além disso, é possível tratar a matriz em blocos, já que determinadas FCs serão otimizadas para cada simetria e multiplicidade. Portanto, o método CI se demonstra ser uma ferramenta simples e confiável para a previsão de propriedades químicas, sejam elas oriundas do estado eletrônico fundamental ou excitado. Entretanto, o grande problema do método está no seu custo, milhões de configurações são geradas utilizando um conjunto de funções de base relativamente pequeno e o crescimento é fatorial com o aumento da base e número do nível de excitações.

Deve existir um equilíbrio nestes dois fatores para que o uso do método seja viável. Para isso, a função de onda CI deve ser truncada segundo alguns critérios. Numa fase inicial do desenvolvimento metodológico, somente excitações simples e duplas (CISD) foram incluídas na função de onda. Dados na literatura nos mostram que com este nível de excitação eletrônica já é possível recuperar grande parte da correlação eletrônica com um conjunto de função de base de tamanho moderado.

Neste contexto, temos o método interação de configurações multirreferencial (MRCI), o qual utiliza uma função MCSCF como referência para a expansão da função de onda CI, em vez de um determinante HF. Desse modo, é possível gerar determinantes com excitações de maior ordem e, assim, incorporar uma melhor descrição da correlação. Neste trabalho, a função CASSCF foi utilizada como referência para a construção da função de

onda CI (MRCI). No caso, as excitações CISD são feitas em todos os determinantes da função CASSCF (MRCISD) e, consequentemente, o número de configurações geradas é superior quando comparado ao cálculo HF-CISD. A função de onda MRCISD é conhecida pela sua completeza na descrição da correlação, embora, por ser uma função linear, a convergência para a solução desejada é muito lenta; este método se torna inviável para sistemas relativamente complexos, ou conjuntos de funções de base muito extensos. Para mais detalhes deste método recomendamos, novamente, o capítulo 5 do livro *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular* [31] e uma revisão completa sobre o método de Interação de Configurações escrita por Szalay *et al.* [32].

2.3 Conjunto de funções de base

Uma das ferramentas mais essenciais nos cálculos *ab initio* para prever propriedades químicas é a utilização de funções de base. Como vimos anteriormente, os conjuntos de orbitais moleculares podem ser expressos por meio de uma expansão em termos de conjunto de funções de base pré-estabelecidas. O fato de seu utilizar um conjunto finito de funções nesses cálculos em si já é uma aproximação. O tamanho do conjunto de funções de base irá influenciar diretamente a qualidade do cálculo. Conjuntos de funções de base pequenos podem fornecer resultados errôneos, enquanto um conjunto de funções de base extenso, apesar da melhora substancial nos resultados, pode encarecer demasiadamente o cálculo. Portanto, é necessário um equilíbrio entre estes dois fatores.

2.3.1 Tipo de funções de base

Dois tipos de funções de base são geralmente empregados em cálculos de estrutura eletrônica molecular: orbitais do tipo Slater (STO) e orbitais do tipo Gaussiana (GTO). As funções STO são expressas da seguinte forma:

$$\chi_{\zeta,n,l,m}(r,\theta,\phi) = NY_{l,m}(\theta,\phi)r^{n-1}e^{-\zeta r} \tag{59}$$

em que N é a constante de normalização, ζ é um parâmetro ajustável, e $Y_{l,m}$ são as funções harmônicas esféricas. A função exponencial expressa a dependência da distância entre o

núcleo e o elétron numa função do tipo hidrogenóide. Na realidade, um STO e uma função hidrogenóide diferem na sua parte polinomial em r, sendo esta mais simples no caso do STO. Já as funções do tipo GTO são expressas na forma:

$$\chi_{\zeta,n,l,m}(r,\theta,\phi) = N' Y_{l,m}(\theta,\phi) r^{2n-2-l} e^{-\zeta r^2} \tag{60}$$
$$\chi_{\zeta,l_x,l_y,l_z}(x,y,z) = N' x^{l_x} y^{l_y} z^{l_z} e^{-\zeta r^2}$$

O termo $l_x + l_y + l_z$ irá determinar a parte angular do orbital. Por exemplo: se a soma for igual a 0, teremos uma função orbital de tipo s; para o resultado igual a 1, o orbital será do tipo p; e assim por diante. Uma comparação entre esses dois tipos de funções nos mostra que as STO's descrevem bem as regiões próximas e afastadas do núcleo, enquanto as GTO's pecam neste sentido, pois o fator r^2 da parte exponencial provoca o decaimento mais rápido em regiões afastadas do núcleo e nas regiões próximas aos núcleo a descrição com a GTO's é mais suave, com a primeira derivada igual a zero. A região próxima ao núcleo é de difícil descrição com as GTO's, devido principalmente ao fato da densidade eletrônica se comportar como uma função na forma de *cusp*.

Embora existam essas diferenças, as GTO's se tornam a melhor opção, pois o cômputo das integrais de 2-elétrons com as STO's envolvendo vários centros atômicos são de mais difícil resolução. A maneira de contornar estes problemas é utilizar combinações de GTO's para representar cada função orbital do tipo Slater. Isto leva à utilização de mais funções GTO's frente à STO's. Em média, necessita-se de três vezes mais funções GTO's para uma descrição equivalente às STO's [22]. Não obstante o maior número de funções GTO's, o custo computacional do cálculo das integrais ainda é inferior frente às STO's. Dessa maneira, as GTO's são as funções preferenciais para cálculos de estrutura eletrônica.

2.3.2 Bases contraídas

Para remediar o custo da utilização de um maior número de GTO's, utiliza-se bases contraídas. Vimos que um cálculo SCF se resume a otimizar os coeficientes dos OSM's, que são, em sua essência, combinações lineares de funções de base. Com a diminuição do número de coeficientes para a otimização, menor será o custo computacional do cálculo.

Neste sentido, as GTO's otimizadas para descrever orbitais moleculares em cálculos de estrutura eletrônica são comumente chamadas de funções gaussianas primitivas (PGTO). Uma característica importante das funções do tipo gaussiana é que elas podem ser facilmente manipuladas a partir de combinações lineares. Neste sentindo, as PGTO's podem ser agrupadas em conjuntos específicos, formando novos tipos de funções de base, chamadas gaussianas contraídas (CGTO):

$$\chi(CGTO) = \sum_{i}^{k} a_i \chi_i(PGTO) \tag{61}$$

O coeficiente a ser otimizado a_i será referente a um grupo de funções PGTO. A contração das funções a_i é essencial para diminuir o custo computacional dos cálculos, tornando viável o emprego de métodos de estrutura eletrônica mais acurados e o estudo de sistemas mais complexos. Deve existir um equilíbrio no ganho computacional com essa perda de flexibilidade na descrição da estrutura eletrônica. Em geral, as PGTO's são separadas em pequenos conjuntos e otimizadas a partir de um coeficiente, assim a CGTO é formada por um conjunto de PGTO's previamente escolhidos, com um coeficiente específico para cada conjunto.

Existem duas formas de se fazer a contração de um conjunto de PGTO's. A forma mais antiga, chamada de *contração segmentada*, e a outra forma conhecida como *contração geral*. Em ambas contrações se particionam as funções primitivas em pequenos grupos como ilustrados na equação (61), determinando-se, assim, os seus coeficientes variacionalmente. Iremos citar dois exemplos de contrações. Primeiro, o mais simples, podemos tomar quatro gaussianas do tipo s para o átomo de hidrogênio e agrupar essas funções em dois tipos de contração. A primeira contração somente com uma primitiva:

$$\phi_1 = AN_1 e^{(-ar^2)} \tag{62}$$

e a outra contração com as três primitivas restantes:

$$\phi_2 = BN_2 e^{(-br^2)} + CN_3 e^{(-cr^2)} + DN_4 e^{(-dr^2)} \tag{63}$$

de tal modo, que se antes tínhamos quatro funções a serem otimizadas, agora temos somente duas. A notação (4s)→[2s] é uma forma mais simples para especificar a contração destas funções. O segundo exemplo da contração pode ser expresso na notação:

$$(10s4p1d/4s1d) = [3s2p1d/2s1d] \tag{64}$$

sendo que, as funções antes da barra são atribuídas aos átomos mais pesados e depois da barra para o átomo de hidrogênio. Aqui, para o átomo mais pesado, temos dez funções primitivas do tipo s que são contraídas a três funções CGTO's. Podemos agrupar estas contrações na seguinte maneira: seis PGTO's para formar a primeira contração, três PGTO's para formar a segunda e, por fim uma PGTO para formar a terceira contração, sendo que cada contração com um coeficiente diferente. No caso das funções p, temos quatro PGTO's agrupadas em dois conjuntos de CGTO's. Podemos formar duas contrações, tendo cada uma duas PGTO's, ou uma CGTO com uma primitiva e, a outra contração, com três PGTO's e, assim, sucessivamente. Importante salientar que, no caso da contração geral, as funções primitivas podem ser agrupadas em diferentes combinações lineares para as contrações, enquanto a segmentada, cada função gaussiana primitiva aparece especificamente em uma única contração. Dentre os tipos de conjuntos de funções de bases que adotam a metodologia de contração geral para a sua construção, os conjuntos consistentes na correlação são um dos mais conhecidos na literatura [22]; iremos atentar a este tipo de conjuntos de funções com mais detalhes a seguir.

Uma *base mínima* para descrever um sistema atômico ou molecular é a que emprega o mínimo de CGTO's na construção dos orbitais. Por exemplo, uma base mínima para a molécula H_2O são as funções 1s associadas aos átomos de H e um conjunto de funções 1s, 2s, 2p$_x$, 2p$_y$, e 2p$_z$ para o átomo de O. Como somente os coeficientes a_i são otimizados, os expoentes das PGTO's permanecem constantes. Uma forma de melhorar esta descrição é utilizar mais de um conjunto de funções de diferentes tamanhos para descrever cada átomo. Neste caso, no exemplo da H_2O teríamos o conjunto dupla *zeta* do tipo: 1s' e 1s" para cada átomo de H e 1s', 1s", 2s', 2s", 2p$_x$', 2p$_x$", 2p$_y$', 2p$_y$", 2p$_z$', e 2p$_z$" para o átomo de oxigênio e, assim, sucessivamente.

2.3.3 Bases consistentes na correlação

Neste trabalho empregamos um típico específico de base, conhecida como conjunto consistente na correlação, inicialmente elaborada por Dunning e colaboradores [33]. Essas bases são denotadas como cc-pVnZ, sendo n=D, T, Q, 5, etc.. O termo consistente na correlação (*cc*) se refere ao fato desses conjuntos terem sido elaborados especificamente para a recuperação de correlação eletrônica. Para isso, as funções contraídas são construídas de uma tal forma que a energia de correlação é recuperada da mesma maneira, dependendo do nível em que a CGTO esteja, independente do tipo de função. Por exemplo, a primeira função d será responsável por recuperar grande parte da correlação e, por sua vez, a segunda função d irá contribuir analogamente à primeira função f; já a terceira função d irá contribuir similarmente à segunda função f e, assim por diante. O termo pV referente à base simboliza que esse conjunto contém funções de polarização. O termo nZ se refere à qualidade do conjunto de funções de base, por exemplo, TZ se refere a uma base tripla-zeta, enquanto $5Z$ diz respeito a uma base quíntupla-zeta. Para cada aumento de qualidade da função, é adicionado uma ordem superior de funções de polarização. Na DZ temos as funções contraídas da forma [$3s$,$2p$,$1d/2s$,$1p$]; já na TZ, existe a adição de um conjunto do tipo f para os átomos mais pesados e d para o hidrogênio, com a seguinte forma: [$4s$,$3p$,$2d$,$1f/3s$,$2p$,$1d$]. Percebe-se, também, que existe a adição de uma função s e p com o aumento do qualidade da função.

Podemos ainda melhorar a qualidade e flexibilidade deste conjunto adicionando funções difusas (*aug*). O prefixo *aug* é uma abreviação do termo *augmented*, que significa aumentado. Estas funções se caracterizam por possuírem pequenos expoentes e devem ser introduzidas especificamente para cada momento angular. Por exemplo, no conjunto aug-cc-pVDZ, temos a adição de uma função do tipo $1s$, $1p$ e $1d$. Outra mudança que podemos fazer é introduzir funções com grandes expoentes, importante para a recuperação da correlação eletrônica de elétrons mais internos (*caroço*). Os conjuntos de funções aug-cc-pwCVnZ são deste tipo.

Outra característica importante da base *cc* é a regularidade dos resultados com o aumento do tamanho dos conjuntos de funções de base. Esta regularidade pode ser explorada

por meio de metodologias extrapolativas. Vimos que utilizar um conjunto de funções de base finito é uma aproximação para descrever a estrutura eletrônica de sistemas atômicos e moleculares. Uma forma de amenizar as limitações desta aproximação é extrapolar os resultados para o limite de base completa (CBS), em outras palavras, utilizar uma metodologia numérica que aproxime os resultados de um conjunto de funções de base para o limite de base infinita. Existem vários tipos de modelos teóricos para este fim na literatura química, com diferentes tipos de algoritmos, capazes de produzir resultados com uma margem de erro conhecida. Especificamente, neste trabalho, utilizamos o modelo desenvolvido por Peterson *et al.*, que se serve da equação abaixo para extrapolar a energia, entre outras propriedades:

$$E(n) = E_{CBS} + B\exp^{-(n-1)} + C\exp^{-(n-1)^2} \tag{65}$$

Assim, para obtermos (E_{CBS}), empregamos os resultados $E(n)$ obtidos pelos conjuntos de funções de polarização, por exemplo: aVTZ, aVQZ e aV5Z. O n se refere ao conjunto de funções, por exemplo para o aVTZ, temos o n=3, ao aVQZ n=4 e, assim, por diante. O (E_{CBS}) é calculado a partir de ajuste numérico destes três valores à expressão (65). Para mais detalhes deste método recomendamos os trabalhos do próprio Peterson *et al.* [34], entre outros [26, 35, 36] .

2.4 Métodos Vibracionais

2.4.1 Frequências harmônicas

Segundo a aproximação de Born–Oppenheimer (BO) os elétrons se ajustam instantaneamente para cada movimento nuclear. Na equação (3), mostramos o hamiltoniano eletrônico, dentro da validade da aproximação BO, que a partir da função de onda eletrônica ($\Psi_{el}(\mathbf{r};\mathbf{R})$) leva à seguinte equação:

$$\hat{H}\Psi_{el}(\mathbf{r};\mathbf{R}) = E_{el}(\mathbf{R})\Psi_{el}(\mathbf{r};\mathbf{R}) \tag{66}$$

A equação acima é resolvida dentro de várias aproximações que foram discutidas nas seções anteriores referentes ao tratamento de estrutura eletrônica. O termo $E_{el}(\mathbf{R})$ descreve uma

superfície de energia potencial (SEP) sobre a qual os núcleos se movem. Utilizando uma forma de notação mais prática, nesta seção iremos utilizar o termo U para se referir à SEP. Assim, o hamiltoniano nuclear $\hat{H}_N$ pode ser descrito na seguinte forma:

$$\hat{H}_N = U + \hat{T}_N \tag{67}$$

em que $\hat{T}_N$ é o operador de energia cinética dos núcleos. A equação do movimento nuclear para uma molécula poliatômica é comumente resolvida separando as componentes dos movimentos translacional, vibracional e rotacional no operador $\hat{T}_N$ [37, 38], o que leva a função de onda nuclear (χ_n) ser descrita na forma:

$$\chi_n = \chi_t \chi_v \chi_r \tag{68}$$

sendo χ_t, χ_v e χ_r as funções de onda dos movimentos translacional, vibracional e rotacional, respectivamente. Resolvendo a equação do movimento nuclear, dentro desta aproximação, temos:

$$E_n = U + E_t + E_v + E_r \tag{69}$$

ou seja, além de tratar a estrutura eletrônica separadamente, podemos ainda particionar os movimentos nucleares permitindo a criação de modelos teóricos distintos para descrever cada movimento. É importante salientar que, a partir deste modelo de separação, estamos desprezando vários tipos de acoplamentos que podem existir na descrição da energia de um sistema poliatômico, como por exemplo, as contribuições dos acoplamentos eletrônico-vibrônico e o vibrônico-rotacional, etc. Deixaremos de lado os termos acoplados, desprezando a componente translacional, como também o tratamento da parte rotacional atentando, especificamente, nas informações vibracionais dentro destas aproximações [38].

O modelo teórico utilizado para representar as vibrações de uma molécula é supor as ligações químicas como molas e os núcleos como bolas, que produzem pequenas oscilações harmônicas em torno de uma posição de equilíbrio. Estas vibrações podem ser separadas em conjuntos especiais chamados de modos normais de vibração. Uma boa aproximação

para descrever a frequência destas vibrações é utilizar o modelo do oscilador harmônico, analogamente ao que é feito para moléculas diatômicas. Neste sentido, cada modo vibracional será descrito por um oscilador em uma dimensão, supondo, também, que não exista interação entres os osciladores de cada modo [37].

O aspecto fundamental para se obter as frequências dos modos normais vibracionais é descrever a energia do movimento nuclear (V) em termos da energia potencial eletrônica U, que depende parametricamente das distâncias internucleares Nesse contexto, é conveniente expressar U em termos das coordenadas de massas ponderadas (q_j) definidas como.

$$E_{el}(\mathbf{R}) = V \equiv U(q_1,....,q_{3N}) \tag{70}$$

$$\begin{aligned} q_{3j-2} &= \sqrt{M_j}(x_j - x_{j,e}); \qquad\qquad j = 1,\ldots,N \\ q_{3j-1} &= \sqrt{M_j}(y_j - y_{j,e}); \\ q_{3j} &= \sqrt{M_j}(z_j - z_{j,e}); \end{aligned} \tag{71}$$

que expressam as posições dos N núcleos (x_j, y_j e z_j) de massa M_j em relação às suas posições de equilíbrio ($x_{j,e}$, $y_{j,e}$ e $z_{j,e}$). Assim, V é uma função dos $3N$ deslocamentos cartesianos arbitrários em torno da posição de equilíbrio que pode ser expressa numa série de Taylor, mas truncada no termo de ordem quadrática [39], como mostrada abaixo:

$$V = U_0 + \sum_{i=1}^{3N} \frac{\partial U}{\partial q_i} q_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \sum_{k=1}^{3N} \frac{\partial^2 U}{\partial q_i \partial q_k} q_i q_k \tag{72}$$

em que U_0 depende da origem das coordenadas, neste caso adotada como zero. A expansão presente na equação (72), por ser truncada nesta ordem, somente é válida para pequenas amplitudes de vibrações dos átomos, portanto para uma representação apropriada dos modos vibracionais de uma poliatômica, as coordenadas nucleares devem configurar a geometria de equilíbrio sobre o potencial eletrônico U.

A geometria de equilíbrio de uma molécula corresponde a uma configuração nuclear

que minimiza as energias eletrônicas e de repulsão nuclear, que muitas vezes é a representação estrutural mais adequada da molécula real. Dessa forma, para uma comparação razoável entre resultados teóricos e experimentais, não só no cálculo das frequências dos modos vibracionais, mas de qualquer outra propriedade química de sistemas moleculares, o procedimento de cálculo primário é buscar as distâncias internucleares de equilíbrio da molécula [40].

A otimização de geometria de uma molécula, em sua essência, é um problema matemático que envolve localizar o mínimo sobre uma função (no caso representada por U) de várias variáveis (no caso as coordenadas nucleares). Para isso, existem vários procedimentos matemáticos na literatura, sendo que o mais usual, no contexto da química teórica, envolve o cálculo de várias derivadas de U que formam um vetor denominado gradiente de energia [22]. O cálculo destes vetores sobre o potencial U é realizado até um critério de convergência próximo a zero, sendo este ponto estabelecido como a geometria de equilíbrio da molécula. Neste trabalho, os gradientes são construídos numericamente em vários níveis de estrutura eletrônica implementados no código MOLPRO. Não iremos nos aprofundar sobre os detalhes destes algoritmos, para isso indicamos as referências [22, 40, 41].

Uma vez definida a configuração de energia mínima da molécula, a primeira derivada do mínimo de uma função é nula, assim a obtenção da energia dos modos vibracionais se resume ao cálculo da derivada segunda de U em relação às coordenadas cartesianas de massa ponderadas q, de acordo com a equação (72):

$$f_{ij} = (\frac{\partial^2 U}{\partial q_i \partial q_j}) \tag{73}$$

sendo os valores de f_{ij} as constantes de forças relacionadas ao conjunto de frequências da molécula. Os procedimentos padrões para o cálculo das frequências envolve, essencialmente, resolver a equação matricial:

$$(\mathbf{F} - \mathbf{L})\mathbf{Q} = 0 \tag{74}$$

em que a matriz $\mathbf{F}$ é definida como matriz Hessiana e os seus elementos são definidos

pela expressão (73) e **L** corresponde à matriz dos autovalores. A matriz **Q** representa os deslocamentos cartesianos ponderados por suas massas atômicas que é dada por:

$$\mathbf{Q} = \mathbf{M}^{1/2}\mathbf{N} \tag{75}$$

sendo **M** a matriz de massas atômicas e **N** a matriz com as representações dos deslocamentos cartesianos de cada átomo em um particular modo de vibração. A matriz **F** é de dimensão $3N$ que, quando diagonalizada, fornece $3N$ autovalores, dos quais seis (ou cinco no caso de moléculas lineares) são representações das três translações e três (duas) rotações do sistema. Os movimentos de rotação e translação não são considerados, portanto, obtém-se autovalores correspondentes somente às frequências de vibração do sistema, sendo todas positivas no caso de moléculas estáveis e exibindo frequências imaginárias em pontos críticos como nos estados de transição [42]. O cálculo da Hessiana, neste trabalho, foi feito utilizando o código do programa MOLPRO e para mais detalhes sobre o procedimento de cálculo recomendamos a referência [43]. Com os autovalores (λ), que representam as constastes de força de cada modo vibracional, podemos obter as frequências harmônicas pela equação (76). A expressão abaixo nos permite calcular as frequências harmônicas em cm^{-1} ($\tilde{\nu}$).

$$\tilde{\nu} = \sqrt{\frac{\lambda}{4\pi^2 c^2}} \tag{76}$$

em que (c) é a velocidade da luz e ressaltando que a massa da molécula está inclusa no sistema de coordenadas. Assim, podemos escrever a equação dos níveis de energia (E_n) dos modos vibracionais como:

$$E_n = \tilde{\nu}(\frac{1}{2} + n) \tag{77}$$

A partir disto, se torna importante salientar, que não é tão direta uma comparação com os dados experimentais, pois as fontes de erros nestes dois procedimentos são diferentes. Os parâmetros teóricos estão sujeitos a erros numéricos de precisão e as limitações no modelo do cálculo empregado, embora atualmente se consiga uma boa concordância com os valores

de frequências harmônicas experimentais e teóricos, devido, principalmente, aos esforços na implementação de códigos computacionais cada vez mais eficientes nos algoritmos de otimização e frequência, como também no tratamento da estrutura eletrônica. Por exemplo, para a molécula H_2O as frequências teóricas calculadas com as metodologias SCF-HF e CCSD(T) com a base cc-pVQZ são iguais a (ω_1=1748 cm^{-1}, ω_2=4130 cm^{-1} e ω_3=4231 cm^{-1}) e (ω_1=1659 cm^{-1}, ω_2=3845 cm^{-1} e ω_3=3952 cm^{-1}), respectivamente. Comparando com os valores experimentais ω_1=1649 cm^{-1}, ω_2=3832 cm^{-1} e ω_3=3943 cm^{-1}, nota-se que ambas superestimam esses resultados. Deve-se notar, entretanto que, enquanto no cálculo SCF-HF essa diferença é da ordem de 7%, com a metodologia CCSD(T), os resultados são bem próximos aos experimentais, com uma diferença menor que 1% [22].

2.4.2 Frequências anarmônicas

O modelo do oscilador anarmônico é mais realista para descrever as frequências dos modos vibracionais, porque além de prever a dissociação da molécula também fornece valores de frequências mais próximos aos obtidos em espectros vibracionais experimentais. Existem vários procedimentos teóricos que levam em conta a anarmonicidade do potencial vibracional para o cálculo das frequências [42]. Entre eles, especificamente neste trabalho, iremos abordar, resumidamente, as metodologias vibracionais VSCF (Campo autoconsistente vibracional) e VCI (Interação de configurações vibracional) que são conhecidas na comunidade química por serem capazes de estimar com acurácia os níveis vibracionais em poliatômicas [44, 45].

A ideia do VSCF é análoga ao método SCF-HF de estrutura eletrônica. A diferença é em que vez de se utilizar um conjunto de funções do tipo orbitais spin para o cálculo SCF a fim de obter as energias orbitais, no VSCF é utilizado um produto de funções modais:

$$\Psi^n(q_1, \ldots, q_{3N-6}) = \prod_i \varphi_i^{n_i}(q_i) \tag{78}$$

em que n_i é um estado de energia do modo vibracional i. O hamiltoniano nuclear ($\hat{H}_N$) com a inclusão dos efeitos de anarmonicidade utilizado é o proposto por Watson [45] e a

partir dele pode-se calcular a energia vibracional para o estado n:

$$E_n = \langle \Psi^n | \hat{H} | \Psi^n \rangle \tag{79}$$

Para se determinar o estado de vibracional de menor energia possível, obtém-se um conjunto de pseudo-equações de autovalor da forma:

$$\hat{F}^{i,n} \varphi_i^n(q_i) = \epsilon_n^i \varphi_i^n(q_i) \tag{80}$$

em que o operador $\hat{F}^{i,n}$ de pseudo-autovalor é construído a partir das funções modais, como podemos ver a seguir:

$$\hat{F}^{i,n} = \langle \prod_{i' \neq i} \varphi_{i'}^{n_{i'}}(q_{i'}) | \hat{H}_N | \prod_{i'' \neq i} \varphi_{i''}^{n_{i''}}(q_{i''}) \rangle \tag{81}$$

ou seja, a melhor forma de se resolver as pseudo-equações VSCF, equação (80), é através de um método iterativo, levando a um conjunto de soluções correspondentes aos autovalores (energias dos níveis vibracionais) e autofunções (funções modais) vibracionais. As autofunções VSCF ainda podem ser expandidas num conjunto de funções de base conhecidas, no caso da implementação VSCF no código MOLPRO [45, 46], em um conjunto de vinte gaussianas:

$$\varphi_i^{n_i} = \sum_{\alpha}^{20} c_i e^{(-\alpha_i q_i^2)} \tag{82}$$

e encontrar a melhor energia se resume em um problema matricial, que envolve determinar os coeficientes c_i utilizando o princípio variacional. No método VCI, de uma forma generalizada, se expande a função de onda de um determinado estado vibracional n em termos de um conjunto base constituído das autofunções modais VSCF:

$$\Psi_n = \sum_{s}^{k} c_s^n \Psi_s \tag{83}$$

gerando as funções de configurações para cada estado vibracional. Esta expansão é utilizada

como conjunto de base para o cálculo variacional que, a partir do hamiltoniano de Watson, nos leva à seguinte equação matricial:

$$(\mathbf{H} - \mathbf{ES})\mathbf{C} = \mathbf{0} \tag{84}$$

Os autovalores desta equação representam a energia dos estados vibracionais e, por substituição de um autovalor, em particular, na equação secular (84), obtemos a função de onda para cada estado. Os elementos das matrizes **H** e **S** entre as funções de configurações s e t são dados por:

$$\begin{aligned} \mathbf{H}_{st} &= \langle \Psi_s | \hat{H}_N | \Psi_t \rangle \\ \mathbf{S}_{st} &= \langle \Psi_s | \Psi_t \rangle \end{aligned} \tag{85}$$

Para a resolução exata da equação (84) utiliza-se funções de configurações geradas por uma expansão VCI completa [47].

As frequências são obtidas através das transições entre os estados para cada modo vibracional. Neste trabalho, iremos calcular somente as frequências tidas como as fundamentais representadas pela transição: $n_0 \rightarrow n_1$. Os resultados VSCF e VCI deste trabalho foram obtidos utilizando o programa MOLPRO [45–47] e para mais detalhes sobre estas metodologias, recomendamos a revisão de Joel M. Bowman, desenvolvedor do VSCF e VCI [44].

3 Metodologia Computacional

Para a caracterização do estados eletrônico fundamental e os de mais baixa energia das espécies químicas HCAs e HAsC utilizamos os seguintes métodos de estrutura eletrônica: CCSD(T) (*coupled-cluster* restrito com excitações simples e duplas e tratamento perturbativo das triplas conectadas) [23]; CCSD(T)-F12b (*coupled-cluster* restrito explicitamente correlacionado com excitações simples e duplas e tratamento perturbativo das triplas conectadas) [27] para os sistemas de camada fechada. Para os sistemas de camada aberta,

utilizamos os métodos UCCSD(T) (*coupled-cluster* não-restrito de camada aberta com excitações simples e duplas e tratamento perturbativo das triplas conectadas); UCCSD(T)-F12b (*coupled-cluster* não-restrito de camada aberta explicitamente correlacionado com excitações simples e duplas e tratamento perturbativo das triplas conectadas); métodos esses que utilizam como referência uma função de onda do tipo Hartree-Fock restrito (RHF). Empregamos também o MRCISD (interação de configurações multirreferencial com excitações simples e duplas.) com uma função de onda de referência multiconfiguracional auto-consistente CASSCF (campo auto-consistente com espaço ativo completo) [32].

Os conjuntos de funções de base empregados foram do tipo consistentes na correlação (aug-cc-pVnZ), sendo que para os átomos de hidrogênio (H) e carbono (C), utilizamos os conjuntos de funções com qualidade de ordem n = T, Q e 5 [33, 48, 49]. Para o As foram utilizados as bases aug-cc-pVnZ-PP com n = T, Q e 5, desenvolvidas por Peterson *et al.*, em que os 10 elétrons mais internos foram descritos por meio de um pseudopotencial relativístico [50].

Para o CCSD(T)-F12b as bases auxiliares utilizadas foram os conjuntos cc-pVnZ-F12 (n = D, T e Q) para os termos r_{12} combinados às cc-pVnZ-F12/OptRI (n = D, T e Q), as quais são usadas para a resolução da identidade (RI). Outras bases auxiliares são a cc-pVnZ-F12/MP2FIT e cc-pVnZ-F12/JKFIT (n = D, T e Q) para o *density fitting* [24, 26]. Na apresentação dos resultados iremos utilizar a abreviação aVnZ para denotar estes conjunto de funções, tanto para as abordagens de correlação explícita e convencionais. É importante ressaltar que todos os conjuntos de bases para o átomo As ainda não foram publicados. Os cálculos somente foram feitos devido à cooperação do Prof. Dr. Kirk Peterson em ceder tais conjuntos para a realização deste estudo (*Peterson Research Group - http://tyr0.chem.wsu.edu/kipeters/*).

Foram feitas análises da estrutura eletrônica das espécies HCAs e HAsC nos estados eletrônicos de menor energia por meio da análise dos orbitais naturais, que por definição, são aqueles que diagonalizam a matriz densidade reduzida de primeira ordem [51]. Os orbitais foram obtidos por um cálculo CASSCF aliado ao conjunto de funções de base aug-cc-pVTZ. O programa utilizado para a visualização dos orbitais naturais e a participação das funções atômicas na composição da densidade eletrônica em cada orbital foi o pacote

gratuito de química computacional de visualização gráfica *Gabedit* [52].

Nos resultados referentes à estabilidade do HAsC na multiplicidade singleto, foram utilizados os métodos: Hartree-Fock restrito (RHF), Teoria de Perturbação de Møller-Plesset de segunda, terceira e quarta ordens (MP2, MP3 e MP4) [21] e o CCSD (*coupled-cluster* restrito com excitações simples e duplas) [23], todos os casos tendo como referência uma função de onda do tipo RHF. Foi utilizado o mesmo rigor de conjunto de funções de base e os resultados também foram extrapolados para o limite do conjunto de base completa. O corte sobre a superfície ^{1}[H,C,As] para retratar o contraste dos resultados obtidos pelos métodos CCSD(T) e MP2 foi feito a partir de cálculos de otimização da estrutura da molécula. Os gradientes foram construídos no nível CCSD(T) e MP2 e o conjunto de funções de base aug-cc-pVTZ com o parâmetro ângulo (H-C-As) fixo e o restantes dos graus de liberdades liberados. Os cálculos foram feitos sobre a SEP ^{1}[H,C,As] dos estados eletrônicos de simetria Σ^+.

Para o cálculo das frequências fundamentais foi utilizada a metodologia VSCF (*Campo do auto-conscistente vibracional*) e VCI (*Interação de configurações vibracional*) no níveis de teoria CCSD(T), UCCSD(T), CCSD(T)-F12b e UCCSD(T)-F12b; implementados também no programa MOLPRO [45–47]. Em todos os casos também foi feita a média vibracional VSFC e VCI das distâncias internucleares.

Quanto à metodologia dos cálculos de termoquímica, empregamos o CCSD(T) utilizando o mesmo conjunto de funções de base e extrapolação dos cálculos já descritos. Para as correções relativísticas, empregamos o Hamiltoniano de Douglas-Kroll-Hess [53] para a inclusão do efeito relativístico escalar. Para a correção spin-órbita, nos servimos de valores listados na literatura para os átomos e moléculas [54, 55]. Para a correção do efeito dos elétrons do caroço, foi utilizado os conjuntos de funções de base aug-cc-pwCVnZ (n = D, T e Q) elaborados por Peterson *et al.* [56]. Buscando estimar resultados ainda mais acurados, utilizamos a energia do ponto zero (EPZ) anarmônica, a partir da expressão da energia vibracional em termos da frequência clássica e da constante de anarmonicidade presentes em dados espectroscópicos da literatura para as espécies CH, AsH e CAs, no estado eletrônico fundamental. Para as espécies HCAs e HAsC, a correção anarmônica foi feita pela metodologia interação de configurações vibracional (VCI-CCSD(T)-CBS).

Por fim, para o cálculo dos estados excitados, foi utilizada a abordagem CASSCF como função de onda de referência, em que o espaço ativo foi construído distribuindo 10 elétrons em 9 orbitais de valência (5,2,2,0) para os estados singleto e (7,2) para os tripletos, simbolizado comumente como (10,9) CASSCF. Neste trabalho, para a notação dos estados eletrônicos singletos, utilizamos o grupo de ponto $C_{\infty v}$, mas os cálculos foram feitos utilizando as operações de simetria do grupo C_{2v}, devido a restrições em utilizar as operações do grupo $C_{\infty v}$ nos códigos computacionais. No caso dos estados singletos, temos que as representações irredutíveis equivalentes entre os grupos de ponto $C_{\infty v}$ e C_{2v} são: A_1 (Σ^+ , Δ), B_1 (Π_x), B_2 (Π_y) e A_2 (Σ^-, Δ). Os pontos estacionários sobre as SEP's dos estados eletrônicos excitados apresentam uma geometria de equilíbrio angular, portanto, o grupo de ponto adequado para representar as operações de simetria destes estados eletrônicos é o C_s, assim temos as representações de $C_{\infty v}$ a C_s: A' (Σ^+, Π_x, Δ) e A" (Σ^-, Π_y, Δ). Para os estados tripletos utilizamos o grupo de ponto C_s para todas as espécies. A partir dos cálculos de energia utilizando a abordagem CASSCF com as operações de simetria dos diferentes grupos de ponto, conseguimos elencar os estados eletrônicos para cada representação irredutível em ordem de energia, que resultou na seguinte ordem para as SEP's ^{1}[H,C,As]: Σ^+, Σ^-, Δ e Π. Já para as SEP's ^{3}[H,C,As] encontramos a ordem: 1A', 1A", 2A', 2A" e 3A'. A partir disso, exploramos as três primeiras SEP's utilizando o método MRCISD com a função de referência CASSCF e encontramos os pontos estacionários de simetria 1^1A" correspondente ao estado Σ^-, e o 2^1A' ao estado Δ nas SEP's ^{1}[H,C,As]. Para as SEP's ^{3}[H,C,As] dos estados excitados, os pontos estacionários foram de simetrias 1A", 2A' e 2A". As energias foram calculadas de duas formas: 1) a partir de energias verticais, obtidas por cálculos com a geometria de equilíbrio do estado eletrônico de mais baixa energia, com o método MRCISD+Q, com a correção do limite de configuração completa de Davidson [57, 58], aliado à função de base aug-cc-pV5Z; 2) como energias adiabáticas (T_0) a partir dos pontos estacionários no nível MRCISD+Q/CBS$_{D-Q}$.

Os recursos computacionais utilizados para a confecção deste trabalho foram, essencialmente, máquinas Intel Xeon E5520 com oito *cores* de 2.27 GHz de capacidade de processamento e 24 GB de memória RAM, além de dois discos de 250 e 750 GB's, totalizando 1 TB de capacidade de armazenamento para cada máquina.

Todos os cálculos foram feitos utilizando o pacote computacional *ab initio* MOLPRO [59].

4 Resultados

4.1 Parâmetros estruturais e vibracionais

Nesta seção, iremos analisar os parâmetros estruturais e vibracionais dos pontos estacionários obtidos pelos métodos CCSD(T), CCSD(T)-F12 e MRCISD. Estes resultados podem ser observados nas Tabelas 1 e 2. Foram encontrados dois pontos estacionários sobre a SEP singleto ^{1}[H,C,As] e outros três localizados sobre a SEP tripleto ^{3}[H,C,As]. Especificamente sobre a SEP ^{1}[H,C,As], foram caracterizados um mínimo ($^1\Sigma^+$ HCAs, o estado eletrônico fundamental) e um ponto de sela ($^1\Sigma^+$ HAsC) ambos com uma geometria de equilíbrio linear. Uma discussão mais detalhada sobre a possível estabilidade do HAsC no estado eletrônico de multiplicidade singleto será feita nas seções a seguir. Os estados eletrônicos ^{3}A' HCAs e ^{3}A' HAsC sobre a SEP ^{3}[H,C,As] se apresentam como mínimos, numa geometria de equilíbrio angular, com a presença de um estado de transição (E.T.) ligando-os. Os resultados estruturais e vibracionais dos pontos estacionários na superfície tripleto foram agrupados na Tabela 2. Os valores de diagnóstico T_1 (CCSD-aug-cc-pVTZ) dos estados $^1\Sigma^+$ HCAs e $^1\Sigma^+$ HAsC são de 0,018 e 0,038, respectivamente. Já para os estados tripletos os valores T_1 são de 0,022 para o estado ^{3}A' HCAs e 0,039 para o ^{3}A' HAsC, ou seja, para a maioria dos estados, principalmente os tripletos, os valores T_1 estão acima do limite para uma descrição segura por meio de métodos *coupled cluster*. Porém, para uma visão geral das abordagens de estrutura eletrônica, iremos analisar os resultados utilizando os métodos UCCSD(T) e UCCSD(T)-F12b, sempre seguindo como referência os resultados obtidos pelo método MRCISD.

Na literatura química, a diatômica CAs foi caracterizada experimentalmente [60] com um valor de distância internuclear de equilíbrio de 1,6802 Å, e uma frequência harmônica de 1006 cm^{-1}. A molécula CAs também foi investigada teoricamente (no nível de teoria MRCISD/aV5Z) [61], com a geometria de equilíbrio e a frequência vibracional de 1,689 Å e 997 cm^{-1}, respectivamente. Relacionando estes valores estruturais da diatômica com a distância internuclear de equilíbrio rCAs, presente na Tabela 1, do estado eletrônico $^1\Sigma^+$ HCAs investigado neste trabalho, percebemos grande similaridade entre elas, com um leve

Tabela 1: Parâmetros estruturais (em Å) e frequências harmônicas (em cm^{-1}) dos pontos estacionários obtidos sobre a superfície ^{1}[H,C,As] nos níveis de teoria CCSD(T), CCSD(T)-F12b e MRCISD.

Nível de teoria	rHC	rCAs	$\omega_1(\sigma)$	$\omega_2(\pi)/\omega_3(\pi)$	$\omega_4(\sigma)$
Estado $^1\Sigma^+$ HCAs			estir. CAs	deform. ang.	estir. HC
MRCISD-aVTZ	1,0764	1,6692	1045	606/606	3301
MRCISD-aVQZ	1,0751	1,6636	1054	617/617	3307
MRCISD aV5Z	1,0748	1,6624	1057	617/617	3307
MRCISD-CBS$_{T-5}$	1,0748	1,6617	1059	617/617	3307
CCSD(T)-aVTZ	1,0764	1,6679	1054	611/611	3302
CCSD(T)-aVQZ	1,0752	1,6625	1063	620/620	3308
CCSD(T)-aV5Z	1,0750	1,6614	1066	620/620	3308
CCSD(T)-CBS$_{T-5}$	1,0749	1,6607	1068	620/620	3308
CCSD(T)-F12b-aVDZ	1,0751	1,6618	1065	618/618	3311
CCSD(T)-F12b-aVTZ	1,0751	1,6611	1066	619/619	3307
CCSD(T)-F12b-aVQZ	1,0749	1,6606	1067	623/623	3309
CCSD(T)-F12b-CBS$_{D-Q}$	1,0748	1,6602	1068	626/626	3310
QCISD/ 6-311 G^a	1,080	1,658	1097	635/635	3344
DFT- B3LYP/6-311$^+$ G(df,p)^b	1,070	1,649	—	—	—
Estado $^1\Sigma^+$ HAsC	rHAs	rAsC	$\omega_1(\sigma)$	$\omega_2(\pi)/\omega_3(\pi)$	$\omega_3(\sigma)$
MRCISD-aVTZ	1,5240	1,7295	919	$235i/235i$	2044
MRCISD-aVQZ	1,5210	1,7228	930	$266i/266i$	2057
MRCISD-aV5Z	1,5203	1,7221	933	$263i/263i$	2060
MRCISD-CBS$_{T-5}$	1,5199	1,7201	935	$261i/261i$	2062
CCSD(T)-aVTZ	1,5230	1,7273	929	$254i/254i$	2053
CCSD(T)-aVQZ	1,5202	1,7209	939	$260i/260i$	2065
CCSD(T)-aV5Z	1,5198	1,7193	943	$255i/255i$	2068
CCSD(T)-CBS$_{T-5}$	1,5196	1,7184	945	$252i/252i$	2070
CCSD(T)-F12b-aVDZ	1,5202	1,7202	941	$271i/271i$	2062
CCSD(T)-F12b-aVTZ	1,5201	1,7188	944	$247i/247i$	2068
CCSD(T)-F12b-aVQZ	1,5193	1,7182	946	$248i/248i$	2071
CCSD(T)-F12b-CBS$_{D-Q}$	1,5188	1,7178	947	$250i/250i$	2073

^{a} Resultados de Mó *et al.* [16]

^{b} Resultados de Chrostowska *et al.* [13].

encurtamento da distância internuclear, para todos os métodos de estrutura eletrônica. Já para o possível estado $^1\Sigma^+$ HAsC, a ligação C-As aparenta ser um pouco mais fraca, refletida numa distância internuclear de equilíbrio um pouco maior. Atentando aos pontos estacionários sobre a SEP ^{3}[H,C,As], percebe-se que todos possuem o tamanho de ligação C-As, na geometria de equilíbrio, maior do que a diatômica, além disso, com uma diferença mais acentuada nas distâncias quando comparadas aos estados de multiplicidade singleto.

Comparando agora o $^1\Sigma^+$ HCAs no estado eletrônico fundamental com os sistemas triatômicos isovalentes (HCN e HCP), a ligação C-N na espécie HCN possui um comprimento de ligação de 1,1532 Å na geometria de equilíbrio, com o modo vibracional $\omega_4(\sigma)$ com uma frequência harmônica igual a 2129 cm^{-1} [62]; já para a molécula HCP, também no estado $^1\Sigma^+$, a ligação C-P é de 1,542 Å e a frequência igual a 1278 cm^{-1} [63]. Em geral, comparando com as nossas melhores estimativas, a frequência do modo $\omega_4(\sigma)$ da molécula HCAs no estado $^1\Sigma^+$ possui 50% do valor da frequência correspondente ao mesmo modo na molécula HCN e o comprimento da ligação rCAs, aproximadamente um terço maior que a rCN. Atentando aos mesmos parâmetros destes estados eletrônicos, a molécula HCP já é mais parecida ao HCAs, com o comprimento de ligação rCP cerca de 0,1 Å menor do que o rCAs e a frequência do modo correspondente com uma magnitude cerca de 200 cm^{-1} maior.

Uma ligação dupla carbono-nitrogênio (C-N) tem um comprimento de aproximadamente rCN=1,24 Å (molécula CNN de geometria linear) [35], enquanto que para uma ligação simples este valor é de rCN=1,47 Å (molécula CNCN de geometria linear) [64]; o rCP possui valores próximos a 1,56 Å (molécula PCCP de geometria linear), 1,75 Å (PCCP de geometria rômbica) e 1,84 Å (molécula CCPP de geometria linear) como exemplo de ligações do tipo carbono-fósforo (C-P) tripla, dupla e simples; respectivamente [65]. Neste contexto, a ligação C-As presente no estado $^1\Sigma^+$ HCAs tem características estruturais mais parecidas a uma ligação tripla do tipo C-P. A ligação C-As ,especificamente, já foi estudada na literatura química no trabalho de Marino *et al.* [11], também chegando à conclusão do caráter de tripla com características mais parecidas aos análogos do P do que do N. Foram feitas várias análises teóricas, mas de forma mais qualitativa e com um métodos menos rigorosos computacionalmente de estrutura eletrônica (DFT-B3LYP) e conjunto de funções

Tabela 2: Parâmetros estruturais (em Å) e frequências harmônicas (em cm^{-1}) dos pontos estacionários obtidos sobre a superfície ^{3}[H,C,As] nos níveis de teoria UCCSD(T), UCCSD(T)-F12b e MRCISD.

Nível de teoria	rHC	rCAs	<HCAs	$\omega_1(a')$	$\omega_2(a')$	$\omega_3(a')$
Estado ^{3}A' HCAs				estir. CAs	deform. ang.	estir. HC
MRCISD-aVTZ	1,0872	1,8301	137,5°	790	517	3158
MRCISD-aVQZ	1,0861	1,8234	137,2°	797	522	3163
MRCISD aV5Z	1,0857	1,8217	137,1°	800	524	3164
MRCISD-CBS$_{T-5}$	1,0854	1,8207	137,1°	802	525	3165
UCCSD(T)-aVTZ	1,0907	1,8217	130,5°	835	665	3117
UCCSD(T)-aVQZ	1,0897	1,8151	130,4°	842	667	3122
UCCSD(T)-aV5Z	1,0891	1,8137	130,2°	844	668	3125
UCCSD(T)-CBS$_{T-5}$	1,0887	1,8129	130,1°	845	669	3127
UCCSD(T)-F12b-aVDZ	1,0891	1,8161	130,7°	841	665	3128
UCCSD(T)-F12b-aVTZ	1,0893	1,8133	130,3°	843	667	3124
UCCSD(T)-F12b-aVQZ	1,0895	1,8128	130,1°	846	667	3121
UCCSD(T)-F12b-CBS$_{D-Q}$	1,0896	1,8125	130,0°	848	667	3119
Estado ^{3}A' HAsC	rHAs	rAsC	<HAsC	$\omega_1(a')$	$\omega_2(a')$	$\omega_3(a')$
MRCISD-aVTZ	1,5462	1,7973	96,3°	787	723	2025
MRCISD-aVQZ	1,5448	1,7913	96,7°	795	725	2028
MRCISD-aV5Z	1,5444	1,7893	96,7°	797	725	2029
MRCISD-CBS$_{T-5}$	1,5442	1,7882	96,7°	798	725	2030
UCCSD(T)-aVTZ	1,5455	1,7971	96,3°	795	726	2036
UCCSD(T)-aVQZ	1,5441	1,7895	96,4°	803	725	2038
UCCSD(T)-aV5Z	1,5438	1,7876	96,4°	806	724	2039
UCCSD(T)-CBS$_{T-5}$	1,5436	1,7864	96,4°	808	723	2040
UCCSD(T)-F12b-aVDZ	1,5440	1,7887	96,4°	803	726	2034
UCCSD(T)-F12b-aVTZ	1,5442	1,7871	96,5°	805	722	2038
UCCSD(T)-F12b-aVQZ	1,5442	1,7863	96,5°	807	726	2037
UCCSD(T)-F12b-CBS$_{D-Q}$	1,5542	1,7858	96,5°	808	729	2036
Estado de transição	rHAs	rAsC	<HAsC	$\omega_1(a')$	$\omega_2(a')$	$\omega_3(a')$
MRCISD-aVTZ	1,5960	1,8409	54,4°	705	1592i	1938
MRCISD-aVQZ	1,5993	1,8321	54,5°	718	1597i	1950
MRCISD-aV5Z	1,5932	1,8297	54,6°	722	1598i	1952
MRCISD-CBS$_{T-5}$	1,5932	1,8237	54,6°	724	1599i	1953
UCCSD(T)-aVTZ	1,5796	1,8409	55,1°	727	1645i	1952
UCCSD(T)-aVQZ	1,5780	1,8278	55,2°	738	1645i	1962
UCCSD(T)-aV5Z	1,5780	1,8257	55,2°	741	1647i	1964
UCCSD(T)-CBS$_{T-5}$	1,5780	1,8245	55,3°	743	1648i	1965
UCCSD(T)-F12b-aVDZ	1,5786	1,8253	55,3°	742	1635i	1966
UCCSD(T)-F12b-aVTZ	1,5787	1,8252	55,3°	744	1637i	1963
UCCSD(T)-F12b-aVQZ	1,5783	1,8243	55,3°	744	1642i	1964
UCCSD(T)-F12b-CBS$_{D-Q}$	1,5780	1,8237	55,3°	745	1645i	1965

de base (6-311++G(2d,2p)).

Também foram listados na Tabela 1 os resultados da molécula HCAs, obtidos na literatura pelos autores Mó *et al.* e Chrostowska *et al.* se servindo dos níveis de teoria QCISD/6-311+G(df,p) e B3LYP/6-311+G(df,p), respectivamente. Os resultados para a espécie HCAs, no estado eletrônico fundamental, obtidos pelas metodologias propostas neste trabalho, são coerentes com os já presentes na literatura, não obstante os nossos métodos de estrutura eletrônica serem superiores e os conjuntos de funções de base mais extensos. Mesmo com uma recuperação mais efetiva da correlação eletrônica, os nossos parâmetros estruturais diferem, no máximo, em 0,02 Å comparativamente aos trabalhos de Mó *et al.* e Chrostowska *et al.*. As frequências harmônicas também seguiram a mesma tendência, com uma diferença máxima em torno de 30 cm^{-1} nas frequências dos modos vibracionais $\omega_1(\sigma)$ e $\omega_4(\sigma)$. Especificamente, a frequência do modo que corresponde à deformação angular, no nível de teoria CCSD(T)-F12b-CBS$_{T-5}$, foi estimada ser 15 cm^{-1} acima do resultado do cálculo de Mó *et al.*. Em contraste, a metodologia MRCISD-CSB$_{T-5}$ forneceu os mesmos 15 cm^{-1}, com a diferença que o valor foi menor que o encontrado por esses autores. Em geral, os resultados foram muito concordantes, o que demonstra que nossos valores, como dito mais acurados, vem para corroborar a confiabilidade destes resultados teóricos com os já presentes na literatura.

Percebe-se, novamente recorrendo à Tabela 1, que em todas as abordagens há uma diminuição nos valores dos parâmetros estruturais e um aumento nas frequências dos modos vibracionais com o aumento do tamanho do conjunto de funções de base. No método MRCISD, por exemplo, encontramos uma pequena diferença quando comparamos os resultados com os conjuntos de funções de base de qualidade aug-cc-pVTZ (aVTZ) e aug-cc-pV5Z (aV5Z), com um encurtamento de 0,0015 e 0,0072 Å das distâncias das ligações rHC e rCAs para o estado eletrônico $^1\Sigma^+$ HCAs, respectivamente. Já para os resultados referentes aos pontos estacionários sobre a SEP ^{3}[H,C,As], presentes na Tabela 2, encontramos que alguns parâmetros estruturais tiveram os seus valores aumentados com a melhora da qualidade dos conjuntos de funções de base. Por exemplo, para o estado ^{3}A' HAsC, obteve-se um aumento pequeno de 0,4° na magnitude do ângulo (<HAsC), comparando os resultados MRCISD-VTZ→MRCISD-CBS.

O método que se destaca nesta comparação é o CCSD(T)-F12b, com uma diferença, por exemplo, de apenas 0,0003 Å na distância internuclear de equilíbrio rHC e 0,0016 Å na distância rCAs do estado eletrônico fundamental (Tabela 1), mostrando uma convergência de valores mais rápida, mesmo com conjuntos de funções de base menores (aVDZ e aVQZ), comparativamente aos métodos CCSD(T) e MRCISD. As frequências harmônicas seguem o mesmo comportamento, com uma diferença entre as frequências (aVDZ e aVQZ), por exemplo, de 2 cm^{-1} para o modo vibracional $\omega_1(\sigma)$ no estado $^1\Sigma^+$ HCAs. Isto resulta em uma extrapolação CBS mais suave, com uma tendência maior dos valores de aVQZ→CBS. Os resultados obtidos para os estados eletrônicos $^1\Sigma^+$ HAsC e ^{3}A' HCAs e ^{3}A' HAsC também exibem o mesmo comportamento, quando comparados aos mesmos conjuntos de funções de base e, mais uma vez, o método CCSD(T)-F12b apresenta resultados com uma convergência mais rápida com o tamanho da base.

A potencialidade do método CCSD(T)-F12b, comparado ao MRCISD e CCSD(T), pode ser vista nas Tabelas 1 e 2. Nelas os valores CCSD(T)-F12b obtidos com uma base de menor qualidade fornecem a mesma qualidade de resultados que com as metodologias CCSD(T)-aV5Z e MRCISD-aV5Z, tanto para os parâmetros estruturais como para os vibracionais para todos os estados eletrônicos aqui investigados. Já os resultados CCSD(T)-F12b-aVTZ se assemelham aos fornecidos pelo nível de teoria CCSD(T)-CBS e MRCISD-CBS, também para os mesmos parâmetros. Portanto, podemos prever que os resultados dos cálculos CCSD(T)-F12b-aVQZ e CCSD(T)-F12b-CBS levam a valores ainda melhores quando comparados às outras metodologias. Desse modo, a estimativa mais acurada para o estado eletrônico fundamental ($^1\Sigma^+$ HCAs) deste estudo é do CCSD(T)-F12b-CBS, com os parâmetros estruturais da geometria de equilíbrio iguais a rHC=1,0748 Å e rCAs=1,6602 Å e frequências harmônicas com valores de $\omega_1(\sigma)$=1068 cm^{-1}, $\omega_2(\pi)/\omega_3(\pi)$= 626 cm^{-1} e $\omega_4(\sigma)$=3310 cm^{-1}, ressaltando também que é a melhor estimativa teórica presente na literatura química até o presente momento. No trabalho de Adler *et al.* [24], responsáveis pela implementação da abordagem de correlação explícita via aproximação F12 para o método CCSD(T), os autores demonstram que com a metodologia CCSD(T)-F12b é possível ter resultados equivalentes ao CCSD(T), porém com um terço do custo computacional.

Comparando um pouco os resultados dos estados eletrônicos presentes nas Tabelas 1

e 2 é possível observar que os valores estruturais e vibracionais obtidos com os métodos CCSD(T), CCSD(T)-F12b-CBS e MRCISD-CBS possuem uma excelente concordância para os estados de mutiplicidade singleto, porém o dado mais intrigante é a descrição das frequências do modo de deformação angular do estado eletrônico $^1\Sigma^+$ HAsC. Os cálculos de frequências, especificamente do modo $\omega_2(\pi)$, resultaram em duas frequências imaginárias degeneradas da ordem de 250-260i para todas as metodologias aqui aplicadas. Assim, este ponto estacionário, se comporta com um ponto de sela de segunda ordem. Estes dados são muito parecidos com os obtidos para o estado eletrônico $^1\Sigma^+$ HPC investigado na literatura [63, 66–71]. A potencial estabilidade deste estado originou uma importante discussão nas áreas de espectroscopia e química teórica, a qual será ilustrada em uma seção específica a seguir. A comparação entre entre os estados $^1\Sigma^+$ HPC e $^1\Sigma^+$ HAsC será oportuna para o entendimento da SEP ^{1}[H,C,As], assunto ainda pouco explorado na literatura. Para os estados tripletos, o método MRCISD forneceu valores também concordantes, mas em um nível menor, quando comparados aos obtidos pelas metodologias UCCSD(T) e UCCSD(T)-F12b-CBS. Por exemplo, o estado ^{3}A' HCAs possui uma geometria mais angular, com uma diferença de valores por volta de 7° entre os resultados obtidos pelas metodologias MRCISD e UCCSD(T). No caso das frequências, os valores obtidos pelo método UCCSD(T), em geral, superestimam os fornecidos pela abordagem MRCISD.

Neste contexto, a diferença entre os comprimentos das ligações e também entre as frequências vibracionais refletem a diferença das características dos estados eletrônicos. Por exemplo, para o $^1\Sigma^+$ HAsC, por apresentar uma distância da ligação As-C maior, pode-se inferir que esses dois átomos estão mais fracamente ligados do que no estado $^1\Sigma^+$ HCAs. Em contrapartida, ocorre o inverso nos isômeros ^{3}A' HCAs e ^{3}A' HAsC, onde a ligação As-C se demonstra ser mais forte. Em geral, as frequências dos estados eletrônicos HCAs apresentam-se maiores quando comparadas às frequências dos estados HAsC, em ambas multiplicidades.

Nas Tabelas 3 e 4 podemos observar as frequências fundamentais e as médias vibracionais, calculadas com os métodos vibracionais VSCF e VCI para os estados eletrônicos $^1\Sigma^+$ HCAs, ^{3}A' HCAs e ^{3}A' HAsC. Nota-se, por exemplo, um aumento em torno de 0,004-0,005 Å, no nível de teoria CCSD(T)-F12b-VCI- CBS, comparativamente às distâncias no ponto

de mínimo para o $^1\Sigma^+$ HCAs. Já para os estados ^{3}A' HCAs e ^{3}A' HAsC, com a média vibracional, este aumento chega em torno de 0,009-0,01 Å. Os métodos VSCF e VCI descrevem o potencial vibracional de forma anarmônica para estimar as frequências fundamentais. No caso do estado eletrônico fundamental, por exemplo, no modo $\nu_2(\pi)$ houve um aumento de 20 cm^{-1} na frequência em relação ao modo $\omega_2(\pi)$. Este mesmo comportamento das frequências fundamentais com relação às harmônicas ocorre no estado ^{3}A' HCAs, mas para as frequências do modo $\nu_1(a')$ e $\omega_1(a')$. Todavia, com a melhora na descrição dos níveis vibracionais pela metodologia VCI, a tendência de diminuição das frequências aconteceu para todos os modos vibracionais, em ambos os estados eletrônicos.

Nossos cálculos são consistentes com as frequências fundamentais calculadas por Marchal *et al.* para o estado $^1\Sigma^+$ HCAs, como podemos notar na Tabela 3, embora o nível de teoria de estrutura eletrônica do nosso trabalho seja superior e os métodos de cálculo vibracionais serem essencialmente diferentes dos utilizados pelos autores. Notamos que, Marchal *et al.*, em sua metodologia de estudo, não estimaram a média vibracional das distâncias internucleares. Confrontando nossos resultados com os calculados na literatura, os dados são concordantes com as frequências harmônicas obtidas pelos autores, superestimando os nossos valores para todos os modos vibracionais, com exceção da frequência do modo $\nu_4(\sigma)$.

Também no caso dos métodos vibracionais, os resultados CCSD(T)-F12b demonstraram uma convergência mais rápida com uma qualidade superior dos valores com o aumento do tamanho do conjunto de função de bases para todos os estados eletrônicos investigados. Por exemplo, os resultados aVTZ se assemelham aos fornecidos pelo nível de teoria CCSD(T)-CBS nas médias vibracionais e nos valores das frequências fundamentais.

Realizamos também cálculos dos parâmetros estruturais e vibracionais correlacionado os elétrons de valência mais os do caroço para os estados eletrônicos $^1\Sigma^+$ HCAs, ^{3}A' HCAs e ^{3}A' HAsC. Devido ao grande custo computacional deste tipo de cálculo, principalmente com o uso da abordagem UCCSD(T), para os estados tripletos somente foram feitos cálculos de otimização de estrutura e frequências utilizando os conjuntos de funções de base aVDZ e aVTZ. Com a inclusão da correlação dos elétrons mais internos, há um encurtamento das distâncias internucleares de equilíbrio para todas as espécies estudadas. Por exemplo, nos

Tabela 3: Frequências fundamentais (em cm^{-1}) calculadas com os métodos VSCF e VCI com os métodos de estrutura eletrônica CCSD(T) e CCSD(T)-F12b para a espécie HCAs no estado singleto e a média vibracional das distâncias internucleares (em Å) e o efeito de correlação dos elétrons caroço-valência nos parâmetros estruturas e vibracionais no nível CCSD(T).

Nível de teoria Estado $^1\Sigma^+$ HCAs	rHC	rCAs	$\nu_1(\sigma)$ estir. CAs	$\nu_2(\pi)/\nu_3(\pi)$ deform. ang.	$\nu_4(\sigma)$ estir. HC
CCSD(T)-VSCF-aVTZ	1,0825	1,6726	1044	634/634	3154
CCSD(T)-VSCF-aVQZ	1,0813	1,6673	1053	641/641	3159
CCSD(T)-VSCF-aV5Z	1,0811	1,6661	1055	641/641	3159
CCSD(T)-VSCF-CBS$_{T-5}$	1,0810	1,6654	1056	641/641	3159
CCSD(T)-F12b-VSCF-aVDZ	1,0811	1,6625	1053	639/639	3158
CCSD(T)-F12b-VSCF-aVTZ	1,0812	1,6658	1055	639/639	3158
CCSD(T)-F12b-VSCF-aVQZ	1,0810	1,6653	1056	642/642	3160
CCSD(T)-F12b-VSCF-CBS$_{D-Q}$	1,0810	1,6650	1057	644/644	3161
CCSD(T)-VCI-aVTZ	1,0801	1,6728	1046	592/592	3185
CCSD(T)-VCI-aVQZ	1,0791	1,6675	1055	599/599	3189
CCSD(T)-VCI-aV5Z	1,0788	1,6663	1056	600/600	3189
CCSD(T)-VCI-CSB$_{T-5}$	1,0787	1,6656	1057	601/601	3189
CCSD(T)-F12b-VCI-aVDZ	1,0789	1,6666	1054	598/598	3189
CCSD(T)-F12b-VCI-aVTZ	1,0789	1,6660	1057	598/598	3189
CCSD(T)-F12b-VCI-aVQZ	1,0788	1,6655	1058	601/601	3190
CCSD(T)-F12b-VCI-CBS$_{D-Q}$	1,0787	1,6652	1059	603/603	3191
DFT- B3LYP/ 6-311+G**[d]	—	—	*1109*	*666/666*	*3333*
DFT- B3LYP/ 6-311+G**[d]	—	—	1104	646/646	3249
CCSD(T)-CV-apwCVDZ	1,0884	1,6668	1045	586/586	3297
CCSD(T)-CV-apwCVTZ	1,0747	1,6533	1067	621/621	3313
CCSD(T)-CV-apwCVQZ	1,0736	1,6494	1076	627/627	3316
CCSD(T)-CV-CBS$_{D-Q}$	1,0733	1,6472	1081	630/630	3317

[d] Resultados das frequências harmônicas (em itálico) e fundamentais de Marchal *et al.* [18].

Tabela 4: Frequências fundamentais (em cm^{-1}) para as espécies HCAs e HAsC no estado tripleto e as médias vibracionais das distâncias internucleares (em Å) com os métodos de estrutura eletrônica UCCSD(T) e UCCSD(T)-F12b e o efeito de correlação dos elétrons caroço-valência nos parâmetros estruturais e vibracionais no nível UCCSD(T).

Nível de teoria	rHC	rCAs	<HCAs	$\nu_1(a')$	$\nu_2(a')$	$\nu_3(a')$
Estado ^{3}A' HCAs				estir. CAs	deform. ang.	estir. HC
UCCSD(T)-VSCF-aVTZ	1,0989	1,8266	—	836	675	2957
UCCSD(T)-VSCF-aVQZ	1,0977	1,8206	—	843	676	2962
UCCSD(T)-VSCF-aV5Z	1,0973	1,8185	—	845	678	2963
UCCSD(T)-VSCF-CSB$_{T-5}$	1,0872	1,8301	—	846	679	2964
UCCSD(T)-F12b-VSCF-aVDZ	1,0972	1,8197	—	865	683	2971
UCCSD(T)-F12b-VSCF-aVTZ	1,0972	1,8180	—	863	667	2967
UCCSD(T)-F12b-VSCF-aVQZ	1,0970	1,8171	—	864	685	2968
UCCSD(T)-F12b-VSCF-CBS$_{D-Q}$	1,0969	1,8166	—	865	685	2969
UCCSD(T)-VCI-aVTZ	1,0975	1,8267	—	818	639	2984
UCCSD(T)-VCI-aVQZ	1,0963	1,8203	—	825	641	2989
UCCSD(T)-VCI-aV5Z	1,0960	1,8186	—	827	642	2991
UCCSD(T)-VCI-CBS$_{T-5}$	1,0958	1,8176	—	828	643	2992
UCCSD(T)-F12b-VCI-aVDZ	1,0958	1,8196	—	847	651	2998
UCCSD(T)-F12b-VCI-aVTZ	1,0958	1,8179	—	847	649	2974
UCCSD(T)-F12b-VCI-aVQZ	1,0957	1,8171	—	848	648	2975
UCCSD(T)-F12b-VCI-CBS$_{D-Q}$	1,0955	1,8165	—	849	647	2977
UCCSD(T)-CV-apwCVDZ	1,1041	1,8253	130,0°	826	665	3102
UCCSD(T)-CV-apwCVTZ	1,0872	1,8301	130,4°	846	672	3124
Estado ^{3}A' HAsC	rHAs	rAsC	<HAsC	$\nu_1(a')$	$\nu_2(a')$	$\nu_3(a')$
UCCSD(T)-VSCF-aVTZ	1,5627	1,8016	—	783	711	1918
UCCSD(T)-VSCF-aVQZ	1,5617	1,7956	—	788	712	1919
UCCSD(T)-VSCF-aV5Z	1,5613	1,7919	—	794	713	1920
UCCSD(T)-VSCF-CBS$_{T-5}$	1,5611	1,7898	—	798	714	1921
UCCSD(T)-F12b-VSCF-aVDZ	1,5615	1,7931	—	791	712	1915
UCCSD(T)-F12b-VSCF-aVTZ	1,5618	1,7914	—	794	712	1919
UCCSD(T)-F12b-VSCF-aVQZ	1,5614	1,7907	—	795	712	1920
UCCSD(T)-F12b-VSCF-CBS$_{D-Q}$	1,5612	1,7903	—	796	712	1921
UCCSD(T)-VCI-aVTZ	1,5627	1,8016	—	783	711	1918
UCCSD(T)-VCI-aVQZ	1,5617	1,7956	—	787	709	1926
UCCSD(T)-VCI-aV5Z	1,5613	1,7919	—	793	709	1927
UCCSD(T)-VCI-CBS$_{T-5}$	1,5611	1,7898	—	797	709	1928
UCCSD(T)-F12b-VCI-aVDZ	1,5614	1,7931	—	790	709	1921
UCCSD(T)-F12b-VCI-aVTZ	1,5617	1,7914	—	793	708	1925
UCCSD(T)-F12b-VCI-aVQZ	1,5614	1,7907	—	795	709	1926
UCCSD(T)-F12b-VCI-CBS$_{D-Q}$	1,5611	1,7903	—	796	710	1927
UCCSD(T)-CV-apwCVDZ	1,5412	1,8010	96,2°	784	728	2035
UCCSD(T)-CV-apwCVTZ	1,5342	1,7813	96,3°	806	731	2045

resultados obtidos para os estados singletos, no nível de teoria CCSD(T)-CBS, os valores diminuem cerca de 0,002-0,003 Å para o parâmetro rHC e 0,014-0,015 Å, comparativamente ao rCAs do estado eletrônico fundamental. Já as frequências dos modos $\omega_2(\pi)/\omega_3(\pi)$ e $\omega_4(\sigma)$ tiveram um leve aumento em seus valores, numa magnitude próxima a 10 cm^{-1} e 13 cm^{-1}, respectivamente. Em geral, o cálculo da média vibracional causa um aumento nas distâncias das ligações na geometria de equilíbrio, enquanto que com a inclusão da correlação dos elétrons internos há uma diminuição destes valores.

4.2 Energia e termoquímica

Nas Tabelas 5 e 6 podemos observar as energias totais e relativas com e sem as correções vibracionais dos pontos estacionários obtidos sobre as SEP's ^{1,3}[H,C,As]. O ponto estacionário HCAs sobre a SEP ^{1}[H,C,As] se demonstra como o mínimo global do sistema para todas as metodologias aplicadas.

Também foi realizada a correção da energia do ponto zero (EPZ), em que a EPZ foi calculada a partir de um potencial vibracional harmônico (EPZ$^{(harm.)}$) e anarmônico obtido pelo método vibracional VCI (EPZ$^{(VCI)}$), nos níveis de teoria CCSD(T), UCCSD(T), CCSD(T)-F12b e UCCSD(T)-F12b. O valores obtidos da EPZ$^{(harm)}$ foram muito similares para todos os métodos, estando em torno de 8,0 kcal.mol^{-1} para o estado $^1\Sigma^+$ HCAs e 4,3 kcal.mol^{-1} para o estado $^1\Sigma^+$ HAsC. Para os estados eletrônicos sobre a SEP ^{3}[H,C,As], as EPZ's possuem valores menores quando comparadas ao valor do mínimo global. Percebe-se que, com a inclusão da anarmonicidade no potencial vibracional, a magnitude de EPZ$^{(VCI)}$ diminui comparativamente à EPZ$^{(harm.)}$.

Analisando o possível estado eletrônico $^1\Sigma^+$ HAsC com respeito ao mínimo global, obtivemos a energia de 75,24 kcal.mol^{-1}, com o método CCSD(T)-F12b-CBS, incluindo a correção da energia do ponto zero anarmônica. Já sobre a SEP ^{3}[H,C,As], os isômeros ^{3}A' HCAs e ^{3}A' HAsC estão localizados, relativamente ao estado eletrônico fundamental $X^1\Sigma^+$ HCAs, a 59,27 kcal.mol^{-1} e 88,22 kcal.mol^{-1}, respectivamente. Existe um estado de transição ligando estes dois pontos estacionários, com uma barreira de isomerização próxima a 50 kcal.mol^{-1} do estado ^{3}A' HCAs $\rightarrow$ ^{3}A' HAsC. No sentido inverso da isomerização,

Tabela 5: Energias totais (em u.a.), do ponto zero (EPZ) (em kcal.mol^{-1}), para o potencial harmônico (EPZ$^{(harm)}$) e anarmônico no nível VCI (EPZ$^{(VCI)}$) e as energias relativas (T$_e$) (em kcal.mol^{-1}) com correções vibracionais (T$_0{}^{(harm)}$ e T$_0{}^{(VCI)}$) dos estados $X^1\Sigma^+$ HCAs e $^1\Sigma^+$ HAsC nos níveis de teoria CCSD(T), CCSD(T)-F12b e MRCISD.

	Energia	T$_e$	EPZ$^{(harm.)}$	EPZ$^{(VCI)}$	T$_0{}^{(harm.)}$	T$_0$ $^{(VCI)}$
Espécie HCAs						
Nível de Teoria						
MRCISD-aVTZ	-369,929 723	0,00	7,95	-	0,00	-
MRCISD-aVQZ	-369,945 803	0,00	8,00	-	0,00	-
MRCISD-aV5Z	-369,950 545	0,00	8,00	-	0,00	-
MRCISD-CBS$_{T-5}$	-369,953 293	0,00	8,01	-	0,00	-
CCSD(T)-aVTZ	-369,928 350	0,00	7,97	7,74	0,00	0,00
CCSD(T)-aVQZ	-369,945 021	0,00	7,97	7,78	0,00	0,00
CCSD(T)-aV5Z	-369,950 055	0,00	8,03	7,78	0,00	0,00
CCSD(T)-CBS$_{T-5}$	-369,952 973	0,00	8,04	7,79	0,00	0,00
CCSD(T)-F12b-aVDZ	-369,937 722	0,00	8,02	7,78	0,00	0,00
CCSD(T)-F12b-aVTZ	-369,949 528	0,00	8,02	7,78	0,00	0,00
CCSD(T)-F12b-aVQZ	-369,952 417	0,00	8,04	7,79	0,00	0,00
CCSD(T)-F12b-CBS$_{D-Q}$	-369,953 960	0,00	8,05	7,80	0,00	0,00
Espécie HAsC						
Nível de Teoria						
MRCISD-aVTZ	-369,805 890	77,71	4,24	-	73,99	-
MRCISD-aVQZ	-369,821 350	78,09	4,27	-	74,36	-
MRCISD-aV5Z	-369,825 984	78,16	4,28	-	74,44	-
MRCISD-CBS$_{T-5}$	-369,828 670	78,20	4,29	-	74,48	-
CCSD(T)-aVTZ	-369,803 619	78,27	4,26	-	74,56	74,79
CCSD(T)-aVQZ	-369,819 738	78,62	4,29	-	74,89	75,13
CCSD(T)-aV5Z	-369,824 683	78,67	4,30	-	74,95	75,20
CCSD(T)-CBS$_{T-5}$	-369,827 550	78,70	4,31	-	74,98	75,23
CCSD(T)-F12b-aVDZ	-369,812 072	78,85	4,29	-	75,12	75,36
CCSD(T)-F12b-aVTZ	-369,824 021	78,76	4,31	-	75,04	75,28
CCSD(T)-F12b-aVQZ	-369,826 940	78,74	4,31	-	75,01	75,26
CCSD(T)-F12b-CBS$_{D-Q}$	-369,828 499	78,73	4,32	-	74,99	75,24

Tabela 6: Energias totais (em u.a.) e relativas (em kcal.mol^{-1}) dos estados ^{3}A' HCAs e ^{3}A' HAsC, mais o E.T., nos níveis de teoria UCCSD(T), UCCSD(T)-F12b e MRCISD.

	Energia	T_e	EPZ$^{(harm.)}$	EPZ$^{(VCI)}$	$T_0{}^{(harm.)}$	T_0 $^{(VCI)}$
Espécie HCAs						
Nível de Teoria						
MRCISD-aVTZ	-369,838 772	57,07	6,38	-	55,51	-
MRCISD-aVQZ	-369,852 959	58,26	6,41	-	56,67	-
MRCISD-aV5Z	-369,857 174	58,59	6,42	-	57,01	-
MRCISD-CBS$_{T-5}$	-369,859 616	58,78	6,42	-	57,17	-
UCCSD(T)-aVTZ	-369,834 228	59,06	6,60	6,35	57,69	57,67
UCCSD(T)-aVQZ	-369,849 252	60,10	6,62	6,37	58,75	58,68
UCCSD(T)-aV5Z	-369,853 808	60,40	6,63	6,38	58,99	58,99
UCCSD(T)-CBS$_{T-5}$	-369,856 449	60,57	6,63	6,38	59,16	59,16
UCCSD(T)-F12b-aVDZ	-369,842 108	60,00	6,62	6,43	58,60	58,65
UCCSD(T)-F12b-aVTZ	-369,853 359	60,35	6,62	6,39	58,95	58,96
UCCSD(T)-F12b-aVQZ	-369,855 928	60,55	6,62	6,39	59,13	59,15
UCCSD(T)-F12b-CBS$_{D-Q}$	-369,857 274	60,67	6,62	6,39	59,25	59,27
Espécie HAsC						
Nível de Teoria						
MRCISD-aVTZ	-369,787 487	89,25	5,05	-	86,34	-
MRCISD-aVQZ	-369,801 974	90,25	5,07	-	87,36	-
MRCISD-aV5Z	-369,806 240	90,55	5,08	-	87,60	-
MRCISD-CBS$_{T-5}$	-369,808 711	90,73	5,08	-	87,77	-
UCCSD(T)-aVTZ	-369,785 568	89,60	5,09	4,88	87,71	87,64
UCCSD(T)-aVQZ	-369,800 716	90,55	5,10	4,89	87,68	87,47
UCCSD(T)-aV5Z	-369,805 281	90,85	5,10	4,90	87,92	87,78
UCCSD(T)-CBS$_{T-5}$	-369,807 926	91,02	5,10	4,91	88,08	88,14
UCCSD(T)-F12b-aVDZ	-369,793 641	90,41	5,09	4,89	87,49	87,52
UCCSD(T)-F12b-aVTZ	-369,804 658	90,91	5,10	4,90	87,98	88,03
UCCSD(T)-F12b-aVQZ	-369,807 331	91,04	5,10	4,90	88,11	88,16
UCCSD(T)-F12b-CBS$_{D-Q}$	-369,808 755	91,12	5,11	4,91	88,18	88,22
Estado de transição						
Nível de Teoria						
MRCISD-aVTZ	-369,752 878	111,39	3,78	-	107,22	-
MRCISD-aVQZ	-369,767 350	111,98	3,81	-	107,79	-
MRCISD-aV5Z	-369,771 599	112,29	3,82	-	108,11	-
MRCISD-CBS$_{T-5}$	-369,774 060	112,47	3,83	-	108,29	-
UCCSD(T)-aVTZ	-369,750 844	111,39	3,83	-	107,25	107,48
UCCSD(T)-aVQZ	-369,766 0630	112,30	3,86	-	108,19	108,38
UCCSD(T)-aV5Z	-369,770 649	112,58	3,87	-	108,42	108,67
UCCSD(T)-CBS$_{T-5}$	-369,773 306	112,74	3,87	-	108,57	108,82
UCCSD(T)-F12b-aVDZ	-369,769 499	112,53	3,87	-	108,39	108,63
UCCSD(T)-F12b-aVTZ	-369,769 999	112,66	3,87	-	108,50	108,74
UCCSD(T)-F12b-aVQZ	-369,772 701	112,77	3,87	-	108,60	108,85
UCCSD(T)-F12b-CBS$_{D-Q}$	-369,774 512	112,85	3,87	-	108,67	108,92

^{3}A' HAsC $\rightarrow$ ^{3}A' HCAs, temos uma barreira de energia bem menor, com um valor por volta de 20 kcal.mol^{-1}. Na Figura 1, apresentamos um esquema do perfil energético destes pontos estacionários, onde pode-se visualizar os melhores resultados de energia, relativamente ao mínimo global, para cada abordagem. Também, no caso das energias relativas dos estados eletrônicos, há uma excelente convergência nos valores obtidos entre as metodologias, sendo que a diferença entre os resultados, para a maioria dos estados, está abaixo da faixa de 1 kcal.mol^{-1}, com exceção do estado ^{3}A' HCAs, em que a diferença é cerca de 2 kcal.mol^{-1}, comparando os valores obtidos pelos métodos *coupled cluster* e os fornecidos pela abordagem MRCISD.

Também foram investigados os canais de dissociação de mais baixa energia associados as SEP's ^{1,3}[H,C,As]. Podemos observar os seus valores, também na Figura 1, obtidos no nível de teoria CCSD(T)-CBS, com correções vibracionais anarmônicas. Os efeitos relativísticos não foram levados em conta devido à sua baixa magnitude. Aqui, lembramos que as regras de simetria são importantes para elencar os canais de dissociação associados aos pontos estacionários sobre a SEP. Pelas regras de Wigner e Witmer [72], ilustradas na Tabela 7 pudemos verificar, por meio das operações de simetria, que o canal HCAs($^1\Sigma^+$) $\rightarrow$ HC($^2\Pi$) + As(^4S) se correlaciona com todos os estados de mínimo ^{3}A' HCAs, porém não se correlaciona com o mínimo global Σ^+ HCAs sobre a SEP ^{1}[H,C,As]. Neste caso, o estado fundamental do As é um (^4S) e, pelas operações de simetria, a fim de achar a representação irredutível equivalente no grupo de ponto C_{2v}, vimos que se torna impossível gerar um estado $^1\Sigma^+$ com a combinação da simetria (Π) do CH e a (S) do estado eletrônico fundamental do As. Além disso, seria também proibido por spin, já que a combinação de dubletos com quartetos somente geram tripletos e quintetos.

Neste contexto, vimos que para gerar o estado fundamental $^1\Sigma^+$, teríamos que calcular a energia do primeiro estado excitado do As, que é um estado D. Assim, é possível gerar a simetria Σ^+, a partir da combinação das representações irredutíveis (Π) (da diatômica HC) e (D) do As eletronicamente excitado. Além disso, investigando a combinação das multiplicidades temos que duas espécies dubletos podem gerar uma espécie singleto. Dessa forma, calculamos as energias relativas dos canais referentes às quebras das ligações H-C, H-As e C-As nos isômeros HCAs e HAsC. Especificamente, o canal HAsC ($X^1\Sigma^+$) $\rightarrow$

Tabela 7: Regras de Wigner e Witmer [72] para a obtenção dos estados eletrônicos de moléculas triatômicas lineares obtidas pelas operações de simetria equivalentes entre os estados eletrônicos dos fragmentos. Além disso, a multiplicidade da molécula a partir da combinação das multiplicidades dos fragmentos separados.

Estados dos fragmentos separados (átomo + diatômica)	Estado molecular resultante
$S_g + \Sigma^+$ ou $S_u + \Sigma^+$	Σ^+
$S_g + \Sigma^-$ ou $S_u + \Sigma^-$	Σ^-
$S_g + \Pi$ ou $S_u + \Pi$	Π
$S_g + \Delta$ ou $S_u + \Delta$	Δ
$P_g + \Sigma^+$ ou $P_u + \Sigma^+$	Σ^-, Π
$P_g + \Sigma^-$ ou $P_u + \Sigma^-$	Σ^+, Π
$P_g + \Pi$ ou $P_u + \Pi$	Σ^+, Σ^-, Π, Δ
$P_g + \Delta$ ou $P_u + \Delta$	Π, Δ, Φ
$D_g + \Sigma^+$ ou $D_u + \Sigma^+$	Σ^+, Π, Δ
$D_g + \Sigma^-$ ou $D_u + \Sigma^-$	Σ^-, Π, Δ
$D_g + \Pi$ ou $D_u + \Pi$	Σ^+, Σ^-, Π, Π, Δ, Φ
$D_g + \Delta$ ou $D_u + \Delta$	Σ^+, Σ^-, Π, Δ, Φ, Γ
Mutiplicidade dos fragmentos separados	Multiplicidade da molécula
Singleto + Singleto	Singleto
Singleto + Dubleto	Dubleto
Singleto + Tripleto	Tripleto
Dubleto + Dubleto	Singleto, Tripleto
Dubleto + Tripleto	Dubleto, Quarteto
Dubleto + Quarteto	Tripleto, Quinteto
Tripleto + Tripleto	Singleto, Tripleto, Quinteto
Tripleto + Quarteto	Dubleto, Quarteto, Sexteto
Quarteto + Quarteto	Singleto, Tripleto, Quinteto, Septeto

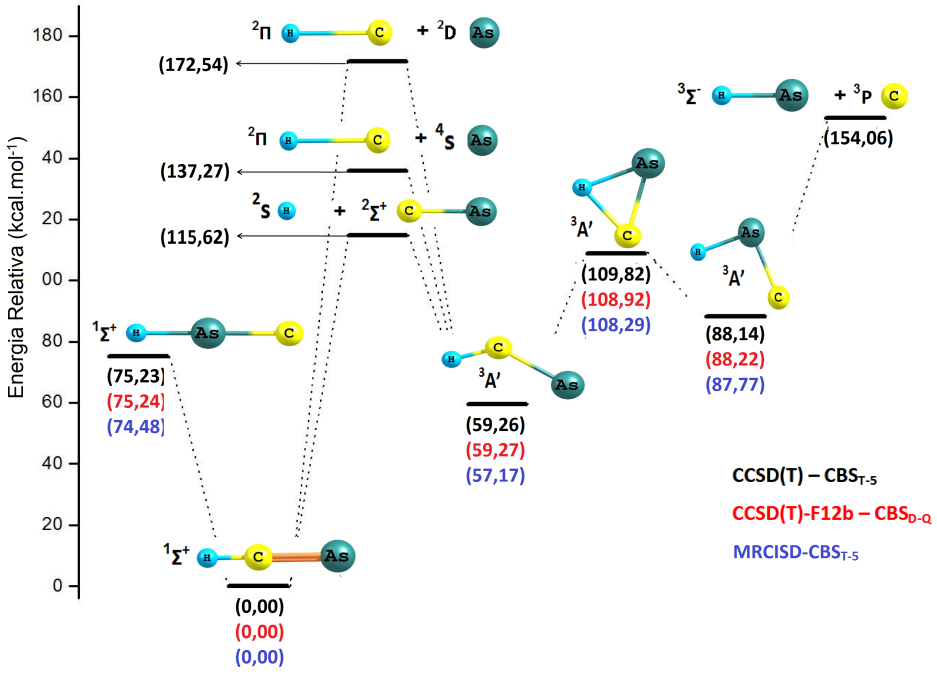

Figura 1: Perfil energético (em kcal.mol^{-1}) dos pontos estacionários nas superfícies de energia potencial ^{1,3}[H,C,As] nos níveis de teoria CCSD(T), CCSD(T)-F12b e MRCISD-CBS, ligadas aos canais de dissociação calculados com a metodologia CCSD(T)-CBS.

HAs($X^3\Sigma^-$) + C(^3P) se correlaciona com o estado ^{3}A' HAsC, visto que, aparentemente, o estado Σ^+ HAsC, sobre a superfície singleto, é um ponto de sela.

Analisando agora os valores das energias dos canais, obtivemos um resultado de 115,62 kcal.mol^{-1} para a quebra da ligação H-C relativamente ao estado eletrônico fundamental. Já a energia para a quebra da ligação C-As, a partir do estado Σ^+ HCAs, estamos prevendo um valor de 172,54 kcal.mol^{-1}, ao passo que, para a mesma quebra a partir do estado ^{3}A' HAsC, o valor da energia é bem menor, por volta de 66 kcal.mol $^{-1}$.

Complementando esta análise, comparamos também nossos resultados com valores experimentais de energia dos canais de dissociação das espécies isovalentes HCN e HCP. Por exemplo, as energias na literatura química possuem valores de 129,6 kcal.mol^{-1} no caso do HCN [73] e de 119,1 kcal.mol^{-1} para o HCP [73] para a dissociação equivalente ao canal [HCAs($X^1\Sigma^+$) $\rightarrow$ H(^2S) + CAs($X^2\Sigma^+$)], para o qual tivemos um resultado de 115,62 kcal.mol^{-1}. A partir destes resultados, verificamos que, de uma forma geral, as ligações no

HCN são mais fortes do que as presentes nas espécies HCP e HCAs.

Outra etapa dos estudos sobre os aspectos energéticos do sistema [H,C,As] foi calcular o calor de formação ΔH_f^0 a 0 e 298,15 K das espécies Σ^+ HCAs, ^{3}A' HCAs e ^{3}A' HAsC utilizando a metodologia chamada Feller-Peterson-Dixon [55]. Também determinamos os ΔH_f^0 das moléculas CH, AsH e CAs, no estado eletrônico fundamental, nas mesmas temperaturas. Todos estes valores, utilizando o nosso melhor conhecimento, são inéditos na literatura química, com exceção das espécies CH e AsH. Esta metodologia de cálculos termoquímicos se baseia na lei de Hess, que afirma que a variação de entalpia de uma reação química depende apenas dos estados inicial e final, não importando o caminho da reação, já que entalpia é uma função de estado.

Neste procedimento, podemos definir a reação de formação da molécula através dos calores de formação dos átomos em fase gasosa partindo de sua forma alotrópica mais estável (ΔH_a^0), determinados experimentalmente, e a entalpia resultante da quebra das ligações químicas da molécula (ΔH_d^0) com a formação dos átomos (atomização), que pode ser estimada teoricamente por métodos de estrutura eletrônica. A partir disso obtemos:

$$\Delta H_f^0 = \Delta H_d^0 - \Delta H_a^0 \tag{86}$$

O ΔH_d^0 é a energia de atomização ($-\Sigma D_0$), admitindo o modelo dos gases ideais e pressão constante em condições normais (101 325 Pa). Neste contexto, podemos combinar algebricamente várias reações com seus calores de formação conhecidos e, assim, obter o ΔH_f^0 (0 K) da reação global. No caso deste trabalho, calculamos o ΔH_f^0 a 0 e 298,15 K das espécies a partir das energias de atomização obtidas por meio de cálculos de estrutura eletrônica feitos individualmente para os átomos e moléculas, no nível de teoria CCSD(T)-CBS. Além disso, ensejando um resultado de alto nível de acuracidade, realizamos também várias correções na energia de atomização: correções relativísticas de spin-órbita ΔE_{SO} e efeitos escalares ΔE_{SR}, contribuição da energia de correlação dos elétrons de caroço (CV) e, por fim, correções vibracionais através energia do ponto zero utilizando um potencial vibracional anarmônico. As correções térmicas para as condições normais de temperatura (298,15 K) são feitas utilizando as capacidades caloríficas (C_v) obtidas através das funções

de partição eletrônica, translacional, vibracional e rotacional do modelo da termodinâmica estatística e os calores de formação dos átomos obtidos experimentalmente a 298,15 K.

Nosso grupo de pesquisa já empregou esta metodologia de cálculos termoquímicos para várias espécies químicas: CNN, HSBr, SBr, HSI, HSeF, $SeSF_2$, FSSF, $SSBr_2$, BrSSBr [35, 36, 74–77], obtendo resultados com excelente coerência com os obtidos experimentalmente. Na Tabela 8 podemos observar os cálculos das energias de atomização para as espécies CH, AsH, CAs, HCAs e HAsC com as correções propostas. Logo observamos que a correção vibracional ZPE tem a maior contribuição em relação a todas outras correções para todas as espécies, com exceção da molécula CAs, em que a correção CV é a mais significativa. As correções relativísticas são as de menores magnitudes, para todas as espécies estudadas. Por exemplo, a energia de atomização do estado eletrônico fundamental, o $^1\Sigma^+$ HCAs, corrigida é de 219,25 kcal.mol^{-1}, a qual combinada com os calores de formação experimentais do H (51,63 kcal.mol^{-1}), C (169,98 kcal.mol^{-1}) e o As (68,86 kcal.mol^{-1}), todos a 0 K, resulta em um calor de formação de 71,22 kcal.mol^{-1}. O mesmo procedimento foi realizado para as moléculas CH, AsH e CAs com valores de ΔH_f^0 a 0 K de 141,62, 56,75 e 134,75 kcal.mol^{-1}, respectivamente.

Tabela 8: Energias CCSD(T) (em u.a.) das espécies no estado eletrônico fundamental H, C, As, CH, AsH, CAs e HCAs, mais os estados ^{3}A' HCAs e ^{3}A' HAsC e as contribuições do efeito da correlação dos elétrons caroço-valência (CV), os efeitos relativísticos escalares (SR) e spin-órbita (SO) e as energias do ponto-zero (EPZ) na energia de atomização das espécies CH, AsH, CAs, HCAs, no estado fundamental, mais os estados ^{3}A' HCAs e ^{3}A' HAsC e os respectivos resultados dos calores de formação a 0 e 298,15 K teóricos e experimentais. Diferenças energéticas em kcal.mol^{-1}.

	H(^2S)	C(^3P)	As(^4S)	CH($^2\Pi$)	AsH($^3\Sigma^-$)	CAs($^2\Sigma^+$)	HCAs($^1\Sigma^+$)	HCAs(^{3}A')	HAsC(^{3}A')
CCSD(T)-aVTZ	-0,499821	-37,781729	-331,298817	-38,412789	-331,901132	-369,236290	-369,928350	-369,834228	-369,785568
CCSD(T)-aVQZ	-0,499948	-37,786775	-331,303293	-38,419592	-331,907683	-369,251314	-369,945021	-369,849252	-369,800716
CCSD(T)-aV5Z	-0,499995	-37,788274	-331,304667	-38,421598	-331,909631	-369,255929	-369,950055	-369,853808	-369,805281
CCSD(T)-CBS$_{T-5}$	0,500022	-37,789143	-331,305464	-38,422760	-331,910760	-369,258604	-369,952973	-369,856449	-369,807926
ΔE_{elec}				83,83	66,24	103,91	225,04	164,47	134,02
$E_{CV}(u.a.)^i$		-0,05559	-1,00164	-0,05593	-1,00249	-1,06087	-1,06081	-1,05870	-1,05904
ΔE_{CV}				0,21	0,54	2,29	2,25	0,93	0,92
$E_{SR}(u.a.)$	-0,000007	-0,015019	-0,2444445	-0,014946	-0,244492	-0,259596	-0,259313	-0,259361	-0,259495
ΔE_{SR}				-0,04960	0,02592	0,08321	-0,09857	-0,06812	0,01552
E_{SO}		0,085	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
ΔE_{SO}				0,09	0,00	0,09	0,09	0,09	0,09
$\Delta E_{EPZ-anarm.}$				-4,04^a	-3,06^b	-1,46^c	-7,79^h	-6,75^h	-5,10^h
ΣD_0				80,00	63,74	104,09	219,25	158,67	129,25
$\Delta H_f^0(0K)$				141,62	56,75	134,75	71,22	131,81	160,53
$\Delta H_f^0(298{,}15K)$				141,32	54,98	133,72	70,38	130,62	159,35
$\Delta H_f^0(0K)^d$	51,63	169,98	68,(37^f-86^g)	142,01	55,81^e	——	——	——	——
$\Delta H_f^0(298{,}15K)^d$	52,10	171,29	68,70^g	141,91	55,64^e	——	——	——	——

Resultados Experimentais de Rydbeck *et al.* [78]^a, Dixon *et al.* [55]^{b,g}, Yang e Clouthier [60]^c.
Resultados Experimentais de NIST-JANAF "Thermochemical Tables" [73]^d, Jordan *et al.* [79]^e, Rau [80]^f
Cálculos teóricos CCSD(T)-VCI-CBS^h, Resultados CBS$_{D-Q}{}^i$.

É necessário frisar que o valor de ΔH_f^0 do átomo de As foi alvo de discussão na literatura química. Wagman *et al.* [81] reportaram o ΔH_f^0 a 0 e 298,15 K iguais a 72,04 e 72,30 kcal.mol^{-1}, respectivamente. Potter *et al.* [82], em um trabalho experimental-teórico, utilizando a metodologia de cálculos termoquímicos proposta por Grant e Dixon [83], estimaram a energia de atomização e o calor de formação da molécula AsH_3. Para isso, os autores utilizaram os resultados de ΔH_f^0 a 0 K do átomo H presente no NIST-JANAF [73] e do As de Wagman *et al.*, obtendo um erro próximo a 5 kcal.mol^{-1}, margem essa considerada grande para esta metodologia de cálculos termoquímicos. Isso levou os autores a crer que o erro no cálculo poderia estar atrelado ao ΔH_f^0 do As determinados por Wagman *et al.*. Os autores, Potter *et al.*, utilizando uma valor de energia de atomização da diatômica As_2 teórico (CCSD(T)-CBS) e o ΔH_f^0 a 0 K experimental de Rau [80] do composto As_2, de forma indireta, computaram o ΔH_f^0 do átomo de As a 0 K, com um resultado de 68,37 kcal.mol^{-1}. Isso implica que os valores de Wagman *et al.*, possivelmente, estão equivocados. Dixon *et al.* [55] ressaltaram a necessidade de avaliar novos valores experimentais de ΔH_f^0 a 0 e 298,15 K para o átomo de As. Além disso, os autores empregaram a mesma ideia de Potter *et al.* aplicada ao $\Delta H_f^0(0K)$ do As, com a diferença de que foi feito um cálculo mais rigoroso de estrutura eletrônica aliado a várias correções à energia de atomização do As_2 e o ΔH_f^0 (As_2) a 0 K predito por Rau. Assim, avaliaram um novo ΔH_f^0 a 0 K para o átomo de As igual a 68,86 kcal.mol^{-1}, valor que usamos neste trabalho.

Ademais, calculamos os ΔH_f^0 a 298,15 K para as espécies químicas CH, AsH, CAs, HCAs e HAsC. Para isso, aplicamos as correções térmicas à energia de atomização a 298,15 K usando os valores de ΔH_f^0 dos átomos nesta mesma temperatura listados no NIST-JANAF [73]. Especificamente para o átomo de As, como vimos, existe uma dúvida sobre a validade do resultado de Wagman *et al.*. Desta maneira, utilizamos o $\Delta H_f^0(298{,}15K)$ publicado por Dixon *et al.* [55], com um valor de $\Delta H_f^0(298{,}15K) = 68{,}70$ kcal.mol $^{-1}$.

Na literatura química temos o valor experimental para o CH, com a estimativa de ΔH_f^0(0 K)=142,01 kcal.mol^{-1} [78] e para o AsH com ΔH_f^0(0 K)=55,81 kcal.mol^{-1} [79]. Os nossos valores, com todas as correções propostas para o CH e AsH, são de 141,62 e 56,75 kcal.mol^{-1}, respectivamente. Verificamos uma excelente concordância dos nossos dados com os valores experimentais, resultando num erro menor que 1,0 kcal.mol^{-1}, dentro

da margem de acurácia de metodologias teóricas altamente correlacionadas de estrutura eletrônica no seu estado da arte. Os resultados de ΔH_f^0 (298,15 K) para as moléculas CH e AsH também são bem concordantes com os valores experimentais, fato que corrobora a validade do nosso método de cálculo. Dessa forma, os calores de formação do CAs e HCAs são altamente confiáveis. Esperamos que estes resultados possam estimular estudos termoquímicos experimentais destas espécies.

A variação do calor de formação de um composto químico é, essencialmente, a energia absorvida ou liberada pela reação de formação dos seus elementos na sua forma termodinâmica mais estável. Na Tabela 8 também podemos constatar que os estados eletrônicos de multiplicidade tripleto possuem um calor de formação mais endotérmico comparativamente ao estado eletrônico fundamental, ou seja, estes estados eletrônicos são energeticamente mais desfavoráveis, do ponto de vista termodinâmico, de se formarem a partir dos seus elementos mais estáveis, no estado padrão.

Neste contexto, é interessante também comparar os calores de formação do AsH, CAs e HCAs com os valores das espécies químicas isovalentes. Na Tabela 9 listamos os valores do calor de formação a 0 K experimentais e teóricos de uma série de espécies químicas.

Tabela 9: Calores de formação a 0 K (ΔH_f^0 (0 K)) das espécies químicas AsH, CAs e HCAs, no estado eletrônico fundamental, e os valores experimentais de ΔH_f^0 (0 K) das espécies isovalentes ao As com estrutura análoga.

Espécies químicas	ΔH_f^0 (0 K)/kcal.mol^{-1}
NH	90,0[a]
PH	60,6[a]
AsH	56,75[b]
CN	103,0[a]
CP	107,3[a]
CAs	134,75[b]
HCN	32,9[a]
HCP	35,8[a]
HCAs	71,22[b]

[a] Resultados experimentais de NIST-JANAF "Thermochemical Tables" [73].
[b] Cálculos deste trabalho.

Percebe-se que a espécie AsH tem o valor de ΔH_f^0 (0 K) muito próximo ao da diatômica

PH e ao da molécula NH. Já a molécula CAs possui um valor distinto relativamente aos hidretos, com uma diferença entre os ΔH_f^0 (0 K) da ordem de 30 kcal.mol^{-1} comparada aos seu análogos moleculares CP e CN. Confrontando o resultado de ΔH_f^0 (0 K) dos sistemas triatômicos descritos experimentalmente e os calculados neste trabalho, a molécula HCAs, na Tabela 9, tem também um valor cerca de 30 kcal.mol^{-1} maior que o das espécies HCN e HCP.

Percebemos pelos dados da Tabela 9, que todas as espécies possuem uma variação de calor de formação endotérmica. Outra característica observada nos dados é que, com o aumento do raio atômico do N→As, constata-se que cresce a magnitude do calor absorvido. Esses valores mostram que estas espécies constituídas com o As são menos estáveis comparadas as espécies com os átomos de N e P, relativamente aos elementos que os constituem nas formas alotrópicas mais estáveis. Além disso, os valores calculados para as espécies CAs e HCAs, por serem ausentes na literatura, são dados de grande valia para futuros cálculos termodinâmicos.

O potencial de ionização (PI), até o presente momento, foi a única propriedade espectroscópica descrita experimentalmente. Chrostowska *et al.* [13], em um primeiro momento, investigaram teoricamente os PI's das moléculas HCN, HCP e HCAs e, pouco tempo depois, Guillemin *et al.* [15], por espectroscopia de fotoelétrons, mensuraram um banda com o valor de 9,8 eV correspondente à primeira ionização e, posteriormente, uma segunda banda de 12,0 eV. Os autores também empregaram métodos teóricos e estimaram que a primeira banda corresponde ao PI do elétron presente no orbital molecular de simetria π e a segunda do elétron presente no orbital de simetria σ. Na Tabela 10 é possível visualizar os valores obtidos pelos autores para essas espécies, além dos valores de PI's calculados neste trabalho para a molécula HCAs utilizando os níveis de teoria CCSD(T), CCSD(T)-F12b e MRCISD.

Os resultados representam os PI's verticais dessas espécies e são determinados através do cômputo da diferença de energia da molécula no estado neutro e catiônico (PI = E_{cation} - E_{neutro}), utilizando a geometria de equilíbrio do estado eletrônico fundamental. Os valores ainda foram corrigidos com a energia do ponto zero calculada pela abordagem vibracional VCI. Os autores usaram os métodos TD-DFT com o funcional B3LYP e o CASPT2 e

Tabela 10: Potencial de ionização (em eV) calculado no nível de teoria CCSD(T), CCSD(T)-F12b e MRCISD-CBS para o estado $X^1\Sigma^+$ HCAs e resultados experimentais e teóricos da literatura para o estado eletrônico $X^1\Sigma^+$ do HCN, HCP e HCAs.

Nível de teoria	HCN^a	HCN^b	HCP^a	HCP^b	HCAs^a	HCAs^b
CASPT2/6-311$^+$ G(df,p)*	13,50	13,53	12,36	10,57	12,16	10,09
TDDFT-B3LYP/6-311$^+$ G(df,p)*	13,87	13,73	12,97	10,76	12,69	10,17
CCSD(T)-aVTZ	-	-		-	12,20	9,90
CCSD(T)-aVQZ	-	-	-	-	12,25	9,94
CCSD(T)-aV5Z	-	-	-	-	12,26	9,96
CCSD(T)-CBS$_{T-5}$	-	-	-	-	12,27	9,98
CCSD(T)-F12b-aVTZ	-	-		-	12,23	9,91
CCSD(T)-F12b-aVQZ	-	-		-	12,26	9,95
CCSD(T)-F12b-aV5Z	-	-		-	12,27	9,96
CCSD(T)-F12b-CBS$_{T-5}$	-	-	-	-	12,28	9,97
MRCISD-aVTZ	-	-		-	11,93	9,65
MRCISD-aVQZ	-	-		-	11,96	9,67
MRCISD-aV5Z	-	-		-	11,98	9,68
MRCISD-CBS$_{T-5}$	-	-		-	11,98	9,69
Experimental*	14,1	13,6	12,9	10,8	12,0**	9,8**

PI^a relativo ao estado $X\Sigma^+$ HCX$^+$, X=N,P,As
PI^b relativo ao estado $^2\Pi$ HCX$^+$, X=N,P,As
*Chrostowska *et al.* - [13]
**Guillemin *et al.* - [15]

conjunto de funções de base 6-311+G(df,p) que inclui funções de polarização e difusas.

No presente trabalho, usamos somente métodos *ab initio*, com a referência RHF (CCSD(T) e CCSD(T)-F12b) e CASSCF/MRCISD. Salientamos que esse nível de cálculo é superior aos encontrados na literatura. Percebe-se que, com o aumento do tamanho do conjunto de funções de base, os resultados dos PI's aumentam de magnitude para todos os métodos usados. O método mais sensível ao aumento da qualidade das funções de base foi o CCSD(T), ao passo que a abordagem MRCISD resulta em uma diferença de apenas 0,04 eV do resultado do CBS e aVTZ para o primeiro potencial de ionização, por exemplo.

Confrontando os valores teóricos com os experimentais, o método *coupled cluster* forneceu melhores resultados para a primeira banda de PI, visto o nivel de teoria CCSD(T)/aVTZ resultar numa diferença de apenas 0,1 eV em relação do valor experimental. Os métodos multirreferenciais parecem descrever melhor a segunda banda de PI, visto que os dados MRCISD são os que mais se aproximam do valor experimental, com uma diferença pequena de 0,02 eV, seguido dos resultados CASPT2/6-311+G(df,p) obtidos por Chrostowska *et al.*, provavelmente por serem multirreferencias e descreverem melhor a estrutura eletrônica do estado excitado do cátion Π $HCAs^+$. Em geral, as estimativas teóricas deste trabalho, para ambos os potenciais de ionização, são mais acuradas do que as teóricas já presentes literatura, quando comparamos com dados experimentais.

Percebe-se ainda na Tabela 10 que os valores dos PI's decrescem de magnitude seguindo a tendência HCN $\rightarrow$ HCP$\rightarrow$ HCAs, para todos os métodos estudados, inclusive para os dados oriundos da literatura. Isto pode ser compreendido devido ao caráter mais difuso da ligação π do HCAs ($2p_x$(C)$\rightarrow$ $4p_x$(As)) comparada às estruturas eletrônicas dos sistemas isovalentes HCN ($2p_x$(C) $\rightarrow$$2p_x$(N)) e HCP ($2p_x$(C) $\rightarrow$ $3p_x$(P)). Isto corrobora os resultados anteriores, que evidenciam que a a ligação tripla C-As é mais fraca em relação à C-P e C-N. No caso do elétron associado ao orbital molecular 7σ, o menor PI é devido, preponderantemente, à menor eletronegatividade do As frente ao P e N.

Um ponto interessante destes dados é correlacioná-los com o diagrama de energia dos OSM SCF-HF (Figura 2) do estado eletrônico fundamental da espécie HCAs e comparar com os valores de PI teóricos e experimentais listados na Tabela 10. O orbital molecular de simetria 3π é identificado como o HOMO e, fazendo um paralelo aos dados experimentais

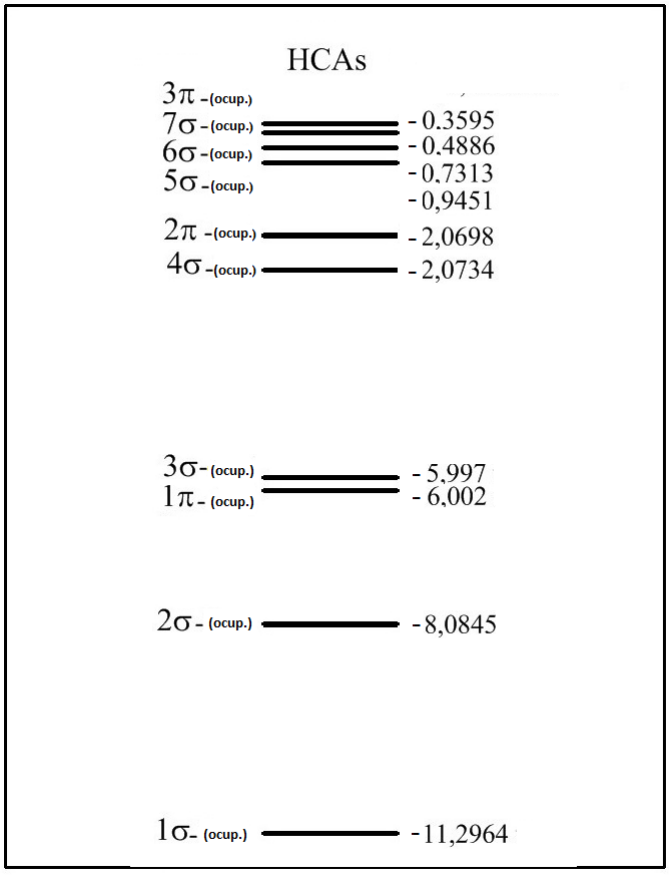

Figura 2: Diagrama de energia (em u.a.) dos orbitais moleculares RHF/aug-cc-pVTZ do $X^1\Sigma^+$ HCAs.

de espectroscopia de fotoelétrons, a banda localizada em 9,8 eV corresponde à energia deste orbital. Podemos observar também que o próximo elétron a ser ionizado é referente ao orbital 7σ. Neste caso, a predição dos orbitais feita pelo estudo teórico e experimental de Guillemin *et al.* [15] da espécie HCAs é condizente com a estrutura eletrônica do modelo proposto pelo método HF. Investigando de maneira qualitativa, por meio do teorema de Koopmans, que supõe que os orbitais da molécula neutra e do íon permanecem os mesmos, temos uma valor de 9,8 eV para a ionização HCAs$\rightarrow$ HCAs$^+$ do orbital 3π. No caso do PI do elétron associado ao orbital molecular 7σ, obtém-se uma valor de 13,3 eV. O valor de PI pela aproximação de Koopman fornece valores condizentes com a primeira banda do potencial de ionização, mas, para a segunda banda, a previsão teórica se afasta dos valor experimental.

4.3 A estabilidade do estado eletrônico $^1\Sigma^+$ HAsC

O sistema ^{1}[H,C,N] já foi extensivamente estudado na literatura química por mais de 30 anos, principalmente o processo de isomerização HCN$\longleftrightarrow$ HNC, que é considerado um exemplo clássico. O sistema ^{1}[H,C,P] também teve uma grande atenção. A espécie HCP foi caracterizada por inúmeras técnicas espectroscópicas, além de ter sido alvo de vários estudos com escopo teórico. Já a espécie HPC, dentro do nosso melhor conhecimento, nunca foi detectada experimentalmente [63]. O processo de isomerização HCP $\longleftrightarrow$ HPC se tornou um tópico de grande discussão na literatura durante quase 20 anos. Nesse período, o foco especial esteve na descrição da estabilidade do HPC sobre a SEP ^{1}[H,C,P] e a revisão de Ishikawa *et al.* reflete a relevância deste tópico no cenário da química, principalmente na área de espectroscopia [84]. O precursor desta discussão foi o trabalho experimental-teórico de Lehmann *et al.* [66]. Os autores descreveram mais de 90 níveis vibracionais do estado eletrônico fundamental da molécula HCP. Também foram feitos cálculos teóricos e, por meio do método HF-SCF, os autores calcularam a energia otimizando a geometria da molécula com um conjunto de valores (de 0 a 180°) do ângulo <H-C-P e liberando o restante dos graus de liberdade da molécula. Com estes pontos, foi relatado um máximo de energia com um valor próximo a 30 000 cm^{-1}, que, segundo os autores, corresponde ao

ponto estacionário HPC com uma geometria linear. Além disso, foi realizado o cálculo das frequências do HPC, no mesmo nível de teoria, obtendo a frequência do modo de deformação angular como imaginária. Entretanto, Goldstein *et al.*, já em 1993, caracterizaram os estados eletrônicos fundamental e excitados de baixa energia do HCP, utilizando o método CASSCF e, além disso, utilizando a abordagem teórica MP2, avaliaram o HCP e o HPC como estados de mínimos sobre a SEP do estado eletrônico fundamental, com a presença de um estado de transição ligando-os [70]. Foi neste contexto que Ma *et al.*, no mesmo ano, publicaram um trabalho que analisa a isomerização HCP $\longleftrightarrow$ HPC, realizando vários cortes na SEP ^{1}[H,C,P], utilizando teoria de perturbação em várias ordens (MP2, MP3 e MP4) e comparando estes resultados com os obtidos pelo método de interação de configurações quadrática com excitações simples e duplas (QCISD) [71]. As metodologias forneceram resultados díspares. Os métodos MP2 e MP4 descreveram as espécies HCP e HPC como mínimos; já os métodos MP3 e o QCISD indicaram o ponto estacionário HPC como um ponto de sela de segunda ordem sobre a SEP. Em 1994, Hong e Cave realizaram cálculos com abordagens monorreferencias (CCSD) e multirreferenciais (CASSCF/MRCI) constatando um maior caráter multiconfiguracional da espécie HPC em relação ao HCP [67]. Os resultados do tipo CCSD e MRCI também demonstraram que o HPC é um ponto de sela sobre a SEP ^{1}[H,C,P], com a frequência do modo de deformação angular imaginária obtida com ambos os métodos.

Ishikawa (1996) *et al.* [69], utilizando medidas espectroscópicas determinaram os níveis de energia rotovibracionais do sistema ^{1}[H,C,P]. A partir de uma análise das frequências dos níveis vibracionais dos modos presentes na molécula HCP, em fase gasosa, os autores concluíram que a molécula HCP não é capaz de isomerizar para o HPC, ou seja o HPC não apresenta um comportamento de mínimo sobre a SEP. O HPC parece ser um ponto estacionário, mas corresponde a um ponto de sela sobre a SEP. O valor desta "barreira de isomerização" sobre a SEP foi relatado com uma grandeza de 25 315 cm^{-1} (72,4 kcal.mol^{-1}) relativamente ao HCP. Em 2000, Beck *et al.* construíram a SEP utilizando o método MRCI, com conjuntos de funções de bases extensos e, analogamente a Ishikawa (1996) *et al.*, constataram que o ponto estacionário HPC é um ponto de sela sobre a SEP, localizando o HPC a uma energia de 25 000 cm^{-1} relativamente ao HCP [68].

Em 2006, Ingels *et al.* realizaram um estudo dos estados eletrônicos fundamental e excitados de mais baixa energia do sistema ^{1}[H,C,P], calculando todos os pontos estacionários sobre as SEP's [63]. Os autores descreveram mais de 10 estados eletrônicos, se servindo de vários métodos *coupled cluster* (CCSD(T), EOM-CCSD(T), CCSDT-3, CC3) e conjuntos de funções de bases extensos. Neste trabalho, o HPC na superfície do estado fundamental também se demonstra como um ponto de sela de segunda ordem, com a frequência do modo de deformação angular imaginária, para todas as abordagens. Entretanto, nas SEP's dos estados excitados, os isômeros HCP e HPC correspondem a mínimos, mas com uma geometria de equilíbrio angular.

Neste contexto, iremos retratar estas semelhanças e apontar, afinal, se o ponto estacionário HAsC é um mínimo ou ponto de sela sobre a SEP ^{1}[H,C,As]. O trabalho de Hong e Cave [67] é de particular interesse, pois seu escopo principal foi investigar a estabilidade do HPC utilizando vários métodos de estrutura eletrônica. Na Tabela 11 é possível visualizar os dados do HPC mais importantes do trabalho desses autores. Neste contexto, empregamos o mesmo modelo de investigação.

Tabela 11: Parâmetros estruturais (em Å), frequências harmônicas (em cm^{-1}) e energias relativas (em kcal.mol^{-1}) do $^1\Sigma^+$ HAsC nos níveis de teoria HF, MP2, MP3, MP4, CCSD, CCSD(T), CCSD(T)-F12b e MRCISD-CBS, mais dados da literatura da espécie $^1\Sigma^+$ HPC dos autores Hong e Cave [67].

HPC		rHP	rPC	$\omega_1(\sigma)$	$\omega_2(\pi)$	$\omega_3(\sigma)$	T_e
	RHF-6-311 G**	1,385	1,573	1203	$646i/646i$	2606	93,6
	MP2-6-311 G**	1,414	1,630	1059	344/344	2408	83,3
	MP3-6-311 G**	1,398	1,593	1254	$450i/450i$	2531	87,2
	MP4-6-311 G**	1,421	1,608	790	197/197	2338	-
	CCSD-6-311 G**	1,411	1,608	1185	$397i/397i$	2416	83,0
	CCSD(T)-6-311 G**	1,420	1,624	1118	$328i/328i$	2324	79,1
	MRCISD-6-311 G**	-	-	-	$321i/321i$	-	-
HAsC		rHAs	rAsC	$\omega_1(\sigma)$	$\omega_2(\pi)$	$\omega_3(\sigma)$	T_e
	RHF-CBS$_{T-5}$	1,4644	1,6620	1114	$625i/625i$	2452	93,53
	MP2 -CBS$_{T-5}$	1,5525	1,7380	855	649/649	2080	80,52
	MP3-CBS$_{T-5}$	1,4893	1,6824	1071	$468i/468i$	2270	87,55
	MP4-CBS$_{T-5}$	1,5391	1,8248	705	503/503	1976	68,66
	CCSD-CBS$_{T-5}$	1,5046	1,6974	1012	$356i/356i$	2172	83,22
	CCSD(T)-CBS$_{T-5}$	1,5196	1,7184	945	$252i/252i$	2070	78,70
	CCSD(T)-F12b-CBS$_{D-Q}$	1,5188	1,7178	947	$250i/250i$	2073	78,73
	MRCISD-CBS$_{T-5}$	1,5199	1,7201	935	$261i/261i$	2062	78,20

Não obstante utilizarmos alguns dos métodos de estrutura eletrônica dos autores, em-

pregamos conjuntos de funções de base mais extensos e, além disso, os resultados foram extrapolados para o limite de base completa (CBS). Alguns dados da Tabela 11 já foram mostrados e discutidos em partes anteriores do trabalho, mas foram inseridos novamente nesta seção para oportunas comparações entre os dois sistemas. Pelos dados é possível verificar que a molécula HPC, no estado $^1\Sigma^+$, possui várias semelhanças com a espécie $^1\Sigma^+$ HAsC, no que se diz respeito à estabilidade relativa de seus pontos estacionários e outras propriedades.

O caso mais pronunciado é o da frequência do modo de deformação angular ser imaginária para quase todos os métodos de estrutura eletrônica, com exceção das metodologias MP2 e MP4. O método de referência nesta investigação, o RHF, forneceu uma frequência imaginária para o modo $\omega_2(\pi)$ no valor de $625i$ para a espécie HAsC, resultado parecido com o obtido por Hong e Cave para a espécie HPC, com uma frequência de $646i$. Com a recuperação da correlação eletrônica utilizando a teoria perturbação de Möller-Plesset em segunda ordem, a mesma frequência do modo vibracional se torna real com uma valor de 649 cm^{-1}, muito maior quando comparada ao valor obtido para o mesmo modo da espécie HPC (344 cm^{-1}). Devemos notar que essas diferenças são também acentuadas para as outras frequências e para as distâncias internucleares. Agora, atentando aos resultados MP3, nota-se que a frequência do modo $\omega_2(\pi)$ se torna novamente imaginária com uma menor magnitude, cerca de 200 cm^{-1} abaixo do valor da obtida pelo método RHF para as espécies HPC e HAsC. Os resultados obtidos pela abordagem MP4 fornecem um valor de frequência real para o modo $\omega_2(\pi)$, porém com um valor duas vezes maior do que o obtido pelos autores para a espécie HPC com o mesmo método. Estes dados fornecem indícios poucos concludentes quanto à natureza do ponto estacionário HPC. Interessante notar que para as metodologias MP2 e MP4, embora descrevam os pontos estacionários HAsC e HPC como mínimos, os valores de distâncias internucleares de equilíbrio são maiores em relação aos valores obtidos por outros métodos, que os descrevem como pontos de sela sobre a SEP.

Para todos os cálculos *coupled cluster*, a frequência do modo de deformação angular é imaginária. Mesmo com a adição das amplitudes de *cluster* triplamente substituídas na função de onda e tratando a correlação eletrônica de forma explícita (F12b), o comportamento do modo vibracional permanece o mesmo. Com o melhoramento resultante do

tratamento da correlação com as abordagens *coupled cluster*, obtém-se valores de $250i$ e $252i$ cm^{-1}. A questão da instabilidade dos estados $^1\Sigma^+$ HPC e HAsC poderia ser prevista face à incapacidade de métodos monorreferencias em descreverem o HPC. De fato, o maior caráter multiconfiguracional da função de onda eletrônica pode ser inferido pelos valores do diagnóstico T_1 de 0,041 para o HPC [67] e 0,038 para o HAsC. A alternativa seria empregar o método interação de configurações multirreferencial com a referência CASSCF, que se mostra confiável para este tipo de problema. Entretanto, o que se observa é que os resultados são bem próximos aos obtidos com as metodologias monorreferenciais. Isso pode ser verificado na Tabela 11, tanto para a espécie HPC como para a HAsC. Portanto, não parece ser uma deficiência no tipo de abordagem de tratamento da estrutura eletrônica, ou na capacidade de recuperar a correlação eletrônica que acarreta essa instabilidade. No trabalho de Hong e Cave, para a espécie HPC, poderia ser questionada a completeza dos conjuntos de funções de base mas, como pode ser observado nos nossos dados, utilizamos o que se tem de melhor qualidade com respeito ao conjunto de funções de base e não houve mudanças significativas relativamente aos resultados de Hong e Cave.

Confrontando agora os aspectos energéticos nas SEP's ^{1}[H,C,P] e ^{1}[H,C,As], Ishikawa (1996) *et al.* [69] determinaram experimentalmente a altura de "barreira" de 25 315 cm^{-1} (72,4 kcal.mol^{-1}) para o estado eletrônico $^1\Sigma^+$ HCP se "isomerizar" no $^1\Sigma^+$ HPC. O ponto estacionário HPC, segundo os autores, deve ser um ponto de sela de segunda ordem. Os valores de Hong e Cave não estão corrigidos com a EPZ, mas o resultado que mais se aproxima da energia obtida por Ishikawa (1996) *et al.* é o obtido pela abordagem CCSD(T), com valor de 79,1 kcal.mol^{-1}. As energias determinadas com os métodos HF e MP3 estão subestimadas em cerca de 15-20 kcal.mol^{-1} quando comparadas ao valor experimental. O método MP2, mesmo descrevendo o HPC como um mínimo, quantitativamente forneceu grandezas mais próximas às do método CCSD(T). Ingels *et al.* [63] calcularam um valor de barreira de 75,2 kcal.mol^{-1}, usando o método CCSD(T), incluindo correções vibracionais aliado a extensos conjuntos de funções de base (cc-pV5Z). Os resultados de Beck *et al.* [68] são os mais concordantes quando comparados aos experimentais. Os dados obtidos pelas metodologias mais correlacionadas, no caso da estrutura eletrônica, corroboram a conclusão de Ishikawa (1996) *et al.* [69] a respeito do estado eletrônico $^1\Sigma^+$ HPC.

Visto a natureza do estudo de Ishikawa (1996) *et al.* sobre a SEP ^{1}[H,C,P] e a diferença entre alguns métodos de estrutura eletrônica sobre a estabilidade do estado $^1\Sigma^+$ HAsC, resolvemos estudar a SEP ^{1}[H,C,As] com mais detalhes. Na Figura 3, ilustramos um corte sobre a SEP ^{1}[H,C,As] variando o ângulo de 0° e 360°, e otimizando os graus de liberdade restantes da molécula. Foram escolhidos os métodos MP2 e CCSD(T) por serem os de maior contraste qualitativo na descrição da SEP. O gráfico ilustra bem as características dos pontos estacionários sobre a SEP para cada método.

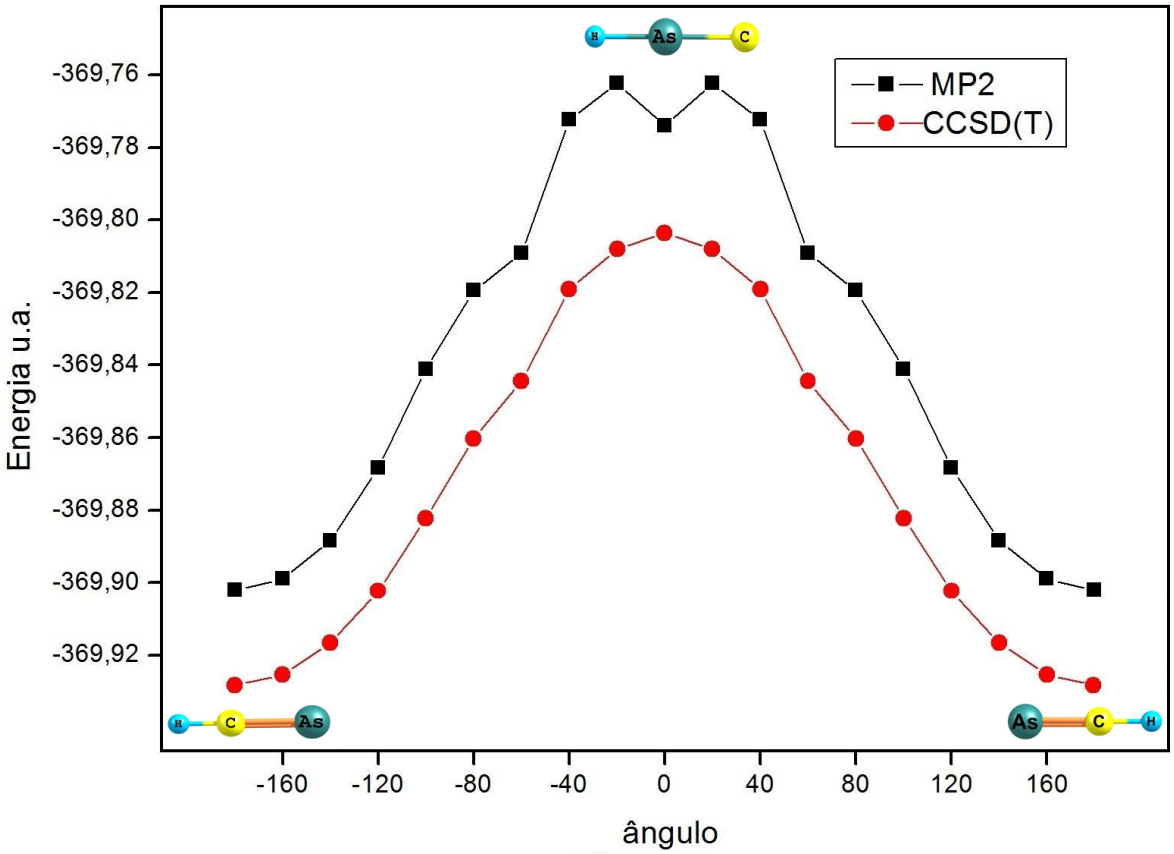

Figura 3: Corte sobre a SEP ^{1}[H,C,As] de mais baixa energia nos níveis MP2 e CCSD(T)/aug-cc-pVTZ.

A abordagem MP2, no ponto estacionário referente ao HAsC, se comporta como um mínimo; por outro lado, para o CCSD(T) na orientação do plano de corte, ele representa um máximo sobre a SEP, com características de ponto de sela, pois possui duas direções que levam ao mesmo mínimo, por isso chamado de ponto de sela de segunda ordem. Isto pode parecer um equívoco, já que um ponto de sela de segunda ordem não pode ser um

estado de transição, mas no caso de frequências degeneradas isso acontece [85]. Um estudo teórico mais detalhado da SEP ^{1}[H,C,As], como o feito por Beck *et al.* [68] para o sistema ^{1}[H,C,P], é um passo a ser investigado futuramente.

O perfil dos cortes na SEP ^{1}[H,C,As] é muito parecido aos obtido por Ma *et al.* nos seus estudos do sistema ^{1}[H,C,P] [71], com a diferença que esses autores se serviram do método QICSD em vez da abordagem CCSD(T) e empregaram um conjunto de funções de base de qualidade inferior (6-31G(d,p)). Isto corrobora a nossa afirmação sobre a semelhança dos estados eletrônicos $^1\Sigma^+$ HPC e $^1\Sigma^+$ HAsC. Os autores chegaram à conclusão que o estado eletrônico $^1\Sigma^+$ HPC é um máximo sobre a SEP (ponto de sela de segunda ordem), ou seja a molécula HPC é inexistente. A partir destes dados, e outros já relatados neste trabalho, afirmamos que a isomerização sobre a SEP ^{1}[H,C,As] não acontece, em outras palavras, o HAsC no seu estado eletrônico de mais baixa energia, em fase gasosa, não existe.

4.4 A estrutura eletrônica das espécies HCAs e HAsC

Nesta seção, iremos analisar a estrutura eletrônica das espécies singletos ($^1\Sigma^+$ HCAs e $^1\Sigma^+$ HAsC) e tripletos (^{3}A' HCAs e ^{3}A' HAsC) de mais baixa energia. Essa análise será baseada nos orbitais naturais obtidos pela diagonalização da matriz densidade de primeira ordem. Os autovalores dessa matriz estão associados à "ocupação" de cada orbital. Para mais detalhes indicamos a referência [86]. Apresentaremos uma visualização da densidade eletrônica calculada com a base aug-cc-pVTZ e iremos analisar a composição dos orbitais moleculares em termos das contribuições atômicas e, quando possível, compará-la ao modelo de ligação clássico de Lewis.

Servindo-nos primeiramente do modelo de Lewis, podemos analisar a molécula HCAs da seguinte forma: a molécula possui 10 elétrons (e^-) de valência (H=1e^-(1s^1), C=4e^-(2s^{2}2p^2), As=5e^-(4s^{2}4p^3). Com o C como átomo central, é possível formar uma ligação química simples com o H, assim satisfazendo a valência do H. Posteriormente, três ligações químicas entre o C e As podem ser formadas, compartilhando, dessa forma, seis e^-entre eles. Com essas ligações é possível contabilizar oito e^-, sendo os dois e^- restantes isolados no As, a fim de respeitar a regra do octeto. Por fim, o modelo de estrutura de

Lewis ilustra uma ligação simples entre o H e C, com uma ligação tripla entre o C a o As, tendo dois e^- restantes na valência do As. Esse par de e^- não ligantes fica situado no extremo da molécula, no átomo de As, provocando pouca repulsão ao pares de elétrons ligados na camada de valência. Isto resulta em um arranjo linear dos átomos na molécula HCAs. No HAsC, com a construção das ligações químicas por meio do modelo de Lewis, haverá dois pares de e^- isolados no átomo de C. Entretanto, o As não está com o octeto completo, o que faz levar a crer que o C forma uma suposta ligação tripla com o As doando um par de e^-. Assim, o HAsC terá no seu átomo central todos os seus e^- ligados e o par de elétrons isolado ficará situado no carbono, prevendo, também, uma geometria linear.

Abaixo, simbolizamos a configuração eletrônica, próximo à região de equilíbrio, obtida das funções de configurações do estado eletrônico Σ^+ HCAs, no nível de teoria CASSCF/aug-cc-pVTZ .

$$0{,}940[\text{caroço}](5\sigma)^2(6\sigma)^2(7\sigma)^2(3\pi)^4$$

O [caroço] na equação representa os orbitais moleculares mais internos, com caráter essencialmente atômico, portanto não importantes na descrição das ligações químicas. Os autovalores correspondentes à ocupação dos orbitais naturais de mais relevância possuem os valores de $n(5\sigma) = 1{,}995$, $n(6\sigma) = 1{,}987$, $n(7\sigma) = 1{,}959$, $n(8\sigma) = 0{,}326$, $n(9\sigma) = 0{,}026$, $n(3\pi) = 1{,}543$ e $n(4\pi) = 0{,}310$. Com estes dados, iremos analisar os orbitais com os maiores valores de ocupação. Nas Figuras 4 e 5, podemos visualizar os cinco orbitais naturais moleculares dos estados $X^1\Sigma^+$ HCAs e $^1\Sigma^+$ HAsC, respectivamente. O 5σ possui, predominantemente, a composição dos orbitais atômicos do H e C, como mostra também a combinação linear [+0,76 1s(H) + 0,61 2s(C)], que corresponde à forma espacial da densidade eletrônica ao longo da ligação σ HC. Já o orbital 6σ, este possui a combinação predominante [+0,35 2s(C) +0,34 p_z(C) +0,84 4s(As)], indicando uma densidade polarizada na ligação σ CAs em direção ao átomo de As. O orbital molecular 7σ possui um caráter antiligante, sendo o ocupado de maior energia dos orbitais de simetria σ. No caso do orbital molecular 3π, ele possui sua densidade eletrônica localizada ao longo da ligação C-As, representado basicamente pela combinação [+0,60 $2p_y$(C) +0,62 $4p_y$As] distribuída

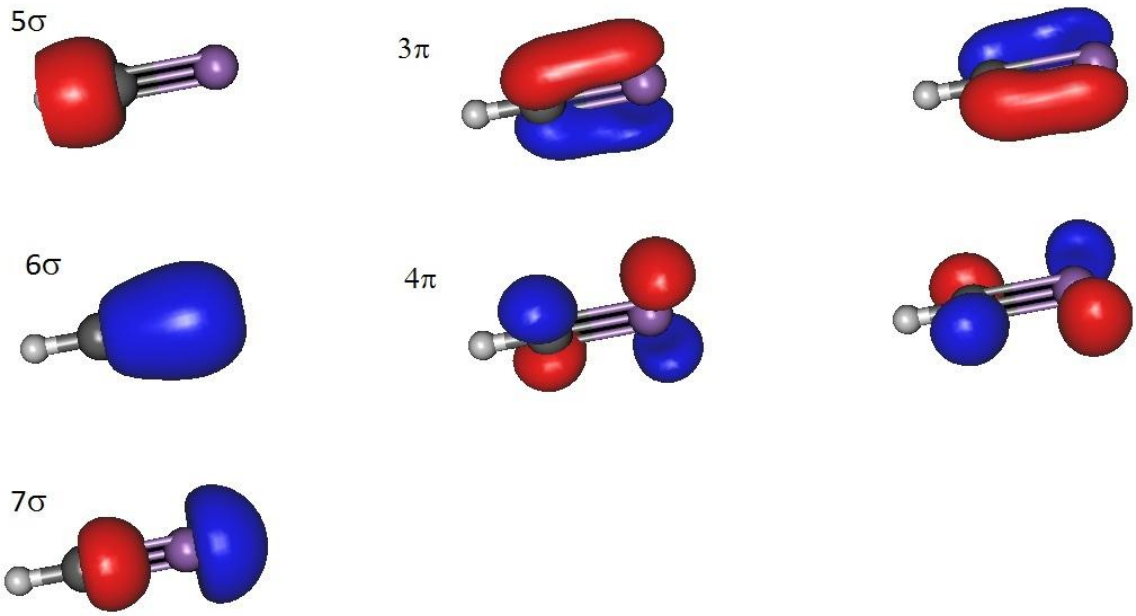

Figura 4: Densidade eletrônica dos orbitais naturais moleculares de valência da espécie $X^1\Sigma^+$ HCAs, no nível de teoria CASSCF (5,2,2,0) /aug-cc-pVTZ.

no eixo y e [+0,60 $2p_z$(C) +0,62 $4p_z$(As)] e eixo z. Ambos orbitais são os ocupados de maior energia (HOMO) na configuração eletrônica da molécula HCAs. Já o 4π, é o orbital molecular desocupado mais próximo em energia (LUMO), com caráter antiligante [-0,73 $2p_y$(C) + 0,75 $4p_y$(As)]. Na espécie HCAs, a descrição da estrutura de Lewis para as ligações químicas possui certa concordância com a obtida pelo modelo de densidade eletrônica dos orbitais moleculares. Para efeito comparativo, salientamos que, no trabalho Nanbu e Gray [87], os orbitais da espécie HCP são muito parecidos com os descritos do HCAs.

Também estudamos a configuração eletrônica predominante do estado eletrônico $^1\Sigma^+$ HAsC, utilizando o mesmo nível de teoria, como podemos observar abaixo:

$$0{,}903[\text{caroço}](5\sigma)^2(6\sigma)^2(7\sigma)^2(3\pi)^4$$

No caso do $^1\Sigma^+$ HAsC, as ocupações dos orbitais são $n(5\sigma) = 1{,}984$, $n(6\sigma) = 1{,}965$, $n(7\sigma) = 1{,}913$, $n(8\sigma) = 0{,}408$, $n(9\sigma) = 0{,}019$, $n(3\pi) = 1{,}530$ e $n(4\pi) = 0{,}321$. O orbital molecular 5σ pode ser representado pela combinação [+0,27 1s(H) +0,84 4s(As) +0,38 2s(C)]. Percebe-se, neste caso, uma contribuição significativa de todos os orbitais atômicos na molécula, com uma concentração da densidade eletrônica no átomo central

(As), como mostra a Figura 5. Todavia, este caráter ligante não é encontrado no caso dos orbitais moleculares 6σ e 7σ. Em ambos os casos a distribuição da densidade eletrônica está concentrada em áreas localizadas da molécula, como revela as composições atômicas predominantes dos orbitais 6σ [-0,27 1s(H) +0,44 $4p_x$(As) +0,74 2s(C)] e 7σ [+0,48 1s(H) - 0,48 $4p_x$(As) +0,56 $2p_x$(C)]. No 6σ, a densidade se concentra mais no C, com a presença de nós entre o eixo H-As e As-C, o que nos leva a crer que possui um caráter antiligante. O mesmo acontece com o 7σ, não obstante possua uma densidade eletrônica mais distribuída por toda a molécula. Analogamente ao HCAs, o 3π no HAsC também é o HOMO e o 4π o LUMO, sendo o último também com caráter antiligante.

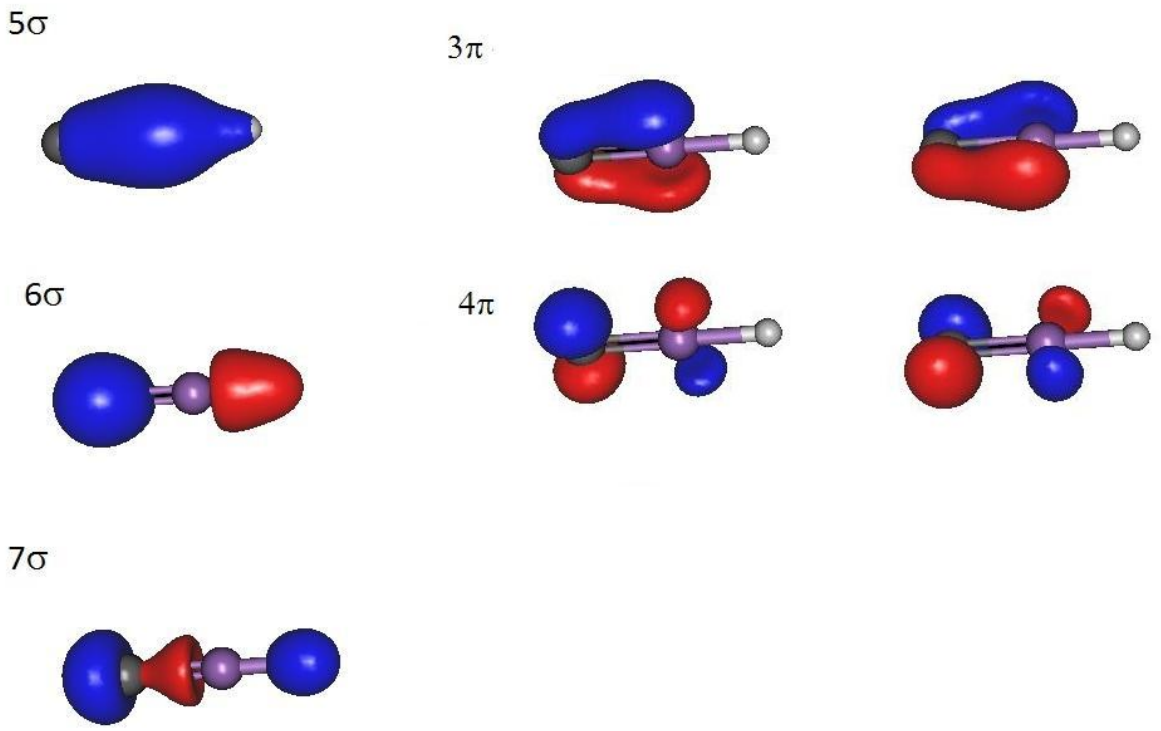

Figura 5: Densidade eletrônica dos orbitais naturais moleculares de valência da espécie $^1\Sigma^+$ HAsC, no nível de teoria CASSCF (5,2,2,0)/aug-cc-pVTZ.

A análise da densidade eletrônica do estado $^1\Sigma^+$ HAsC fornece suporte à constatação desta espécie ter uma alta energia relativamente ao estado eletrônico fundamental $^1\Sigma^+$ HCAs, visto o maior caráter antiligante dos seus orbitais moleculares. Também fizemos a análise da densidade eletrônica dos estados tripletos de mais baixa energia, para o ^{3}A' HCAs e o ^{3}A' HAsC, em que os seus orbitais naturais moleculares mais relevantes podem ser visualizados nas Figuras 6 e 7, respectivamente. Para o estado ^{3}A' HCAs, a configuração

eletrônica mais importante, na geometria de equilíbrio, é mostrada abaixo:

$$0{,}828[\text{caroço}](8a')^2(9a')^2(10a')^2(11a')^1(12a')^1(4a'')^2$$

Neste caso, as ocupações dos orbitais são as seguintes: $n(8a') = 1{,}986$, $n(9a') = 1{,}975$, $n(10a') = 1{,}834$, $n(11a') = 1{,}450$, $n(12a') = 0{,}810$, $n(13a') = 0{,}034$, $n(14a') = 0{,}021$, $n(4a'') = 1{,}367$ e $n(5a'') = 0{,}519$. Pela configuração eletrônica descrita acima, os elétrons desemparelhados são representados pelos orbitais moleculares 11a' e 12a'. Pela composição destes orbitais, visto a combinação [+0,57 4p$_x$(As) -0,31 2p$_x$(C) +0,21 2s(C)] que representa o 11a' e a composição atômica [+0,75 4p$_x$(As) -0,55 2p$_x$(C) -0,26 2s(C)] que descreve o 12a', a distribuição da densidade eletrônica destes orbitais está mais localizada nos átomos de As e C. Utilizando argumentos do modelo de Lewis, os e^- desemparelhados estão presentes no átomo de C e As, causando uma repulsão maior aos e^- ligantes. Dessa forma, a molécula no estado tripleto possui uma conformação angular a fim de diminuir esta repulsão eletrônica.

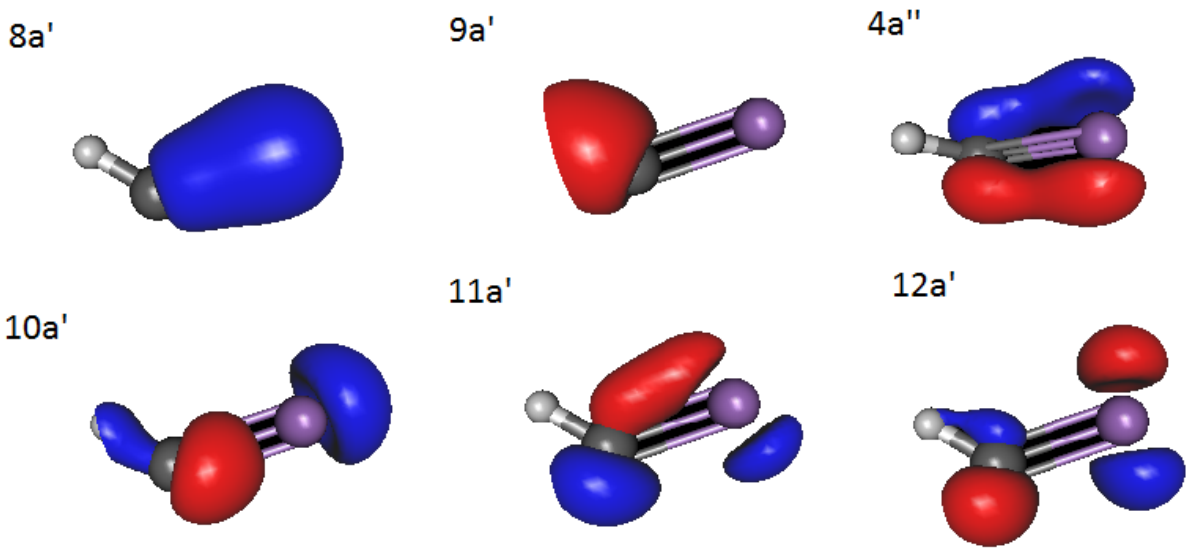

Figura 6: Densidade eletrônica dos orbitais naturais moleculares de valência da espécie ^{3}A' HCAs, no nível de teoria CASSCF (7,2)/aug-cc-pVTZ.

Além disso, os orbitais 11a' e 12a' possuem um caráter antiligante, o que explica a maior energia dos estados tripletos ^{3}A' HCAs frente ao estado $^1\Sigma^+$ HCAs. No caso do orbital 8a', ele possui a densidade eletrônica em torno da ligação C-As, enquanto o 9a' esta associado

à ligação H-C. Isso pode ser constatado facilmente visualizando a distribuição espacial da densidade eletrônica destes orbitais na Figura 6. O 10a' possui um caráter visivelmente antiligante, com a densidade eletrônica localizada nos átomos de H, C e As. O orbital 4a" possui a densidade ao longo da ligação C-As. Destacamos ainda, que o 12a' é o HOMO, enquanto que o 4a" é o LUMO do estado ^{3}A' HCAs.

Por fim, o estado ^{3}A' HAsC possui a seguinte configuração eletrônica:

$$0{,}892[\text{caroço}](8a')^2(9a')^2(10a')^2(11a')^1(12a')^1(4a'')^2$$

e as ocupações dos orbitais são: $n(8a') = 1{,}987$, $n(8a') = 1{,}962$, $n(10a') = 1{,}823$, $n(11a') = 1{,}439$, $n(12a') = 0{,}854$, $n(12a') = 0{,}854$, $n(13a') = 0{,}854$, $n(14a') = 0{,}041$, $n(4a'') = 1{,}419$ e $n(5a'') = 0{,}443$. No estado ^{3}A' HAsC, os elétrons desemparelhados também são associados aos orbitais 11a' e 12a'. Porém, o 12a', neste caso, possui a densidade eletrônica localizada no átomo de C, como podemos constatar na composição [0,87 2p$_z$(C) - 0,26 1s(H)], enquanto que no 11a' a densidade se encontra de maneira mais parecida ao estado ^{3}A' HCAs, como reflete a combinação [-0,54 4p$_x$(As) -0,69 2p$_x$(C) +0,412s(C)].

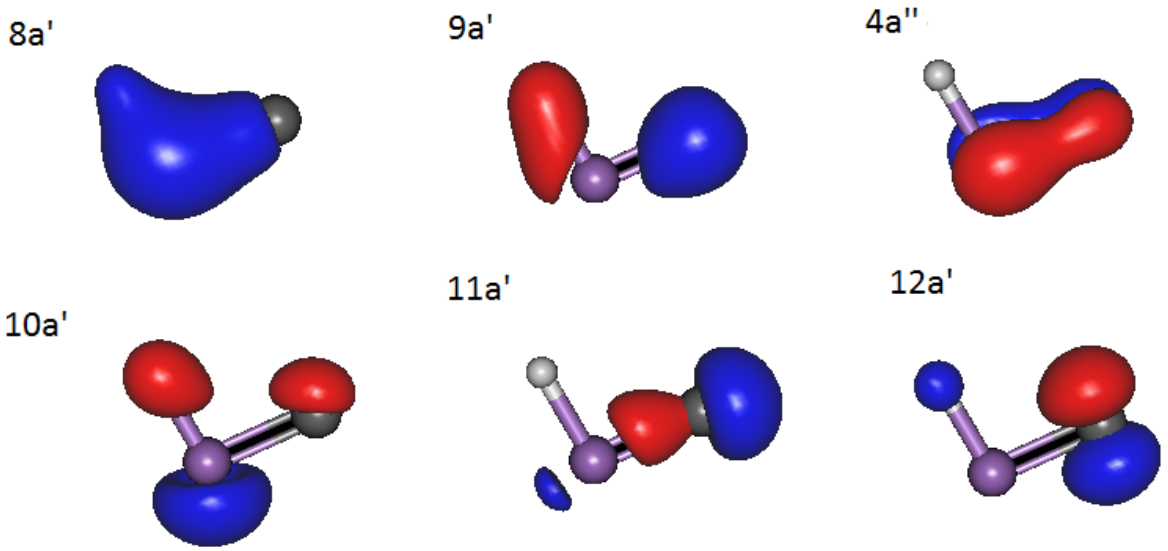

Figura 7: Densidade eletrônica dos orbitais naturais moleculares de valência da espécie ^{3}A' HAsC , no nível de teoria CASSCF (7,2)/aug-cc-pVTZ.

O orbital 8a' possui uma distribuição espacial da densidade por quase toda a molécula. No 9a' ela se concentra nos átomos de H e C, como podemos observar na Figura 7. Em

geral, os orbitais do estado ^{3}A' HCAs possuem a densidade eletrônica menos localizada comparativamente aos orbitais do ^{3}A' HAsC. O mesmo acontece entre as espécies HCAs e HAsC no estado singleto. Os orbitais HOMO e LUMO do ^{3}A' HAsC também são o 4a" e 12a", respectivamente.

4.5 Estados eletrônicos excitados sobre as superfícies ^{1,3}[H,C,As]

Nesta última seção, iremos investigar os estados eletrônicos excitados de mais baixa energia sobre as SEP's ^{1,3}[H,C,As]. Os estados eletrônicos excitados de multiplicidade singleto foram obtidos pela excitação do elétron presente no orbital molecular HOMO (3π)→ LUMO (4π), para ambos estados $X^1\Sigma^+$ HCAs e HAsC. Já para o estado tripleto, a excitação do elétron é representada pelos orbitais HOMO ($4a''$)→ LUMO ($12a'$). Nas Tabelas 12 e 13 podemos observar os coeficientes das configurações eletrônicas predominantes em cada estado eletrônico, e a sua magnitude reflete a importância desta configuração dentro das funções de configurações para cada estado eletrônico. É possível verificar que os estados eletrônicos excitados sobre as SEP's ^{3}[H,C,As], na sua grande maioria, possuem um maior número de configurações importantes, quando comparados aos estados excitados singletos, embora possuam uma configuração preponderante para todos os estados eletrônicos. Já nos estados eletrônicos do sistema ^{1}[H,C,As], em particular, os estados excitados $^1\Sigma^-$ HCAs, e o $^1\Delta$ HCAs, possuem os coeficientes das configurações predominantes menores, com valores de 0,490x2 e 0,488x2, respectivamente.

Considerando essas informações preliminares, para um cálculo apropriado visando a descrição correta das propriedades destes estados eletrônicos, utilizamos o método de estrutura eletrônica MRCISD, capaz de fornecer uma função de onda multideterminantal, que possui maior flexibilidade para a descrição dos estados excitados. Primeiramente, iremos apresentar os parâmetros estruturais dos pontos estacionários sobre as SEP's ^{1}[H,C,As] (Figura 8) e ^{3}[H,C,As] (Figura 9) dos estados eletrônicos excitados de mais baixa energia e, posteriormente, os resultados das frequências dos modos vibracionais e as energias relativas (T_0) corrigidas vibracionalmente destes estados (Tabela 14). Por fim, os aspectos energéticos referentes às energias relativas dos estados excitados verticalmente (Figura 10). No

Tabela 12: Configurações predominantes para os estados eletrônicos das espécies HCAs e HAsC, com as simetrias correspondentes aos grupos de ponto $C_{\infty v}$ e C_{2v} para cada estado sobre as SEP ^{1}[H,C,As] no nível de teoria CASSCF/aug-cc-pVTZ.

Estado	Coeficiente	Configuração
HCAs		
$^1\Sigma^+$ ($^1A_1$)	0,940	[caroço] $(5\sigma)^2(6\sigma)^2(7\sigma)^2(3\pi_x)^2(3\pi_y)^2$
	0,163	[caroço] $(5\sigma)^2(6\sigma)^2(7\sigma)^2(3\pi_x)^2(3\pi_y)^1(4\pi_y)^1$
$^1\Sigma^-$ ($^1A_2$)	0,490	[caroço] $(5\sigma)^2(6\sigma)^2(7\sigma)^2(3\pi_x)^2(3\pi_y)^1(4\pi_x)^1$
	0,490	[caroço] $(5\sigma)^2(6\sigma)^2(7\sigma)^2(3\pi_x)^1(3\pi_y)^2(4\pi_y)^1$
$^1\Delta$ ($^1A_1$ e $^1A_2$)	0,488	[caroço] $(5\sigma)^2(6\sigma)^2(7\sigma)^2(3\pi_x)^1(3\pi_y)^2(4\pi_x)^1$
	-0,488	[caroço] $(5\sigma)^2(6\sigma)^2(7\sigma)^2(3\pi_x)^2(3\pi_y)^1(4\pi_y)^1$
$^1\Pi$ ($^1B_1$ e $^1B_2$)	0,667	[caroço] $(5\sigma)^2(6\sigma)^2(7\sigma)^2(8\sigma)^1(3\pi_x)^1(3\pi_y)^2$
	0,115	[caroço] $(5\sigma)^2(6\sigma)^2(7\sigma)^2(8\sigma)^1(3\pi_y)^1(4\pi_x)^2$
	0,107	[caroço] $(5\sigma)^2(6\sigma)^2(7\sigma)^1(3\pi_x)^2(3\pi_y)^2(4\pi_y)^1$
HAsC		
$^1\Sigma^+$ ($^1A_1$)	0,903	[caroço] $(5\sigma)^2(6\sigma)^2(7\sigma)^2(3\pi_x)^2(3\pi_y)^2$
	0,146	[caroço] $(5\sigma)^2(6\sigma)^2(7\sigma)^2(3\pi_x)^2(4\pi_y)^2$
$^1\Sigma^-$ ($^1A_2$)	0,474	[caroço] $(5\sigma)^2(6\sigma)^2(7\sigma)^2(3\pi_x)^2(3\pi_y)^1(4\pi_x)^1$
	0,474	[caroço] $(5\sigma)^2(6\sigma)^2(7\sigma)^2(3\pi_x)^1(3\pi_y)^2(4\pi_y)^1$
$^1\Delta$ ($^1A_1$ e $^1A_2$)	0,470	[caroço] $(5\sigma)^2(6\sigma)^2(7\sigma)^2(3\pi_x)^1(3\pi_y)^2(4\pi_x)^1$
	-0,470	[caroço] $(5\sigma)^2(6\sigma)^2(7\sigma)^2(3\pi_x)^2(3\pi_y)^1(4\pi_y)^1$
$^1\Pi$ ($^1B_1$ e $^1B_2$)	0,654	[caroço] $(5\sigma)^2(6\sigma)^2(7\sigma)^2(8\sigma)^1(3\pi_x)^1(3\pi_y)^2$
	0,105	[caroço] $(5\sigma)^2(6\sigma)^2(7\sigma)^2(8\sigma)^1(3\pi_y)^1(4\pi_x)^2$
	0,078	[caroço] $(5\sigma)^2(6\sigma)^2(7\sigma)^1(8\sigma)^1(3\pi_x)^2(3\pi_y)^1$

Tabela 13: Configurações predominantes para os estados eletrônicos das espécies HCAs e HAsC, com as simetrias do grupo de ponto C_s para cada estado sobre as SEP ^{3}[H,C,As] no nível de teoria CASSCF/aug-cc-pVTZ.

Estado	Coeficiente	Configuração
HCAs		
^{3}1A'	0,828	[caroço] $(8a')^2(9a')^2(10a')^2(11a')^1(12a')^1(4a'')^2$
	0,432	[caroço] $(8a')^2(9a')^2(10a')^2(11a')^2(4a'')^1(5a'')^1$
^{3}2A'	0,818	[caroço] $(8a')^2(9a')^2(10a')^2(11a')^2(12a')^2(4a'')^1(5a'')^1$
	0,451	[caroço] $(8a')^2(9a')^2(10a')^2(11a')^1(12a')^1(4a'')^2$
	0,214	[caroço] $(8a')^2(9a')^2(10a')^2(12a')^2(4a'')^1(5a'')^1$
^{3}3A'	0,826	[caroço] $(8a')^2(9a')^2(10a')^1(11a')^1(12a')^1(4a'')^2$
	0,451	[caroço] $(8a')^2(9a')^2(10a')^2(11a')^1(12a')^1(4a'')^2$
	0,273	[caroço] $(8a')^2(9a')^2(10a')^2(11a')^1(12a')^1(4a'')^1(5a'')^1$
^{3}1A"	0,909	[caroço] $(8a')^2(9a')^2(10a')^2(11a')^2(12a')^1(4a'')^1$
	0,279	[caroço] $(8a')^2(9a')^2(10a')^2(11a')^1(4a'')^2(5a'')^1$
^{3}2A"	0,885	[caroço] $(8a')^2(9a')^2(10a')^2(11a')^1(12a')^2(4a'')^1$
	0,273	[caroço] $(8a')^2(9a')^2(10a')^2(11a')^2(12a')^1(4a'')^1$
	0,156	[caroço] $(8a')^2(9a')^2(10a')^2(12a')^1(4a'')^1(5a'')^2$
^{3}3A"	0,720	[caroço] $(8a')^2(9a')^2(10a')^2(11a')^1(12a')^2(4a'')^1$
	0,555	[caroço] $(8a')^2(9a')^2(10a')^2(11a')^2(12a')^1(4a'')^1$
	0,267	[caroço] $(8a')^2(9a')^2(10a')^2(12a')^1(4a'')^2(5a'')^1$
HAsC		
^{3}1A'	0,892	[caroço] $(8a')^2(9a')^2(10a')^2(11a')^1(12a')^1(4a'')^2$
	0,229	[caroço] $(8a')^2(9a')^2(10a')^2(11a')^1(4a'')^1(5a'')^1$
^{3}2A'	0,937	[caroço] $(8a')^2(9a')^2(10a')^2(11a')^2(4a'')^1(5a'')^1$
	0,201	[caroço] $(8a')^2(9a')^2(10a')^1(11a')^2(12a')^1(4a'')^2$
	0,104	[caroço] $(8a')^2(9a')^2(10a')^2(12a')^2(4a'')^1(5a'')^1$
^{3}3A'	0,790	[caroço] $(8a')^2(9a')^2(10a')^1(11a')^2(12a')^1(5a'')^2$
	0,209	[caroço] $(8a')^2(9a')^2(10a')^2(11a')^2(4a'')^1(5a'')^1$
	0,201	[caroço] $(8a')^2(9a')^2(10a')^2(11a')^1(12a')^1(5a'')^2$
^{3}1A"	0,955	[caroço] $(8a')^2(9a')^2(10a')^2(11a')^2(12a')^1(4a'')^1$
^{3}2A"	0,914	[caroço] $(8a')^2(9a')^2(10a')^2(11a')^1(12a')^2(4a'')^1$
	0,148	[caroço] $(8a')^2(9a')^2(10a')^2(11a')^1(4a'')^1(5a'')^2$
^{3}3A"	0,922	[caroço] $(8a')^2(9a')^2(10a')^2(11a')^1(12a')^2(4a'')^1$
	0,122	[caroço] $(8a')^2(9a')^2(10a')^2(11a')^2(4a'')^2(5a'')^1$
	0,120	[caroço] $(8a')^2(9a')^2(10a')^2(12a')^1(4a'')^2(5a'')^1$

nosso melhor conhecimento, não há investigação dos estados excitados das espécies HCAs e HAsC na literatura química, seja de escopo teórico ou experimental. Desse modo,quando necessário, iremos discutir os dados utilizando um modelo comparativo frente aos estados eletrônicos excitados das espécies químicas isovalentes HCN, HNC, HCP e HPC.

Na Figura 8 é possível observar os resultados dos parâmetros estruturais dos pontos estacionários que representam os estados 1^1A" e 2^1A'. Percebe-se que as distâncias internucleares de equilíbrio aumentam para ambos os estados eletrônicos excitados do HCAs e HAsC, quando comparados ao fundamental. Em geral, nos estados excitados da molécula HCAs, por exemplo, há um acréscimo de cerca de 0,2 Å no comprimento das ligações. Já para as espécies 1^1A' HAsC e 2^1A' HAsC, notamos o mesmo comportamento com uma distância internuclear rAsC igual a 1,9592 Å, no nível de teoria MRCISD-CBS$_{D-Q}$, contra o resultado de 1,7201 Å fornecido pela metodologia MRCISD-CBS$_{T-5}$ do estado eletrônico $^1\Sigma^+$ HAsC. Este acréscimo nas distâncias na geometria de equilíbrio se justifica pela promoção do elétron do orbital molecular ligante a um antiligante, que enfraquece a ligação química. Na Figura 9 temos também um esquema dos pontos estacionários, mas sobre a SEP ^{3}[H,C,As]. Os estados eletrônicos excitados tripletos exibem o mesmo comportamento dos pontos estacionários singletos, com exceção do 2^3A' HCAs, que apresenta uma diminuição nas distâncias internucleares quando comparado ao estado de mais baixa energia 1^3A' HCAs.

Além disso, os pontos estacionários HCAs e HAsC sobre as SEP's ^{1}[H,C,As] dos estados excitados correspondem a uma geometria de equilíbrio angular. Observamos uma quebra da simetria da molécula no estado eletrônico fundamental com as espécies se direcionando para uma conformação angular, como pode ser visto na Figura 8. Ademais, quanto maior a energia do estado excitado, mais a configuração nuclear se torna angular no estado excitado. Este comportamento pode ser observado na molécula pelos valores dos ângulos H-C-As 124,7° (1^1A") e 90,4° (2^1A') e H-As-C 95,7° (1^1A") e 98,5° (2^1A'), no nível de teoria MRCISD-CBS$_{D-Q}$. Este comportamento dos estados excitados não é generalizado para os pontos estacionários sobre as SEP's ^{3}[H,C,As], pois o 1^3A" HCAs é mais angular quando comparado ao estado tripleto de mais baixa energia 1^3A' HCAs, enquanto o estado excitado 2^3A' HCAs demonstra-se menos angular. Por outro lado, este comportamento

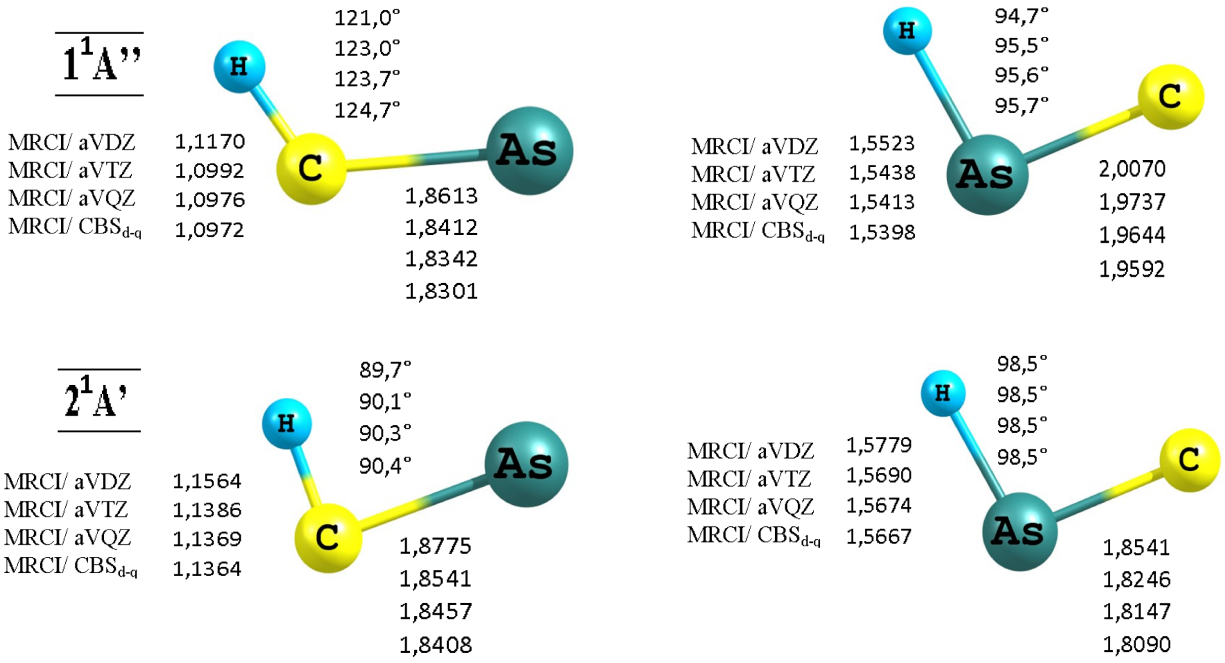

Figura 8: Parâmetros estruturais (em Å) dos pontos estacionários com a abordagem MRCISD, do HCAs e HAsC sobre as superfícies dos estados eletrônicos excitados de mais baixa energia do sistema ^{1}[H,C,As].

para os estados excitados HAsC tripletos, com o estado 2^3A' HAsC mais angular é invertido comparado aos estados de mais baixa energia, como podemos observar na Figura 9.

Agora atentando para as frequências dos modos vibracionais dos estados eletrônicos excitados (Tabela 14), percebe-se uma diminuição nos valores das frequências, quando comparados às provenientes dos modos do estado eletrônico fundamental. Por exemplo, para o estado 1^1A" HCAs, os modos vibracionais $\omega_1(a')$ e $\omega_3(a')$ têm frequências harmônicas iguais a 779 cm^{-1}e 3039 cm^{-1}, respectivamente. Isso representa uma redução de quase 300 cm^{-1} frente às frequências correspondentes ao estado eletrônico fundamental. Para os estados excitados singletos HAsC, as frequências seguem a mesma tendência. Em geral, nos estados excitados tripletos os valores das frequências harmônicas diminuem, comparativamente aos estados tripletos de mais baixa energia 1^3A' HCAs e 1^3A' HAsC. Percebe-se ainda, também na Tabela 14, que todas as frequências dos estados excitados HAsC singletos são reais, diferentemente do comportamento das frequências do estado $^1\Sigma^+$ HAsC, o qual possui a frequência do modo de deformação angular imaginária. O mesmo acontece

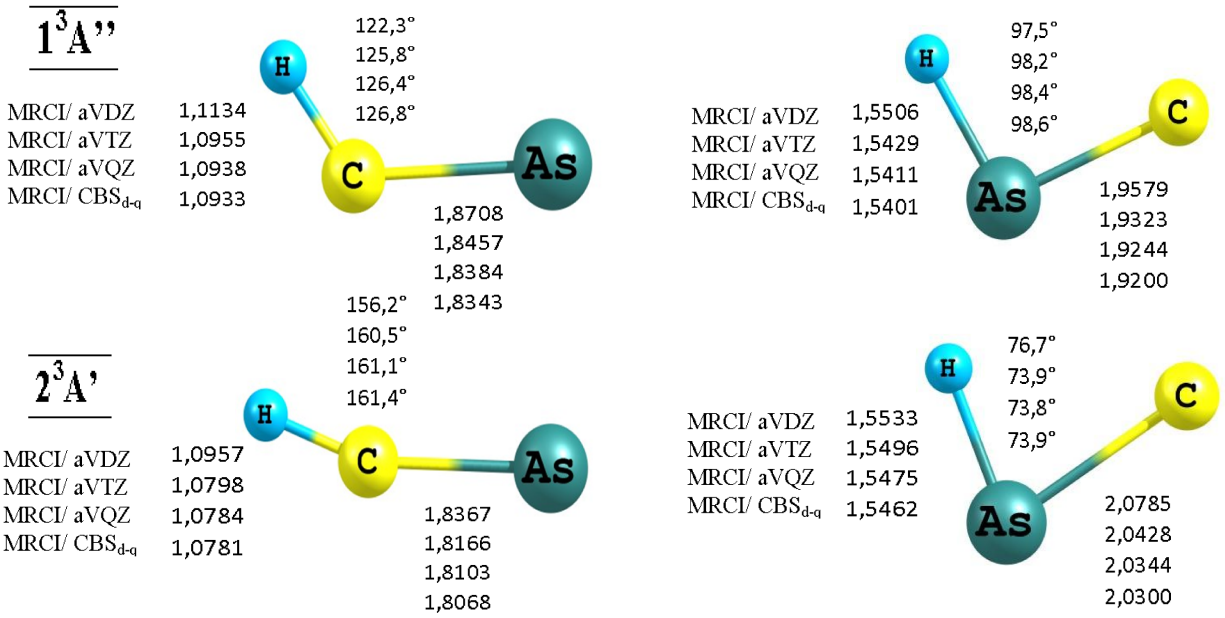

Figura 9: Parâmetros estruturais (em Å) dos pontos estacionários com a abordagem MRCISD, do HCAs e HAsC sobre as superfícies dos estados eletrônicos excitados de mais baixa energia do sistema ^{3}[H,C,As].

com o estado eletrônico $^1\Sigma^+$ e os estados excitados da molécula HPC, segundo Ingels *et al.* [63].

Em relação aos parâmetros estruturais, como observado para o estado eletrônico fundamental, a tendência encontrada para os estados excitados singletos também é similar à do HCP e HCN. Por exemplo, os parâmetros estruturais dos estados 1^1A" HCAs possuem os valores de rHC=1,0972 Å, rCAs=1,8301 Å e θ=124,7° (MRCISD-CBS$_{D-Q}$), enquanto Ingels *et al.*, utilizando o nível de teoria EOM-CC3-aVQZ, calcularam os mesmos parâmetros com valores de rHC=1,0940, rCP=1,6994 Å e θ=129,4° para o mesmo estado (1^1A"). Já para a espécie HCN, os valores estruturais são de rHC=1,140, rCN=1,297 Å e θ=125°, obtidos experimentalmente por Herzberg e Innes [88]. Em geral, a estrutura dos estados excitados singletos das espécies HCAs, HCP e HCN são, até certo ponto, similares.

Na Tabela 14 estão também reunidos os resultados das energias dos estados excitados relativas (T_0) ao fundamental ($^1\Sigma^+$ HCAs), corrigidas com a energia do ponto zero. Atentando aos valores das energias, percebemos que os estados excitados singletos possuem uma maior energia que os estados tripletos. Por exemplo, o 1^1A" HCAs possui uma energia

Tabela 14: Energia total (em u.a.), frequências harmônicas (em cm^{-1}) e a EPZ (em $kcal.mol^{-1}$) e energias relativas (em $kcal.mol^{-1}$) utilizando o método MRCISD para os estados eletrônicos excitados de mais baixa energia singletos e tripletos do HCAs e do HAsC.

Estado eletrônico	Energia	$\omega_1(a')$	$\omega_2(a')$	$\omega_3(a')$	EPZ	T_0
1^1A" HCAs						
MRCISD-aVDZ	-369,721648	747	636	2976	6,22	86,83
MRCISD-aVTZ	-369,789735	771	621	3024	6,30	86,37
MRCISD-aVQZ	-369,804877	776	622	3034	6,33	86,98
MRCISD-CBS$_{D-Q}$	-369,812751	779	623	3039	6,34	87,41
2^1A' HCAs						
MRCISD-aVDZ	-369,713467	880	603	2601	5,83	91,58
MRCISD-aVTZ	-369,779629	883	621	2651	5,93	92,34
MRCISD-aVQZ	-369,794337	888	628	2661	5,96	93,23
MRCISD-CBS$_{D-Q}$	-369,801984	891	632	2666	5,98	93,80
1^1A" HAsC						
MRCISD-aVDZ	-369,692228	663	516	2026	4,58	103,65
MRCISD-aVTZ	-369,753550	669	548	2038	4,64	107,41
MRCISD-aVQZ	-369,767920	672	552	2040	4,66	108,50
MRCISD-CBS$_{D-Q}$	-369,775507	674	554	2041	4,67	109,10
2^1A' HAsC						
MRCISD-aVDZ	-369,677563	631	618	1825	4,39	112,66
MRCISD-aVTZ	-369,741838	664	638	1839	4,48	114,60
MRCISD-aVQZ	-369,756950	676	643	1842	4,51	115,24
MRCISD-CBS$_{D-Q}$	-369,764936	683	646	1844	4,53	115,60
1^3A" HCAs						
MRCISD-aVDZ	-369,747998	731	611	3024	6,24	70,31
MRCISD-aVTZ	-369,813479	759	603	3069	6,33	71,49
MRCISD-aVQZ	-369,828182	766	602	3081	6,36	72,38
MRCISD-CBS$_{D-Q}$	-369,835850	602	623	3081	6,37	72,94
2^3A' HCAs						
MRCISD-aVDZ	-369,740561	773	525	3222	6,46	75,20
MRCISD-aVTZ	-369,80822	799	468	3256	6,47	74,91
MRCISD-aVQZ	-369,823169	805	462	3231	6,43	75,59
MRCISD-CBS$_{D-Q}$	-369,830920	808	460	3213	6,41	76,06
1^3A" HAsC						
MRCISD-aVDZ	-369,703016	665	564	2044	4,68	96,97
MRCISD-aVTZ	-369,764329	676	582	2050	4,73	100,73
MRCISD-aVQZ	-369,778692	680	587	2055	4,75	101,82
MRCISD-CBS$_{D-Q}$	-369,786275	590	554	2058	4,76	102,43
2^3A" HAsC						
MRCISD-aVDZ	-369,680522	618	287	2062	4,09	110,50
MRCISD-aVTZ	-369,740878	638	211	2060	4,03	114,74
MRCISD-aVQZ	-369,754750	643	202	2068	4,04	116,13
MRCISD-CBS$_{D-Q}$	-369,762033	646	199	2073	4,05	116,93

relativa de 87,41 kcal.mol^{-1}, enquanto que para o estado excitado 1^3A" HCAs foi obtido uma energia relativa de 72,94 kcal.mol^{-1}, no nível de teoria MRCISD-CBS$_{D-Q}$. Podemos constatar também pelos dados que, entre os estados excitados singletos e tripletos HAsC, a diferença energética é bem menor, visto que as energias dos estados 1^1A" HAsC e 1^3A" HAsC possuem uma diferença de valores por volta de 1 kcal.mol^{-1}.

Na literatura, em relação aos estados eletrônicos excitados singletos do HCP, Ishikawa *et al.* [89] investigaram a transição ($X \rightarrow A$) e relataram que o estado A é de simetria 1A" e possui uma energia de 99,3 kcal.mol^{-1} relativamente ao estado eletrônico fundamental. Johns *et al.* [90] identificaram uma transição eletrônica ($X \rightarrow B$) para o HCP, porém concluíram equivocadamente que o estado B correspondia a um $^1\Pi$. Neste contexto, Ingels *et al.* [63], se servindo do nível de teoria EOM-CC3-aVQZ, identificaram o estado B como um 2^1A'. Já para a molécula HCN, Herzberg e Innes *et al.* [88], estudando as transições eletrônicas deste composto, identificaram vários estados excitados, entre eles, o estado A como um 1A" (149,4 kcal.mol^{-1}) e o estado C (187,7 kcal.mol^{-1}) como o 2^1A'. Neste contexto, podemos inferir que, pela similaridade ao sistema ^{1}[H,C,P], provavelmente, as bandas detectadas como $X \rightarrow A$ e $X \rightarrow B$ em um estudo de espectroscópica eletrônica, o estado A deve ser de simetria 1^1A"e o estado B como um 2^1A', com energias próximas a 87,41 e 93,80 kcal.mol^{-1}, respectivamente.

Na Figura 10 listamos as energias relativas ao estado eletrônico fundamental envolvendo os estados eletrônicos singletos e tripletos de mais baixa energia excitados verticalmente. A partir destes dados podemos calcular várias transições eletrônicas. Atentando às transições permitidas de mais baixa energia verificamos que todas estão localizadas na região do UV-Visível do espectro eletrônico. Por exemplo, a transição $^1\Sigma^+ \rightarrow {}^1\Pi$ HCAs, se detectada, estaria localizada na região próxima a 181 nm no espectro eletrônico, enquanto a transição $^1\Pi^+ \rightarrow {}^1\Delta$ HCAs, se detectada, estaria situada na região de 488 nm perto da transição entre o UV e o visível. As transições entre os estados tripletos são de menor energia comparativamente aos estados de multiplicidade singleto, localizadas, em sua maioria, na região do visível no espectro eletrônico. Ressaltamos que os estados singletos da espécie HAsC não podem ser acessados por absorção a partir do estado $^1\Sigma^+$ HAsC por este ser inexistente. Porém, isso não nos impede de calcular os seus valores e compará-los aos

resultados teóricos presentes na literatura.

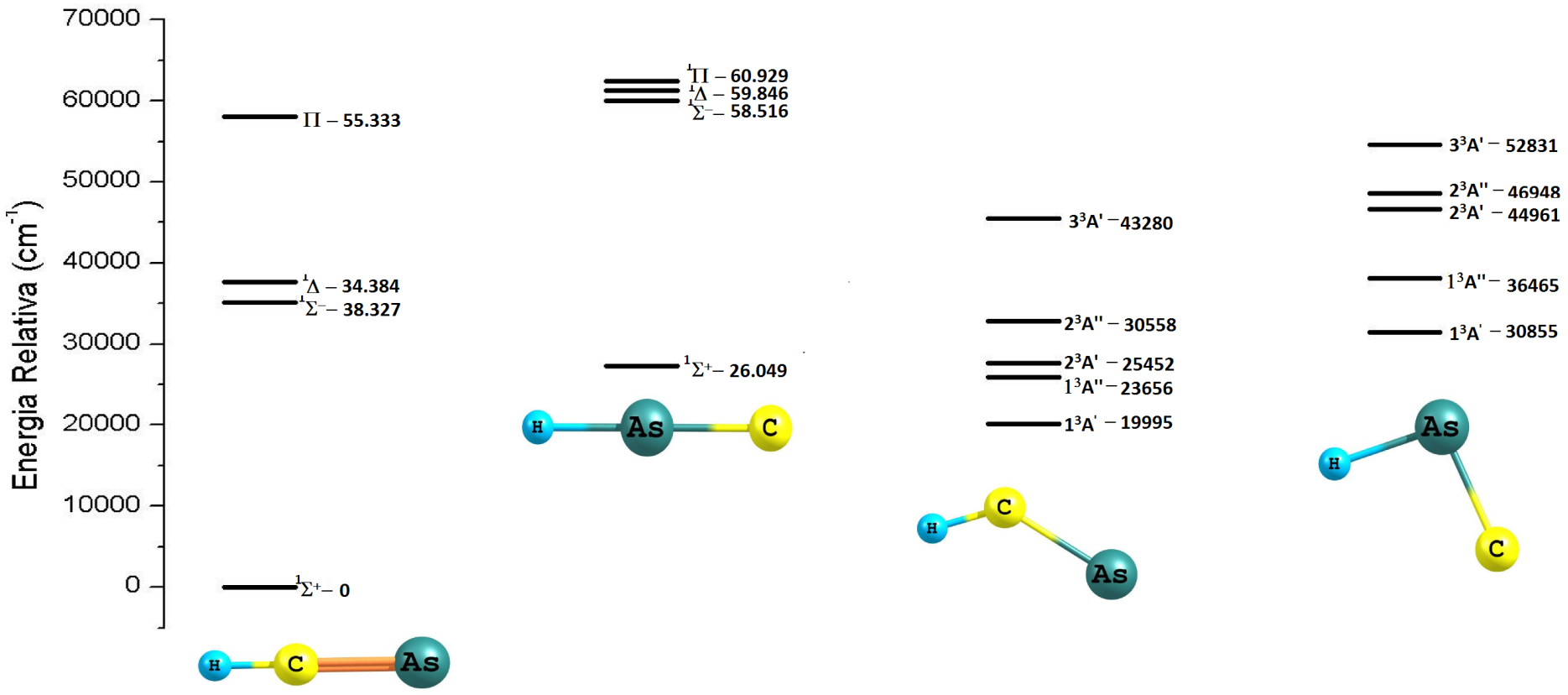

Figura 10: Energias relativas verticais (em cm^{-1}) sobre as superfícies dos estados eletrônicos excitados de mais baixa energia dos sistemas ^{1,3}[H,C,As].

Confrontando as características dos estados eletrônicos HCAs e HAsC com suas espécies químicas isovalentes, existe uma correspondência na ordem da energia dos estados excitados. No caso do HCP e HPC, a ordem de energia dos estados eletrônicos excitados verticalmente encontrada por Ingels *et al.* [63] foi a seguinte: $^1\Sigma^+$, $^1\Sigma^-$ e $^1\Pi$, que corresponde à mesma ordem dos estados excitados singletos para as espécies HCAs e HAsC, como mostra a Figura 10. Verificamos também na literatura, que Varambhia e Tennyson [91], utilizando a abordagem teórica MRCI-6-31G*, chegaram à mesma ordem de energias dos estados eletrônicos excitados verticalmente para as moléculas HCN e HNC. Outro fato que ratifica a similaridades destes compostos são as transições verticais $^1\Sigma^- \rightarrow {}^1\Pi$ e $^1\Delta \rightarrow {}^1\Pi$, presentes nas espécies HAsC, HPC e HNC, pois possuem valores de energia muito próximos. Por exemplo, nas transições entre os estados excitados HAsC, a diferença entre estas transições é cerca de 1000 cm^{-1} (cerca de 3 kcal.mol^{-1}); já para as mesmas transições do HPC, a diferença é um pouco maior, próxima a 2000 cm^{-1} (cerca de 6 kcal.mol^{-1}), valor obtido através dos resultados de Ingels *et al.* [63], ao passo que a diferença diminui ainda mais para os estados do HNC, com valores entre 100-300 cm^{-1} (menos de 1 kcal.mol^{-1}) segundo Varambhia e Tennyson [91]. Este fato mostra que, os nossos resultados para os estados eletrônicos excitados verticalmente, de multiplicidade singleto, do HCAs e HAsC, são parecidos aos resultados teóricos presentes na literatura para as espécies químicas isovalentes.

5 Considerações gerais

Neste trabalho de dissertação, conseguimos cumprir com êxito a proposta do projeto inicial. Exploramos as superfícies de energia potencial ^{1,3}[H,C,As] utilizando as metodologias CCSD(T), UCCSD(T), CCSD(T)-F12b, UCCSD(T)-F12b e MRCISD, aliadas a conjuntos de funções de base consistentes na correlação de qualidade tripla (aVTZ) a quíntupla zeta (aV5Z). Além disso, todos os resultados foram extrapolados para limite de base completa. Com este conjunto de abordagens, exploramos essas SEP's e localizamos os pontos estacionários. Encontramos dois pontos estacionários sobre a SEP ^{1}[H,C,As], um deles corresponde ao estado eletrônico fundamental ($^{1}\Sigma^{+}$ HCAs), e o outro a um ponto de sela simétrico associado à espécie $^{1}\Sigma^{+}$ HAsC. Já sobre a SEP ^{3}[H,C,As] foram caracterizados três pontos estacionários, que correspondem aos estados eletrônicos ^{3}A' HCAs e ^{3}A' HAsC como mínimos, e a presença de um estado de transição ligando-os. A partir disso, descrevemos os parâmetros estruturais e as frequências harmônicas destes estados; as frequências fundamentais também foram obtidas a partir das metodologias vibracionais VSCF e VCI com o emprego dos métodos de estrutura eletrônica CCSD(T), UCCSD(T), CCSD(T)-F12b e UCCSD(T)-F12b. Os efeitos da correlação dos elétrons do caroço nos parâmetros estruturais e nas frequências harmônicas também foram calculados para as espécies $^{1}\Sigma^{+}$ HCAs, ^{3}A' HCAs e ^{3}A' HAsC, estudos também inéditos na literatura.

Calculamos ainda o calor de formação na temperatura de 0 e 298,15 K de várias espécies químicas no estado eletrônico fundamental, CH, AsH, CAs e HCAs, e também para os estados ^{3}A' HCAs e ^{3}A' HAsC. Realizamos várias correções nas energias de atomização obtidas. O potencial de ionização, dentro de nosso melhor conhecimento, foi a única propriedade espectroscópica estudada experimentalmente da molécula HCAs. Neste contexto, calculamos esta propriedade nos servindo de várias metodologias teóricas. Os canais de dissociação H + CAs, HC + As e HAs + C foram investigados e, com suas respectivas energias, conseguimos interpretar a estabilidade e a força das ligações químicas destas espécies.

Em relação à possível isomerização, $^{1}\Sigma^{+}$ HCAs $\longleftrightarrow$ $^{1}\Sigma^{+}$ HAsC sobre a SEP ^{1,}[H,C,As], realizamos um estudo minucioso sobre a espécie $^{1}\Sigma^{+}$ HAsC, nos servindo de vários métodos

de estrutura eletrônica. Em geral, para os métodos MP2 e MP4, o ponto estacionário HAsC corresponde a um mínimo sobre a SEP ^{1}[H,C,As]. Já para os métodos CCSD(T), CCSD(T)-F12b e MRCISD, metodologias mais rigorosas no que concerne aos cálculos de correlação eletrônica, o ponto estacionário HAsC se demonstra como um ponto de sela de segunda ordem sobre a SEP.

Analisamos a estrutura eletrônica dos estados eletrônicos de mais baixa energia do HCAs e HAsC por meio dos orbitais naturais moleculares. A partir desta análise, foi possível observar as semelhanças e diferenças da distribuição da densidade eletrônica destas espécies. Esta análise teórica nos ajudou a entender as características das ligações químicas presentes nestas moléculas, ainda desconhecidas experimentalmente.

Foram caracterizados os estados eletrônicos excitados de mais baixa energia do HCAs e HAsC, nas multiplicidades singleto e tripleto. Calculamos as energias verticais e adiabáticas dos estados eletrônicos excitados, além dos parâmetros estruturais e vibracionais dos pontos estacionários, outro estudo ainda ausenta na literatura, seja de escopo experimental ou teórico.

6 Conclusões

- Os resultados aqui apresentados, até o presente momento, constituem a descrição teórica mais acurada do sistema ^{1,3}[H,C,As] na literatura química.

- A qualidade e confiabilidade dos dados termoquímicos e espectroscópicos deverão servir como referência para futuros estudos experimentais.

- A comparação entre as propriedades calculadas das espécies HCAs e HAsC com as das espécies isovalentes HCN/HNC e HCP/HPC presentes na literatura química, nos permitiram constatar que as espécies contendo o átomo de As possuem uma maior similaridade química com os análogos estruturais com o átomo de P, do que os com o átomo de N.

- A espécie HAsC, em fase gasosa, no seu estado eletrônico de mais baixa energia é inexistente.

- Calores de formação com um alto grau de acuracidade foram determinados para as espécies químicas CH, AsH, CAs e HCAs.

- Os métodos de correlação explícita CCSD(T)-F12b e UCCSD(T)-F12b se destacaram na convergência e qualidade destes valores.

- São caracterizados os estados eletrônicos dos sistemas ^{1,3}[H,C,As] pela primeira vez na literatura.

7 Perspectivas futuras

- O autor, logo após a defesa desta dissertação, pretende continuar os seus estudos na área de química teórica, focando agora na investigação de mecanismos de reações organometálicas catalisadas por paládio. Os estudos serão feitos sob orientação do Prof. Dr. Ataualpa Albert Carmo Braga.

- Um estudo teórico mais detalhado da SEP ^{1}[H,C,As], por exemplo, utilizando mais pontos à construção do ponto de sela de segunda ordem associado ao possível estado $^{1}\Sigma^{+}$ HAsC para uma melhor compreensão da sua possível instabilidade.

- Estudos de sistemas com arsênio e carbono mais complexos (com um maior número de graus de liberdade), por exemplo explorar os sistemas químicos [C,C,As,As] e [H,C,C,As].

8 Súmula Curricular

Dados Pessoais

Nome: Vitor Hugo Menezes da Silva

Data e Local de Nascimento: 09/07/1987 - Fernandópolis - São Paulo.

Educação

- Colégio Incentivo COC, Ensino Médio, Fernandópolis - SP, 2004.

- Universidade Federal de Uberlândia, Graduação em Licenciatura em Química, Uberlândia - MG, 2009.
- Universidade Federal de Uberlândia, Graduação em Bacharelado em Química com atribuições tecnológicas, Uberlândia - MG, 2010. Titulo da Defesa: Avaliação dos processos de foto-Fenton, Fenton homogêneo e heterogêneo na degradação do corante azóico Pounceau 4R.

Formação Complementar

- História da Química. Universidade Luterana do Brasil, 2009.
- Tópicos em Composição de Alimentos. Universidade Federal de Uberlândia, 2007.
- Fermentação Alcoólica. Universidade Federal de Uberlândia, 2006.
- Fundamentos de Termôdinamica e Fisico Química. Universidade Federal de Uberlândia, 2006.

Congressos e Simpósios

- 8th Workshop of Computational Chemistry and Molecular Spectroscopy, Punta del Tralca, Chile, 2012.
- IV Simpósio de Estrutura de Estrutura Eletrônica e Dinâmica Molecular, Perinópolis, Brasil, 2012.
- XVI Simpósio Brasileiro de Química Teórica, Ouro Preto, Brasil, 2011.
- Encontro do Centro-Oeste de debates sobre o Ensino de Química, Itumbiara, Brasil, 2009
- 32º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Fortaleza, Brasil, 2009.
- Encontro sobre Aplicações de Processos Oxidativos Avançados, São Paulo, Brasil, 2009.
- IV Encontro Nacional de Química Ambiental, Aracaju, Brasil, 2008.

- XXII Encontro Regional da SBQ/MG, Belo Horizonte, Brasil, 2008.

Ocupação

- Bolsista de Iniciação científica, FAPEMIG, 03/2009 a 03/2011.
- Bolsista de Mestrado, CNPq, 04/2011 a 04/2013.

Resumos em Congressos

1. **V. H. Menezes** e F. R. Ornellas, A MRCI study of ground state and low-lying electronic states of methylidinearsine (HCAs) and isomethylidinearsine (HAsC). 8th Workshop of Computational Chemistry and Molecular Spectroscopy, Punta del Tralca, Chile, 2012.

2. **V. H. Menezes** e F. R. Ornellas, Estudo ab initio sobre a estrutura, espectroscopia, e termoquímica da espécie HCAs. IV Simpósio de Estrutura de Estrutura Eletrônica e Dinâmica Molecular, Perinópolis, Goiás, 2012.

3. **V. H. Menezes**; A. E. H. Machado e L. T. Ueno, Formation of Frenkel's aggregates from Zinc phthalocyanine: a m06 approach XVI Simpósio Brasileiro de Química Teórica, Ouro Preto, Brasil, 2011.

4. **V. H. Menezes**; F. S. Tiago; A. E. H. Machado e L. T. Ueno, Estimativa da Energia de 'band gap' do TiO2 (Anatase). III Simpósio de Estrutura de Estrutura Eletrônica e Dinâmica Molecular, Brasília, Distrito Federal, 2010.

5. **V. H. Menezes**; V. Velani; A. E. H. Machado e P. S. Muller, Degradação do corante New Coccine utilizando Fe^0 e peróxido de hidrogênio. 32º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Fortaleza, Ceará, 2009.

6. **V. H. Menezes**; V. Velani; A. E. H. Machado e P. S. Muller, Degradação do corante New Coccine utilizando processos combinados de Fenton homogêneo e heterogêneo. Encontro sobre Aplicações de Processos Oxidativos Avançados, São Paulo, São Paulo, 2009.

7. **V. H. Menezes**; A. T. C. Silva e H. E. Silveira, O Lavoisier dos Livros Didáticos: A (des)construção de um mito na química. Encontro do Centro-Oeste de debates sobre o Ensino de Química, Itumbiara, Goiás, 2009

8. **V. H. Menezes**; V. Velani; A. E. H. Machado e P. S. Muller, Degradação e Descoloração do corante New Coccine utilizando ferro-zero valente. IV Encontro Nacional de Química Ambiental, Aracaju, Sergipe, 2008.

Referências

[1] N. Greenwood e A. Earnshaw. *Chemistry of the elements.* Oxford, 1997.

[2] J. Lever. *Pagets disease of bone in lancashire and arsenic pesticide in cotton mill wastewater: a speculative hypothesis.* Bone, **31** (2002) 434 – 436.

[3] V. B. Patil, M. T. Sevalkar e S. V. Padalikar. *Thin-layer chromatographic detection of pyrethroid insecticides containing a nitrile group.* Analyst, **117** (1992) 75–76.

[4] S. J. Haswell, P. O'neill e k. C.C. Bancroft. *Arsenic speciation in soil-pore waters from mineralized and unmineralized areas of south-west England.* Talanta, **32** (1985) 69 – 72.

[5] U. Ballin, R. Kruse e H. A. Rssel. *Determination of total arsenic and speciation of arseno-betaine in marine fish by means of reaction headspace gas chromatography utilizing flame-ionization detection and element specific spectrometric detection.* F. J. Anal. Chem., **350** (1994) 54–61.

[6] J. Hill, F. Hossain e A. C. Bagtzoglou. *Zonal management of arsenic contaminated ground water in northwestern bangladesh.* J. Environ. Man., **90** (2009) 3721 – 3729.

[7] P. Patnaik. *Handbook of Inorganic Chemicals.* McGraw-Hill, 2003.

[8] D.F.Shriver e P. Atkins. *Inorganic Chemistry.* Oxford University Press, 1999.

[9] C. Cervantes, G. ji, J. Ramirez e S. Silver. *Resistance to arsenic compounds in microorganisms.* FEMS Microb. Rev., **15** (1994) 355 – 367.

[10] B. P. Rosen, A. A. Ajees e T. R. McDermott. *Life and death with arsenic.* BioEssays, **33** (2011) 350–357.

[11] T. Marino, M. Michelini, N. Russo, E. Sicilia e M. Toscano. *The nature of the CAs bonds in arsaalkynes: an atoms in molecules and electron localization function study.* Theor. Chem. Acc., **131** (2012) 1–13.

[12] L. Weber. *The chemistry of arsenic carbon multiple bonds: Arsaalkenes and arsaalkynes.* Chemische Berichte, **129** (1996) 367–379.

[13] A. Chrostowska, V. Lemierre, A. Dargelos, J.-M. Sotiropoulos e J.-C. Guillemin. *Ionization potentials of heteroalkenes: a comparative study.* App. Org. Chem., **18** (2004) 690–693.

[14] D. Gonbeau, S. Lacombe, M. C. Lasnes, J. L. Ripoll e G. Pfister-Guillouzo. *Application of photoelectron spectroscopy to molecular properties. part 32. ethenylphosphine. synthesis by flash-vacuum thermolysis and characterization by photoelectron spectroscopy.* J. Am. Chem. Soc., **110** (1988) 2730–2735.

[15] J.-C. Guillemin, A. Chrostowska, A. Dargelos, T. X. M. Nguyen, A. Graciaa e P. Guenot. *Methylidynearsine (HCAs): synthesis and direct characterization by uv-photoelectron spectroscopy and mass spectrometry.* Chem. Commun. (2008) 4204–4206.

[16] O. Mó, M. Yáñez, J.-C. Guillemin, E. H. Riague, J.-F. Gal, P.-C. Maria e C. Dubin Poliart. *The gas-phase acidity of HCP,CH_3CP, HCAs, and CH_3CAs: An unexpected enhanced acidity of the methyl group.* Chem. Eur. J., **8** (2002) 4919–4924.

[17] F. Nazari e N. Ansari. *Theoretical insights into the trends in molecular properties of HCY, HSiY and HGeY molecules where Y = N, P, As.* J. Mol. Model., **16** (2010) 1075–1084.

[18] R. Marchal, D. Bégué, A. Chrostowska e C. Pouchan. *The importance of anharmonicity in predicting the ir spectra of low coordinated organoarsenic compounds.* Chem. Phys. Lett., **493** (2010) 24 – 26.

[19] R. C. Binning e L. A. Curtiss. *Compact contracted basis sets for third-row atoms: Ga-kr.* J Comp. Chem., **11** (1990) 1206–1216.

[20] D. A. McQuarrie. *Physical Chemistry - A molecular approach.* University Science Books, 1976.

[21] C. Møller e M. S. Plesset. *Note on an approximation treatment for many-electron systems.* Phys. Rev., **46** (1934) 618–622.

[22] F. Jensen. *Introduction to Computational Chemistry.* Nova York, 1999.

[23] R. J. Bartlett. *Many-body perturbation theory and coupled cluster theory for electron correlation in molecules.* Ann. Rev. Phys. Chem., **32** (1981) 359–401.

[24] T. B. Adler, G. Knizia e H.-J. Werner. *A simple and efficient CCSD(T)-F12 approximation.* J. Chem. Phys., **127** (2007) 221106–221110.

[25] C. Hattig, W. Klopper, A. Kohn e D. P. Tew. *Explicitly correlated electrons in molecules.* Chem. Rev., **112** (2012) 4–74.

[26] D. Feller, K. A. Peterson e J. G. Hill. *Calibration study of the CCSD(T)-F12a/b methods for C[sub 2] and small hydrocarbons.* J. Chem. Phys., **133** (2010) 184102–184119.

[27] L. Kong, F. A. Bischoff e E. F. Valeev. *Explicitly correlated R12/F12 Methods for Electronic Structure.* Chem. Rev., **112** (2012) 75–107.

[28] J. G. Hill, K. A. Peterson, G. Knizia e H.-J. Werner. *Extrapolating MP2 and CCSD explicitly correlated correlation energies to the complete basis set limit with first and second row correlation consistent basis sets.* J. Chem. Phys., **131** (2009) 194105–194118.

[29] D. I. Lyakh, M. Musiał, V. F. Lotrich e R. J. Bartlett. *Multireference nature of chemistry: The coupled-cluster view.* Chem. Rev., **112** (2012) 182–243.

[30] T. J. Lee e P. R. Taylor. *A diagnostic for determining the quality of single-reference electron correlation methods.* Int. J. Quantum Chem., **36** (1989) 199–207.

[31] N. H. Morgon e K. Coutinho &(Eds.). *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular.* Editora Livraria da Física, 2007.

[32] P. G. Szalay, T. Muller, G. Gidofalvi, H. Lischka e R. Shepard. *Multi-configuration self-consistent field and multireference configuration interaction methods and applications.* Chem. Rev., **112** (2012) 108–181.

[33] 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) 1007–1024.

[34] 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 → H_2+H reaction.* J. Chem. Phys., **100** (1994) 7410–7416.

[35] T. V. Alves, Y. Alexandre Aoto e F. R. Ornellas. *Structural and spectroscopic properties of the diazocarbene radical (CNN) and its ions CNN^+ and CNN^-: a high-level theoretical investigation.* Mol. Phys., **108** (2010) 2061–2071.

[36] F. R. Ornellas. *Thermochemistry of new molecular species: SBr and HSBr.* J. Chem. Phys., **126** (2007) 204314–204318.

[37] J. M. Hollas. *Modern Spectroscopy.* Jonh Wiley and Sons, 1992.

[38] O. Roberto-Neto. *Tese de Doutoramento.* Universidade de São Paulo, Instituto de Química, 1993.

[39] O. Sala. *I_2: uma molécula didática.* Quím. Nova, **31** (2008) 914 – 920.

[40] J. C. Cramer. *Essentials of computational chemistry: theories and models.* John Wiley & Sons, Inc., 2004.

[41] F. Eckert, P. Pulay e H.-J. Werner. *Ab initio geometry optimization for large molecules.* J. Comp. Chem., **18** (1997) 1473–1483.

[42] E. Hollauer, J. C. J. Ramos e P. S. Cardoso. *O modelo AM1 na previsão de frequências vibracionais.* Quím. Nova, **22** (1999) 684–692.

[43] T. Hrenar, G. Rauhut e H.-J. Werner. *Impact of local and density fitting approximations on harmonic vibrational frequencies.* J. Phys. Chem. A, **110** (2006) 2060–2064.

[44] J. Bowman. *The self-consistent-field approach to polyatomic vibrations.* Acc. Chem. Res., **19** (1986) 202–208.

[45] 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.

[46] 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) 204106–204120.

[47] M. Neff e G. Rauhut. *Toward large scale vibrational configuration interaction calculations.* J. Chem. Phys., **131** (2009) 124129–124137.

[48] 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) 6796–6807.

[49] 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) 1358–1362.

[50] 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.

[51] P.-O. Löwdin. *Quantum theory of many-particle systems. i. physical interpretations by means of density matrices, natural spin-orbitals, and convergence problems in the method of configurational interaction.* Phys. Rev., **97** (1955) 1474–1489.

[52] A.-R. Allouche. *Gabedit - graphical user interface for computational chemistry softwares.* J. Comp. Chem., **32** (2011) 174–182.

[53] T. Nakajima e K. Hirao. *The Douglas-Kroll-Hess Approach.* Chem. Rev., **112** (2012) 385–402.

[54] A. Radzig e B. Smirnov. *Reference Data on Atoms, Molecules, and Ions.* Springer-Verlag, Berlin, 1985.

[55] D. Feller, M. Vasiliu, D. J. Grant e D. A. Dixon. *Thermodynamic properties of arsenic compounds and the heat of formation of the as atom from high level electronic structure calculations.* J. Phys. Chem. A, **115** (2011) 14667–14676.

[56] 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) 10548–10561.

[57] S. R. Langhoff e E. R. Davidson. *Configuration interaction calculations on the nitrogen molecule.* Int. J. Quantum Chem., **8** (1974) 61–72.

[58] D. C. Rawlings, E. R. Davidson e M. Gouterman. *Theoretical investigations of the electronic states of porphyrins. Normal and hyper phosphorus porphyrins.* Int. J. Quantum Chem., **26** (1984) 251–274.

[59] H.-J. Werner, P. J. Knowles, R. Lindh, F. R. Manby, M. Schütz, P. Celani, T. Korona, A. Mitrushenkov, G. Rauhut, T. B. Adler, R. D. Amos, A. Bernhardsson, A. Berning, D. L. Cooper, M. J. O. Deegan, A. J. Dobbyn, F. Eckert, E. Goll, C. Hampel, G. Hetzer, T. Hrenar, G. Knizia, C. Köppl, Y. Liu, A. W. Lloyd, R. A. Mata, A. J. May, S. J. McNicholas, W. Meyer, M. E. Mura, A. Nicklass, P. Palmieri, K. Pflüger, R. Pitzer, M. Reiher, U. Schumann, H. Stoll, A. J. Stone, R. Tarroni, T. Thorsteinsson, M. Wang e A. Wolf. *MOLPRO, um pacote de programas ab initio*, 2006.

[60] J. Yang e D. J. Clouthier. *Electronic spectroscopy of the previously unknown arsenic carbide (AsC) free radical.* J. Chem. Phys., **135** (2011) 054309.

[61] A. P. de Lima Batista, A. G. Sampaio de Oliveira-Filho e F. R. Ornellas. *Excited electronic states, transition probabilities, and radiative lifetimes of CAs: A*

theoretical contribution and challenge to experimentalists. J. Phys. Chem. A, **115** (2011) 8399–8405.

[62] B. Galabov, Y. Yamaguchi, R. B. Remington e H. F. Schaefer. *High level ab initio quantum mechanical predictions of infrared intensities.* J. Phys. Chem. A, **106** (2002) 819–832.

[63] J. B. Ingels, J. M. Turney, N. A. Richardson, Y. Yamaguchi, H. F. Schaefer e III. *Characterization of singlet ground and low-lying electronic excited states of phosphaethyne and isophosphaethyne.* J. Chem. Phys., **125** (2006) 104306–104315.

[64] Y. H. Ding, X. R. Huang, Z. S. Li e C. C. Sun. *Theoretical study on potential-energy surface of CCNN.* J. Chem. Phys, **108** (1998) 2024–2027.

[65] B. Hajgato, N.-N. Pham-Tran, T. Veszpremi e M. T. Nguyen. *PCCP and its isomers: a theoretical study.* Phys. Chem. Chem. Phys., **3** (2001) 5158–5164.

[66] K. K. Lehmann, S. C. Ross e L. L. Lohr. *Experimental and ab initio determination of the bending potential of HCP.* J. Chem. Phys., **82** (1985) 4460–4469.

[67] H. S. Hong e R. J. Cave. *A theoretical investigation of the stability of HPC.* J. Chem. Phys., **98** (1994) 10036–10041.

[68] C. Beck, R. Schinke e J. Koput. *Vibrational spectroscopy of phosphaethyne (HCP). Potential energy surface, variational calculations, and comparison with experimental data.* J. Chem. Phys., **112** (2000) 8446–8457.

[69] H. Ishikawa, Y.-T. Chen, Y. Ohshima, J. Wang e R. W. Field. *Stimulated emission pumping spectroscopy of HCP near the isomerization barrier: E[sub VIB] 25 315 cm^{-1}.* J. Chem. Phys., **105** (1996) 7383–7401.

[70] E. Goldstein, S. Jin, M. R. Carrillo e R. J. Cave. *Ab initio study of the ground and excited states of HCP and its isomer HPC.* J. Comp. Chem., **14** (1993) 186–194.

[71] N. L. Ma, S. S. Wong, M. N. Paddon-Row e W.-K. Li. *Is HPC a minimum on the HCP potential surface? A failure of the møller-plesset perturbation theory.* Chem. Phys. Lett., **213** (1993) 189 – 195.

[72] G. Herzberg. *Molecular Spectra and Molecular Structure.* Van Nostrand, 1966.

[73] M. Chase. *NIST-JANAF Thermochemical tables.* J. Phys. Chem. Ref. Data Monogr., **9** (1998) 1.

[74] F. R. Ornellas. *Isomers on the [S_2, F_2] potential energy surface: Straightening out experimental and theoretical findings using a high-level theoretical approach.* Chem. Phys. Lett., **448** (2007) 24 – 30.

[75] W. Hermoso e F. R. Ornellas. *Exploring new molecular species on the ^{1}[H, Se, F] singlet potential energy surface: Energetics, structures, IR spectra, and heats of formation.* Chem. Phys. Lett., **479** (2009) 201–205.

[76] 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.

[77] F. R. Ornellas. *Thiothionyl bromide ($SSBr_2$): The elusive isomer of dibromodisulfane (BrSSBr).* Chem. Phys., **344** (2008) 95 – 100.

[78] J. I. W. Rydbeck, O.E.H.; Ellder. *Radio detection of interstellar CH.* Nature (London), **246** (1973) 466–468.

[79] A. Jordan e J. Robertson, A. *Thermodynamic properties of AsH_3 and its subhydrides.* J. Mater. Sci. Mater Electronics, **4** (1993) 215–224.

[80] H. Rau. *Vapour composition and Van der Waals constants of arsenic.* J. Chem. Thermodyn., **7** (1975) 27 – 32.

[81] D. D. Wagman, W. H. Evans, V. B. Parker, R. H. Schumm, I. Halow, S. M. Bailey, K. L. Churney e R. L. Nuttall. J. Phys. Chem. Ref. Data, **Suppl. 2, 11** (1982).

[82] R. G. Potter, D. M. Camaioni, M. Vasiliu e D. A. Dixon. *Thermochemistry of Lewis Adducts of BH_3 and nucleophilic substitution of triethylamine on NH_3BH_3 in Tetrahydrofuran.* Inorg. Chem., **49** (2010) 10512–10521.

[83] D. J. Grant e D. A. Dixon. *Thermodynamic properties of molecular borane phosphines, alane amines, and phosphine alanes and the $[BH_4^-][PH_4^+]$,$[AlH_4^-][NH_4^+]$, and $[AlH_4^-][PH_4^+]$ salts for chemical hydrogen storage systems from ab initio electronic structure theory.* J. Phys. Chem. A, **109** (2005) 10138–10147.

[84] H. Ishikawa, R. W. Field, S. C. Farantos, M. Joyeux, J. Koput, C. Beck e R. Schinke. *HCP$\longleftrightarrow$CPH isomerization caught in the act.* Ann. Rev. Phys. Chem., **50** (1999) 443–484.

[85] D. J. Wales e R. S. Berry. *Limitations of the Murrell-Laidler theorem.* J. Chem. Soc., Faraday Trans., **88** (1992) 543–544.

[86] F. B. C. Machado. *Dissertação de Mestrado.* Universidade de São Paulo, Instituto de Química, 1985.

[87] S. Nanbu, S. K. Gray, T. Kinoshita e M. Aoyagi. *Theoretical study of the potential energy surfaces and bound states of HCP.* J. Chem. Phys., **112** (2000) 5866–5876.

[88] G. Herzberg e K. K. Innes. *Ultraviolet absorption espectra of HCN and DNC systems.* Can. J. Phys., **35** (1957) 842–879.

[89] H. Ishikawa, C. Nagao e N. Mikami. *Observation of the excited vibrational levels in the ^1A" state of HCP by UV Double Resonance Spectroscopy.* J. Mol. Spectrosc., **194** (1999) 52 – 60.

[90] J. W. C. Johns, H. F. Shurvell e J. K. Tyler. *A spectroscopic study of HCP, the phosphorus analogue of hydrocyanic acid.* Can. J. Phys., **47** (1969) 893–920.

[91] H. N. Varambhia e J. Tennyson. *Electron-impact rotational and hyperfine excitation of HCN, HNC, DCN and DNC.* J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys., **40** (2007) 1211 – 1223.