

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
Instituto de Química  
Programa de Pós-Graduação em Química

ANTONIO RICARDO BELINASSI

**Reações bimoleculares em fase gasosa entre dicátions de halocarbonos**

**$CX^{2+}$  (X = F, Cl, Br, I) e átomos e moléculas pequenas**

Versão corrigida da Tese defendida

São Paulo  
Data de depósito na SPG:  
10/08/2022

ANTONIO RICARDO BELINASSI

**Reações bimoleculares em fase gasosa entre dicátions de halocarbonos  $CX^{2+}$  ( $X = F, Cl, Br, I$ ) e átomos e moléculas pequenas**

Tese apresentada ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo para a obtenção do título de Doutor em Ciências (Programa: Química)

Orientador: Prof. Dr. Fernando Rei Ornellas

São Paulo

2022

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Ficha Catalográfica elaborada eletronicamente pelo autor, utilizando o programa desenvolvido pela Seção Técnica de Informática do ICMC/USP e adaptado para a Divisão de Biblioteca e Documentação do Conjunto das Químicas da USP

Bibliotecária responsável pela orientação de catalogação da publicação:  
Marlene Aparecida Vieira - CRB - 8/5562

B431r Belinassi, Antonio Ricardo  
Reações bimoleculares em fase gasosa entre dicátions de halocarbonos CX<sub>2</sub><sup>+</sup> (X = F, Cl, Br, I) e átomos e moléculas pequenas / Antonio Ricardo Belinassi. - São Paulo, 2022.  
150 p.

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

1. Físico-química. 2. Química quântica. 3. Dicátions de halocarbonos. 4. Teoria de Landau-Zener. I. T. II. Ornellas, Fernando Rei, orientador.



Universidade de São Paulo  
**Instituto de Química**

"Reações bimoleculares em fase gasosa entre dicátions de halocarbonos  $CX_2^+$  ( $X = F, Cl, Br, I$ ) e átomos e moléculas pequenas"

## **ANTONIO RICARDO BELINASSI**

Tese de Doutorado submetida ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Ciências - no Programa de Química.

---

Prof. Dr. Fernando Rei Ornellas  
(Orientador e Presidente)

### **APROVADO(A) POR:**

---

Prof. Dr. Ataulpa Albert Carmo Braga  
IQ - USP

---

Prof. Dr. Amaury Augusto de Almeida  
IAG - USP

---

Prof. Dr. Francisco Bolivar Correto Machado  
ITA

SÃO PAULO  
07 de novembro de 2022

## **Agradecimentos**

Agradeço à Mônica, minha esposa, pelo amor e pela companhia durante todo esse tempo.

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

Ao Prof. Dr. Fernando R. Ornellas, por ter me dado uma oportunidade em seu grupo, pela orientação, incentivo e aprendizado ao longo desses anos.

Aos amigos de laboratório, Gabriel, João, Levi, Matheus e Paulo, pela amizade, pelas discussões científicas e filosóficas e pela disposição em sempre ajudar. Agradeço novamente ao Gabriel, pela companhia nas disciplinas e congressos, pelas conversas descontraídas dos mais diversos assuntos e pelo dia a dia da universidade.

Aos funcionários e professores do Instituto de Química (IQ-SP) e do departamento de Química da FFCLRP de Ribeirão Preto que, direta ou indiretamente, contribuíram para minha formação e para esta Tese.

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

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

## Resumo

Belinassi, A. R., **Reações bimoleculares em fase gasosa entre dicátions de halocarbonos  $CX^{2+}$  ( $X = F, Cl, Br, I$ ) e átomos e moléculas pequenas**. 2022. 150p. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Este estudo tem como foco principal a descrição de sistemas reacionais de haletos de carbono duplamente ionizados através de investigação teórica empregando-se métodos rigorosos de estrutura eletrônica com conjuntos extensos de funções de base. Em particular, estados eletrônicos que se correlacionam com os canais de dissociação de mais baixa energia dos sistemas reacionais  $CX^{2+}$  ( $X = F, Cl, Br, I$ ) + Gn (Gn = He, Ne, Ar, Kr, Xe) foram investigados. Partindo de uma colisão colinear e, conseqüentemente, usando o grupo de ponto  $C_{2v}$ , os estados eletrônicos ( $\Lambda + S$ ) que se correlacionam com os fragmentos de cada sistema no limite assintótico foram determinados. A aplicação da metodologia Interação de Configurações Multireferências (MRCI) levou à construção de Curvas de Energia Potencial (CEPs) acuradas para estes sistemas pela primeira vez na literatura. A qualidade desses cálculos pôde ser assegurada com a excelente concordância entre a energia de separação dos fragmentos no limite de dissociação calculada e a experimental.

Em relação à cinética e dinâmica química das reações deste estudo, a determinação da seção de choque de reação de transferência de carga foi obtida através da aplicação do modelo de Landau-Zener. De forma geral, a seção de choque de reação aumenta na medida em que descemos no grupo dos gases nobres. O sistema colisional envolvendo o dicátion de halocarbono  $CF^{2+}$  com hélio não possui uma seção de choque de reação significativa; por sua vez, a colisão com os demais gases nobres apresentaram valores de seção de choque condizentes com observações experimentais. Em particular, a colisão com xenônio leva a uma reação de dupla transferência de carga, para a qual a curva de energia potencial foi obtida e, portanto, o valor de seção de choque de reação foi também determinado. Já para os sistemas envolvendo os dicátions  $CCl^{2+}$ ,  $CBr^{2+}$  e  $CI^{2+}$  não ocorrem às reações de transferência de carga para as colisões envolvendo os átomos de hélio e de neônio devido as suas altas energias de ionização. Já para os

demais gases nobres, observa-se um aumento da seção de choque com o peso atômico, similar ao que foi determinado nos sistemas envolvendo o  $\text{CF}^{2+}$ .

**Palavras-chave:** química quântica e computacional, métodos *ab initio*, superfícies de energia potencial, cinética e dinâmica química, teoria de Landau-Zener, halocarbonos, dications.

## Abstract

Belinassi, A.R., **Gas phase bimolecular reactions between halocarbons dications  $CX^{2+}$  ( $X = F, Cl, Br, I$ ) and atoms and small molecules**. 2022. 150p. Ph. D. Thesis - Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

The main objective of this study is the description of reaction systems of doubly ionized carbon halides theoretically employing rigorous methods of electronic structure theory with extensive atomic basis sets. In particular, a manifold of molecular electronic states that correlate with the lowest lying dissociation channels of the reaction systems  $CX^{2+}$  ( $X = F, Cl, Br, I$ ) + Gn (Gn = He, Ne, Ar, Kr, Xe) were investigated. Following a collinear collision and, consequently, using the  $C_{2v}$  point group, the  $\Lambda^+ S$  molecular electronic states that correlate with the fragments of each collisional system in the asymptotic limit were determined. The use of the Multireference Configuration Interaction (MRCI) methodology led to the construction of accurate potential energy curves (PECs) for these systems for the first time in the literature. The quality of these calculations can be assessed by the excellent agreement between the separation energy of the fragments in the dissociation limits between the theoretical and experimental values.

Regarding the collision dynamics of the reactions, the determination of the charge transfer reaction cross section was obtained by the application of the Landau-Zener model. In general, the reaction cross section increases as we go down the noble gas group. The collisional system involving the halocarbon dication  $CF^{2+}$  with helium does not have a significant reaction cross section. On the other hand, the collision with the other noble gases presented cross section values consistent with experimental observations. In particular, the collision with xenon leads to a double charge transfer reaction, for which the potential energy curve was obtained and, therefore, the reaction cross section value was also estimated. For systems involving the dications  $CCl^{2+}$ ,  $CBr^{2+}$  and  $CI^{2+}$ , the charge transfer reactions do not occur for collisions involving helium and neon atoms due to their high ionization energies. For the other noble gases, there is an increase in the cross section with the atomic weight, similar to the cross sections estimated for the systems involving  $CF^{2+}$  dication.



**Keywords:** computational and quantum chemistry, potential energy curves, chemical dynamics, Landau-Zener theory, halocarbons dications.

# Lista de Figuras

2.1	(a) Curvas de energia potencial do LiF mostrando um cruzamento evitado entre dois estados $^1\Sigma^+$ . (b) Imagem esquemática de uma intersecção cônica. Licenciado sob domínio público, via Wikimedia Commons. . . . .	44
2.2	Representação esquemática de possíveis curvas de energia potencial para dicátions diatômicos (Adaptado da referência [17]). . . . .	45
2.3	Curvas diabáticas iônica e covalente (linhas tracejadas) e curvas adiabáticas (linhas cheias) para o LiF. . . . .	49
2.4	Parâmetros do modelo de Landau-Zener. As curvas diabáticas (linhas tracejadas) e adiabáticas (linhas cheias) estão presentes. $F_1$ e $F_2$ são as inclinações das curvas diabáticas no ponto de cruzamento. . . . .	54
2.5	Parâmetros para a dedução da seção de choque de espalhamento. Adaptado da Ref. [60]. . . . .	59
2.6	Curvas de energia potencial adiabáticas para os estados $^2\Sigma^+$ e $^2\Pi$ para o sistema $\text{SiH}^{2+}$ . . . . .	68
2.7	Seção de choque LZ em função do logaritmo da energia de colisão (em eV) para a reação ilustrada em 2.121. Valores da literatura obtidos na Ref. [68]. . . . .	68
3.1	(a) Curvas de energia potencial (CEPs) do sistema $\text{CF}^{2+} + \text{He}$ utilizando o conjunto de funções de base aug-cc-pV5Z. (b) CEPs do mesmo sistema utilizando o conjunto de funções de base aug-cc-pVTZ. . . . .	76
3.2	Curvas de energia potencial do $\text{CF}^{2+}$ para os estados eletrônicos X $^2\Sigma^+$ e A $^2\Pi$ . . . . .	77
3.3	(a) Seção de choque de reação LZ de transferência de carga para o sistema $\text{CF}^{2+} + \text{He}$ . (b) Seção de choque de reação LZ utilizando o conjunto de funções de base aug-cc-pVTZ. . . . .	78

3.4	(a) CEPs do sistema $CF^{2+} + Ne$ mostrando os cruzamentos evitados entre os estados $^2\Sigma^+$ e entre os $^2\Pi$ . (b) CEPs no limite de dissociação dos fragmentos moleculares e atômicos. . . . .	81
3.5	Seção de choque de reação LZ em função da energia de colisão para os canais de entrada $^2\Sigma^+$ e $^2\Pi$ . . . . .	82
3.6	(a) Curvas de energia potencial do sistema $CF^{2+} + Ar$ mostrando o cruzamento evitado entre os dois estados $^2\Sigma^+$ . (b) Curvas de energia potencial no limite de dissociação dos fragmentos moleculares e atômicos. . . . .	84
3.7	(a) Seção de choque de reação em função da energia de colisão para a colisão $CF^{2+} + Ar$ . (b) Comparação entre os sistemas colisionais $CF^{2+}$ com o He, Ne e Ar. . . . .	86
3.8	(a) Curvas de energia potencial do sistema $CF^{2+} + Kr$ mostrando o cruzamento evitado entre os dois estados $^2\Sigma^+$ . (b) Curvas de energia potencial no limite de dissociação dos fragmentos moleculares e atômicos. . . . .	89
3.9	(a) Seção de choque de reação em função da energia de colisão para o sistema $CF^{2+} + Kr$ . (b) Comparação entre os sistemas colisionais entre o $CF^{2+}$ com o He, Ne, Ar e Kr. . . . .	90
3.10	(a) Curvas de energia potencial do sistema $CF^{2+} + Xe$ mostrando o cruzamento evitado entre os estados $^2\Sigma^+$ . (b) Curvas de energia potencial no limite de dissociação dos fragmentos moleculares e atômicos. . . . .	93
3.11	(a) Seção de choque de reação LZ em função da energia de colisão para a reação $CF^{2+} + Xe$ . (b) Comparação entre os sistemas $CF^{2+}$ com o He, Ne, Ar, Kr e Xe. . . . .	95
3.12	Curvas de energia potencial do $CCl^{2+}$ para os estados eletrônicos X $^2\Sigma^+$ e A $^2\Pi$ . . . . .	100
3.13	(a) Curvas de energia potencial do sistema $CCl^{2+} + Ar$ . (b) Curvas de energia potencial no limite de dissociação dos fragmentos moleculares e atômicos. . . . .	101
3.14	Seção de choque de transferência de carga para o sistema $CCl^{2+} + Ar$ . . . . .	102
3.15	(a) Curvas de energia potencial do sistema $CCl^{2+} + Kr$ . (b) Curvas de energia potencial no limite de dissociação dos fragmentos moleculares e atômicos. . . . .	104
3.16	Seção de choque LZ de transferência de carga para o sistema $CCl^{2+} + Kr$ . . . . .	105

3.17 (a) Curvas de energia potencial do sistema $\text{CCl}^{2+} + \text{Xe}$ . (b) Curvas de energia potencial no limite de dissociação dos fragmentos moleculares e atômicos. . . . .	107
3.18 (a) Seção de choque LZ de transferência de carga (TC) para o sistema $\text{CCl}^{2+} + \text{Xe}$ . (b) Seção de choque LZ de TC para os sistemas $\text{CCl}^{2+} + \text{Gn}$ ( $\text{Gn} = \text{Ar}, \text{Kr}, \text{Xe}$ ). . . . .	108
3.19 Conjunto de estados eletrônicos moleculares $\Lambda + \text{S}$ do monocatión $\text{CBr}^+$ . . . . .	110
3.20 (a) Curvas de energia potencial do sistema $\text{CBr}^{2+} + \text{Ar}$ . (b) Curvas de energia potencial no limite de dissociação dos fragmentos moleculares e atômicos. . . . .	113
3.21 Seção de choque LZ de transferência de carga para o sistema $\text{CBr}^{2+} + \text{Ar}$ . . . . .	114
3.22 (a) CEPs dupletos do sistema $\text{CBr}^{2+} + \text{Kr}$ . (b) CEPs no limite de dissociação dos fragmentos moleculares e atômicos. . . . .	116
3.23 Seção de choque LZ de transferência de carga para o sistema $\text{CBr}^{2+} + \text{Kr}$ . . . . .	117
3.24 (a) CEPs dupletos do sistema $\text{CBr}^{2+} + \text{Xe}$ . (b) CEPs no limite de dissociação dos fragmentos moleculares e atômicos. . . . .	119
3.25 (a) Seção de choque LZ de transferência de carga para o sistema $\text{CBr}^{2+} + \text{Xe}$ . (b) Curvas de seção de choque LZ para os sistemas $\text{CBr}^{2+} + \text{Gn}$ ( $\text{Gn} = \text{Ar}, \text{Kr}, \text{Xe}$ ). . . . .	120
3.26 (a) CEPs dos estados fundamentais de $\text{Cl}, \text{Cl}^+$ e $\text{Cl}^{2+}$ . (b) CEPs do dicatión $\text{Cl}^{2+}$ . . . . .	122
3.27 (a) Estados dupletos do sistema $\text{Cl}^{2+} + \text{Ar}$ . (b) CEPs no limite assintótico de dissociação. . . . .	124
3.28 Seção de choque Landau-Zener para a reação (3.11) do sistema $\text{Cl}^{2+} + \text{Ar}$ . . . . .	125
3.29 (a) Curva de seção de choque LZ via cruzamento evitado em $4,9 a_0$ . (b) Curva de seção de choque LZ via cruzamento evitado em $17 a_0$ . . . . .	125
3.30 Seção de choque Landau-Zener para o sistema $\text{Cl}^{2+} + \text{Ar}$ . . . . .	126
3.31 (a) Estados moleculares dupletos para $\text{Cl}^{2+} + \text{Kr}$ . (b) CEPs no limite assintótico. . . . .	128
3.32 (a) Seção de choque LZ para a reação 3.12 via canal de entrada $^2\Sigma^+$ do sistema $\text{Cl}^{2+} + \text{Kr}$ . (b) Seção de choque LZ para as reações via canal de entrada $^2\Pi$ . . . . .	129
3.33 Seção de choque LZ para as reações via canal de entrada $^2\Sigma^+$ e $^2\Pi$ do sistema $\text{Cl}^{2+} + \text{Kr}$ . . . . .	130

3.34	(a) Estados moleculares dupletos $A_1 (\Sigma^+, \Delta)$ . (b) CEPs no limite assintótico. . .	132
3.35	(a) Curva da seção de choque LZ via canal de entrada $^2\Sigma^+$ . (b) Curvas da seção de choque LZ via canal de entrada $^2\Pi$ . . . . .	133
3.36	(a) Curvas da seção de choque LZ para o sistema $Cl^{2+} + Xe$ . (b) Curvas da seção de choque LZ para os sistemas $Cl^{2+} + Gn$ ( $Gn = Ar, Kr, Xe$ ). . . . .	134

# Lista de Tabelas

2.1	Estados moleculares obtidos pela combinação de um átomo com uma molécula diatômica. . . . .	43
3.1	Energias relativas (em eV) calculadas para os estados eletrônicos de $\text{CF}^+$ . . . .	72
3.2	Estados eletrônicos dos sistemas $\text{CF}^{2+} + \text{He}$ e $\text{CF}^+ + \text{He}^+$ , canais de dissociação e energias (em $\text{cm}^{-1}$ ) no limite de dissociação. . . . .	74
3.3	Estados eletrônicos do sistema $\text{CF}^{2+} + \text{Ne}$ , canais de dissociação e energias de separação (em $\text{cm}^{-1}$ ) no limite de dissociação. . . . .	80
3.4	Estados eletrônicos do sistema $\text{CF}^{2+} + \text{Ar}$ , canais de dissociação e energias (em $\text{cm}^{-1}$ ) no limite assintótico. . . . .	83
3.5	Estados eletrônicos do sistema $\text{CF}^{2+} + \text{Kr}$ , canais de dissociação e energias (em $\text{cm}^{-1}$ ) no limite assintótico. . . . .	88
3.6	Estados eletrônicos do sistema $\text{CF}^{2+} + \text{Xe}$ , canais de dissociação e energia (em $\text{cm}^{-1}$ ) no limite assintótico. . . . .	92
3.7	Constantes espectroscópicas dos estados $\Lambda+S$ da espécie $\text{CCl}^+$ . . . . .	97
3.8	Energia de excitação vertical ( $\Delta E_v$ , em eV) para os estados eletrônicos do $\text{CCl}^+$ . . . . .	98
3.9	Estados eletrônicos do sistema $\text{CCl}^{2+} + \text{Ar}$ , canais de dissociação e energia (em $\text{cm}^{-1}$ ) no limite de dissociação. . . . .	99
3.10	Estados eletrônicos do sistema $\text{CCl}^{2+} + \text{Kr}$ , canais de dissociação e energia (em $\text{cm}^{-1}$ ) no limite de dissociação. . . . .	103
3.11	Estados eletrônicos do sistema $\text{CCl}^{2+} + \text{Xe}$ , canais de dissociação e energia (em $\text{cm}^{-1}$ ) no limite de dissociação. . . . .	106
3.12	Energia de excitação vertical (eV) para os estados eletrônicos do $\text{CBr}^+$ . . . . .	110

3.13	Estados eletrônicos do sistema $CBr^{2+} + Ar$ , canais de dissociação e energia (em $cm^{-1}$ ) no limite de dissociação. . . . .	112
3.14	Estados eletrônicos do sistema $CBr^{2+} + Kr$ , canais de dissociação e energia (em $cm^{-1}$ ) no limite de dissociação. . . . .	115
3.15	Estados eletrônicos do sistema $CBr^{2+} + Xe$ , canais de dissociação e energia (em $cm^{-1}$ ) no limite de dissociação. . . . .	118
3.16	Energia de excitação vertical ( $\Delta E_v$ , em eV) para os estados eletrônicos do $CI^+$ . . .	121
3.17	Estados eletrônicos do sistema $CI^{2+} + Ar$ , canais de dissociação e energia (em $cm^{-1}$ ) no limite de dissociação. . . . .	123
3.18	Estados eletrônicos do sistema $CI^{2+} + Kr$ , canais de dissociação e energia (em $cm^{-1}$ ) no limite de dissociação. . . . .	127
3.19	Estados eletrônicos do sistema $CI^{2+} + Xe$ , canais de dissociação e energia (em $cm^{-1}$ ) no limite de dissociação. . . . .	131

## Lista de Abreviaturas e Siglas

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



# Sumário

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>19</b>
<b>2</b>	<b>Fundamentos Teóricos</b>	<b>25</b>
2.1	Aproximação de Born-Oppenheimer . . . . .	25
2.2	O Método de Hartree-Fock . . . . .	27
2.3	Conjuntos de Funções de Base . . . . .	31
2.4	Métodos Multiconfiguracionais de Estrutura Eletrônica . . . . .	35
2.4.1	O Método Interação de Configurações . . . . .	36
2.4.2	O Método do Campo Autoconsistente Multiconfiguracional . . . . .	39
2.4.3	O Método Interação de Configurações Multirreferências . . . . .	41
2.5	Cálculos <i>ab initio</i> de Superfícies de Energia Potencial . . . . .	41
2.6	Aproximação de Landau-Zener . . . . .	46
2.6.1	Além da Aproximação de Born-Oppenheimer . . . . .	47
2.6.2	Colisões Átomo-Átomo . . . . .	51
2.6.3	A Seção de Choque Landau-Zener . . . . .	58
<b>3</b>	<b>Resultados e Discussões</b>	<b>71</b>
3.1	O Sistema $CF^{2+} + Gn$ ( $Gn = He, Ne, Ar, Kr, Xe$ ) . . . . .	71
3.1.1	O sistema $CF^{2+} + He$ . . . . .	73
3.1.2	O sistema $CF^{2+} + Ne$ . . . . .	79
3.1.3	O sistema $CF^{2+} + Ar$ . . . . .	83
3.1.4	O sistema $CF^{2+} + Kr$ . . . . .	87
3.1.5	O Sistema $CF^{2+} + Xe$ . . . . .	91
3.2	O Sistema $CCl^{2+} + Gn$ ( $Gn = Ar, Kr, Xe$ ) . . . . .	96

3.2.1	O sistema $\text{CCl}^{2+} + \text{Ar}$ . . . . .	98
3.2.2	O sistema $\text{CCl}^{2+} + \text{Kr}$ . . . . .	102
3.2.3	O Sistema $\text{CCl}^{2+} + \text{Xe}$ . . . . .	106
3.3	O Sistema $\text{CBr}^{2+} + \text{Gn}$ ( $\text{Gn} = \text{Ar}, \text{Kr}, \text{Xe}$ ) . . . . .	109
3.3.1	O sistema $\text{CBr}^{2+} + \text{Ar}$ . . . . .	111
3.3.2	O sistema $\text{CBr}^{2+} + \text{Kr}$ . . . . .	113
3.3.3	O sistema $\text{CBr}^{2+} + \text{Xe}$ . . . . .	116
3.4	O Sistema $\text{Cl}^{2+} + \text{Gn}$ ( $\text{Gn} = \text{Ar}, \text{Kr}, \text{Xe}$ ) . . . . .	119
3.4.1	O sistema $\text{Cl}^{2+} + \text{Ar}$ . . . . .	122
3.4.2	O sistema $\text{Cl}^{2+} + \text{Kr}$ . . . . .	126
3.4.3	O sistema $\text{Cl}^{2+} + \text{Xe}$ . . . . .	129
<b>4</b>	<b>Conclusão</b>	<b>135</b>
	<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>137</b>
	<b>Súmula Curricular</b>	<b>147</b>



# Capítulo 1

## Introdução

Reações químicas entre íons e espécies neutras em fase gasosa têm sido objetos de investigações experimentais conduzidas a baixas pressões em espectrômetros de massa convencionais por mais de 60 anos [1]. Nas últimas décadas, pesquisas experimentais e computacionais buscam a compreensão de questões fundamentais acerca de íons duplamente carregados (dicátions) ligadas à estrutura, estabilidade e a natureza entre o equilíbrio da ligação química e a sua dissociação. Esse tipo de estudo atraiu a atenção de pesquisadores desde o artigo de Pauling, publicado em 1933, no qual é proposto teoricamente, pela primeira vez, que o dicátion  $\text{He}_2^{2+}$  pode eventualmente apresentar uma estabilidade desde que seus dois elétrons estejam associados a um orbital molecular ligante [2]. Sua detecção experimental foi finalmente realizada em seu estado fundamental por Guilhaus et al. [3]. Há pouco tempo atrás, uma edição especial da revista *Physical Chemistry Chemical Physics* (PCCP) foi inteiramente dedicada a publicações de espécies com múltiplas cargas [4]. Nessas últimas décadas, essa nova classe de processos químicos envolvendo reações entre dicátions com moléculas neutras e com poucos átomos vem sendo amplamente explorada [5–10].

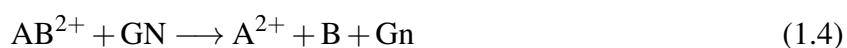
Um dicátion diatômico é definido como uma espécie duplamente carregada contendo dois centros atômicos (ou núcleos) com a fórmula geral  $\text{XY}^{2+}$ . Um aspecto fundamental a respeito de um dicátion é a sua estabilidade em relação ao canal de dissociação de seus fragmentos, ou seja, no limite de dissociação  $\text{X}^+ + \text{Y}^+$  ou  $\text{X}^{2+} + \text{Y}$ . O termo “termodinamicamente estável” é atribuído a um dicátion quando a energia do mínimo da curva de potencial de  $\text{XY}^{2+}$  está abaixo do limite de dissociação assintótico. Assim, um dicátion estável é previsto existir quando o li-

mite assintótico de menor energia estiver associado aos fragmentos  $X^{2+} + Y$ , ou seja, quando a energia de ionização (EI) de  $X^+$  for menor que a EI de  $Y$ . Um exemplo é a espécie estável  $XeHe^{2+}$ , no qual  $EI(Xe^+) = 20,98 \text{ eV}$  ( $169200 \text{ cm}^{-1}$ ) [11] é menor que  $EI(He) = 24,59 \text{ eV}$  ( $198311 \text{ cm}^{-1}$ ) [11]. Agora, se  $EI(X^+)$  for maior que  $EI(Y)$ , o dicátion correspondente será metaestável em relação ao limite de dissociação  $X^+ + Y^+$ . A presença de uma barreira energética confere ao sistema uma estabilidade que pode ser breve ou prolongada e, como consequência, muitos dicátions metaestáveis residem no pequeno poço potencial por um razoável período de tempo. Por exemplo, uma barreira energética de  $0,8 \text{ eV}$  ( $6452 \text{ cm}^{-1}$ ) impede que a dissociação espontânea do dicátion metaestável  $ArNe^{2+}$  ocorra, embora a energia liberada devido a separação das cargas seja cerca de  $4,5 \text{ eV}$  ( $36290 \text{ cm}^{-1}$ ) [12]. No entanto, uma vez que a curva de energia potencial repulsiva do canal de dissociação  $X^+ + Y^+$  cruza as vizinhanças do mínimo de  $XY^{2+}$ , o tempo de vida do dicátion diminui drasticamente, sendo assim chamado de “instável”. Por exemplo, é previsto teoricamente que uma curva de energia potencial repulsiva cruze a região de mínimo do estado fundamental da espécie  $Ne_2^{2+}$  [13]. A forma e as características das curvas de energia potencial dos dicátions será detalhada mais à frente (Seção 2.5).

Devido à alta energia contida nas espécies dicatiônicas (cerca de 30 a 40 eV acima da respectiva espécie neutra), suas reações levam, frequentemente, à formação de espécies eletronicamente excitadas, à decomposição subsequente de produtos também eletronicamente excitados, e à formação de pares de fragmentos unicamente carregados (monocátions) com a liberação de energia cinética relativamente alta. Um levantamento do estado da pesquisa sobre dicátions metaestáveis e, também, termodinamicamente estáveis foi apresentada em várias revisões realizadas por Schöder e Schwarz [14], Thissen et al. [15] e, recentemente, por Price et al. [16] e Sabzyan et al. [17].

Colisões entre dicátions e espécies neutras em fase gasosa em baixas energias comumente resultam em processos de transferência de carga (TC), com ou sem subsequente fragmentação em monocátions. Colisões empregando os gases nobres (Gn) como espécie neutra apresentam dois tipos de reatividade: a reação de transferência de carga e a dissociação induzida por colisão. Essas reações de TC podem ser classificadas como não-dissociativas (Reação 1.1) ou dissociativas (Reação 1.2). Reações de dissociação induzidas por colisão geralmente resultam

na separação de cargas (*Collision-induced Charge Separation - CICS*) (Reação 1.3), como também, processos de perda neutra induzida por colisão (*Collision-induced Neutral Loss - CINL*) (Reação 1.4) [18]. Processos com quebra e formação de ligações químicas também são frequentemente observados, entretanto, as seções de choque para tais reações são significativamente menores em relação aos processos de transferência de carga [19]. A reação 1.5 representa o caso de quebra e formação de ligação,



Obviamente, no caso de espécies dicatiônicas com mais de dois átomos estarem envolvidas, mais possibilidades de combinações entre seus átomos precisariam ser examinadas. Vale destacar que essas reações se tornaram experimentalmente viáveis devido a significativos avanços no desenvolvimento de espectrômetros de massa como se pode atestar na revisão de Price et al. [16]. O interesse nesses tipos de reações reflete um questionamento feito por pesquisadores do papel que os dicátions possam vir a ter na modelagem de processos físico-químicos em diversos ambientes como na ionosfera de planetas [15,20], processos químicos interestelares [21], e mesmo em diversos tipos de plasmas [22].

O estudo do mecanismo de muitas dessas reações tem sido baseado no modelo de Landau-Zener [23]. Nesse modelo, procura-se calcular a probabilidade de transição de um estado adiabático, correspondente a um canal reativo, para outro, associado aos produtos, numa região de cruzamento evitado. Reações envolvendo certos dicátions diatômicos são de grande interesse devido à sua natureza metaestável, ou seja, a energia do estado fundamental permanece, em geral, acima da energia dos fragmentos (monocátions) separados no limite de dissociação. Nesse aspecto, a caracterização energética e o tempo de vida destas espécies, como também, os me-

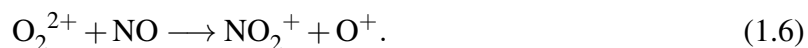
canismos de seus decaimentos são os principais objetivos de estudos experimentais [24–26] e teóricos [24, 27–29] nesta área.

Neste contexto, podemos enquadrar os dicátions de carbono e halogênios (halocarbonos) do tipo  $CX^{2+}$  ( $X = F, Cl, Br, I$ ). No caso do  $CF^{2+}$ , sua formação já foi evidenciada em estudos experimentais de espectrometria de massas por Proctor et al. [30]. Estudos teóricos em nível de teoria MP2/6-31G\* por Koch e Frenking confirmaram a estabilidade energética não usual tanto do  $CF^{2+}$  como do  $CF_2^{2+}$  [31]. Já Curtis e colaboradores, num estudo sobre os sistemas  $CF^{2+}$  e  $CCl^{2+}$  determinaram a quantidade de energia liberada na forma de energia cinética em processos de pré-dissociação desses íons [32]. Esses íons apresentam, como seria de esperar, uma dificuldade de obtenção e manuseio e, nesse sentido, estudos teóricos através de metodologias altamente correlacionadas caracterizando energeticamente seus estados eletrônicos e os correspondentes parâmetros espectroscópicos são muito desejáveis. No caso particular do  $CF^{2+}$ , o estado fundamental ( $X \ ^2\Sigma^+$ ) e o primeiro estado excitado ( $A \ ^2\Pi$ ) foram estudados por Senekowitsch et al. [27]. Vale destacar que, dessa série, estudamos recentemente a espécie metaestável  $CBr^{2+}$  obtendo o perfil energético e parâmetros espectroscópicos associados [33].

Estudos de reatividade envolvendo dicátions de halocarbonos ( $CX^{2+}$ ,  $X = F, Cl, Br, I$ ) com espécies neutras foram realizados experimentalmente apenas para a espécie  $CF^{2+}$ . Manning et al. [5] investigaram a reatividade das colisões dos dications  $CF^{2+}$  e  $CF_2^{2+}$  com gases nobres e energia de colisão experimental de laboratório de  $49 \pm 1$  eV. Esse trabalho mostrou que, para a colisão entre o dicátion  $CF^{2+}$  e os átomos do grupo dos gases nobres, a reação de transferência de carga ocorre entre as espécies envolvidas, produzindo os monocátions  $Gn^+$  e  $CF^+$ , no qual este último pode se dissociar em  $C^+$  e flúor atômico. Por exemplo, para a reação entre o dicátion  $CF^{2+}$  e He, foram observados pequenas quantidades de igual magnitude para os produtos iônicos  $C^+$  e  $F^+$ . A formação desse par iônico pode ser resultado de transferência de carga (Reação 1.2) ou de dissociação induzida por colisão (Reação 1.3). Porém, a reação de transferência de carga é dominante para os gases nobres pesados.

Como descrito acima, as primeiras investigações sobre a reatividade de dicátions foram realizadas em colisões de altas energias em espectrômetros de massas usuais. Na sua maioria, as interações observadas entre dicátions moleculares e espécies neutras têm resultado em rea-

ções de transferência de carga (RTC). Entretanto, experimentos realizados envolvendo colisões em fase gasosa em um tubo longo (*drift tube*), mostraram que os dicátions podem também se envolver em quebra e formação de ligações químicas, como no exemplo [34],



A observação experimental da ocorrência de reações entre dicátions moleculares e espécies neutras envolvendo a quebra e, em seguida, a formação de ligações químicas estimulou a investigação da reatividade química de dicátions nesses tipos de colisões. Nesse contexto, os dicátions de halocarbonos  $\text{CF}^{2+}$  e  $\text{CF}_2^{2+}$ , foram os íons mais estudados devido, em parte, às suas estabilidades [35]. Em trabalhos realizados no início da década de 90, Price et al. [36] observaram uma série de novas reações envolvendo a quebra e a formação de ligações entre dicátions de halocarbonos com espécies neutras ( $\text{Xe}$ ,  $\text{D}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{NO}$  e  $\text{CO}$ ). Esses experimentos foram conduzidos num aparelho de feixes cruzados em energias de colisão entre 30 e 50 eV, e os produtos iônicos foram monitorados por um espectrômetro de massas por tempo de voo. Em grande parte, a reação de transferência de carga é dominante nessas colisões, porém também foi verificado que ocorrem reações com quebra e formação de ligações e, desta forma, contribuem significativamente para o entendimento da química reacional dos dicátions. Nesse contexto, reações envolvendo o dicátion  $\text{CF}^{2+}$ , em que não foi observada a quebra e formação de ligações, foram conduzidas com o gás nobre xenônio ( $\text{Xe}$ ), nitrogênio ( $\text{N}_2$ ), monóxido de nitrogênio ( $\text{NO}$ ) e com o monóxido de carbono ( $\text{CO}$ ). Nessas colisões, os produtos formados são originados pelas reações de transferência de carga dissociativa (Reação 1.2) e não-dissociativa (Reação 1.1). Agora, colisões nas quais ocorrem a quebra e formação de ligações foram observadas para o  $\text{CF}^{2+}$  reagindo com o deutério ( $\text{D}_2$ ) e gás oxigênio ( $\text{O}_2$ ), nas quais foram detectados os produtos  $\text{CD}^+$  e  $\text{CO}^+$ , respectivamente.

No aspecto teórico/computacional, nada foi encontrado na literatura envolvendo estudos rigorosos, empregando metodologias *ab initio* de alto nível, para as reações do tipo acima descritas para derivados halogenados, além do dicátion  $\text{CF}^{2+}$ . Nesse contexto, a motivação para este estudo tem origem nas investigações da dinâmica da reação química e processos de transferência de carga nas colisões entre o dicátion  $\text{CF}^{2+}$  e gases nobres e moléculas com poucos



átomos. Assim, também estendemos a exploração das reações bimoleculares entre a série de dicátions de halocarbonos  $CX^{2+}$  ( $X = Cl, Br, I$ ) com átomos da família dos gases nobres. Dessa forma, o principal objetivo é a caracterização teórica da dinâmica e cinética química dessas reações bimoleculares valendo-se de abordagens de cálculos de estrutura eletrônica *ab initio* de alto nível e de modelos teóricos para a caracterização das reações.

## Capítulo 2

# Fundamentos Teóricos

A equação fundamental da descrição mecânico-quântica de sistemas atômicos e moleculares é a chamada *equação de Schrödinger* (2.1). As soluções dessa equação são denominadas *funções de onda* e nos permitem obter quaisquer propriedades de um determinado sistema quântico [37]. A equação de Schrödinger, apresentada como um problema de autovalores e em sua forma independente do tempo, é escrita como

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

em que  $\hat{H}$  é conhecido como operador Hamiltoniano,  $\Psi(\vec{r})$  é autofunção (função de onda) de  $\hat{H}$  e  $E$  é o autovalor ou energia do sistema. Os únicos sistemas que permitem a resolução analítica são os formados por um único elétron. Para os demais ( $N$ -elétrons), soluções numéricas de elevada acurácia podem ser obtidas com os recursos computacionais atuais. Com esse foco, este capítulo apresenta de forma sucinta alguns dos métodos modernos de estrutura eletrônica e aproximações necessárias para se obter resultados confiáveis de sistema multieletrônicos, os quais foram aplicados na investigação dos sistemas químicos deste trabalho de pesquisa.

### 2.1 Aproximação de Born-Oppenheimer

Atualmente, cálculos de propriedades atômicas e moleculares de sistemas polieletrônicos são realizados através de códigos computacionais desenvolvidos ao longo de décadas. Esses

programas possuem implementados diversos métodos matemáticos que resolvem numericamente a equação de Schrödinger de um determinado sistema químico.

Para um sistema molecular, o operador hamiltoniano (não-relativístico) contém os operadores de energia cinética,  $\hat{T}$ , e de energia potencial,  $\hat{V}$ , de todos os elétrons e núcleos,

$$\hat{H}_{total} = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{nn} \quad (2.2)$$

Nessa expressão,  $\hat{V}_{ee}$  é um operador associado ao potencial de repulsão eletrônica,  $\hat{V}_{en}$  é um operador associado ao potencial de atração elétrons-núcleos e  $\hat{V}_{nn}$  é um operador associado ao potencial de repulsão nuclear. A dificuldade de se resolver a equação de Schrödinger para um sistema de  $N$ -elétrons reside na complexidade do operador hamiltoniano. Uma importante etapa inicial em cálculos de estrutura eletrônica é a *aproximação de Born-Oppenheimer*. Essa aproximação, essencialmente, faz com que o hamiltoniano de  $N$ -elétrons seja simplificado e permite uma separação entre a função de onda nuclear e função de onda eletrônica.

Essa aproximação parte da disparidade entre as massas dos núcleos e dos elétrons, que resulta num movimento nuclear bastante lento comparado ao movimento eletrônico, fazendo com que os elétrons se adaptem instantaneamente a qualquer arranjo nuclear. Dessa forma, o núcleo é considerado fixo em relação ao movimento eletrônico. Nesta aproximação, o segundo termo da equação 2.2 pode ser desprezado, e o último termo, pode ser considerado constante. Sendo  $\vec{R}$  as coordenadas nucleares e  $\vec{r}$  as coordenadas eletrônicas,

$$\hat{H}_{total}\Psi_{total}(\vec{r}, \vec{R}) = E_{total}\Psi_{total}(\vec{r}, \vec{R}) \quad (2.3)$$

em que o operador hamiltoniano total é dado por,

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

e o operador hamiltoniano eletrônico escrito como,

$$\hat{H}_{el} = \hat{T}_e + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn} \quad (2.5)$$

Nessa aproximação, o termo de energia cinética nuclear pode ser tratado separadamente expressando a função de onda total como o produto abaixo,

$$\Psi_{total}(\vec{r}, \vec{R}) = \Psi_n(\vec{R})\Psi_{el}(\vec{r}, \vec{R}) \quad (2.6)$$

Aplicando o operador hamiltoniano eletrônico (eq. 2.5) à esquerda da função de onda eletrônica,

$$\hat{H}_{el}\Psi_{el}(\vec{r}, \vec{R}) = E_{el}(\vec{R})\Psi_{el}(\vec{r}, \vec{R}), \quad (2.7)$$

podemos notar que a energia eletrônica obtida será dependente das coordenadas nucleares  $\vec{R}$ . Essa aproximação corresponde a desprezar o acoplamento entre os movimentos nuclear e eletrônico, e o conjunto de energias obtidas para cada configuração nuclear fornece uma superfície de energia potencial (SEP), que corresponde ao potencial no qual os núcleos estão submetidos.

Uma vez conhecido o potencial no qual os núcleos se movimentam, resolve-se a equação de Schrödinger para o movimento nuclear,

$$[\hat{T}_n + E_{el}(\vec{R})]\Psi_n(\vec{R}) = E_{total}\Psi_n(\vec{R}) \quad (2.8)$$

Com a resolução da equação acima, é possível obter informações a respeito do movimento vibracional e rotacional de um determinado sistema químico e, portanto, conhecer suas propriedades espectroscópicas e cinéticas.

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

## 2.2 O Método de Hartree-Fock

O método do Campo Autoconsistente (*Self-consistent Field - SCF*) ou método de Hartree-Fock (HF) é o ponto de partida para o desenvolvimento das demais metodologias acuradas que incluem os chamados efeitos de correlação eletrônica, dos quais falaremos mais abaixo. Esta

será uma descrição necessariamente concisa, em que são consideradas algumas das principais idéias que sustentam esta aproximação e, portanto, tem como referência livros textos específicos de Química Quântica [38–40].

Dado que o operador hamiltoniano é escrito pela equação (2.5), em que estão consideradas a aproximação de Born-Oppenheimer e a ausência de efeitos relativísticos, deve-se determinar as autofunções do hamiltoniano eletrônico através da resolução da equação de Schrödinger eletrônica (eq. 2.7).

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

$$\begin{aligned}\langle\alpha|\alpha\rangle &= \langle\beta|\beta\rangle = 1 \\ \langle\alpha|\beta\rangle &= \langle\beta|\alpha\rangle = 0\end{aligned}\tag{2.9}$$

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

$$\phi(x, y, z, \omega) = \begin{cases} \psi(x, y, z)\alpha(\omega) \\ \text{ou} \\ \psi(x, y, z)\beta(\omega) \end{cases}\tag{2.10}$$

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

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_i, \dots, \mathbf{x}_j, \dots, \mathbf{x}_N) = -\Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_j, \dots, \mathbf{x}_i, \dots, \mathbf{x}_N) \quad (2.11)$$

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

$$\Phi_0(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = \frac{1}{(N!)^{1/2}} \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{x}_1) & \phi_2(\mathbf{x}_1) & \dots & \phi_N(\mathbf{x}_1) \\ \phi_1(\mathbf{x}_2) & \phi_2(\mathbf{x}_2) & \dots & \phi_N(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(\mathbf{x}_N) & \phi_2(\mathbf{x}_N) & \dots & \phi_N(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix} \quad (2.12)$$

que é o chamado determinante de Slater, em que  $(N!)^{-1/2}$  é a constante de normalização e  $\{\phi_i\}$  é uma base ortonormal de *spin-orbitais*. Trocar as coordenadas de dois elétrons corresponde à troca de duas linhas no determinante de Slater, mudando seu sinal. Se por outro lado, dois elétrons de mesmo componente de *spin* estão associados ao mesmo *spin-orbital*, isso corresponde a duas colunas iguais, o que leva o determinante a zero (princípio da exclusão de Pauli).

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

$$E_0[\{\phi\}] = \langle \Phi_{el} | \hat{H}_{el} | \Phi_{el} \rangle = \sum_a^N \langle a | \hat{h} | a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N [\langle ab | ab \rangle - \langle ab | ba \rangle] \quad (2.13)$$

nessa expressão,

$$\langle a | \hat{h} | a \rangle = \langle \phi_a | \hat{h} | \phi_a \rangle \quad (2.14)$$

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

$$\hat{h}_i = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{\alpha=1}^n \frac{Z_\alpha}{|r_i - R_\alpha|} \quad (2.15)$$

o qual atua no  $i$ -ésimo elétron; o somatório corre sobre todos os núcleos. Na equação 2.13,  $\langle ab|ab\rangle$  e  $\langle ab|ba\rangle$  são termos conhecidos como integrais de Coulomb e de Troca, respectivamente dados por:

$$\langle ab|ab\rangle = \left\langle \phi_a(\mathbf{x}_1)\phi_b(\mathbf{x}_2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_a(\mathbf{x}_1)\phi_b(\mathbf{x}_2) \right\rangle \quad (2.16)$$

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

Dessa forma, deve-se minimizar a energia através de procedimento variacional sob a restrição de que os *spin-orbitais* permaneçam ortonormais. Isto é realizado utilizando-se a técnica dos multiplicadores indeterminados de Lagrange [39], que leva a um conjunto de equações de autovalores denominadas de *equações de Hartree-Fock*:

$$\hat{F}(\mathbf{x}_i)\phi_a(\mathbf{x}_i) = \varepsilon_a\phi_a(\mathbf{x}_i) \quad (2.18)$$

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

$$\hat{F}(\mathbf{x}_i) = \hat{h}_i(\mathbf{x}_i) + \sum_b^N [\hat{J}_b(\mathbf{x}_i) - \hat{K}_b(\mathbf{x}_i)] \quad (2.19)$$

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

$$\hat{J}_b(\mathbf{x}_i)|\phi_a(\mathbf{x}_i)\rangle = \left\langle \phi_b(\mathbf{x}_j) \left| \frac{1}{r_{ij}} \right| \phi_b(\mathbf{x}_j) \right\rangle |\phi_a(\mathbf{x}_i)\rangle \quad (2.20)$$

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

e  $\varepsilon_a$  na equação 2.18 é a energia do *spin-orbital*  $\phi_a$ . Embora a equação 2.18 seja escrita, aparentemente, como uma equação linear de autovalores, no entanto, é melhor caracterizada como

uma equação de pseudo-autovalores devido à dependência funcional do operador de Fock nos operadores de Coulomb e de Troca, os quais são dependentes do conjunto de *spin-orbitais*  $\{\phi_n\}$ . Assim, as equações de Hartree-Fock são equações não-lineares e devem ser resolvidas por procedimento iterativo.

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

$$E_{corr} = E_{exata} - E_{HF} \quad (2.22)$$

O principal objetivo dos métodos *ab initio* conhecidos como pós-Hartree-Fock é recuperar grande parte da energia de correlação eletrônica para se obter uma descrição mais acurada de processos envolvendo sistemas atômicos e moleculares. Nas próximas seções, faremos uma extensão do conceito de correlação eletrônica e apresentaremos métodos rigorosos para a descrição da estrutura eletrônica, como interação de configurações e multiconfiguracionais, os quais são utilizados neste trabalho.

## 2.3 Conjuntos de Funções de Base

Os métodos de estrutura eletrônica iniciam os cálculos com a escolha de um conjunto de funções de base,  $\{\chi_s\}$ , que são utilizadas para expressar os orbitais moleculares. Esse procedimento foi proposto independentemente por Roothaan [41] e Hall [42] em 1951 e torna o cálculo das funções de onda SCF mais convenientes através da expansão da parte espacial dos orbitais moleculares,  $\phi_i$ , numa combinação linear do conjunto das funções de base,

$$\phi_i = \sum_{s=1}^b c_{si} \chi_s \quad (2.23)$$



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

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

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

$$\chi_{\zeta,n,l,m}^{STO}(r, \theta, \varphi) = NY_l^m(\theta, \varphi)r^{(n-1)}e^{-\zeta r} \quad (2.24)$$

em que  $N$  é a constante de normalização,  $\zeta$  é um parâmetro ajustável e  $Y_l^m$  são funções harmônicas esféricas. Embora existam algumas similaridades com os orbitais hidrogenóides, a utilização de funções STO leva a integrais de dois elétrons multicentradas em três ou quatro núcleos difíceis de serem calculadas, resultando em problemas de convergência e tornando sua utilização impraticável, exceto para átomos, moléculas diatômicas ou moléculas triatômicas lineares. Para contornar esse problema, foi proposto o uso de funções do tipo gaussiana (*Gaussian-type Orbitals* - GTO) substituindo a exponencial da parte radial das funções STO por uma função exponencial do tipo gaussiana ( $e^{-\alpha r^2}$ ). Esse segundo tipo de funções de base é dado por:

$$\chi_{n,l,m}^{GTO}(r, \theta, \varphi) = Nr^{(2n-l-2)}e^{-\alpha r^2}Y_l^m(\theta, \varphi) \quad (2.25)$$

ou em coordenadas cartesianas:

$$\chi_{ijk}^{GTO}(x, y, z) = Nx^i y^j z^k e^{-\alpha r^2} \quad (2.26)$$

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

diante.

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

Os conjuntos de base podem ser melhorados se forem utilizadas mais de uma função por orbital atômico. Assim, uma base *dupla-zeta* (DZ) é obtida pela substituição de cada STO de uma base mínima por dois STOs, que diferem entre si pelos seus expoentes orbitais ( $\zeta$ ). Uma base do tipo *tripla-zeta* (TZ) substitui cada STO de uma base mínima por três STOs. O mesmo ocorre para *quádrupla-zeta* (QZ), *quíntupla-zeta* (5Z), e assim em diante. Como os orbitais de valência estão envolvidos na formação das ligações químicas, na maior parte das vezes, só são adicionadas funções para descrever estes orbitais, o que leva às chamadas bases do tipo valência desdobrada (*split-valence*). Um exemplo destas bases é a chamada de 6-31G, que descreve os orbitais de valência com duas funções (uma composta pela combinação linear de três gaussianas), enquanto os orbitais do caroço são descritos por uma só função. Neste contexto, um conjunto de base do tipo *dupla-zeta de valência* (VDZ) utiliza dois STOs para cada orbital de valência, mas apenas um STO para cada orbital de caroço. Assim temos, *tripla-zeta de valência* (VTZ), etc, de acordo com o número de STOs usados para cada orbital de valência.

Na formação de um orbital molecular em uma ligação química, os orbitais atômicos de valência são distorcidos e seus centros de carga deslocados. Para permitir essa polarização, adiciona-se funções STOs cujos números quânticos  $l$  são maiores que os  $l$ 's dos orbitais da camada de valência. Essas bases são chamadas de conjunto de funções de polarização (P). Por exemplo, a *dupla-zeta polarizada* (DZP) origina-se da adição na DZ de um conjunto de cinco

(no caso de complexas) ou seis (no caso de cartesianas) funções  $3d$  nos elementos do primeiro e segundo períodos e um conjunto de três funções  $2p$  no átomo de hidrogênio.

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

$$\chi_r = \sum_u d_{ur} g_u \quad (2.27)$$

em que  $g_u$  são gaussianas cartesianas normalizadas (eq. 2.26) com diferentes  $\alpha$ 's (chamadas de *gaussianas primitivas*),  $d_{ur}$  são *coeficientes de contração* mantidos constantes durante o cálculo. Nesta forma,  $\chi_r$  é chamada de Função Gaussiana Contraída (*Contracted Gaussian-type Function* - (CGTF)). Com o uso dessas funções como base, o número de coeficientes variacionais para serem determinados é reduzido, com ganho de tempo computacional e com pequena perda em exatidão se os coeficientes  $d_{ur}$  são bem escolhidos.

Na medida em que os conjuntos de funções de base se tornam mais extensos, é importante que o cálculo convirja para o limite de base completa (*Complete Basis Set* - CBS). Dunning e colaboradores, usando métodos que incluem correlação eletrônica, desenvolveram uma série de bases CGTF denotadas cc-pVnZ ( $n = D, T, Q, 5$  e  $6$ ) especialmente projetadas para essa finalidade [43, 44]. Por exemplo, cc-pVDZ significa *consistente na correlação, dupla-zeta de valência polarizada*, e para os elementos do primeiro período, esta base pode ser escrita como (9s4p1d)/[3s2p1d] com o total de 14 funções, em que a parte entre parênteses indica o número e tipo das funções primitivas e a parte entre colchetes mostra o número e tipo das funções contraídas. Indo de cc-pVDZ para cc-pVTZ, adiciona-se uma primeira função  $f$ , além de um conjunto adicional de funções  $s$ ,  $p$  e  $d$ . Desta forma, a base cc-pVTZ para os elementos do primeiro período, pode ser descrita como (10s5p2d1f)/[4s3p2d1f] e contém 30 funções. O número de funções para as bases maiores, e também para os outros elementos, segue o mesmo princípio.

Essas bases de Dunning e colaboradores possuem algumas limitações na descrição de espécies aniônicas e estados eletrônicos excitados. Contorna-se esse problema adicionando funções primitivas difusas extras a cada conjunto de funções de mesmo momento angular  $l$ , que melhoraram a descrição da função de onda em regiões mais distantes do núcleo. A adição desse tipo de

função melhora a descrição de algumas propriedades como, por exemplo, momentos de dipolo, estados excitados, estrutura eletrônica de ânions, etc. Dessa forma, a base cc-pVDZ será aumentada (*augmented*) em uma função de cada tipo  $s$ ,  $p$  e  $d$ , e ficará com (10s5p2d)/[4s,3p,2d] e será denotada como aug-cc-pVDZ.

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

## 2.4 Métodos Multiconfiguracionais de Estrutura Eletrônica

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

mais acurados. Dessa forma, para a obtenção de resultados precisos e acurados de propriedades de interesse químico, deve ser necessário recuperar a maior quantidade possível da energia de correlação. Assim, o método a ser escolhido deve ser flexível para tratar esses aspectos de uma forma balanceada.

### 2.4.1 O Método Interação de Configurações

Uma maneira de recuperar a correlação eletrônica dinâmica é o método Interação de Configurações (*Configuration Interaction - CI*). Nesse método, as energias e as funções de onda são também obtidas variacionalmente. Inicia-se pela escolha do conjunto de funções de base atômicas que idealmente deveria ser completo. Os orbitais atômicos (ou moleculares) HF-SCF ( $\phi_i$ ) são escritos como combinações lineares de conjuntos de funções de base e as equações de Hartree-Fock (2.18) são resolvidas fornecendo os melhores coeficientes desta combinação linear. O número de orbitais atômicos (ou moleculares) obtidos é igual ao número das funções de base utilizada. Os orbitais ocupados de mais baixa energia estão associados ao estado fundamental. Os demais não ocupados são chamados de *orbitais virtuais*.

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

$$|\Psi_{el}\rangle = \sum_{i=1}^n c_i |\Phi_i\rangle \quad (2.28)$$

em que os coeficientes  $c_i$ , chamados de coeficientes CI, exprimem o peso de cada configuração e garantem a normalização. Escrita dessa maneira, esta função de onda é bastante genérica, podendo ser identificada com outros métodos que visam descrever a correlação eletrônica. Esses se diferenciam pelas configurações  $|\Phi_i\rangle$  utilizadas e pela maneira que determinam os coeficientes  $c_i$ . A metodologia CI utiliza a equação 2.28 como função de onda tentativa na resolução

variacional da equação de Schrödinger. Como o conjunto  $\{\Phi_i\}$  é ortonormal, isso equivale a resolver a equação matricial,

$$\mathbb{H}\mathbf{c} = E\mathbf{1}\mathbf{c} \quad (2.29)$$

em que  $\mathbb{H}$  é a matriz hamiltoniana  $n \times n$  cujos elementos são definidos por  $\langle \Phi_i | \hat{H} | \Phi_j \rangle$ ,  $\mathbf{1}$  é a matriz identidade ( $n \times n$ ) e  $\mathbf{c}$  é a matriz ( $n \times n$ ) dos coeficientes da expansão. Da solução da equação (2.29) resultam  $E_n$  autovalores correspondentes a cada estado (cada coluna de  $\mathbf{c}$ ). A solução da equação 2.29 corresponde à operação matemática de diagonalização da matriz CI, e a energia CI é a mais baixa possível, enquanto que o segundo autovalor mais baixo corresponde à energia do primeiro estado excitado, e assim por diante. Quanto mais completa for a expansão (2.28), mais exatos serão os correspondentes autovalores.

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

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

proporcional à energia de correlação de cada átomo ( $\Delta\epsilon$ ), ou seja,  $\Delta E = N\Delta\epsilon$ . Porém, para os métodos CI truncados esta relação não é obtida.

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

$$E(AB) = E(A) + E(B) \quad (2.30)$$

Como estes conceitos estão relacionados um ao outro, os modelos CI truncados falham neste tipo de teste também. Uma maneira de amenizar este problema é a chamada correção de Davidson [45], que é uma estimativa da contribuição de excitações quádruplas ou de ordem maior ( $E_Q^{corr}$ ) obtida a partir da energia de correlação calculada com excitações simples e duplas ( $E_{SD}^{corr}$ ):

$$E_Q^{corr} \approx (1 - c_0^2)E_{SD}^{corr} \quad (2.31)$$

em que  $c_0$  é o coeficiente do determinante Hartree-Fock na função de onda CISD normalizada. Dessa forma, o efeito dos termos excitados de maiores ordem é estimado a partir da energia obtida no CISD multiplicada por um fator que mede a relevância da função HF em nível CISD. Usualmente a correção de Davidson é indicada pelo símbolo +Q, então a aproximação à energia CISDTQ fornecida pela equação 2.31 é indicada como CISD+Q.

Nos métodos CI discutidos até o momento, somente são geradas funções de configuração de estado (CFSs) a partir de um único determinante. Isto corresponde a ter como referência uma função de onda do tipo HF-SCF. Entretanto, uma função de onda multiconfiguracional do tipo CASSCF, que será discutida na seção seguinte, pode ser utilizada como referência. Neste caso, um cálculo CISD envolve excitações de um e dois elétrons sobre todos os determinantes da função de onda de referência. Esta metodologia é conhecida como *multireference configuration interaction - MRCI* [46, 47] (Seção 2.4.3).

### 2.4.2 O Método do Campo Autoconsistente Multiconfiguracional

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

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

Na busca de resultados satisfatórios, é importante na metodologia MCSCF que a função de onda seja flexível o suficiente para que possa incorporar os efeitos de correlação não-dinâmica. Escrita também como uma combinação na forma da eq. 2.28, uma maneira de gerá-las automaticamente é através do método multiconfiguracional mais comumente utilizado e conhecido como *Campo Autoconsistente de Espaço Ativo Completo* (CASSCF) [48–50]. Os orbitais usados nas CSFs são escritos como combinações lineares das funções de base,

$$\phi_i = \sum_{r=1}^b c_{ri} \chi_r \quad (2.32)$$

Esses orbitais são divididos em ativos, inativos e virtuais. Esses últimos estão desocupados



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

$$\Psi = \sum_i b_i \Phi_i \quad (2.33)$$

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

Um ponto importante desta metodologia é a possibilidade de descrever simultaneamente estados excitados. Isso é feito através de uma base de orbitais moleculares comuns para todos os estados durante o processo de otimização pelo método conhecido como *state-averaged CASSCF* (SA-CASSCF) [48–50]. Estes orbitais são obtidos pela minimização da média das energias eletrônicas, dada por:

$$E_{media} = \sum_{I=0}^n \omega_I E_I \quad (2.34)$$

em que  $n$  é o número de estados eletrônicos calculados simultaneamente,  $\omega_I$  e  $E_I$  representam, respectivamente, o peso e a energia do  $I$ -ésimo estado eletrônico. O método SA-CASSCF [48–50] possui algumas vantagens, tais como, vários estados obtidos em um único cálculo, os estados são ortogonais facilitando o cálculo de propriedades de transição e a convergência é relativamente não problemática. A maior desvantagem é que os orbitais moleculares dos diferentes estados podem ser muito diferentes e o uso dos orbitais médios pode não retornar uma solução tão boa quanto se cada estado fosse obtido isoladamente. Todavia, a melhor maneira

de se estudar sistemas com elevado número de estados eletrônicos é inicialmente descrevê-lo através do método SA-CASSCF [48–50].

### 2.4.3 O Método Interação de Configurações Multirreferências

O método CI multirreferência (MRCI) [46, 47] é amplamente usado no tratamento das correlações estática e dinâmica combinando conjuntamente a metodologia MCSCF e o CI convencional. Neste método, utiliza-se uma função de onda SA-CASSCF [48–50] como referência com os orbitais otimizados e promove-se os elétrons (excitações simples e duplas) das funções de referência ( $\Phi_1, \Phi_2, \dots, \Phi_m$ ) para orbitais virtuais, produzindo assim, CSFs adicionais ( $\Phi_{m+1}, \dots, \Phi_n$ ). Tipicamente, as funções de referência irão conter todos determinantes resultantes de excitações de todos os elétrons nesse espaço nos correspondentes orbitais ativos. Essa combinação de função de referência (correlação estática) com configurações formadas pelas excitações de elétrons (correlação dinâmica) eleva o tempo computacional de forma significativa, porém é capaz de descrever superfícies de energia potencial (SEPs) de forma mais acurada e uniforme.

## 2.5 Cálculos *ab initio* de Superfícies de Energia Potencial

Na busca de uma descrição mais acurada e uniforme de uma superfície de energia potencial (SEP) para um sistema químico reacional, cálculos *ab initio* forneceram ao longo destas últimas décadas, muitas das informações conhecidas a respeito de superfícies potenciais [51–54]. A acurácia do resultado depende dos métodos de estrutura eletrônica utilizados no tratamento da correlação eletrônica, como também, pelo número de funções de base utilizado no cálculo. Para muitas reações químicas, a SEP descrita é tão precisa quanto os resultados experimentais, como por exemplo, cálculos de frequências vibracionais harmônicas com erro ao redor de 5% [55].

Nesses aspectos, o ponto de partida para um cálculo de dinâmica molecular de uma determinada reação química é a construção de uma superfície de energia potencial adequada. O conceito da SEP já foi descrito qualitativamente dentro da aproximação de Born-Oppenheimer (seção 2.1). O procedimento comum é traçar a energia potencial em função de certas distâncias

de ligação. Se a reação envolve apenas dois átomos, a distância entre os dois núcleos atômicos é utilizada para a construção da curva de energia potencial, gerando assim, um gráfico de duas dimensões bastante conhecido. Agora, se três átomos estão envolvidos, como numa reação do tipo



o sistema requer três coordenadas internas (duas distâncias e um ângulo) para descrevê-lo. Mesmo para esse sistema reacional simples, o potencial é uma hipersuperfície de quatro dimensões. Como não é possível construir ou visualizar uma superfície de quatro dimensões, é necessário fixar uma dessas coordenadas em um determinado valor. Geralmente, fixa-se o ângulo entre os núcleos atômicos A—B—C em  $180^\circ$  e um gráfico em três dimensões é construído e pode ser entendido como um “corte” através da hipersuperfície de quatro dimensões.

Na maior parte das vezes ou de acordo com o tipo de reação de interesse, busca-se construir a superfície de energia potencial do estado eletrônico fundamental do sistema molecular. No entanto, cada sistema possui um conjunto de estados eletrônicos excitados, cada qual com sua própria superfície potencial. No caso de um sistema diatômico, esses estados excitados podem ser conhecidos previamente, ou seja, podem ser determinados através do uso das regras de Wigner-Witmer [56] para cada canal de dissociação (limite assintótico dos fragmentos atômicos). Aqui, será feita uma apresentação da extensão dessa regra aplicada em sistemas triatômicos. O método também pode ser aplicado em moléculas contendo quatro ou mais átomos, porém nesses casos, os detalhes podem ser consultados no livro do Herzberg [57].

Para moléculas lineares ou para processos reativos no qual uma aproximação linear é a mais favorecida, a melhor representação geométrica da colisão é a colinear (grupo de ponto  $C_{\infty v}$ ). Então, se um átomo (1) com momento angular orbital  $L_1$  e uma diatômica (2) com momento angular orbital  $\Lambda_d = |\sum M_{L_i}|$  se aproximam através do eixo internuclear para formar uma triatômica linear, o  $\Lambda$  resultante será dado por

$$\Lambda = |M_{L_1} + M_{L_2}| \quad (2.35)$$

em que  $M_{L_1} = L, L-1, \dots, -L$  e  $M_{L_2} = \pm\Lambda_d$ , enquanto que os valores totais de *spin*  $S$  são obti-

dos pela soma vetorial dos valores individuais dos *spins* eletrônicos. Como exemplo, vejamos a molécula de HCN. Se a mesma é formada a partir da diatômica CH em seu estado fundamental ( $^2\Pi$ ) e o nitrogênio também em seu estado fundamental ( $^4S$ ), obtemos apenas o valor  $\Lambda = 1$ , enquanto o *spin* resultante é  $S = 2$  ou  $1$ ; assim, obtemos os estados eletrônicos  $^5\Pi$  ou  $^3\Pi$  para o HCN. Porém, a combinação dos estados fundamentais das espécies CH e N não origina o estado fundamental  $^1\Sigma^+$  da molécula HCN. Assim, conclui-se que a molécula HCN em seu estado fundamental não dissocia-se nos estados fundamentais de CH e N. Por outro lado, se HCN é formada pelos fragmentos H ( $^2S$ ) e CN ( $^2\Sigma^+$ ), obtemos o valor de  $\Lambda = 0$ , enquanto o *spin* resultante é  $S = 1$  ou  $S = 0$ , levando aos estados eletrônicos  $^3\Sigma^+$  e  $^1\Sigma^+$ . A tabela 2.1 abaixo mostra os estados eletrônicos de triatômicas resultantes de combinações de átomos nos estados S, P e D com estados moleculares  $\Sigma^+$ ,  $\Sigma^-$  e  $\Pi$ .

Tabela 2.1: Estados moleculares obtidos pela combinação de um átomo com uma molécula diatômica.

Estados do átomo e molécula separados	Estado molecular resultante
$S_g + \Sigma^+$ ou $S_u + \Sigma^-$	$\Sigma^+$
$S_g + \Sigma^-$ ou $S_u + \Sigma^+$	$\Sigma^-$
$S_g + \Pi$ ou $S_u + \Pi$	$\Pi$
$P_g + \Sigma^+$ ou $P_u + \Sigma^-$	$\Sigma^-, \Pi$
$P_g + \Sigma^-$ ou $P_u + \Sigma^+$	$\Sigma^+, \Pi$
$P_g + \Pi$ ou $P_u + \Pi$	$\Sigma^+, \Sigma^-, \Pi, \Delta$
$D_g + \Sigma^+$ ou $D_u + \Sigma^-$	$\Sigma^+, \Pi, \Delta$
$D_g + \Sigma^-$ ou $D_u + \Sigma^+$	$\Sigma^-, \Pi, \Delta$
$D_g + \Pi$ ou $D_u + \Pi$	$\Sigma^+, \Sigma^-, \Pi(2), \Delta, \Phi$

Uma das consequências da aproximação de Born-Oppenheimer para o caso de moléculas diatômicas, é que as curvas de energia potencial de estados de mesma simetria espacial e multiplicidade de *spin* não se cruzam, ou seja, os dois estados interagem repulsivamente de tal forma que o cruzamento é evitado. Isto leva à chamada regra do cruzamento evitado, a qual diz que dois estados eletrônicos de mesma simetria (espacial e *spin*) não se cruzam. Esta regra

aplica-se para curvas de energia potencial adiabáticas, ou seja, curvas que são construídas através da aproximação de Born-Oppenheimer. Como exemplo, a Figura 2.1 mostra as curvas do sistema diatômico LiF. Já CEPs de estados de mesma simetria que se cruzam são conhecidas frequentemente como curvas diabáticas.

Agora, considere um sistema triatômico, para o qual a hipersuperfície depende de três coordenadas internas. Nesse tipo de sistema, intersecções entre superfícies de diferentes simetrias ocorrem, assim como intersecções evitadas de superfícies potenciais de mesmas simetrias também são vistas. Porém, há também uma terceira possibilidade, na qual surgem intersecções entre superfícies de simetrias iguais. Então, a partir do ponto de intersecção das superfícies, conhecido como uma intersecção cônica, forma-se uma superfície com a forma de um duplo cone como ilustrado na Figura 2.1.

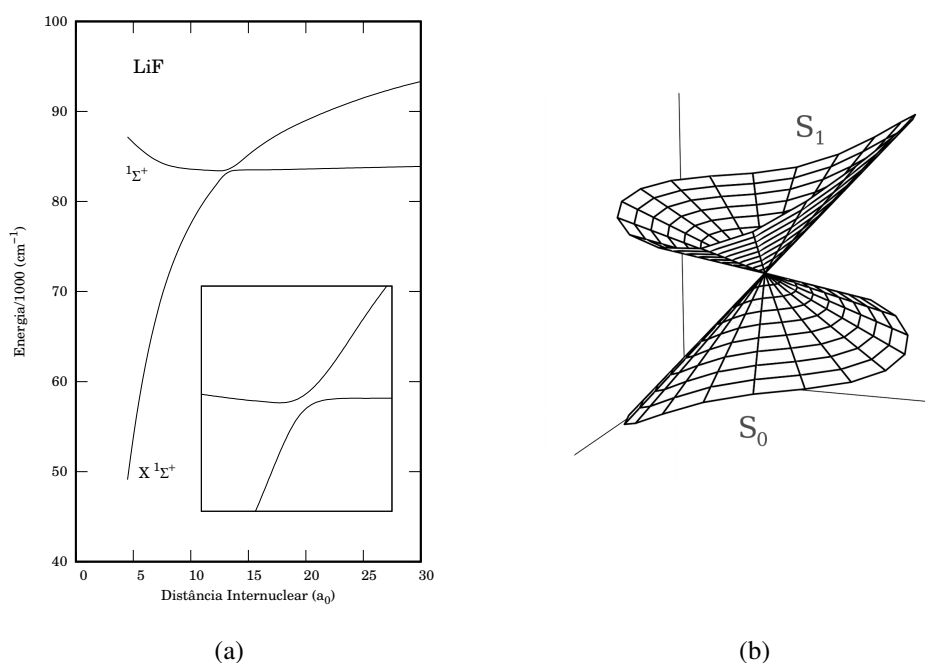


Figura 2.1: (a) Curvas de energia potencial do LiF mostrando um cruzamento evitado entre dois estados  $1\Sigma^+$ . (b) Imagem esquemática de uma intersecção cônica. Licenciado sob domínio público, via Wikimedia Commons.

Referindo-se a espécies químicas dicatiónicas novamente, a forma da curva de energia potencial está conectada com a estabilidade das mesmas. As propriedades únicas dos dicátions moleculares justifica o grande interesse na utilização de métodos *ab initio* na construção de curvas de energia potencial dos estados eletrônicos dessas espécies. Esses cálculos também se

justificam pelo fato de que a obtenção de uma SEP é o primeiro passo para caracterizar qualquer espécie molecular, ou seja, uma superfície ou curva potencial acurada é determinante no estudo e interpretação do comportamento desses sistemas em qualquer condição experimental.

Assim, como visto anteriormente, dicátions moleculares são caracterizados como termodinamicamente estáveis, metaestáveis ou instáveis de acordo com a natureza de suas curvas potenciais. Um dicátion  $XY^{2+}$  tem duas possibilidades de dissociação: um canal atrativo  $X^{2+} \cdots Y$  (ou  $X \cdots Y^{2+}$ ) e um canal repulsivo  $X^+ \cdots Y^+$ . A posição relativa das curvas de energia potencial diabáticas desses dois canais é determinante para a estabilidade do sistema. Algumas dessas possibilidades estão apresentadas esquematicamente na Figura 2.2.

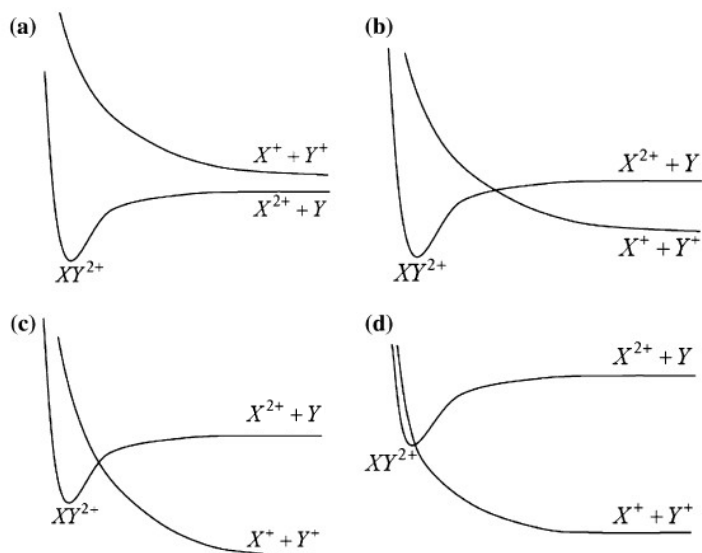


Figura 2.2: Representação esquemática de possíveis curvas de energia potencial para dicátions diatômicos (Adaptado da referência [17]).

O perfil da curva de energia potencial de um dicátion termodinamicamente estável é de tal forma que o canal repulsivo ou dissocia-se acima do canal atrativo ou os canais se cruzam em uma distância interatômica grande (esquemas (a) e (b) da Figura 2.2). Já para um dicátion do tipo metaestável, as curvas de energia potenciais estão dispostas de tal forma que o cruzamento ocorre em distâncias menores resultando numa curva com um mínimo local. O dicátion metaestável pode ser dissociado por efeito túnel (esquema (c) da Figura 2.2). Já para um dicátion instável, a curva potencial repulsiva cruza a atrativa nas vizinhanças do mínimo local (esquema (d) da Figura 2.2).

Vimos que a separação do movimento nuclear e eletrônico através da aproximação de Born-

Oppenheimer é central em cálculos de Química Computacional. Uma vez que a função de onda eletrônica é resolvida para um conjunto de geometrias nucleares, obtemos a superfície de energia potencial do sistema. Se há  $N$  núcleos, haverá  $3N-6(5)$  coordenadas internas que descrevem o movimento nuclear na superfície potencial. Uma descrição acurada da SEP requer cálculos de estrutura eletrônica com a utilização de funções de base de alta qualidade (quádrupla ou quántupla-zeta) que demandam elevado tempo computacional. Nesses aspectos, devemos direcionar os cálculos para a parte “quimicamente relevante” da superfície potencial, isto é, nos arranjos nucleares que possuem energias mais baixas. Por exemplo, vibrações moleculares ocorrem em um mínimo da SEP, ou seja, local que corresponde a um estado estacionário do sistema. Por outro lado, reações químicas correspondem a movimentos que podem ser descritos de forma qualitativa como a localização do caminho de menor energia que percorre de um mínimo a outro na superfície potencial.

## 2.6 Aproximação de Landau-Zener

Processos de transferência de carga podem ser representados pela seguinte forma geral:



em que  $Y$  é uma espécie neutra, e  $X^{q+}$  é um cátion com  $q \geq 2$ . A espécie  $X^{q+}$  está em seu estado fundamental, como também  $X^{(q-1)}$  pode estar, porém, em grande parte desses processos,  $X^{(q-1)}$  estará em seu estado excitado. Neste trabalho,  $X^{q+}$  é um dicátion de halocarbono ( $CX^{2+}$ ,  $X$  sendo um halogênio), e a maioria dos canais de saída que se seguem após a interação do dicátion com a espécie neutra é frequentemente uma reação de transferência eletrônica única (SET - *Single Electron Transfer*). Dessa forma, a reação da equação (2.36) pode ser escrita como:



Na medida em que um dicátion se aproxima de uma espécie neutra, ocorre uma interação eletrostática entre a carga do dicátion e o dipolo induzido na espécie neutra; esta interação

possui uma dependência de  $r^{-4}$  (em que  $r$  é a distância entre o átomo e o centro de massa da molécula). Agora, quando os reagentes mais se aproximam um do outro, as forças repulsivas prevalecem sobre o potencial de polarização-atração e a interação passa a ser repulsiva. A reação de transferência de um único elétron resulta num par de monocátions, cujo potencial pode ser representado pela repulsão coulômbica. A diferença de energia entre as regiões assintóticas dos reagentes e produtos ( $\Delta E$ ) corresponde à diferença entre o primeiro potencial de ionização da espécie neutra e o segundo potencial de ionização do dicátion. Um valor de  $\Delta E < 0$  indica que o processo SET é exoérgico:

$$\Delta E = PI(Y \rightarrow Y^+) - PI(X^+ \rightarrow X^{2+}). \quad (2.38)$$

No tratamento teórico dessas reações, uma primeira aproximação é fazer uso de um modelo conhecido como de Landau-Zener [58, 59]. Nesse modelo, procura-se obter a probabilidade de transição não-adiabática, em colisões atômicas e moleculares, entre dois estados moleculares numa situação de cruzamento evitado. Nas próximas subseções, é realizada uma apresentação das principais equações e conceitos teóricos para o tratamento quantitativo de colisões atômicas que resultam em transferência eletrônica. Nesta breve exposição, foram utilizados livros textos específicos sobre a dinâmica das colisões moleculares [60–62].

### 2.6.1 Além da Aproximação de Born-Oppenheimer

Colisões inelásticas envolvendo a transferência do movimento nuclear de uma superfície de energia potencial para outra são chamadas de processos não-adiabáticos e devem ser descritos por uma teoria que vai além da aproximação de Born-Oppenheimer. Para isso, devemos incluir o acoplamento entre os estados eletrônicos e os operadores nucleares.

Funções de onda eletrônicas são expressas em coordenadas ( $q$ ) que são referenciadas aos núcleos atômicos e, por sua vez, as coordenadas nucleares ( $Q$ ) são referentes ao centro de massa do sistema. Dessa forma, o hamiltoniano total pode ser escrito como

$$\hat{H} = \hat{T}_n(Q) + \hat{T}_e(q) + V(q, Q) \quad (2.39)$$



em que  $\hat{T}_n$  e  $\hat{T}_e$  são os operadores de energia cinética dos núcleos e elétrons, respectivamente,

$$\hat{T}_n = -\sum_k \frac{\hbar^2}{2\mu_k} \frac{\partial^2}{\partial Q_k^2}, \quad \hat{T}_e = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial q_i^2} \quad (2.40)$$

em que  $\mu_k$  é a massa reduzida associada com as coordenadas nucleares  $Q_k$  e  $m$  é a massa do elétron.

Na aproximação de Born-Oppenheimer, os estados eletrônicos moleculares são autofunções do hamiltoniano eletrônico que, por sua vez, pode ser escrito como o hamiltoniano total (2.39) exceto o operador de energia cinética nuclear

$$\hat{H}_e(q, Q) = \hat{H} - \hat{T}_n(Q) \quad (2.41)$$

assim, a equação de Schrödinger pode ser escrita como

$$[\hat{H}_e(q, Q) - V_j(Q)]\Psi_j(q; Q) = 0 \quad (2.42)$$

em que  $\Psi_j(q; Q)$  são as funções de onda dos estados moleculares adiabáticos e  $V_j(Q)$  são os potenciais adiabáticos. Ambos são parametricamente dependentes das coordenadas nucleares.

Autofunções do operador hamiltoniano total podem ser obtidas a partir da expansão do produto das funções adiabáticas e das funções nucleares  $\Phi_j(Q)$  como na equação abaixo:

$$[\hat{T}_n(Q) + \hat{H}_e(q, Q) - E] \sum_j \Psi_j(q; Q) \Phi_j(Q) = 0. \quad (2.43)$$

Multiplicando a equação acima pela esquerda por  $\Psi_i^*(q; Q)$  e integrando sobre o espaço da coordenada  $q$  e usando a equação (2.42), obtemos

$$\sum_j [\langle \Psi_i(q; Q) | \hat{T}_n(Q) | \Psi_j(q; Q) \Phi_j(Q) \rangle + \delta_{ij} (V_j(Q) - E) \Phi_j(Q)] = 0. \quad (2.44)$$

As funções de onda nucleares adiabáticas são obtidas assumindo que as  $\Psi_j(q; Q)$  são funções que variam lentamente em relação a  $Q$ , de tal forma que termos como  $\partial \Psi_j(q; Q) / \partial Q_k$  podem ser desprezados. Neste caso, podemos escrever

$$\hat{T}_n(Q)\Psi_j(q;Q)\Phi_Q = \Psi_j(q;Q)\hat{T}_n(Q)\Phi_j(Q) \quad (2.45)$$

e, assim, as funções nucleares satisfazem às equações

$$[\hat{T}_n(Q) + V_i(Q) - E]\Phi_i(Q) = 0. \quad (2.46)$$

Existem situações em que as funções de onda eletrônicas não variam lentamente em relação às coordenadas nucleares de forma que a aproximação da equação 2.45 não pode ser realizada. Voltemos ao caso da Figura 2.1 que ilustra esse caso. As curvas de energia potencial do LiF apresentam uma região de cruzamento evitado ao redor de  $13,5 a_0$  ( $\sim 7,1 \text{ \AA}$ ) como pode ser visto ampliado na Figura 2.3 abaixo.

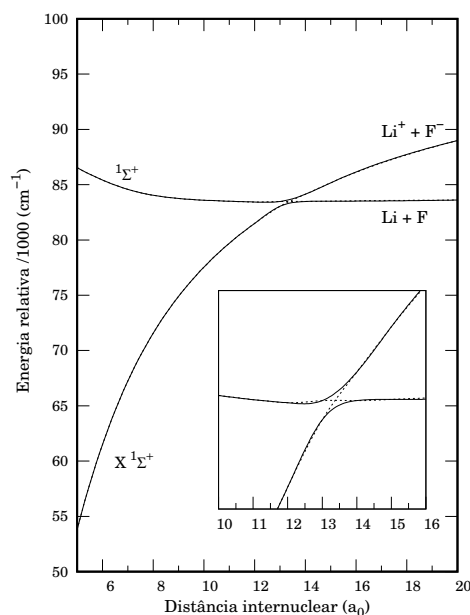


Figura 2.3: Curvas diabáticas iônica e covalente (linhas tracejadas) e curvas adiabáticas (linhas cheias) para o LiF.

Nessa região, a função de onda do estado fundamental rapidamente troca seu caráter de covalente em grandes distâncias internucleares para iônica em pequenas distâncias. Ainda de outra maneira, se Li e F se aproximam um do outro e acabam numa distância menor que  $7,1 \text{ \AA}$ , então um elétron salta adiabaticamente do Li para o F e, assim, esse processo é chamado de não-adiabático.

Para calcular a seção de choque ou probabilidade de transição para um processo adiabático

a partir de funções de onda adiabáticas, devemos determinar os elementos da matriz de acoplamento  $\partial/\partial Q_k$  e  $\partial^2/\partial Q_k^2$ . Entretanto, esses elementos de matriz não são fáceis de calcular, mesmo quando as funções de onda adiabáticas são conhecidas. Uma abordagem alternativa é encontrar outro conjunto de funções eletrônicas de base diabática, para o qual tais elementos matriciais podem ser tomados como zero.

Assumindo que uma base eletrônica possa ser encontrada,  $\Psi'(q; Q)$ , para a qual todas derivadas de  $\partial/\partial Q_k$  e  $\partial^2/\partial Q_k^2$  possam ser desprezadas. Se é um conjunto completo, pode ser usado para expandir as funções adiabáticas

$$\Psi_j(q; Q) = \sum_p C_{jp}(Q) \Psi'_p(q; Q). \quad (2.47)$$

Pode-se transformar o conjunto de equações 2.44 para a nova base  $\Psi'(q; Q)$  usando a expansão 2.47. A transformação é facilmente realizada expressando 2.44 na forma matricial, e para fazer isso, deve-se utilizar a expressão explícita para  $\hat{T}_n$  (2.40) e escrever a equação 2.44 como

$$-\sum_k \frac{\hbar^2}{2\mu_k} \{ \langle \partial^2/\partial Q_k^2 \rangle \phi(Q) + 2 \langle \partial/\partial Q_k \rangle [\partial \phi(Q)/\partial Q_k] + [\partial^2 \phi(Q)/\partial Q_k^2] \} + (V - EI) \phi(Q) = 0 \quad (2.48)$$

em que  $\langle \rangle$  são matrizes quadradas para a base adiabática,  $\phi(Q)$  é uma matriz coluna e  $V$  é uma matriz diagonal.

Escrevendo

$$\Psi(q; Q) = C(Q) \Psi'(q; Q) \quad (2.49)$$

e desprezando as derivadas de  $\Psi'$ , temos

$$-\sum_k \frac{\hbar^2}{2\mu_k} \{ C(\partial^2 C^\dagger/\partial Q_k^2) \phi + 2C(\partial C^\dagger/\partial Q_k) + (\partial^2 \phi/\partial Q_k^2) \} + (V - EI) \phi = 0 \quad (2.50)$$

que pode ser contraída para

$$\mathbf{C}\hat{T}_n\mathbf{C}^\dagger\boldsymbol{\phi} + (\mathbf{V} - E\mathbf{I})\boldsymbol{\phi} = \mathbf{0}. \quad (2.51)$$

Multiplicando pela esquerda por  $\mathbf{C}^\dagger$  e sabendo que  $\mathbf{C}^\dagger\mathbf{C} = \mathbf{I}$ , temos

$$\hat{T}_n(\mathbf{C}^\dagger\boldsymbol{\phi}) + (\mathbf{C}^\dagger\mathbf{V}\mathbf{C} - E\mathbf{I})(\mathbf{C}^\dagger\boldsymbol{\phi}) = \mathbf{0} \quad (2.52)$$

ou

$$\hat{T}_n\boldsymbol{\phi}' + (\mathbf{V}' - E\mathbf{I})\boldsymbol{\phi}' = \mathbf{0}. \quad (2.53)$$

Deste modo, as funções nucleares na base diabática estão relacionadas às funções na base adiabática por  $\boldsymbol{\phi}' = \mathbf{C}^\dagger\boldsymbol{\phi}$  e a expressão  $\mathbf{V}' = \mathbf{C}^\dagger\mathbf{V}\mathbf{C}$  é uma matriz não-diagonal da energia potencial. Os elementos da diagonal de  $\mathbf{V}'$  são os potenciais diabáticos, podendo, por exemplo, seguir as curvas tracejadas da Figura 2.3. Transições entre curvas (ou superfícies) diabáticas são causadas pelos elementos não-diagonais da matriz  $\mathbf{V}'$ .

Assim, para calcular as seções de choque para processos não-adiabáticos, deve-se determinar os termos nucleares acoplados na base adiabática ou, de outra forma, deve-se obter os termos acoplados do potencial na base diabática. Na próxima subseção, iremos apresentar uma maneira de obter a probabilidade de transição e, conseqüentemente, a seção de choque para colisões que envolvem transferência de carga. Essa dedução é independente do tempo e baseada no tratamento perturbativo das equações adiabáticas.

### 2.6.2 Colisões Átomo-Átomo

Primeiramente, vamos deduzir uma equação radial a partir de um processo de espalhamento elástico. A equação de Schrödinger para um sistema de massa reduzida  $\mu$  sobre um potencial central  $V(r)$  é

$$\left[ \frac{-\hbar^2}{2\mu} \nabla^2(r) + V(r) \right] \Psi(r) = E\Psi(r) \quad (2.54)$$

e, introduzindo as variáveis

$$k^2 = \frac{2\mu E}{\hbar^2}, \quad U(r) = \frac{2\mu V(r)}{\hbar^2} \quad (2.55)$$

a equação 2.54 toma a forma

$$[\nabla^2 + k^2 - U(r)]\Psi(r) = 0 \quad (2.56)$$

Uma solução geral dessa equação pode ser obtida fazendo uma expansão de  $\Psi(r)$  em funções harmônicas esféricas, pois como essas últimas formam um conjunto completo, elas podem ser usadas para a expansão de qualquer função analítica de ângulos polares:

$$\Psi(r) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l R_{lm}(r) Y_{lm}(\theta, \phi). \quad (2.57)$$

No entanto, para um processo de espalhamento, não existe na função de onda a dependência da variável  $\phi$  e apenas os termos com  $m = 0$  contribuem para a expansão. As funções  $Y_{l0}$ , além de um fator multiplicador, são as conhecidas funções de Legendre  $P_l(\cos\theta)$ . A expansão pode ser convencionalmente escrita como

$$\Psi(r) = \frac{1}{r} \sum_{l=0}^{\infty} A_l \psi_l(r) P_l(\cos\theta) \quad (2.58)$$

e é chamada de expansão de ondas parciais. Substituindo agora a expansão acima na equação 2.56, deduzimos que as funções de ondas radiais  $\psi_l(r)$  são soluções da equação radial

$$\left[ \frac{d^2}{dr^2} + k^2 - U_l(r) \right] \psi_l(r) = 0 \quad (2.59)$$

em que

$$U_l(r) = U(r) + \frac{l(l+1)}{r^2} \quad (2.60)$$

é chamado de potencial efetivo. Como 2.59 é uma equação diferencial de segunda ordem, existem duas soluções lineares independentes para cada valor de  $k^2$  e  $l$ . Entretanto, apenas uma dessas soluções é aceitável e deve ir a zero quando  $r = 0$ .

Para o espalhamento elástico na colisão átomo-átomo, a forma da função de onda contém

nua pode ser facilmente obtida por integração numérica da equação de Schrödinger (2.59). A expansão parcial é um método matematicamente conveniente de escrever a função de onda de espalhamento como uma soma dos produtos das funções da distância  $r$  entre os átomos e as funções das variáveis angulares. Entretanto, conveniência matemática não necessariamente significa que a expansão parcial é rapidamente convergente.

Passemos agora a uma consideração em relação ao termo de acoplamento radial numa colisão entre dois átomos como o problema do cruzamento entre curvas ilustrado pela Figura 2.3. Esta é uma típica situação em que a transferência eletrônica pode ocorrer numa colisão entre dois átomos ou íons. Este tipo de problema pode ser resolvido usando as representações diabáticas ou adiabáticas descritas anteriormente. Se houver mais de um cruzamento e mais que duas curvas de energia potencial envolvidas, então os processos podem ser separados e podem ser tratados como uma série de interações de cada dois estados.

Vamos trabalhar inicialmente na base diabática, pois desta maneira, os termos acoplados estão descritos na energia potencial (equação 2.53). Vamos assumir que não há efeito de spin ou momento angular orbital eletrônico. O momento angular total  $\mathbf{J}$  consiste apenas do momento angular nuclear e contribui um potencial centrífugo  $\hbar^2 l(l+1)/(2\mu r^2)$  para cada função parcial. Usando os símbolos adotados no tratamento elástico acima, devemos resolver agora o equivalente da equação 2.59 para o caso que envolve duas curvas de energia potencial. Dessa forma, as equações diferenciais são dadas por

$$\begin{aligned} \left[ \frac{d^2}{dr^2} + k^2 - U_{11}(r) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] \psi_1(l, r) - U_{12}(r) \psi_2(l, r) &= 0 \\ \left[ \frac{d^2}{dr^2} + k^2 - U_{22}(r) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] \psi_2(l, r) - U_{12}(r) \psi_1(l, r) &= 0 \end{aligned} \quad (2.61)$$

em que

$$U_{ij} = \frac{2\mu(V_{ij} + \delta_{ij}E_i^0)}{\hbar^2} \quad (2.62)$$

o termo  $\mathbf{V}$  é o potencial diabático definido de tal forma que todos os elementos vão a zero em  $r = \infty$ , e  $E_i^0$  são os limites de dissociação assintóticos.

Um importante modelo teórico para o cruzamento de curvas diabáticas, como ilustrado na

Figura 2.3 e, em particular, para colisões envolvendo transferência de carga, foi primeiramente tratado, de forma independente, por Landau [58], Zener [59] e Stueckelberg [63] usando o potencial

$$\begin{aligned} U_{11}(r) - U_{22}(r) &= -(F_1 - F_2)(r - r_c) \\ U_{12}(r) &= U_{12} \text{ (uma constante)} \end{aligned} \quad (2.63)$$

em que  $r_c$  é o ponto de cruzamento entre as curvas diabáticas. A Figura 2.4 abaixo apresenta alguns dos parâmetros que usaremos na descrição deste modelo.

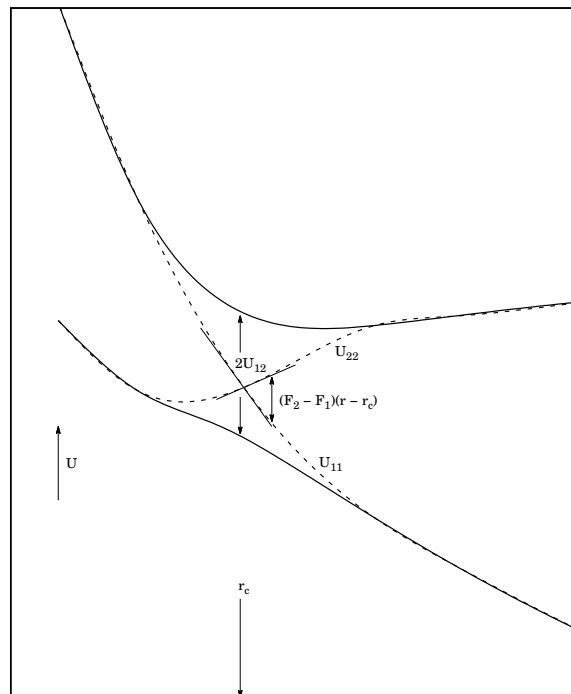


Figura 2.4: Parâmetros do modelo de Landau-Zener. As curvas diabáticas (linhas tracejadas) e adiabáticas (linhas cheias) estão presentes.  $F_1$  e  $F_2$  são as inclinações das curvas diabáticas no ponto de cruzamento.

No chamado modelo de Landau-Zener, as curvas adiabáticas estão separadas de tal forma que, para uma primeira aproximação, o movimento ocorre sobre as próprias curvas adiabáticas. Portanto, a probabilidade de transição é obtida de forma mais prática trabalhando na base adiabática, na qual o acoplamento aparece no operador de energia cinética<sup>1</sup>. Escrevendo

$$\psi = Q(r)\Phi(r) \quad (2.64)$$

<sup>1</sup>A diferença em relação às equações diabáticas é que existem elementos não-diagonais no operador de energia cinética devido a dependência paramétrica da base adiabática em função de  $r$ .

em que  $\mathbf{Q}(\mathbf{r})$  é uma matriz transformação e multiplicando a esquerda de 2.61 por  $\mathbf{Q}^\dagger(\mathbf{r})$ , leva às equações adiabáticas

$$\left[ \mathbf{Q}^\dagger(\mathbf{r}) \frac{d^2}{dr^2} \mathbf{Q}(\mathbf{r}) + k^2 - \Lambda(\mathbf{r}) - \frac{l(l+1)}{r^2} \mathbf{I} \right] \Phi(\mathbf{r}) = 0 \quad (2.65)$$

em que  $\Lambda(\mathbf{r})$  é uma matriz diagonal cujos elementos são os autovalores de  $U(\mathbf{r})$ . Esses autovalores são dados por

$$\bar{U} \pm U_{12}(1 + \varepsilon^2)^{1/2} \quad (2.66)$$

em que

$$\bar{U} = \frac{(U_{11} + U_{22})}{2} \quad (2.67)$$

e, a partir de 2.63,

$$\varepsilon = \left| \frac{F_2 - F_1}{2U_{12}} \right| (r - r_c). \quad (2.68)$$

Como o termo centrífugo é o mesmo para ambas equações diabáticas,  $Q(\mathbf{r})$  será independente de  $l$ , como também de  $k^2$ .

É conveniente definir uma matriz  $\boldsymbol{\eta}$  que está relacionada à derivada de  $\mathbf{Q}$  por

$$\mathbf{Q}'(\mathbf{r}) = \mathbf{Q}(\mathbf{r})\boldsymbol{\eta}(\mathbf{r}) \quad (2.69)$$

e como  $\mathbf{Q}$  é unitária ( $\mathbf{Q}^\dagger \mathbf{Q} = \mathbf{I}$ ),  $\boldsymbol{\eta}(\mathbf{r})$  deve ser antissimétrica.

Expandindo a derivada em 2.65 e usando a equação 2.66, temos as equações acopladas na forma

$$(\Phi'' + 2\boldsymbol{\eta}\Phi' + \boldsymbol{\eta}^2\Phi + \boldsymbol{\eta}'\Phi) + \left[ k^2 + \Lambda(\mathbf{r}) - \frac{l(l+1)}{r^2} \mathbf{I} \right] \Phi = 0 \quad (2.70)$$

na qual apenas os termos não-diagonais contém  $\boldsymbol{\eta}$ . Portanto, essa é a matriz de acoplamento na base adiabática.

A principal dificuldade em resolver as equações acopladas é que um grande número de



canais (ou funções de base) são necessários para obter a convergência nas probabilidades de transição e, assim, a integração numérica das equações é uma tarefa que demanda alto recurso computacional. Dessa forma, procurar por soluções aproximadas, que podem ser aplicadas ao caso também podem revelar *insight* sobre a natureza física do problema. Basicamente, uma aproximação que pode ser feita nesse caso é em relação a alguns termos acoplados (em ambas versões diabática e adiabática) serem negligenciados.

Aqui, utiliza-se o uso do método de perturbação iterativo baseado em uma abordagem de funções de onda contínuas, primeiramente proposto por Born em 1926. Este método é chamado de aproximação de funções de ondas distorcidas de Born<sup>2</sup>. Se todos os elementos não-diagonais da matriz de acoplamento são zerados, as equações acopladas são desta forma desacopladas. Assim, as soluções são chamadas de funções de onda distorcidas de ordem zero, de primeira ordem, etc.

Para prosseguir, voltemos à equação 2.70, a qual devemos tratar do acoplamento, que neste caso é devido aos termos  $\eta\Phi'$  e  $\eta'\Phi$ . Desprezando esses termos, as equações são desacopladas e, assim, obtemos as funções de onda distorcidas de ordem zero para os potenciais adiabáticos. A quantidade relevante para a transição é a integral

$$M_{12} = \int_0^{\infty} (\Phi_1^{(0)}\Phi_2^{(0)'} - \Phi_1^{(0)'}\Phi_2^{(0)})a(r)dr \quad (2.71)$$

em que  $a(r)$  é um escalar dado por

$$a(r) = \frac{F_2 - F_1}{4U_{12}(1 + \varepsilon^2)}. \quad (2.72)$$

Como  $a(r)$  tem seu valor máximo no ponto de cruzamento entre as curvas diabáticas, a maior contribuição para a integral vem desta região. Essa integral é calculada usando a aproximação JWKB<sup>3</sup> [64] para as funções de ondas distorcidas. O resultado obtido é a expressão

$$M_{12} = \left(\frac{\pi}{2} + J\right) \text{sen}\delta^0 \exp\left(-\frac{\pi\Gamma}{2}\right) \quad (2.73)$$

<sup>2</sup>A apresentação deste método será necessariamente resumida. Maiores detalhes do uso desta aproximação podem ser consultados nos livros-textos citados.

<sup>3</sup>A aproximação JWKB (acrônimo para Jeffreys-Wentzel-Kramers-Brillouin) é um método para obter soluções aproximadas de equações diferenciais parciais com coeficientes variando no espaço.

em que  $\delta^0$  é chamado de fase de Stueckelberg, e  $\Gamma$  é dada por

$$\Gamma = \frac{U_{12}^2}{\bar{k}|F_2 - F_1|} \quad (2.74)$$

em que  $\bar{k}$  é um vetor de onda médio para potenciais diabáticos definido por

$$\bar{k}(r) = \left[ k^2 - \frac{U_{11} + U_{22}}{2} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right]^{1/2}. \quad (2.75)$$

Na equação 2.73,  $J$  é uma integral que depende do valor de  $\Gamma$ . A integral é zero quando  $\Gamma = 0$  e tem o limite de  $-\pi/6$  quando  $\Gamma = \infty$ . De fato, esse limite é alcançado rapidamente e  $J$  pode ser tomado como  $-\pi/6$  para  $\Gamma \geq 3$ .

Ao final, a probabilidade de transição obtida a partir do uso da aproximação JWKB será

$$P_{12} = 4|M_{12}^2| = 4 \left( \frac{\pi}{2} + J \right)^2 \text{sen}^2 \delta^0 e^{-\pi\Gamma}. \quad (2.76)$$

Quando  $\Gamma$  é grande, a probabilidade pode ser aproximada por

$$P_{12} \approx \frac{4\pi^2}{9} \text{sen}^2 \delta^0 e^{-\pi\Gamma} \quad (2.77)$$

e tomando o valor médio de  $\text{sen}^2 \delta^0$ ,

$$P_{12} \approx \frac{2\pi^2}{9} e^{-\pi\Gamma} \approx 2e^{-\pi\Gamma}. \quad (2.78)$$

De modo geral, a expressão 2.76 é conhecida como a equação de Landau-Zener-Stueckelberg, embora a forma precisa do fator pré-exponencial varia conforme o método de derivação e a aproximação usada. A fórmula de Landau-Zener, propriamente dita, refere-se à probabilidade de ocorrer uma transição através de uma única passagem na intersecção das curvas diabáticas e sua forma é

$$P_{LZ} = e^{-\pi\Gamma} \quad (2.79)$$

No modelo de Landau-Zener, o sistema colisional passa pelo ponto de cruzamento ao menos duas vezes: uma vez na ida e outra na volta. A transição deve ocorrer em uma dessas passagens

(probabilidade  $P_{LZ}$ ), porém não deve acontecer na outra (probabilidade  $1 - P_{LZ}$ ). Dessa forma, a probabilidade de transição total de Landau-Zener é

$$\mathcal{P} = 2P_{LZ}(1 - P_{LZ}) \quad (2.80)$$

a qual para uma baixa probabilidade de transição é  $2P_{LZ}$ , que é consistente com 2.78.

Existem três fatores que contribuem para a magnitude de  $\Gamma$ .  $U_{12}$ , que é  $2\mu V_{12}/\hbar^2$ , determina a separação entre os potenciais adiabáticos no ponto de cruzamento. A probabilidade de transição é baixa quando esses potenciais estão bastante separados.  $|F_2 - F_1|$ , que é dado por  $2\mu|V'_{11} - V'_{22}|/\hbar^2$ , é proporcional à diferença das inclinações dos potenciais diabáticos no ponto de cruzamento. A probabilidade de transição será baixa se os potenciais diabáticos possuem inclinações similares. Por fim,  $k$  é proporcional à velocidade relativa dos átomos no ponto de cruzamento. Se a velocidade é baixa, então a probabilidade de transição também será baixa, ou seja, para uma colisão lenta há uma grande chance de se manter no potencial adiabático.

A expressão 2.76 e suas aproximações são inválidas se  $\Gamma$  é muito pequeno, de fato, a probabilidade de transição de Landau-Zener para a dupla passagem 2.80 vai a zero na medida em que  $\Gamma$  se aproxima de zero, e não deve-se esperar resultados corretos nesse limite.

### 2.6.3 A Seção de Choque Landau-Zener

Primeiramente, iremos apresentar a dedução da seção de choque de colisão para o caso do espalhamento elástico clássico. Em seguida, faremos uma abordagem quântica, assim, obtaremos uma equação geral da seção de choque que possa ser empregada na derivação da seção de choque de reação segundo o modelo de Landau-Zener.

O ângulo de espalhamento  $\Theta$ , que é o módulo do ângulo de deflexão  $\theta$  no intervalo de 0 a  $\pi$ , é definido como o ângulo polar, em um sistema de coordenadas esféricas polares, no qual um feixe de partículas simetricamente cilíndrico, propagando de  $z = -\infty$  paralelo ao eixo  $z$ , é espalhado em um cone simétrico ao eixo  $z$  como ilustrado na Figura 2.5. É possível determinar a distribuição dos ângulos de espalhamento, que está relacionado à chamada seção de choque diferencial  $\sigma(\Theta)$ , a partir de um experimento de espalhamento. A  $\sigma(\Theta)$  é definida como a razão do fluxo de partículas espalhadas (número de partículas por unidade de tempo) por unidade do

ângulo sólido pelo fluxo de partículas incidentes por unidade de área.

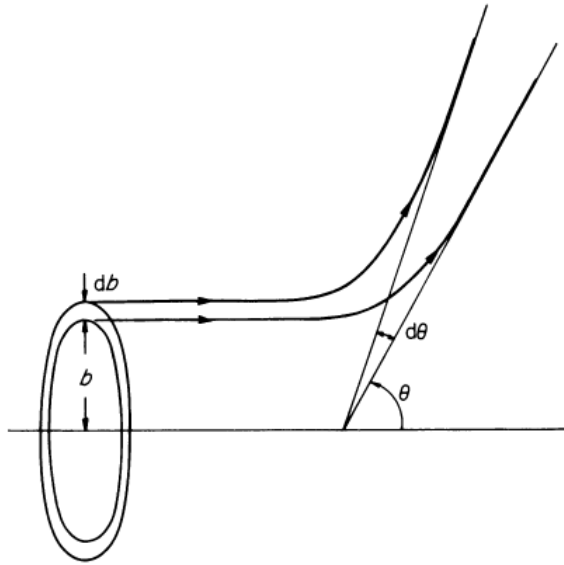


Figura 2.5: Parâmetros para a dedução da seção de choque de espalhamento. Adaptado da Ref. [60].

A Figura 2.5 foi desenhada de forma que todas as partículas estão na seção cilíndrica entre  $b$  e  $b + db$ , cuja área é

$$dA = 2\pi b db \quad (2.81)$$

em que  $b$  é o parâmetro de impacto, e as partículas são espalhadas pelo ângulo sólido

$$d\Omega = 2\pi \sin\theta d\theta. \quad (2.82)$$

No caso do espalhamento elástico, as velocidades das partículas nos feixes incidente e espalhado são as mesmas, de tal forma que os fluxos em  $dA$  e  $d\Omega$  são os mesmos. Dessa forma, temos que

$$\sigma(\Theta) = \frac{\text{fluxo espalhado}}{d\Omega} \div \frac{\text{fluxo incidente}}{dA} = \frac{dA}{d\Omega} = \frac{2\pi b db}{2\pi \sin\theta d\theta} \quad (2.83)$$

ou

$$\sigma(\Theta) = \left| \frac{b}{\sin\theta (d\theta/db)} \right| \quad (2.84)$$

em que o módulo foi introduzido devido ao fato da seção de choque ser essencialmente um valor positivo, enquanto que os fatores  $\sin\theta$  ou  $(d\theta/db)$  possam ter positivos ou negativos.

Se há mais do que um valor de  $b$  associado com um ângulo específico de espalhamento  $\Theta$ , então a seção de choque diferencial nesse ângulo é uma soma de contribuições como em 2.84 para cada um dos valores de  $b$ , assim

$$\sigma(\Theta) = \sum_i \left| \frac{b_i}{\sin\theta (d\theta/db)_i} \right|. \quad (2.85)$$

A integral da seção de choque diferencial sobre o todo espaço angular é chamada de seção de choque de espalhamento total

$$\sigma = 2\pi \int_0^\pi \sigma(\Theta) \sin\Theta d\Theta. \quad (2.86)$$

Como o ângulo de deflexão é uma função da energia de colisão  $E$ , ambos  $\sigma(\Theta)$  e  $\sigma$  também serão funções de  $E$ , embora esta dependência não seja explícita nas expressões 2.84 e 2.85.

Como exemplo, vamos apresentar um resultado bastante conhecido. No modelo de colisão de esferas rígidas, o parâmetro de impacto é dado por

$$b = d \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (2.87)$$

em que  $d$  é a soma dos raios das partículas que colidem. Podemos obter as expressões para a seção de choque diferencial e total a partir desse parâmetro de impacto. Introduzido 2.87 nas expressões 2.85 e 2.86 obtemos para esse modelo

$$\sigma(\Theta) = \frac{d^2}{4}, \quad \sigma = \pi d^2. \quad (2.88)$$

Nota-se que a seção de choque diferencial é isotrópica, como também, independente da energia de colisão. A expressão para a seção de choque total é exatamente igual à área em que ocorrerá a colisão de duas esferas de diâmetro  $d/2$ , de modo que a definição de seção de choque é consistente com a simples visão de colisão desse modelo.

Agora, uma falha inerente à abordagem clássica está no fato de que para um determinado

valor do parâmetro de impacto, está associado um único valor para o ângulo de deflexão. Através do princípio da incerteza, a mecânica quântica implica que todo valor de  $b$  deve, até certo ponto, contribuir para o espalhamento em todos os ângulos.

A diferença entre o problema do espalhamento por uma força central e o espectro do átomo de hidrogênio não está na forma da equação de Schrödinger, mas nas condições de contorno que aplicamos para as soluções da equação. No caso do átomo de hidrogênio, as funções de onda tendem a zero quando  $r$  tende ao infinito e, esta condição, acarreta na quantização dos níveis energéticos. No problema do espalhamento, as funções de onda não são zero no infinito, pelo contrário, devemos ter funções de onda que descrevam os átomos inicialmente vindos ao longo de linhas retas e, em seguida, movendo um em relação ao outro em um padrão angular.

A função  $e^{ikz}$  pode ser usada para representar um fluxo de partículas movendo-se com momento  $\hbar k$  no sentido crescente do eixo  $z$ . Essa função é chamada de *onda plana* e descreve o feixe incidente em um experimento de feixes-cruzados idealizado (por convenção, as partículas chegam ao longo do eixo  $z$ ). Se o movimento da partícula é isotrópico, ou seja, se ele possui a mesma probabilidade em todas as direções, então a partícula deve ser representada por uma função de onda do tipo

$$\frac{e^{ikz}}{r} \quad (2.89)$$

que é chamada de *onda esférica*. Existe uma grande similaridade em relação à onda plana, porém o  $r$  no denominador é necessário para preservar a probabilidade dentro de um dado ângulo sólido. Para introduzir a anisotropia característica do espalhamento atômico, a situação após a colisão é representada por uma função de onda do tipo

$$\frac{f(\theta)e^{ikr}}{r} \quad (2.90)$$

em que  $f(\theta)$  é chamado de amplitude de espalhamento. Apenas uma variável angular é necessária, pois a função de onda é independente do ângulo polar  $\phi$  devido ao espalhamento ser simétrico sobre o eixo  $z$ .

Agora, estabelecemos as condições de contorno sobre a função de onda através da expressão

assintótica

$$\Psi \sim e^{ikz} + \frac{f(\theta)e^{ikr}}{r} \quad (2.91)$$

em que  $\sim$  indica o limite quando  $r \rightarrow \infty$ . Neste ponto, não sabemos a forma da função de onda na região da interação (onde o potencial é diferente de zero), e para descobrir, devemos resolver a equação de Schrödinger com essa condição de contorno.

Conforme o desenvolvimento realizado na Seção 2.6.2 para a equação de Schrödinger no problema da colisão átomo-átomo, é relativamente fácil obter soluções para a equação 2.59 para qualquer potencial  $U_l(r)$  por integração numérica, partindo a função de onda com amplitude zero em  $r = 0$  e integrando até um valor grande de  $r$ , tal que  $U_l(r)$  possa ser tomado como zero. De fato, quando  $r$  alcança um valor de forma que  $U_l(r)$  pode ser desprezado, a equação 2.59 torna-se

$$\left( \frac{d^2}{dr^2} + k^2 \right) \psi(r) = 0 \quad (2.92)$$

que possui solução geral da forma

$$\text{sen}(kr + n_l) \quad (2.93)$$

em que  $n_l$  é uma fase que depende de  $k$ ,  $l$  e a forma do potencial.

Vimos, através de 2.91, que nosso interesse é na forma assintótica da função de onda quando  $r = \infty$  (onde as observações experimentais são realizadas), e a única característica da função de onda que depende do potencial é a fase  $n_l$ . Entretanto, seu valor depende não apenas de  $U(r)$ , mas também do potencial centrífugo. Portanto, é apropriado tomar como uma referência a fase que é obtida somente pelo potencial centrífugo, ou seja, quando  $U(r) = 0$ . Assim, se  $U(r)$  é zero, a equação 2.59 se torna

$$\left[ \frac{d^2}{dr^2} + k^2 - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] \psi_l(r) = 0. \quad (2.94)$$

As soluções para essa equação são bem conhecidas e relacionadas às funções esféricas de

Bessel  $j_l(r)$  de primeira espécie pela expressão

$$\psi_l(r) = kr j_l(r) \quad (2.95)$$

que têm a forma assintótica

$$\psi_l \sim \text{sen} \left( kr - \frac{l\pi}{2} \right). \quad (2.96)$$

Voltando novamente à Seção 2.6.2, podemos definir a forma assintótica das soluções da expressão 2.58 como

$$\psi_l(r) \sim \text{sen} \left( kr - \frac{l\pi}{2} + \delta_l \right) \quad (2.97)$$

em que

$$\delta_l = n_l + \frac{l\pi}{2} \quad (2.98)$$

é chamado de *deslocamento de fase*.

Para demonstrar a relação entre a amplitude de espalhamento  $f(\theta)$  (2.90) e os deslocamentos de fase  $\delta_l$ , podemos igualar a forma assintótica de 2.57, que a partir de 2.97 pode ser escrita como

$$\Psi(r) \sim \frac{1}{r} \sum_{l=0}^{\infty} A_l \text{sen} \left( kr - \frac{l\pi}{2} + \delta_l \right) P_l(\cos \theta), \quad (2.99)$$

com a forma assintótica da equação 2.91, que representa a situação física em um experimento de feixes cruzados. O resultado final que é considerado de importância prática, é conhecido como expansão em ondas parciais da amplitude de espalhamento:

$$f(\theta) = \frac{1}{2ik} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1)(e^{2i\delta_l} - 1)P_l(\cos \theta). \quad (2.100)$$

A seção de choque de espalhamento pode ser deduzida a partir das amplitudes das ondas incidente e espalhada na função de onda assintótica (2.91). No feixe incidente, o fluxo através de uma unidade de área é proporcional a



$$|e^{ikz}|^2 = 1 \quad (2.101)$$

e no feixe espalhado, o fluxo através de uma área da esfera que subtende uma unidade do ângulo sólido ao centro, é proporcional a

$$r^2 \left| \frac{f(\theta)e^{ikr}}{r} \right|^2 = |f(\theta)|^2 \quad (2.102)$$

A seção de choque diferencial, definida anteriormente para o espalhamento clássico (2.83) como a razão do fluxo espalhado por unidade do ângulo sólido pelo fluxo incidente por unidade de área, será portanto

$$\sigma(\Theta) = |f(\theta)|^2. \quad (2.103)$$

Substituindo  $f(\theta)$  por sua expansão em ondas parciais (2.100), obtemos a seguinte expressão:

$$\begin{aligned} \sigma(\Theta) &= \frac{1}{4k^2} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{l'=0}^{\infty} (2l+1)(2l'+1)(e^{-2i\delta_l} - 1) \\ &\quad \times (e^{2i\delta_{l'}} - 1) P_l(\cos \Theta) P_{l'}(\cos \Theta) \end{aligned} \quad (2.104)$$

na qual notamos que existem termos de interferência entre as funções de onda parciais  $l$  e  $l'$ .

A expressão para a seção de choque total é mais simples devido à integração ocorrer sobre todos os ângulos como na expressão 2.85. Portanto, podemos fazer uso da ortogonalidade dos polinômios de Legendre

$$\int_0^\pi P_l(\cos \theta) P_{l'}(\cos \theta) \sin \theta d\theta = \frac{2\delta_{ll'}}{2l+1} \quad (2.105)$$

de forma que apenas os termos com  $l = l'$  persistem. Portanto, obtemos o resultado

$$\begin{aligned} \sigma &= \frac{\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1)(e^{-2i\delta_l} - 1)(e^{2i\delta_l} - 1) \\ &= \frac{4\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \sin^2 \delta_l \end{aligned} \quad (2.106)$$

Agora, para seguirmos na obtenção de uma expressão para a seção de choque em uma colisão do tipo inelástica em que ocorre uma transferência de carga, apresentaremos a abordagem semi-clássica em que é usado o modelo de Landau-Zener deduzido anteriormente. Como mencionado, podemos exemplificar essas reações nos seguintes tipos:



em que a primeira reação é endotérmica e a segunda exotérmica. Numa primeira aproximação, se  $|\Delta E|$  é a magnitude da energia absorvida na primeira ou liberada na segunda, então o ponto de cruzamento pode ser estimado por

$$r_c = \frac{e^2}{|\Delta E|} \quad (2.108)$$

em que  $e$  é a carga elétrica elementar.

Este tipo de problema, em que o movimento relativo das partículas antes e depois do impacto pode ser adequadamente descrito pela abordagem semi-clássica foi primeiramente realizado por Stueckelberg [63]. O resultado por ele obtido para a seção de choque inelástica de transferência de carga é

$$\sigma = \frac{4\pi}{k_0^2} \sum_l (2l+1) P_{LZ} (1 - P_{LZ}) \sin^2 \delta_l \quad (2.109)$$

em que  $P_{LZ} = e^{-\pi\Gamma}$  é a fórmula de Landau-Zener (2.79), na qual o expoente  $\Gamma$  (2.74) pode ser reescrito como

$$\Gamma = \frac{2V_{12}^2}{\hbar v_l |V'_{11} - V'_{22}|_{r_c}}. \quad (2.110)$$

Nessa equação,  $v_l$  é a velocidade relativa das partículas no ponto de cruzamento ( $r_c$ ) das curvas de energia potencial dada por

$$v_l = \frac{\hbar \bar{k}}{\mu}. \quad (2.111)$$

Se  $v_L(r_c) = 0$ , então todas as contribuições para a seção de choque em que  $l > L$  podem ser desprezadas. Assim, como as condições consideradas são clássicas, o somatório em (2.109) pode ser substituído pela integral

$$\sigma \simeq \frac{4\pi}{k_0^2} \int_0^L (l + 1/2) P_{LZ}(1 - P_{LZ}) dl, \quad (2.112)$$

em que  $\sin^2 \delta$  foi substituído por seu valor médio de  $1/2$ .

No modelo de Landau-Zener, podemos escrever para as reações do exemplo 2.107, a seguinte expressão para a velocidade relativa na passagem pelo ponto de cruzamento

$$v_l \simeq \frac{\hbar}{\mu} \left[ k_0^2 - \frac{(l + 1/2)^2}{r_c^2} \right]^{1/2} \quad (2.113)$$

de tal forma que

$$U'_{11} = 0, \quad U'_{22} = + \frac{2\mu e^2}{\hbar^2 r_c^2} \quad (2.114)$$

para o caso da reação do tipo endotérmica, e

$$U'_{11} = 0, \quad U'_{22} = - \frac{2\mu e^2}{\hbar^2 r_c^2} \quad (2.115)$$

para o caso da reação do tipo exotérmica. Consequentemente, para ambos os casos,  $\Gamma$  pode ser escrito como

$$\Gamma = \frac{r_c^2 m_e a_0}{4k_0 \mu} |U_{12}|^2 \left[ 1 - \frac{(l + 1/2)^2}{k_0^2 r_c^2} \right]^{-1/2} \quad (2.116)$$

em que  $m_e$  é a massa do elétron e  $a_0 = \hbar^2 / e^2 m_e$ . Se fizermos uma mudança de variável de  $l$  para  $x$ , em que

$$x = \left[ 1 - \frac{(l + 1/2)^2}{k_0^2 r_c^2} \right]^{-1/2}, \quad (2.117)$$

então, a seção de choque (2.112) torna-se,

$$\sigma = 4\pi r_c^2 \alpha I(\eta) \quad (2.118)$$

em que

$$I(\eta) = \int_0^{\infty} e^{-\eta x} (1 - e^{-\eta x}) x^{-3} dx \quad (2.119)$$

e o expoente  $\eta$  é dado por

$$\eta = \frac{r_c^2 m_e a_0}{2k_0 \mu} |U_{12}|^2 \quad (2.120)$$

em que  $\alpha$  é a probabilidade de que os reagentes se aproximam ao longo da curva de energia potencial apropriada.

O modelo de Landau-Zener para a transferência de carga numa região de cruzamento evitado, como descrito acima, está implementado no programa chamado LZRATE [65], em que as equações desse método foram programadas. Bates [66] fez um cuidadoso estudo em relação às aproximações realizadas e mostrou que os erros envolvidos podem ser consideráveis se o ponto de cruzamento ocorrer em grandes distâncias internucleares, para energias de colisão relativamente altas e para transições em que estados diferentes de  $s$  estão envolvidos.

Diante disso, como uma forma de validar e também como uma maneira de calibrar o método/programa, foi realizado um cálculo da seção de choque de Landau-Zener (LZ) e comparado com a literatura. O sistema escolhido foi a colisão entre o dicátion  $\text{Si}^{2+}$  e o átomo de hidrogênio conforme a reação de transferência de carga:



As curvas de energia potencial (CEPs) para esse sistema foram obtidas através do uso das metodologias SA-CASSCF/MRCI [46–50], conforme implementadas e disponíveis no *software* Molpro [67], e utilizado o conjunto de funções de base de qualidade tripla-zeta para ambos átomos envolvidos [43,44]. A Figura 2.6 abaixo apresenta o gráfico das curvas de energia potencial determinadas para esse sistema.

Com os parâmetros necessários para o programa LZRATE determinados a partir das CEPs calculadas ( $r_c$  e  $\Delta U$ ), o cálculo da seção de choque LZ de reação foi realizado e seus valores obtidos para um intervalo de energia de colisão entre 0,1 – 1000 eV. Esses valores foram comparados com o trabalho

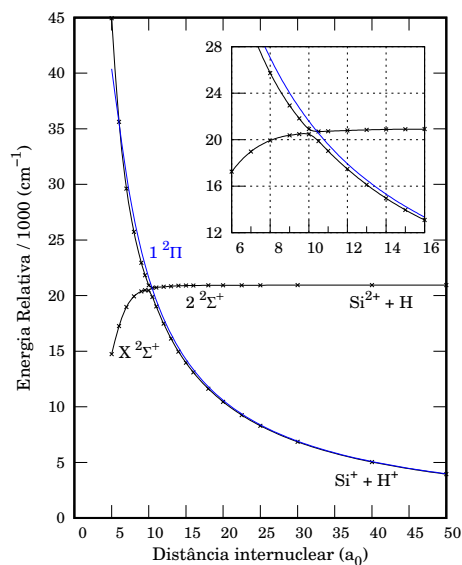


Figura 2.6: Curvas de energia potencial adiabáticas para os estados  $2\Sigma^+$  e  $2\Pi$  para o sistema  $\text{SiH}^{2+}$ .

de Bacchus-Montabonel [68], que envolveu um cálculo multiconfiguracional seguido do método de interação de configurações (MCSCF + CI) das curvas de energia potencial, como também a obtenção dos acoplamentos radial e rotacional. A seção de choque de reação foi obtida através da aproximação eikonal<sup>4</sup>, em que a trajetória da partícula é considerada clássica. A Figura 2.7 abaixo apresenta os resultados do programa LZRATE comparados aos do estudo da Bacchus-Montabonel [68].

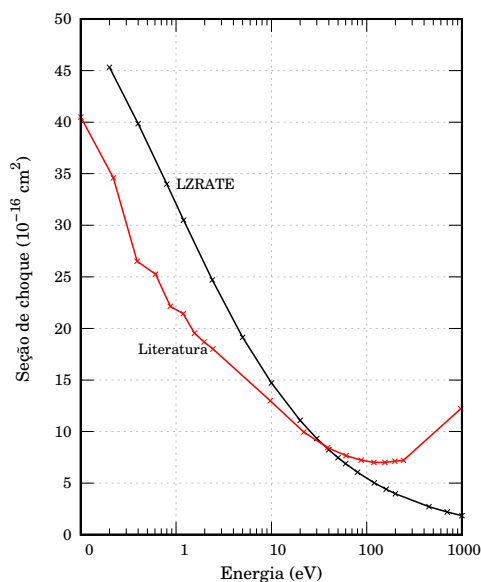


Figura 2.7: Seção de choque LZ em função do logaritmo da energia de colisão (em eV) para a reação ilustrada em 2.121. Valores da literatura obtidos na Ref. [68].

A partir das curvas da Figura 2.7 podemos notar que os valores obtidos pelo LZRATE estão supe-

<sup>4</sup>O modelo eikonal é um método aproximativo usado em equações de espalhamento de ondas que ocorrem em óptica, mecânica quântica e em expansão de ondas parciais.

restimados em relação aos da literatura em baixas energias de colisão (entre 0,1 a 10 eV) acarretando um desvio ao redor de 35%. Por outro lado, as curvas se invertem em altas energias (entre 100 a 1000 eV) fazendo com que os valores do LZRATE apareçam abaixo dos da literatura, levando a um desvio maior, em torno de 65% ao longo desse intervalo. Entretanto, os valores de seção de choque de reação encontram-se bastante próximos em energias de colisão intermediárias (10 a 100 eV) fazendo com que os desvios fiquem abaixo de 10% nas extremidades desse intervalo. Dessa forma, podemos assegurar que os valores de seção de choque LZ de transferência de carga obtidos através do programa LZRATE sejam confiáveis dentro do intervalo de 10 a 100 eV.



# Capítulo 3

## Resultados e Discussões

Neste capítulo, os cálculos de estrutura eletrônica que foram empregados para a construção das curvas de energia potencial (CEPs) para os sistemas compostos pelas espécies dicatiônicas  $CX^{2+}$  ( $X = F, Cl, Br, I$ ) e gases nobres (He, Ne, Ar, Kr e Xe), realizados neste estudo, serão apresentados. Assim, procuramos, pela primeira vez na literatura, empregar cálculos *ab initio* de estrutura eletrônica para obter as CEPs dos estados eletrônicos envolvidos nestas colisões reacionais. No início de cada seção é apresentada a metodologia computacional utilizada e, em seguida, as CEPs obtidas juntamente com a seção de choque de Landau-Zener para cada sistema de interesse.

### 3.1 O Sistema $CF^{2+} + Gn$ ( $Gn = He, Ne, Ar, Kr, Xe$ )

A primeira etapa na construção de curvas de energia potencial (CEPs) é determinar os estados eletrônicos que se correlacionam com cada canal de dissociação do sistema molecular em estudo. Em sistemas diatômicos, as regras de Wigner-Witmer [56] são utilizadas para encontrar os estados eletrônicos moleculares a partir dos estados dos átomos separados. No caso de uma colisão geometricamente linear (colisão colinear) envolvendo uma molécula diatômica e um átomo, uma extensão dessa regra é empregada a partir dos estados eletrônicos das espécies separadas (Seção 2.5). Portanto, precisamos conhecer o perfil energético das espécies envolvidas no limite de dissociação assintótico.

No caso do monofluoreto de carbono neutro, CF, os valores de 9,55 e 9,11 eV para o potencial de ionização vertical e adiabático, respectivamente, foram obtidos por Dyke e colaboradores [69] utilizando a técnica de espectroscopia de fotoelétrons. Já para o dicátion  $CF^{2+}$ , no melhor do nosso conhecimento, não foi encontrado um valor experimental de dupla ionização do CF. Por outro lado, os valores de 35,16



eV (adiabático) e 35,46 eV (vertical) foram determinados teoricamente por Senekowitsch et al. [27], através do método multiconfiguracional de espaço ativo completo (SA-CASSCF) [48–50] seguido pela técnica de interação de configurações multirreferências (MRCI). O primeiro estado excitado ( $A^2\Pi$ ) foi encontrado a 3,11 eV (adiabático) acima do estado fundamental  $X^2\Sigma^+$ . O conjunto de funções de base utilizado foi de qualidade tripla-zeta (cc-VTZ) aumentada por uma função difusa de cada tipo  $s$ ,  $p$ ,  $d$ ,  $f$ . De forma a obter um valor mais atual e acurado, realizamos um cálculo no nível SA-CASSCF/MRCI utilizando o conjunto de funções de base do tipo quántupla-zeta aumentada (aug-cc-pV5Z) e obtivemos o valor de 34,9 eV para a dupla ionização adiabática do CF. Para os gases nobres, os valores dos potenciais de ionização foram coletados no livro de Radzig e Smirnov [11]. Já para o monocatión  $CF^+$ , apenas seus estados fundamental ( $X^1\Sigma^+$ ) e o primeiro excitado ( $a^3\Pi$ ) possuem informações experimentais [69–71]. Entretanto, o perfil energético dos estados eletrônicos excitados foi calculado para o  $CF^+$  por Petsalakis e Theodorakopoulos [72]. Os estados moleculares e as energias de excitação vertical relativas do  $CF^+$  estão listados na Tabela 3.1 abaixo.

Tabela 3.1: Energias relativas (em eV) calculadas para os estados eletrônicos de  $CF^+$ .

Estado	$X^1\Sigma^+$	$^3\Pi$	$^1\Pi$	$^3\Sigma^+$	$^3\Delta$	$^3\Sigma^-$	$^1\Delta$	$^1\Sigma^-$
Energia <sup>a</sup>	0,0	4,94 (4,85 <sup>b</sup> )	8,46	10,81	11,42	11,57	11,68	11,84

<sup>a</sup> Em relação ao estado fundamental a 2,2  $a_0$  [72].

<sup>b</sup> Valor experimental. Ref. [69].

Uma vez conhecidos os estados eletrônicos envolvidos, a função de onda apropriada para descrever esses estados deve ser construída de forma que os efeitos de correlação estática e dinâmica sejam incluídos. Portanto, a combinação da metodologia multiconfiguracional de espaço ativo completo (SA-CASSCF) [48–50] com a interação de configurações multireferências, versão internamente contraída (ic-MRCI) [46, 47], permite que esses efeitos sejam incorporados na função de onda. Num primeiro momento, é realizado o cálculo SA-CASSCF [48–50] de acordo com o espaço ativo escolhido, dando origem à função de onda de referência na forma de uma combinação linear de funções de configurações de estado (CSFs). Em seguida, essa função de referência é utilizada numa nova etapa de excitações simples e duplas (ic-MRCI) para recuperar o efeito de correlação dinâmica. Os orbitais moleculares empregados na etapa MRCI [46, 47] são *spin*-orbitais naturais médios obtidos através da diagonalização da matriz densidade média gerada na etapa SA-CASSCF [48–50]. O espaço de funções de configurações

tem dimensão que ultrapassa a casa dos milhões, dependendo das simetrias espacial e de *spin* dos estados eletrônicos, como também, da geometria nuclear. A inclusão de todas as excitações simples e duplas sobre a função de onda de referência pode elevar o custo computacional de acordo com o conjunto de funções de base selecionado. Nessas ocasiões, pode-se construir um novo espaço de configurações reduzindo o número de funções de configurações da função de referência (seleção de configurações). Estes métodos de estrutura eletrônica utilizados nos cálculos estão implementados no programa Molpro versão 2010 [67].

Para uma colisão geometricamente colinear, em vista da forma como a simetria foi considerada no desenvolvimento do código Molpro, o grupo de pontos que deve ser utilizado é o  $C_{2v}$ , em que o estado eletrônico  $\Sigma^+$  corresponde à representação irredutível  $A_1$ , o estado  $\Sigma^-$  a  $A_2$ , o estado  $\Pi$  a  $B_1$  e  $B_2$ , e o estado  $\Delta$  a  $A_1$  e  $A_2$ . Os orbitais atômicos e moleculares também se transformam segundo as representações irredutíveis do grupo de pontos:  $s, p_z, \sigma$  em  $a_1$ ,  $p_x (p_y)$  em  $b_1 (b_2)$ . Em relação aos conjuntos de funções de base usados na expansão dos orbitais moleculares, utilizamos a série aug-cc-pVnZ ( $n = \text{T, Q, 5}$ ) de Dunning e Woon para todos os átomos [43, 44, 73], exceto para os gases nobres mais pesados Kr e Xe, nos quais os conjuntos de funções de base aug-cc-pVnZ-PP ( $n = \text{T, Q}$ ) de Peterson et al. [74] foram utilizados. Nestas últimas, os caroços de 10 elétrons (Kr) e de 28 elétrons (Xe) são substituídos por um pseudo-potencial (PP) relativístico apropriadamente otimizado em um cálculo Dirac-Hartree-Fock, denominados ECP10MDF (elétrons 1s-2p) e ECP28MDF (elétrons 1s-3d), respectivamente.

### 3.1.1 O sistema $\text{CF}^{2+} + \text{He}$

Experimentalmente, as reações envolvendo a espécie dicatiônica  $\text{CF}^{2+}$  e um gás nobre (He, Ne, Ar, Kr e Xe) foram estudadas pela primeira vez por Manning et al. [5] utilizando um espectrômetro de massa quadrupolar para gerar um feixe iônico de moléculas de  $\text{CF}^{2+}$ , e um espectrômetro de massa por tempo de voo para monitorar os produtos dessas reações. Nesse mesmo trabalho, os autores utilizaram equações da eletrostática para obter uma estimativa das curvas de energia potencial atrativa (canal de entrada) e repulsiva (canal de saída). Para construímos curvas de energia potencial *ab initio*, como colocado na seção anterior, inicialmente devemos conhecer os estados eletrônicos moleculares que se correlacionam com os canais de dissociação do sistema reacional. O estado fundamental do átomo de hélio é o  $^1\text{S}$ , e o estado eletrônico do cátion  $\text{He}^+$  é o  $^2\text{S}$  com um valor de 24,59 eV ( $198311 \text{ cm}^{-1}$ ) para a energia de ionização [11]. A Tabela 3.2 apresenta os estados moleculares gerados a partir dos fragmentos moleculares e atômicos pelas regras apresentadas na Seção 2.5.

Tabela 3.2: Estados eletrônicos dos sistemas  $\text{CF}^{2+} + \text{He}$  e  $\text{CF}^+ + \text{He}^+$ , canais de dissociação e energias (em  $\text{cm}^{-1}$ ) no limite de dissociação.

Fragmentos	Estados Moleculares	$\Delta E$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
$\text{CF}^{2+} (^2\Pi) + \text{He} (^1\text{S})$	$^2\Pi$	328291 <sup>e</sup>
$\text{CF}^+ (^3\Pi) + \text{He}^+ (^2\text{S})$	$^{2,4}\Pi$	311633 <sup>d</sup>
$\text{CF}^{2+} (^2\Sigma^+) + \text{He} (^1\text{S})$	$^2\Sigma^+$	281490 <sup>c</sup>
$\text{CF}^+ (^1\Sigma^+) + \text{He}^+ (^2\text{S})$	$^2\Sigma^+$	271789 <sup>b</sup>
$\text{CF}^+ (^1\Sigma^+) + \text{He} (^1\text{S})$	$^1\Sigma^+$	73477 <sup>a</sup>
$\text{CF} (^2\Pi) + \text{He} (^1\text{S})$	$^2\Pi$	0

<sup>a</sup> Potencial de ionização adiabático. Ref. [69].

<sup>b</sup> Potencial de ionização do He. Ref. [11].

<sup>c</sup> Duplo potencial de ionização calculado no nível MRCI(+Q)/AV5Z.

<sup>d</sup> Primeira energia de excitação do  $\text{CF}^+$ . Ref. [72].

<sup>e</sup> Energia de excitação vertical A  $^2\Pi$  do  $\text{CF}^{2+}$ . MRCI(+Q)/AV5Z.

Neste sistema, obtemos as curvas de energia potencial (CEPs) para ambos canais de entrada,  $\text{CF}^{2+} (^2\Sigma^+) + \text{He}$  e  $\text{CF}^{2+} (^2\Pi) + \text{He}$ , e para os canais de saída  $\text{CF}^+ (^1\Sigma^+) + \text{He}^+$  e  $\text{CF}^+ (^3\Pi) + \text{He}^+$ . Neste tipo de processo, modelado pela teoria de Landau-Zener, a colisão pode ser visualizada pelos reagentes se aproximando ao longo da curva de energia potencial do canal de entrada (estados  $^2\Sigma^+$  e  $^2\Pi$ ), que a princípio devem ser atrativos devido à força de polarização induzida pelo cátion. A reação se processa com os produtos catiônicos afastando-se um do outro ao longo da curva repulsiva dos canais de saída (estados  $^1\Sigma^+$  e  $^1\Pi$ ). Assim, de acordo com o modelo de Landau-Zener, a reação de transferência de carga ocorre via cruzamento evitado entre as curvas de energia potencial dos reagentes e produtos.

A construção das CEPs envolve uma etapa importante que é a escolha dos orbitais que fazem parte do espaço ativo [75] para o cálculo da função de onda SA-CASSCF [48–50]. O procedimento usual para a seleção dos orbitais moleculares é realizar alguns cálculos iniciais nos quais os orbitais de valência e os virtuais podem ser selecionados para o espaço ativo. Estes cálculos são realizados com um número suficiente de distâncias internucleares para que ao final o perfil das curvas de energia potencial seja visualizado até o limite assintótico. Assim, de acordo com os critérios estabelecidos de aceitabilidade, o espaço ativo pode ser rejeitado ou aprovado. Nesses critérios, está incluído a não ocorrência de descon-

tinuidade nas curvas de energia potencial, como também um desvio aceitável de até 10% na diferença energética entre o valor calculado e o da literatura dos canais de dissociação no limite assintótico. Para este primeiro sistema, foi definido o espaço ativo contendo quatro orbitais de simetria  $a_1$  e três orbitais de cada tipo  $b_1$  e  $b_2$ , os quais podem ser representados na forma (4, 3, 3, 0). Essencialmente, este espaço ativo inclui os orbitais de valência do carbono (2s, 2p), os orbitais 2p do flúor, o orbital 1s do átomo de hélio e dois orbitais extras de simetria  $b_1$  e  $b_2$ . Dessa forma, os estados moleculares foram calculados simultaneamente por todas possíveis excitações de nove elétrons dentro desse espaço ativo mantendo a simetria espacial e de *spin* do sistema. Embora os elétrons do orbital 2s do flúor não tenham sido incluídos nas excitações eletrônicas desta etapa, os mesmos são correlacionados no cálculo interação de configurações multirreferências (ic-MRCI) [46, 47] com correção de Davidson (+Q) [45]. Ao final, as funções de configurações de estado (CSFs) geradas nesta etapa definem a dimensão da função de onda de referência (SA-CASSCF), ou seja, 6976 para a simetria  $A_1$  ( $\Sigma^+$ ) e 6940 para a simetria  $B_1/B_2$  ( $\Pi_{x,y}$ ). Na etapa seguinte, as excitações adicionais simples e duplas em cima da função de referência levaram a uma dimensão aproximada para a função de onda MRCI de 16,96 milhões para simetria  $A_1$  ( $\Sigma^+$ ) e 16,93 milhões para simetria  $B_1$  ( $\Pi$ ). Funções de onda com grande número de CSFs tornam elevado o custo computacional, porém o tempo de cálculo foi aceitável já que haviam poucos estados neste caso.

A Figura 3.1(a) apresenta as curvas de energia potencial dos estados eletrônicos do sistema  $\text{CF}^{2+} + \text{He}$ , obtidas usando o conjunto de funções de base de qualidade quintupla-zeta (aug-cc-pv5Z). Nesta figura, é possível observar a presença do cruzamento evitado na distância  $20,1 a_0$  ( $10,6 \text{ \AA}$ ) entre os estados  $2^2\Sigma^+$  e  $X^2\Sigma^+$ , como também, o segundo cruzamento evitado na distância  $11,7 a_0$  ( $6,2 \text{ \AA}$ ) entre os estados  $2^2\Pi$  e  $1^2\Pi$ . As distâncias internucleares no cruzamento evitado também são comumente denominados como raios de cruzamentos das curvas ( $r_c$ ), e compreendem as distâncias entre os núcleos do carbono e do hélio. Já na Figura 3.1(b), as curvas de energia potencial dos estados moleculares do mesmo sistema foram construídas utilizando o conjunto de funções de base do tipo tripla-zeta (aug-cc-pVTZ). Nesta última, o cruzamento evitado entre os estados  $2^2\Sigma^+$  e  $X^2\Sigma^+$  foi determinado na distância  $20,2 a_0$  ( $10,7 \text{ \AA}$ ) e, o segundo cruzamento evitado na distância  $11,9 a_0$  ( $6,3 \text{ \AA}$ ) entre os estados  $2^2\Pi$  e  $1^2\Pi$ . Nota-se que é pequena a mudança nas distâncias internucleares nos cruzamentos desse sistema quando se utiliza um conjunto de funções de base menor. Isto será relevante para o custo computacional nos sistemas colisionais com elevado número de elétrons.

Em relação à exotermicidade da reação (diferença de energia no limite de dissociação) para o processo  $\text{CF}^{2+} ({}^2\Sigma^+) + \text{He} \longrightarrow \text{CF}^+ ({}^1\Sigma^+) + \text{He}^+$ , obtemos o valor de  $1,24 \text{ eV}$  ( $9999 \text{ cm}^{-1}$ ), enquanto que o valor

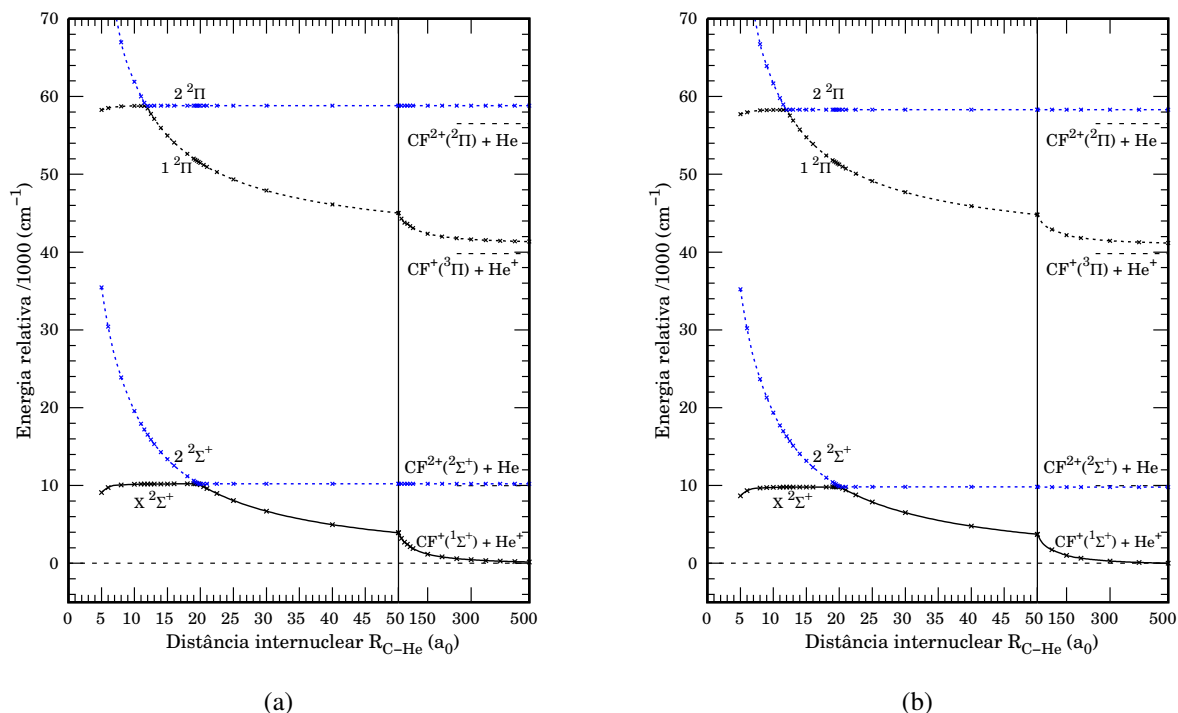


Figura 3.1: (a) Curvas de energia potencial (CEPs) do sistema  $\text{CF}^{2+} + \text{He}$  utilizando o conjunto de funções de base aug-cc-pV5Z. (b) CEPs do mesmo sistema utilizando o conjunto de funções de base aug-cc-pVTZ.

da literatura (Tabela 3.2) é de 1,20 eV ( $9701 \text{ cm}^{-1}$ ), ou seja, uma pequena diferença de 0,04 eV. No caso do processo  $\text{CF}^{2+} (^2\Pi) + \text{He} \rightarrow \text{CF}^+ (^3\Pi) + \text{He}^+$ , o valor calculado foi de 2,17 eV ( $17484 \text{ cm}^{-1}$ ), enquanto que o valor da literatura é de 2,06 eV ( $16658 \text{ cm}^{-1}$ ).

O trabalho de Manning et al. [5], fornece apenas a exotermicidade para o processo envolvendo o canal de entrada  $\text{CF}^{2+} + \text{He}$ , 2,0 eV ( $16130 \text{ cm}^{-1}$ ). Nosso resultado é menor, entretanto, notamos que para obter esse resultado, eles usaram o valor de 35,5 eV ( $268330 \text{ cm}^{-1}$ ) para o duplo potencial de ionização do CF, calculado por Senekowitsch et al. [27], o qual é superestimado por 0,61 eV ( $4920 \text{ cm}^{-1}$ ) relativo ao nosso resultado mais acurado para este duplo potencial. Corrigida esta diferença, a exotermicidade passa a ser de 1,39 eV ( $11211 \text{ cm}^{-1}$ ), em melhor concordância com nossa estimativa.

Para a construção dessas curvas foram mantidos fixos o ângulo no valor de  $180^\circ$  e a distância internuclear da espécie  $\text{CF}^{2+}$  em  $2,131 a_0$  ( $1,128 \text{ \AA}$ ). Esta última foi determinada pela construção da curva de energia potencial do estado fundamental  $X ^2\Sigma^+$  do dicátion através da metodologia SA-CASSCF/MRCI(+Q), no qual foi usado o conjunto de base aug-cc-pV5Z para ambos carbono e flúor. Em seguida, os pontos *ab initio* da CEP foram utilizados para realizar o ajuste do potencial de dois corpos utilizando o programa Level 16 [76]. A Figura 3.2 mostra o perfil das CEP do estado fundamental e primeiro excitado ( $A ^2\Pi$ ) do  $\text{CF}^{2+}$ . A distância de equilíbrio encontrada é consistente com o valor de

$2,137 a_0$  ( $1,131 \text{ \AA}$ ) determinado no estudo teórico de Senekowitsch et al. [27].

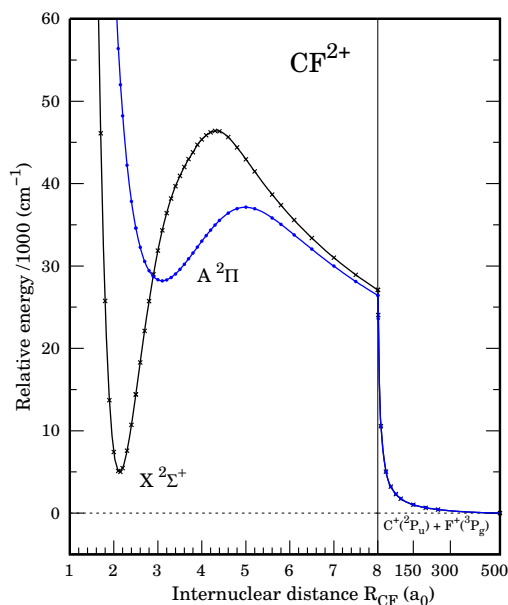


Figura 3.2: Curvas de energia potencial do  $\text{CF}^{2+}$  para os estados eletrônicos  $X \ ^2\Sigma^+$  e  $A \ ^2\Pi$ .

Os dados experimentais obtidos por Manning et al. [5] mostram que para a colisão entre o  $\text{CF}^{2+}$  e o hélio formam-se pequenas quantidades iguais dos produtos  $\text{C}^+$  e  $\text{F}^+$ , como também, nenhuma evidência do produto  $\text{CF}^+$  foi detectada. Os autores sugerem que devido ao fato de que o  $\text{C}^+$  e o  $\text{F}^+$  foram formados nas mesmas quantidades, dentro do erro experimental, isso é um indicativo de que trata-se de uma dissociação induzida por colisão (Reação 1.3, Seção 1):



Os autores reforçam essa conclusão pelo fato de que não foram observados os íons  $\text{He}^+$  no espectro de massa coletado para essa colisão. Esse fato é um forte indicativo de que esta reação se processa apenas pela dissociação induzida pela colisão nas condições do experimento (energia de colisão no referencial do laboratório —  $49 \pm 1 \text{ eV}$ ). Vale lembrar que os autores desse estudo utilizaram equações da eletrostática para uma estimativa das curvas de energia potencial dos canais associados à reação, como também, o modelo de Landau-Zener para uma estimativa da seção de choque de reação.

Este trabalho procura fornecer um conjunto de dados de colisões (seção de choque de reação) entre diátômicos e átomos neutros, calculados através do modelo de Landau-Zener [58, 59]. Assim, a dinâmica colisional foi realizada com o auxílio do programa LZRATE [65] no intervalo de energia de colisão de 10 a 100 eV no referencial de centro de massa. Conforme descrito na Seção 2.6 sobre a apro-

ximação de Landau-Zener, os valores dos parâmetros que devemos utilizar no programa LZRATE são:  $R_x$  (ou  $r_c$  - distância em que ocorre o cruzamento evitado),  $\Delta U(R_x)$  (diferença de energia entre as CEPs em  $R_x$ ), e a derivada da energia em  $R_x$ . Com exceção desta última, os demais valores são diretamente obtidos através das curvas de energia potencial do sistema colisional  $\text{CF}^{2+} + \text{He}$  mostrados na Figura 3.1. Em relação à derivada da energia em  $R_x$ , esse parâmetro foi estimado pelo próprio programa.

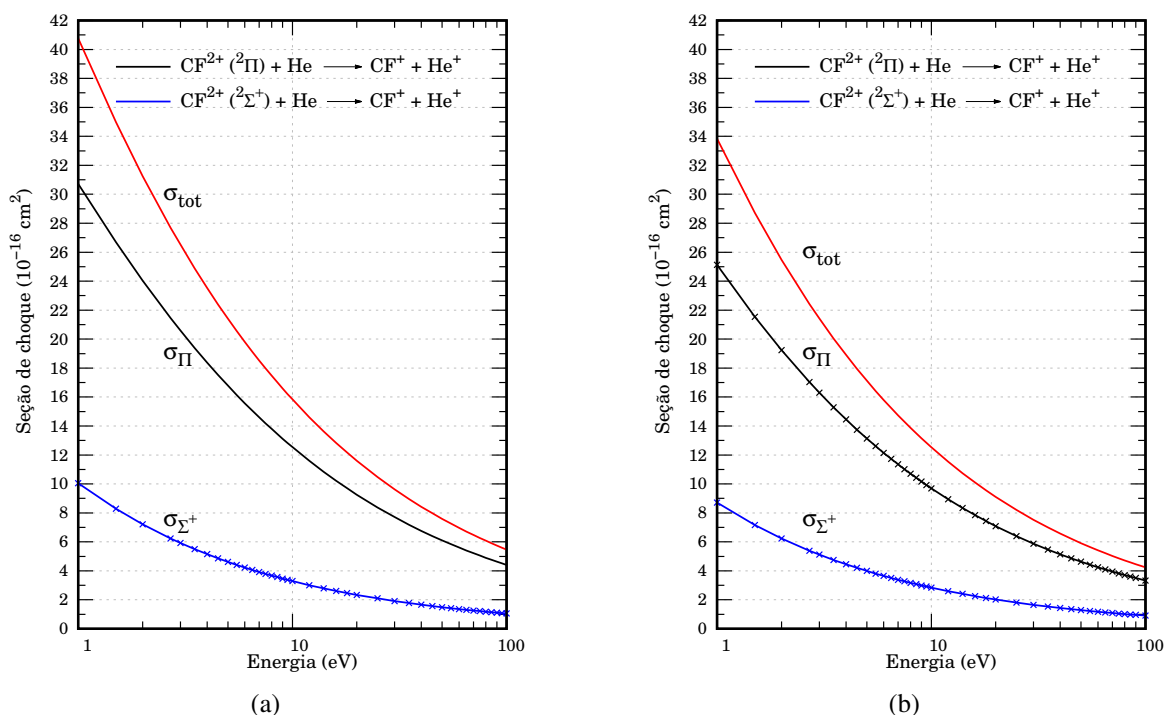


Figura 3.3: (a) Seção de choque de reação LZ de transferência de carga para o sistema  $\text{CF}^{2+} + \text{He}$ . (b) Seção de choque de reação LZ utilizando o conjunto de funções de base aug-cc-pVTZ.

O gráfico da Figura 3.3(a) apresenta as curvas da seção de choque de reação LZ em função da energia de colisão para o sistema  $\text{CF}^{2+} + \text{He}$ , determinadas a partir das informações obtidas das curvas de energia potencial (Figura 3.1(a)) e calculadas utilizando o programa LZRATE. Notamos que a energia de colisão experimental no referencial do laboratório ( $49 \pm 1$  eV) corresponde a 2,7 eV no referencial de centro de massa para este sistema, o que resulta numa seção de choque LZ no valor de  $6,2 \text{ \AA}^2$  ( $6,2 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ ) para a formação do  $\text{CF}^+$  no estado eletrônico  $^1\Sigma^+$ . A constante de velocidade correspondente foi estimada em  $7 \times 10^{-24} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  a 273 K. Manning et al. relataram um valor nulo ( $0 \text{ \AA}^2$ ) para esta colisão do  $\text{CF}^{2+}$  no estado  $X^2\Sigma^+$ . Para a formação do  $\text{CF}^+$  no estado  $^3\Pi$  (via canal de entrada  $\text{CF}^{2+} (2^2\Pi) + \text{He}$ ), nosso resultado foi de  $21,5 \text{ \AA}^2$  ( $21,5 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ ), e a constante de velocidade correspondente estimada em  $1,2 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  a 273 K. Para este último canal de entrada, Manning et al. obtiveram o valor de  $8,0 \text{ \AA}^2$  ( $8,0 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ ). Como descrito por Bienstock [65], as constantes de velocidade são determinadas pelo programa LZRATE a partir da seção de choque sobre uma distribuição Maxwelliana

de velocidades.

Conforme descrito anteriormente, o trabalho experimental de Manning et al. [5] sobre esse sistema colisional destaca que a reação de transferência de carga não ocorre. De fato, o resultado que obtemos para seção de choque LZ revela valores baixos para a reação que ocorre via o canal de entrada  $\text{CF}^{2+} (^2\Sigma^+) + \text{He}$  na faixa de energia de colisão estudada (10 a 100 eV). Comparado com os resultados obtidos para os outros gases nobres (seções abaixo), este é um valor pequeno e corrobora os achados experimentais de que a reação  $\text{CF}^{2+} + \text{He}$  parece ocorrer por meio de uma dissociação induzida por colisão sem formação do cátion  $\text{CF}^+$ . No caso do canal de entrada  $\text{CF}^{2+} (^2\Pi) + \text{He}$ , o nosso resultado é um pouco maior que o dobro do valor obtido por Manning et al., porém esses autores relatam que esse valor mais significativo de seção de choque de reação sugere que o estado A  $^2\Pi$  do  $\text{CF}^{2+}$  pode não estar significativamente populado no feixe iônico de dicátions.

### 3.1.2 O sistema $\text{CF}^{2+} + \text{Ne}$

Como apresentado anteriormente, o primeiro passo para a construção de curvas de energia potencial é a determinação dos estados eletrônicos que se correlacionam com os fragmentos atômicos e moleculares do sistema. Na Tabela 3.3 abaixo estão organizados os canais de dissociação com suas diferenças de energias no limite assintótico, como também, os estados eletrônicos moleculares que se correlacionam com os fragmentos do sistema  $\text{CF}^{2+} + \text{Ne}$  numa colisão colinear. Para este sistema, o valor de 21,56 eV ( $173930 \text{ cm}^{-1}$ ) foi utilizado para a energia de ionização para o átomo de neônio [11], e os estados excitados do cátion  $\text{CF}^+$  foram coletados do trabalho teórico de Petsalakis e Theodorakopoulos [72] (Tabela 3.1).

Conforme mencionado para o sistema anterior, nosso interesse é a descrição acurada das curvas de energia potencial que representam os estados eletrônicos  $^2\Sigma^+$  e  $^2\Pi$  de ambos canais de entrada e saída desta reação. Assim, uma vez conhecidos o número de estados eletrônicos, foram conduzidos testes iniciais no nível de cálculo SA-CASSCF [48–50] e utilizando o conjunto de funções de base do tipo tripla zeta (aug-cc-pVTZ [43]) para averiguar os diferentes espaços ativos e, conseqüentemente, o número de funções de configurações de estado (CSFs). Ao final, a construção da função de onda de ordem zero foi realizada permitindo todas as possíveis distribuições de 15 elétrons no espaço ativo contendo cinco orbitais  $a_1$  e três orbitais dos tipos  $b_1$  e  $b_2$  (5,3,3,0). Além dos orbitais de valência do carbono e do flúor (2s, 2p), os orbitais 2p do átomo de neônio fazem parte deste espaço ativo. Nesta etapa, os elétrons 2s



Tabela 3.3: Estados eletrônicos do sistema  $CF^{2+} + Ne$ , canais de dissociação e energias de separação (em  $cm^{-1}$ ) no limite de dissociação.

Fragmentos moleculares e atômicos	Estados Moleculares	$\Delta E$ ( $cm^{-1}$ )	
		Literatura <sup>a</sup>	Calculado <sup>b</sup>
$CF^{2+} (^2\Pi) + Ne (^1S)$	$^2\Pi$	80967	80163
$CF^+ (^1\Pi) + Ne^+ (^2P_u)$	$^2\Sigma^+, ^2\Sigma^-, ^2\Pi, ^2\Delta$	68234	68498
$CF^+ (^3\Pi) + Ne^+ (^2P_u)$	$^{2,4}\Sigma^+, ^{2,4}\Sigma^-, ^{2,4}\Pi, ^{2,4}\Delta$	39844	40754
$CF^{2+} (^2\Sigma^+) + Ne (^1S)$	$^2\Sigma^+$	34083	33375
$CF^+ (^1\Sigma^+) + Ne^+ (^2P_u)$	$^2\Sigma^+, ^2\Pi$	0	0

<sup>a</sup> Vide texto.

<sup>b</sup> Este trabalho.

do átomo de neônio não foram usados nas excitações eletrônicas para a construção do espaço das CSFs, porém os mesmos são correlacionados na etapa seguinte. Portanto, um total de quinze estados eletrônicos dupletos foram calculados: 5  $A_1$ , 3  $B_1$ , 3  $B_2$  e 4  $A_2$ . As funções de configurações (CSFs) geradas nesta etapa definem o tamanho da função de referência para cada uma das simetrias espaciais, ou seja, 7364 para  $A_1$  ( $\Sigma^+$ ,  $\Delta$ ), 7260 para  $B_1$  e  $B_2$  ( $\Pi$ ) e 7156 para  $A_2$  ( $\Sigma^-$ ,  $\Delta$ ).

Uma vez selecionado o espaço de orbitais ativos, a próxima etapa é incorporar os efeitos de correlação dinâmica na função de onda através do cálculo ic-MRCI [46,47] e empregar um conjunto de funções de base mais extenso (aug-cc-pV5Z [77]). Naturalmente, a expansão da função de onda com o tamanho da base aumenta o número de CSFs que tornam o tempo computacional elevado, portanto as CSFs com coeficientes menores que 0,02 em magnitude foram excluídas dos conjuntos de referência. Isso fez com que o tamanho do espaço de funções ficasse reduzido em média para 13,7 milhões para a simetria  $A_1$ , 7,9 milhões para  $B_1$  e 7,9 milhões para  $A_2$  de acordo com cada distância internuclear. A Figura 3.4 mostra as curvas de energia potencial dos estados eletrônicos que se correlacionam com os cinco primeiros canais de dissociação do sistema  $CF^{2+} + Ne$ .

Uma forma de verificar a qualidade dos métodos utilizados para a construção das CEPs é comparar as energias de separação no limite assintótico obtidos no cálculo com os valores publicados na literatura. Como mencionado anteriormente, não foi encontrado um valor experimental para a dupla ionização do dicátion  $CF^{2+}$ , logo o valor adotado nesse estudo é de 34,9 eV, obtido via cálculo SA-CASSCF/ic-MRCI [46–50] com base de qualidade quádrupla-zeta. No caso do sistema  $CF^{2+} + Ne$ , a Tabela 3.3

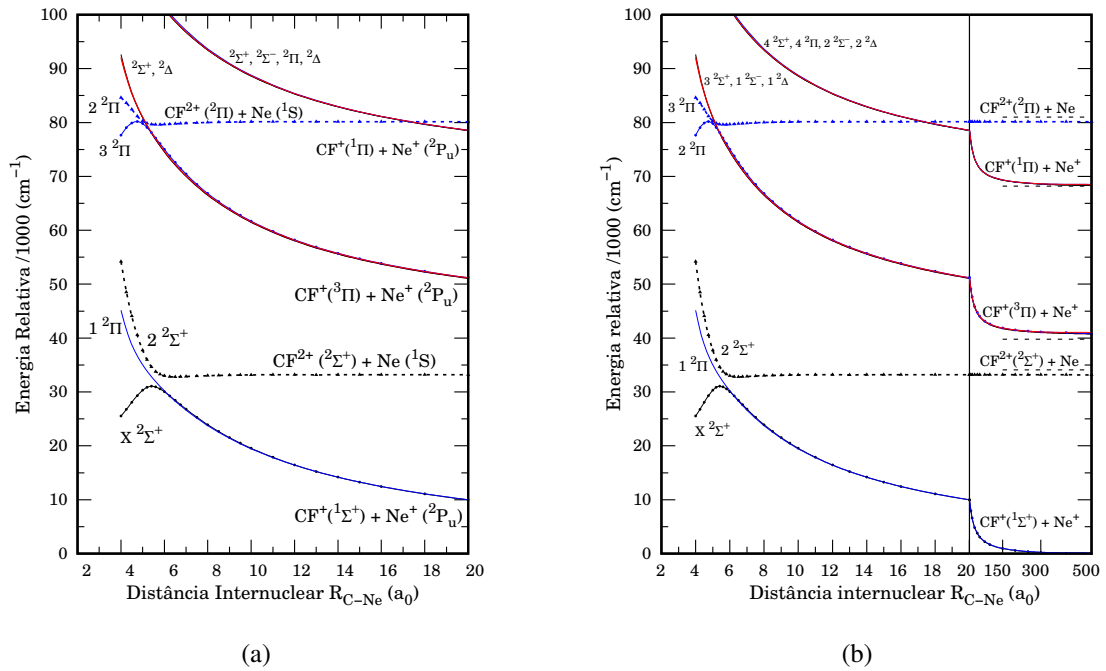


Figura 3.4: (a) CEPs do sistema  $CF^{2+} + Ne$  mostrando os cruzamentos evitados entre os estados  $2^2\Sigma^+$  e entre os  $2^2\Pi$ . (b) CEPs no limite de dissociação dos fragmentos moleculares e atômicos.

apresenta a correlação entre os fragmentos e os estados eletrônicos, como também a energia de separação no limite assintótico previstas neste estudo com aquelas obtidas na literatura. Como esperado para este nível de cálculo (ic-MRCI/aV5Z), há uma boa concordância entre esses valores.

Ainda sobre a Figura 3.4, pode-se notar que está presente no primeiro canal de dissociação,  $CF^+ (^1\Sigma^+) + Ne^+ (^2P_u)$ , o estado fundamental  $X^2\Sigma^+$ , o qual evita o cruzamento em  $5,7 a_0$  ( $3,0 \text{ \AA}$ ) com o estado  $2^2\Sigma^+$ , associado ao canal de entrada  $CF^{2+} (^2\Sigma^+) + Ne (^1S)$  localizado em  $4,14 \text{ eV}$  ( $33375 \text{ cm}^{-1}$ ). Este resultado está em excelente concordância com o valor de  $4,23 \text{ eV}$  ( $34083 \text{ cm}^{-1}$ ) obtido a partir da combinação de dados teóricos e experimentais, porém ele é menor que a exotermicidade de  $5,0 \text{ eV}$  ( $40330 \text{ cm}^{-1}$ ) obtida por Manning et al. ([5]). Entretanto, como apontado na seção anterior na reação com hélio, Manning et al. usaram um potencial de ionização superestimado em  $0,61 \text{ eV}$  ( $4920 \text{ cm}^{-1}$ ) para o CF. O próximo canal de dissociação,  $CF^+ (^3\Pi) + Ne^+ (^2P_u)$ , correlaciona com os estados moleculares  $3^2\Sigma^+$ ,  $1^2\Sigma^-$ ,  $1^2\Delta$  e  $2^2\Pi$ . Esses estados são totalmente repulsivos, exceto pelo  $2^2\Pi$  que evita um cruzamento em  $5,0 a_0$  ( $2,6 \text{ \AA}$ ) com o estado  $3^2\Pi$ , associado com o canal de entrada  $CF^{2+} (^2\Pi) + Ne (^1S)$  localizado em  $9,94 \text{ eV}$  ( $80163 \text{ cm}^{-1}$ ). Esses valores foram usados para determinar a seção de choque de reação LZ no intervalo de energia de colisão de  $10$  a  $100 \text{ eV}$  para cada reação de transferência de carga que ocorre em cada um dos canais de entrada desse sistema ( $2^2\Sigma^+$  e  $2^2\Pi$ ), utilizando o modelo de Landau-Zener [58,59] implementado no programa LZRATE [65]. A Figura 3.5 apresenta o resultado

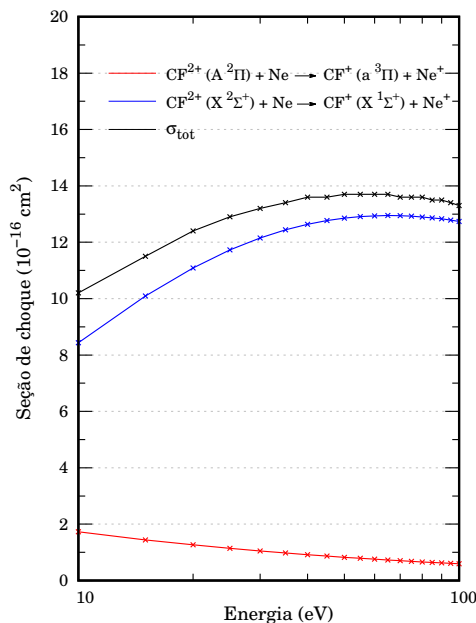


Figura 3.5: Seção de choque de reação LZ em função da energia de colisão para os canais de entrada  $^2\Sigma^+$  e  $^2\Pi$ .

obtido para cada um dos casos.

Experimentalmente, a colisão entre  $\text{CF}^{2+}$  e Ne resulta na formação de grande quantidade da espécie  $\text{CF}^+$  e pequenas quantidades de  $\text{C}^+$  e  $\text{F}^+$  no espectro de massas [5]. Manning et al. usaram curvas de energia potencial construídas a partir das equações da eletrostática e o modelo de Landau-Zener para obter um valor de  $12,5 \text{ \AA}^2$  para a seção de choque de reação LZ. Neste trabalho, nosso resultado foi de 9,2 e 1,6  $\text{ \AA}^2$  para o dicátion  $\text{CF}^{2+}$  nos estados  $X^2\Sigma^+$  e  $A^2\Pi$ , respectivamente, resultando em uma seção de choque de reação LZ total de  $10,8 \text{ \AA}^2$  no referencial do centro de massa. Ressaltamos que a energia de colisão experimental no referencial do laboratório (49 eV) corresponde a 12,2 eV no centro de massa do sistema  $\text{CF}^{2+} + \text{Ne}$ . Este resultado mostra claramente que o canal de entrada  $\text{CF}^{2+} (^2\Sigma^+) + \text{Ne} (^1S)$  possui a maior contribuição para a seção de choque de reação. Em relação à cinética reacional, nossa estimativa para as constantes de velocidade é de  $2,4 \times 10^{-10}$  e  $8,8 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  a 298 K para a colisão do  $\text{CF}^{2+}$  nos estados  $X^2\Sigma^+$  e  $A^2\Pi$ , respectivamente, resultando em uma constante de velocidade total de  $3,3 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ . Como reportado por Bienstock [65], as constantes de velocidade são determinadas pelo LZRATE a partir da seção de choque sobre uma distribuição Maxwelliana de velocidades. A concordância entre as estimativas deste estudo *ab initio* e a investigação experimental/teórica de Manning et al. pode ser considerada satisfatória.

3.1.3 O sistema  $\text{CF}^{2+} + \text{Ar}$ 

A Tabela 3.4 abaixo apresenta os estados eletrônicos que se correlacionam com os fragmentos moleculares e os atômicos do sistema  $\text{CF}^{2+} + \text{Ar}$  numa aproximação colinear entre eles. Neste caso, foi empregado o valor de 15,8 eV ( $127113 \text{ cm}^{-1}$ ) para o potencial de ionização do gás nobre [11], e os mesmos valores energéticos do  $\text{CF}^{2+}$  e do  $\text{CF}^+$  usados nos sistemas anteriores.

Tabela 3.4: Estados eletrônicos do sistema  $\text{CF}^{2+} + \text{Ar}$ , canais de dissociação e energias (em  $\text{cm}^{-1}$ ) no limite assintótico.

Fragmentos moleculares e atômicos	Estados Moleculares	$\Delta E$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	
		Literatura <sup>a</sup>	Calculado <sup>b</sup>
$\text{CF}^{2+} ({}^2\Sigma^+) + \text{Ar} ({}^1\text{S})$	${}^2\Sigma^+$	80900	81282
$\text{CF}^+ ({}^1\Pi) + \text{Ar}^+ ({}^2\text{P}_u)$	${}^2\Sigma^+, {}^2\Sigma^-, {}^2\Pi, {}^2\Delta$	68234	68359
$\text{CF}^+ ({}^3\Pi) + \text{Ar}^+ ({}^2\text{P}_u)$	${}^{2,4}\Sigma^+, {}^{2,4}\Sigma^-, {}^{2,4}\Pi, {}^{2,4}\Delta$	39844	40690
$\text{CF}^+ ({}^1\Sigma^+) + \text{Ar}^+ ({}^2\text{P}_u)$	${}^2\Sigma^+, {}^2\Pi$	0	0

<sup>a</sup> Vide texto.

<sup>b</sup> Este trabalho.

Definidos os estados eletrônicos para cada canal de dissociação do sistema e seguindo as mesmas estratégias dos cálculos anteriores, o espaço ativo definido para este sistema contém cinco orbitais de simetria  $a_1$ , três orbitais de simetria  $b_1/b_2$  e nenhum de simetria  $a_2$  (5,3,3,0). Fazem parte deste espaço os orbitais de valência de ambos os átomos de carbono e fluor (2s, 2p), assim como os orbitais 3p do argônio. Na etapa SA-CASSCF [48–50], o orbital 3s do argônio foi otimizado, porém o mesmo foi mantido fechado (sem excitações eletrônicas) na construção do espaço de funções (CSFs) da referência. Entretanto, seus elétrons foram utilizados na correlação dinâmica da etapa ic-MRCI [46, 47]. Assim, o total de dezesseis estados eletrônicos dupletos foram determinados: 6  $A_1$ , 3  $B_1/B_2$  e 4  $A_2$ . O espaço de funções para cada uma das simetrias espaciais possuem os seguintes números de CSFs: 7364  $A_1$  ( $\Sigma^+$ ,  $\Delta$ ), 7260  $B_1/B_2$  ( $\Pi$ ) e 7156  $A_2$  ( $\Sigma^-$ ,  $\Delta$ ).

O conjunto de funções de base utilizado foi de qualidade quádrupla-zeta (aug-cc-pVQZ) para todos os átomos deste sistema [43, 44, 77]. Foi empregado a seleção de configurações no cálculo MRCI [46, 47], fazendo com que as CSFs com coeficientes menores que 0,005 em magnitude ficassem de fora da função

de referência. Portanto, as dimensões do espaço de funções nesta etapa ficaram na ordem de 11 milhões para simetria  $A_1$ , 7 milhões para  $B_1$  e 8 milhões para  $A_2$ . A Figura 3.6 abaixo apresenta as curvas de energia potencial dos estados eletrônicos que se correlacionam com os quatro canais de dissociação ilustrados na Tabela 3.4.

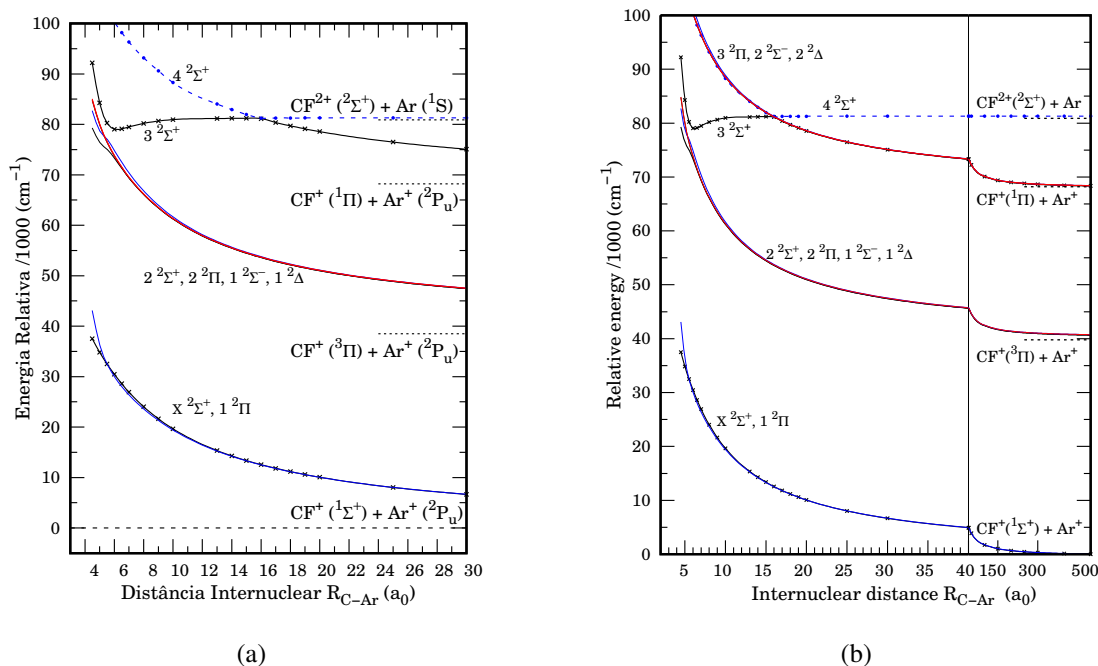


Figura 3.6: (a) Curvas de energia potencial do sistema  $CF_2^+ + Ar$  mostrando o cruzamento evitado entre os dois estados  $^2\Sigma^+$ . (b) Curvas de energia potencial no limite de dissociação dos fragmentos moleculares e atômicos.

Segundo o modelo de Landau-Zener, a transferência eletrônica ocorre na intersecção da curva de energia potencial dos reagentes (dicátion + neutro) com a CEP dos produtos (monocátion + monocátion). Ainda segundo essa teoria, a probabilidade de transferência depende, em grande parte, do ponto de cruzamento das curvas de energia potencial. Se o ponto de cruzamento das curvas encontra-se em grandes distâncias internucleares, o acoplamento entre os potenciais dos reagentes e produtos será pequeno levando a uma baixa eficiência da reação devido à grande distância que o elétron deve saltar. Por outro lado, o acoplamento entre as curvas potenciais será alto se o raio de cruzamento encontrar-se em pequenas distâncias, ocorrendo a transferência eletrônica numa única passagem através do cruzamento. Segundo esse modelo, entretanto, o sistema colisional deve passar duas vezes pelo cruzamento, mas apenas uma transferência de carga entre as curvas de energia potencial. Em sistemas nos quais existem dois cruzamentos entre as CEPs como o  $CF_2^+ + Ar$ , este intervalo no qual é possível a transferência do elétron é comumente denominado como “janela de reação” [16].

Uma análise da Tabela 3.4 e das curvas mostradas na Figura 3.6 nos permite inferir que a reação

de transferência de carga pode ocorrer entre o canal de entrada ( $CF^{2+} + Ar$ ), e dois possíveis canais de saída com diferentes estados eletrônicos excitados do  $CF^+$ :  $CF^+ (^1\Pi) + Ar^+$  ou  $CF^+ (^3\Pi) + Ar^+$ . No trabalho experimental de Manning et al. [5], os resultados para esta reação mostram que a produção de  $C^+$  é superior à de  $CF^+$ , e não há a formação do íon  $F^+$ . Esta evidência levou os autores a concluir que a reação de transferência de carga dissociativa (Reação 1.2, Seção 1) que leva à produção de íons  $C^+$  é mais favorável que a reação de transferência de carga não dissociativa (Reação 1.1, Seção 1), a qual é responsável pela formação da espécie  $CF^+$ . Analisando as CEPs do sistema  $CF^{2+} + Ar$ , vemos algumas possibilidades para as rotas desta colisão reativa. A aproximação das espécies reagentes pelo canal de entrada ( $CF^{2+} + Ar$ ) encontra o primeiro ponto de cruzamento evitado em  $16 a_0$  ( $8,5 \text{ \AA}$ ) com o canal de produtos  $CF^+ (^1\Pi) + Ar^+$ , e o segundo ponto de cruzamento ao redor de  $6,0 a_0$  ( $3,2 \text{ \AA}$ ) que leva ao canal de saída  $CF^+ (^3\Pi) + Ar^+$ . O estudo teórico de Petsalakis e Theodorakopoulos sobre o monócation  $CF^+$  [72] nos mostra que o primeiro estado excitado, a  $^3\Pi$ , possui um poço de energia potencial com profundidade de  $2,72 \text{ eV}$  ( $21938 \text{ cm}^{-1}$ ), o qual permite uma estabilidade suficiente para ser registrado no espectro de massas. Já o estado excitado  $^1\Pi$  do  $CF^+$ , originado via o cruzamento evitado em  $16 a_0$ , é previsto possuir uma curva de energia potencial repulsiva, a qual leva a espécie  $CF^+$  a dissociar-se em  $C^+$  e  $F$ .

A Figura 3.7(a) abaixo apresenta os resultados obtidos para a seção de choque de reação LZ de transferência de carga na colisão entre o  $CF^{2+}$  e o argônio.

Como discutido acima, este sistema possui duas rotas alternativas para a ocorrência da transferência de carga e, conseqüentemente, dois estados eletrônicos do  $CF^+$  formados. Acompanhando a aproximação entre as espécies  $CF^{2+}$  e  $Ar$  no canal de entrada atrativo por polarização (Figura 3.6), encontramos o primeiro cruzamento evitado na distância internuclear de  $16 a_0$  ( $8,5 \text{ \AA}$ ), como também, a diferença de energia entre as CEPs de  $0,043 \text{ eV}$  ( $347 \text{ cm}^{-1}$ ). Se a transferência de carga ocorre neste ponto, temos a seguinte reação:



a qual leva ao produto  $CF^+$  em seu estado excitado ( $^1\Pi$ ) que é de natureza repulsiva conforme o trabalho teórico de Petsalakis e Theodorakopoulos [72]. Dessa forma, é previsto que o monócation diatômico formado se dissocie no par de produtos  $C^+$  e  $F$ . Em relação à exotermicidade da reação 3.2, nosso cálculo foi de  $1,60 \text{ eV}$  ( $12923 \text{ cm}^{-1}$ ), enquanto que o valor da literatura é de  $1,57 \text{ eV}$  ( $12666 \text{ cm}^{-1}$ ). O trabalho de Manning et al. [5] reporta o valor de  $3,5 \text{ eV}$  ( $28230 \text{ cm}^{-1}$ ), porém esse resultado foi obtido assumindo

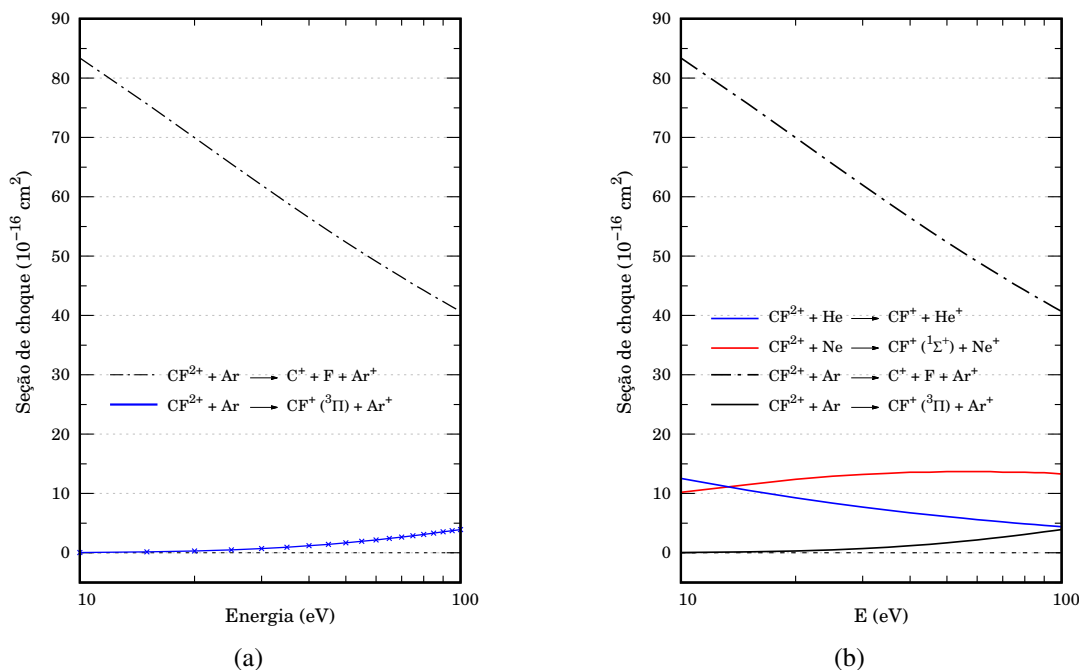
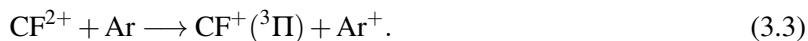


Figura 3.7: (a) Seção de choque de reação em função da energia de colisão para a colisão  $\text{CF}^{2+} + \text{Ar}$ . (b) Comparação entre os sistemas colisionais  $\text{CF}^{2+}$  com o He, Ne e Ar.

que o estado fundamental do  $\text{CF}^+$  é populado após a transferência de carga, e em seguida, ocorrer a dissociação em  $\text{C}^+$  e F.

A seção de choque de reação LZ em função da energia de colisão para esse processo está indicada na Figura 3.7(a). Também estão mostrados os valores de seção de choque LZ de reação para o processo que leva à formação da espécie  $\text{CF}^+$  em seu estado excitado  $^3\Pi$ . Neste último caso, a distância internuclear em que ocorre o cruzamento evitado é menor, sendo o valor determinado (Figura 3.6) de  $6,0 a_0$  ( $3,2 \text{ \AA}$ ), e também, a diferença de energia entre as CEPs neste ponto é de  $0,63 \text{ eV}$  ( $5081 \text{ cm}^{-1}$ ). Essa última reação pode ser escrita como:



Em relação à exotermicidade da reação 3.3, obtivemos o valor de  $5,03 \text{ eV}$  ( $40592 \text{ cm}^{-1}$ ), enquanto que o valor da literatura é de  $5,09 \text{ eV}$  ( $41086 \text{ cm}^{-1}$ ). Manning et al. [5] obtiveram o valor de  $10,8 \text{ eV}$  ( $87108 \text{ cm}^{-1}$ ), mas considera o  $\text{CF}^+$  em seu estado fundamental ( $X ^1\Sigma^+$ ).

O estado eletrônico molecular em que o  $\text{CF}^+$  é formado em (3.3) é relativamente estável, sendo possível a detecção deste produto no espectro de massas. De acordo com as curvas da Figura 3.7(a), nota-se que os valores de seção de choque de reação LZ para a formação de  $\text{C}^+$  são maiores comparados à seção de choque de reação LZ para a formação do  $\text{CF}^+$ . Esses resultados estão em concordância com

o que é registrado experimentalmente, no qual a taxa de formação de  $C^+$  é maior do que  $CF^+$ . Para uma energia de colisão de 20,6 eV no referencial do centro de massa (correspondente a 49 eV no referencial do laboratório), obtemos um valor baixo de  $2 \text{ \AA}^2$  ( $2 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ ) para a formação do  $CF^+$  ( $^3\Pi$ ), um resultado em boa concordância com a estimativa de Manning et al.,  $2,5 \text{ \AA}^2$  ( $2,5 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ ). Este resultado, entretanto, está em grande contraste com a seção de choque de reação LZ calculada para o canal que leva à formação de  $C^+$ ,  $55 \text{ \AA}^2$  ( $55 \times 10^{-16} \text{ cm}^{-1}$ ); Manning et al. obtiveram apenas  $0,5 \text{ \AA}^2$  ( $0,5 \times 10^{-16} \text{ cm}^{-1}$ ) para a seção de choque de produção de  $C^+$ .

Na Figura 3.7(b) são comparadas as curvas de seção de choque de reação LZ para as colisões entre o  $CF^{2+}$  e os átomos He, Ne e Ar. Neste intervalo de energia, a seção de choque de reação LZ para a formação do  $CF^+$  é relativamente maior quando o parceiro colisor é o neônio.

### 3.1.4 O sistema $CF^{2+} + Kr$

Seguindo o mesmo procedimento realizado para os sistemas anteriores, apresentamos na Tabela 3.5 abaixo os canais de dissociação com os respectivos estados eletrônicos moleculares associados, como também, as diferenças de energias no limite assintótico para a colisão entre  $CF^{2+}$  e Kr. Neste sistema, o valor do potencial de ionização utilizado para o criptônio foi de 13,99 eV (ou  $112837 \text{ cm}^{-1}$ ) [11].

Conhecidos os estados eletrônicos moleculares para esse sistema, foram realizados testes no nível de cálculo SA-CASSCF [48–50] utilizando o conjunto de funções de base de qualidade tripla-zeta (aug-cc-pVTZ) para o carbono e flúor [77], e o conjunto aug-cc-pVTZ-PP para o criptônio [74]. Este último possui um pseudo-potencial relativístico, em que 10 elétrons de caroço ( $1s^2 2s^2 2p^6$ ) são substituídos por uma função analítica construída através de um cálculo Dirac-Hartree-Fock no qual efeitos relativísticos são incorporados [74]. Assim, o espaço ativo contendo os orbitais de valência do carbono ( $2s^2 2p^1$ ), do flúor ( $2p^4$ ) e do criptônio ( $4p^6$ ) foram os que melhor descrevem as curvas de energia potencial para este sistema colisional. Nesta etapa, os orbitais  $2s^2$  do flúor e o  $4s^2$  do criptônio foram mantidos fechados (ou inativos), porém os mesmos são correlacionados na etapa seguinte. Ao final, um total de quinze elétrons dentro de um espaço de dez orbitais ativos foram usados nas excitações eletrônicas para a construção do espaço das CSFs: 3516 para simetria  $A_1$  ( $\Sigma^+$ ,  $\Delta$ ), 3470 para  $B_1$  e  $B_2$  ( $\Pi_x$  e  $\Pi_y$ ) e 3404 para a simetria  $A_2$  ( $\Sigma^-$ ,  $\Delta$ ). Na próxima etapa, incorpora-se os efeitos de correlação dinâmica na função de onda utilizando o método multiconfiguracional ic-MRCI [46, 47]. Como o cálculo do sistema  $CF^{2+} + Ar$ , as CSFs com coeficientes menores que 0,02 em magnitude foram excluídas da função de referência. Assim, o tamanho



Tabela 3.5: Estados eletrônicos do sistema  $\text{CF}^{2+} + \text{Kr}$ , canais de dissociação e energias (em  $\text{cm}^{-1}$ ) no limite assintótico.

Fragmentos	Estados Moleculares	$\Delta E$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	
		Literatura <sup>a</sup>	Calculado <sup>b</sup>
$\text{CF}^{2+} (^2\Sigma^+) + \text{Kr} (^1\text{S})$	$^2\Sigma^+$	95176	95597
$\text{CF}^+ (^1\Delta) + \text{Kr}^+ (^2\text{P}_u)$	$^2\Pi, ^2\Delta, ^2\Phi$	94206	94446
$\text{CF}^+ (^3\Sigma^-) + \text{Kr}^+ (^2\text{P}_u)$	$^2,4\Sigma^-, ^2,4\Pi$	93318	93122
$\text{CF}^+ (^3\Delta) + \text{Kr}^+ (^2\text{P}_u)$	$^2,4\Pi, ^2,4\Delta, ^2,4\Phi$	92108	91738
$\text{CF}^+ (^3\Sigma^+) + \text{Kr}^+ (^2\text{P}_u)$	$^2,4\Sigma^+, ^2,4\Pi$	87188	87302
$\text{CF}^+ (^1\Pi) + \text{Kr}^+ (^2\text{P}_u)$	$^2\Sigma^+, ^2\Sigma^-, ^2\Pi, ^2\Delta$	68234	67223
$\text{CF}^+ (^3\Pi) + \text{Kr}^+ (^2\text{P}_u)$	$^2,4\Sigma^+, ^2,4\Sigma^-, ^2,4\Pi, ^2,4\Delta$	39844	39778
$\text{CF}^+ (^1\Sigma^+) + \text{Kr}^+ (^2\text{P}_u)$	$^2\Sigma^+, ^2\Pi$	0	0

<sup>a</sup> Referência [72].<sup>b</sup> Este trabalho.

do espaço de configurações ficou em média de 5 milhões para simetria  $A_1$ , 4,2 milhões para  $B_1$  e 3,4 milhões para simetria  $A_2$  de acordo com cada distância internuclear. Os cálculos de estrutura eletrônica envolvendo átomos com elevado número atômico, como o criptônio, a adição dos efeitos de acoplamento *spin*-órbita são recorrentes. No caso da colisão entre o  $\text{CF}^{2+}$  e o Kr, assumimos que o *spin* eletrônico é conservado no processo da colisão, assim, os efeitos de acoplamento *spin*-órbita podem ser desprezados no intervalo de energia de interesse. Essa abordagem será aplicada ao longo deste estudo nos demais sistemas envolvendo elementos de elevado número atômico. A Figura 3.8 abaixo apresenta as curvas de energia potencial dos estados eletrônicos moleculares que se correlacionam com os canais de dissociação do sistema colisional  $\text{CF}^{2+} + \text{Kr}$ .

Em relação às curvas de energia potencial apresentadas na Figura 3.8, notamos que há duas possíveis rotas para a reação de transferência de carga para este sistema. Na medida em que as espécies colisionais se aproximam uma da outra, podemos visualizar um primeiro cruzamento evitado entre as CEPs dos reagentes ( $\text{CF}^{2+} + \text{Kr}$ ) e produtos ( $\text{CF}^+ + \text{Kr}^+$ ) ao redor de  $23,3 a_0$  ( $12,3 \text{ \AA}$ ). De acordo com o modelo de Landau-Zener, a transferência de carga ocorre nas mediações do cruzamento evitado, portanto, essa primeira rota reacional leva ao canal de saída em que o estado molecular do  $\text{CF}^+$  formado é  $^3\Sigma^+$ . Continuando a aproximação entre as espécies, verifica-se que na distância internuclear  $7,10 a_0$  ( $3,78 \text{ \AA}$ ) há

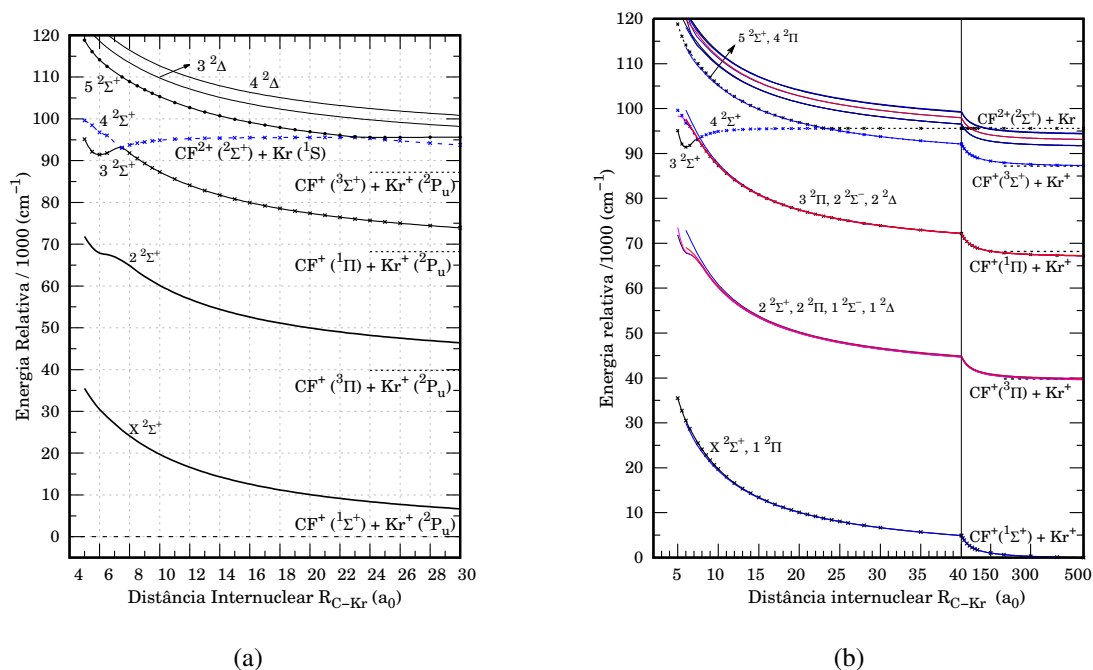


Figura 3.8: (a) Curvas de energia potencial do sistema  $\text{CF}^{2+} + \text{Kr}$  mostrando o cruzamento evitado entre os dois estados  $^2\Sigma^+$ . (b) Curvas de energia potencial no limite de dissociação dos fragmentos moleculares e atômicos.

outro cruzamento evitado; ocorrendo a transferência de carga neste ponto, o estado eletrônico molecular do  $\text{CF}^+$  formado é de simetria  $^1\Pi$ . Novamente, de acordo com o estudo computacional de Petsalakis e Theodorakopoulos [72] sobre a molécula  $\text{CF}^+$ , ambos estados moleculares ( $^3\Sigma^+$  e  $^1\Pi$ ) são estados de natureza repulsiva, ou seja, uma vez formados, eles se dissociam em  $\text{C}^+$  e flúor atômico. Dessa forma, independentemente de qual cruzamento ocorra a transferência de carga, é previsto a formação de  $\text{C}^+$  e  $\text{F}$  através da reação de transferência de carga dissociativa (Reação 1.2, Seção 1). De acordo com o trabalho experimental de Manning et al. [5], o espectro de massas desta colisão apresenta a espécie iônica  $\text{C}^+$  como produto dominante. Os autores concluem que a grande quantidade de  $\text{C}^+$  é devido ao fato que a reação se processa via transferência de carga seguida de dissociação.

A Figura 3.9 abaixo apresenta os resultados obtidos para a seção de choque de reação LZ em função da energia de colisão para o sistema colisional  $\text{CF}^{2+}$  e o átomo de criptônio.

De acordo com as curvas de energia potencial construídas para esse sistema (Figura 3.8), observa-se um cruzamento evitado entre o canal de entrada ( $\text{CF}^{2+} + \text{Kr}$ ) e o canal de saída ( $\text{CF}^+ (^3\Sigma^+) + \text{Kr}^+$ ) na distância internuclear de  $23,3 a_0$  ( $12,3 \text{ \AA}$ ), como também, o valor de  $0,012 \text{ eV}$  ( $97 \text{ cm}^{-1}$ ) para a diferença de energia entre as CEPs em  $R_x$ . A reação de transferência de carga que ocorre neste ponto é representada por:

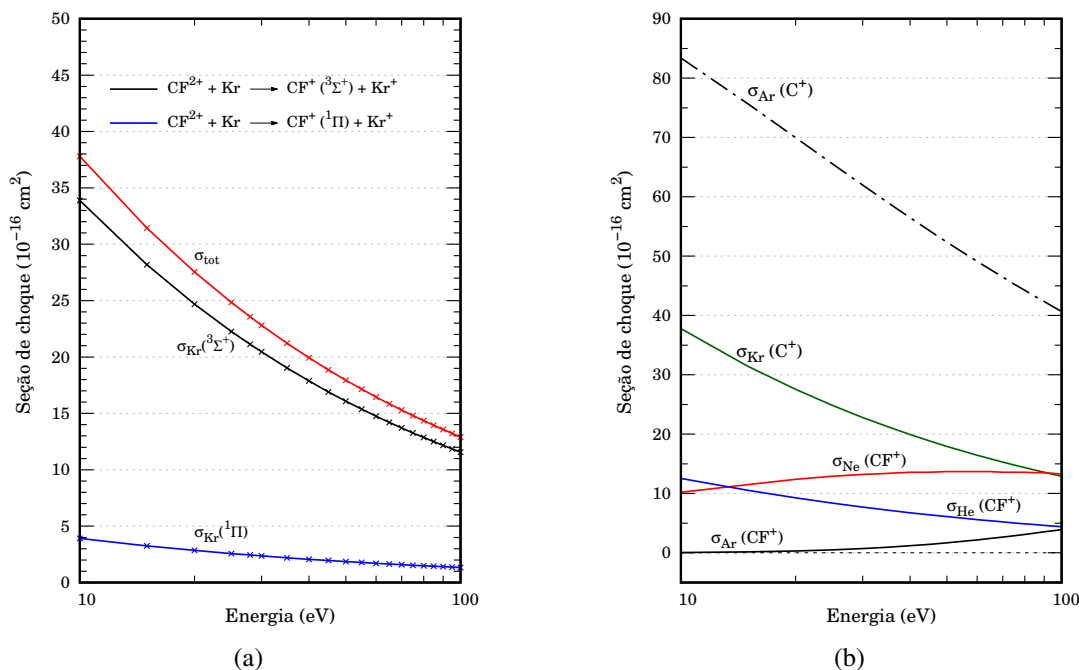
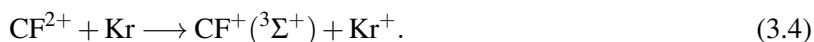


Figura 3.9: (a) Seção de choque de reação em função da energia de colisão para o sistema  $\text{CF}^{2+} + \text{Kr}$ . (b) Comparação entre os sistemas colisionais entre o  $\text{CF}^{2+}$  com o He, Ne, Ar e Kr.



Em relação à exotermicidade da reação 3.4, obtivemos o valor de 1,03 eV ( $8295 \text{ cm}^{-1}$ ), enquanto que o valor da literatura é de 0,99 eV ( $7988 \text{ cm}^{-1}$ ). Já o trabalho de Manning et al. [5] lista o valor de 5,3 eV ( $42750 \text{ cm}^{-1}$ ), mas como dito anteriormente, os autores assumem que o estado fundamental do  $\text{CF}^+$  é populado após a transferência de carga.

A seção de choque de reação LZ para a equação 3.4 está representada na Figura 3.9(a). Observa-se que os valores da seção de choque de reação decaem de  $\sim 35$  a  $12 \text{ \AA}^2$  na faixa de energia calculada (10 a 100 eV). Para esta reação, a constante de velocidade obtida foi de  $1,01 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  a 273 K.

O segundo cruzamento evitado entre o canal de entrada ( $\text{CF}^{2+} + \text{Kr}$ ) e o canal de saída ( $\text{CF}^+ (^1\Pi) + \text{Kr}^+$ ) ocorre na distância internuclear de  $7,10 a_0$  ( $3,76 \text{ \AA}$ ) e a diferença de energia entre as CEPs neste ponto é de 0,033 eV ( $266 \text{ cm}^{-1}$ ). A Figura 3.9(a) apresenta os valores de seção de choque de reação em função da energia de colisão nesse ponto de cruzamento evitado. A reação é representada por:



no qual o estado molecular  $^1\Pi$  é repulsivo [72], levando o  $\text{CF}^+$  formado à dissociar-se em  $\text{C}^+$  e flúor atômico.

mico. Para esta reação, nosso valor de exotermicidade calculado foi de 3,52 eV ( $28374 \text{ cm}^{-1}$ ), enquanto que o valor da literatura é de 3,34 eV ( $26942 \text{ cm}^{-1}$ ). A constante de velocidade obtida para esta reação foi de  $6,02 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  a 273 K.

Comparando ambas curvas de seção de choque de reação LZ de cada uma das equações acima (3.4 e 3.5), nota-se que os valores para a primeira reação (3.4) são maiores do que os da segunda reação (3.5), ou seja, grande parte do produto  $C^+$  formado é originado a partir da dissociação do estado molecular  $^3\Sigma^+$  do monócation  $CF^+$ . O valor da seção de choque de reação LZ total calculado na energia de colisão no referencial do centro de massa (28,0 eV), equivalente à energia de colisão experimental no referencial do laboratório (49 eV) foi de  $23,6 \text{ \AA}^2$ , enquanto que Manning et al. listaram o valor de  $52,0 \text{ \AA}^2$ .

A Figura 3.9(b) apresenta as seções de choque de reação para as colisões envolvendo o dication  $CF^{2+}$  com os gases nobres: He, Ne, Ar e Kr. Nesse intervalo de energia, os valores de seção de choque de reação LZ do sistema envolvendo o átomo de criptônio são inferiores comparados aos resultados quando o argônio é o parceiro colisor. Isto está de acordo com o modelo de Landau-Zener, o qual diz que quanto maior a distância internuclear onde ocorre o cruzamento evitado, menor será a probabilidade de transferência do elétron e, conseqüentemente, menor a seção de choque de reação LZ.

### 3.1.5 O Sistema $CF^{2+} + Xe$

O sistema colisional envolvendo as espécies  $CF^{2+}$  e o Xe é o último da série de colisões entre o dication de halocarbono  $CF^{2+}$  e os gases nobres. Particularmente, este sistema colisional envolveu a caracterização mais complexa dentre a série estudada por razões que estão descritas mais abaixo nesta seção. O primeiro ponto a destacar, consiste no elevado número de estados eletrônicos moleculares envolvidos neste sistema, como pode-se observar pela Tabela 3.6 abaixo, em que são apresentados os estados moleculares que se correlacionam com os respectivos canais de dissociação.

Outro aspecto particular deste sistema, é a presença de um canal de dissociação no qual o halocarbono está neutro e o átomo de xenônio aparece duplamente carregado ( $Xe^{2+}$ ). Se a reação de transferência de carga ocorre via este canal, mais apropriadamente caracterizado como um canal de saída, a reação é classificada como uma dupla transferência de carga. A presença do dication  $Xe^{2+}$  foi verificada no trabalho experimental de Manning et al. [5]. Em grande medida, a presença de um processo de dupla transferência eletrônica é devido ao menor valor do potencial de ionização do xenônio em relação aos demais gases nobres estudados. Neste trabalho, o valor utilizado para o primeiro potencial de ionização

Tabela 3.6: Estados eletrônicos do sistema  $\text{CF}^{2+} + \text{Xe}$ , canais de dissociação e energia (em  $\text{cm}^{-1}$ ) no limite assintótico.

Fragmentos	Estados Moleculares	$\Delta E$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	
		Literatura <sup>a</sup>	Calculado <sup>b</sup>
$\text{CF}^{2+} ({}^2\Sigma^+) + \text{Xe} ({}^1\text{S})$	${}^2\Sigma^+$	110179	108372
$\text{CF} ({}^2\Pi) + \text{Xe}^{2+} ({}^3\text{P}_g)$	${}^{2,4}\Sigma^+, {}^{2,4}\Sigma^-, {}^{2,4}\Pi, {}^{2,4}\Delta$	95698	98470
$\text{CF}^+ ({}^1\Sigma^-) + \text{Xe} ({}^2\text{P}_u)$	${}^2\Sigma^-, {}^2\Pi$	95496	95075
$\text{CF}^+ ({}^1\Delta) + \text{Xe} ({}^2\text{P}_u)$	${}^2\Pi, {}^2\Delta, {}^2\Phi$	94206	94193
$\text{CF}^+ ({}^3\Sigma^-) + \text{Xe} ({}^2\text{P}_u)$	${}^{2,4}\Sigma^-, {}^{2,4}\Pi$	93318	92840
$\text{CF}^+ ({}^3\Delta) + \text{Xe} ({}^2\text{P}_u)$	${}^{2,4}\Pi, {}^{2,4}\Delta, {}^{2,4}\Phi$	92108	91675
$\text{CF}^+ ({}^3\Sigma^+) + \text{Xe} ({}^2\text{P}_u)$	${}^{2,4}\Sigma^+, {}^{2,4}\Pi$	87188	87353
$\text{CF}^+ ({}^1\Pi) + \text{Xe} ({}^2\text{P}_u)$	${}^2\Sigma^+, {}^2\Sigma^-, {}^2\Pi, {}^2\Delta$	68234	67805
$\text{CF}^+ ({}^3\Pi) + \text{Xe} ({}^2\text{P}_u)$	${}^{2,4}\Sigma^+, {}^{2,4}\Sigma^-, {}^{2,4}\Pi, {}^{2,4}\Delta$	39844	40040
$\text{CF}^+ ({}^1\Sigma^+) + \text{Xe} ({}^2\text{P}_u)$	${}^2\Sigma^+, {}^2\Pi$	0	0

<sup>a</sup> Ref. [72].<sup>b</sup> Este trabalho.

do xenônio foi de 12, 13 eV (ou  $97835 \text{ cm}^{-1}$ ) [11], e para o segundo potencial de ionização o valor de 20,975 eV (ou  $169175 \text{ cm}^{-1}$ ) [78].

Em seguida, foi realizado o cálculo no nível de teoria SA-CASSCF [48–50], utilizando o conjunto de funções de base do tipo aug-cc-pVTZ para os átomos dos elementos carbono e flúor [77], e do tipo aug-cc-pVTZ-PP para o átomo de xenônio [74]. Especificamente, o pseudo-potencial relativístico, denominado ECP28MDF, substitui 28 elétrons de caroço do xenônio ( $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10}$ ). Portanto, o espaço ativo contendo os orbitais de valência  $2p^1$  do carbono,  $2p^4$  do flúor e  $5p^6$  do xenônio (3,3,3,0), são os que melhor descrevem as CEPs dos estados eletrônicos deste sistema colisional. Nesta etapa, os orbitais  $2s^2$  do carbono e do flúor, e o  $5s^2$  do xenônio foram mantidos inativos, porém os mesmos são correlacionados na etapa MRCI [46, 47]. Temos, portanto, o total de onze elétrons no espaço ativo contendo nove orbitais. O total de CSFs foi de 477 para a simetria  $A_1$  ( $\Sigma^+$ ,  $\Delta$ ), 477 para  $B_1$  e  $B_2$  ( $\Pi_x$  e  $\Pi_y$ ) e 459 para  $A_2$  ( $\Sigma^-$ ,  $\Delta$ ). Assim como os demais sistemas, os efeitos de correlação dinâmica são incorporados na função de onda pelo método ic-MRCI [46, 47]. As CSFs que possuem coeficientes menores que

0,02 em magnitude não foram selecionadas da função de referência. Ao final, o espaço de configurações permaneceu ao redor de 3,9 milhões para a simetria  $A_1$ , 3,6 milhões para a simetria  $B_1$  e 3,1 milhões para a simetria  $A_2$  dependendo da distância internuclear. As curvas de energia potencial dos estados eletrônicos moleculares que se correlacionam com os canais de dissociação do sistema  $\text{CF}^{2+} + \text{Xe}$  estão apresentados na Figura 3.10.

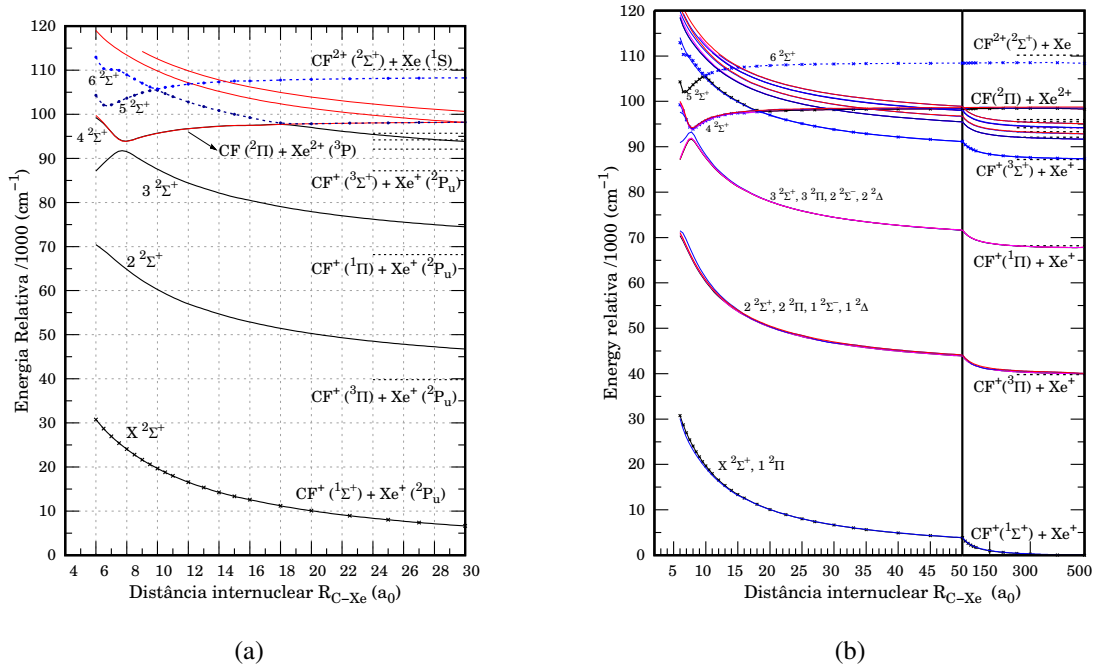
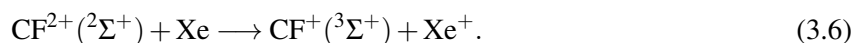


Figura 3.10: (a) Curvas de energia potencial do sistema  $\text{CF}^{2+} + \text{Xe}$  mostrando o cruzamento evitado entre os estados  $2\Sigma^+$ . (b) Curvas de energia potencial no limite de dissociação dos fragmentos moleculares e atômicos.

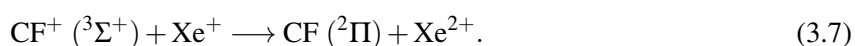
Uma análise das CEPs do sistema  $\text{CF}^{2+} + \text{Xe}$  permite destacar quatro pontos de cruzamentos evitados, nos quais de acordo com o modelo de Landau-Zener podem ocorrer a transferência de carga. Seguindo a aproximação das espécies pelo canal de entrada ( $\text{CF}^{2+} + \text{Xe}$ ), há a presença do primeiro ponto de cruzamento evitado ao redor de  $10\ a_0$  ( $5,3\ \text{\AA}$ ) com o canal de saída  $\text{CF}^+ (^3\Sigma^+) + \text{Xe}^+$ . Em seguida, ocorre uma segunda aproximação evitada por volta de  $6,5\ a_0$  ( $3,4\ \text{\AA}$ ), dessa vez, com o canal de saída que possui os fragmentos  $\text{CF} (^2\Pi) + \text{Xe}^{2+} (^3\text{P}_g)$ . Outro cruzamento evitado pode ser visto ao redor de  $8,0\ a_0$  ( $4,2\ \text{\AA}$ ) envolvendo novamente o canal de saída que contém o xenônio duplamente carregado e o canal de saída que contém os fragmentos  $\text{CF}^+ (^1\Pi)$  e  $\text{Xe}^+ (^2\text{P}_u)$ . Por último, o cruzamento evitado na distância de  $18,5\ a_0$  ( $9,79\ \text{\AA}$ ) entre os canais de saída do  $\text{Xe}^{2+}$  e o que contém a espécie  $\text{CF}^+ (^3\Sigma^+)$ . Em um primeiro momento as CEPs presentes na Figura 3.10 podem auxiliar na interpretação das quantidades obtidas no experimento conduzido por Manning et al. [5]. Exceto pela presença do canal de saída  $\text{CF} + \text{Xe}^{2+}$ , as CEPs envolvendo a colisão com xenônio são similares àquelas com a colisão com criptônio. Os

autores do trabalho experimental destacam a grande quantidade de  $C^+$  produzido, o qual pode ser resultado de dissociação induzida por colisão (em parte, devido à presença de pequena quantidade de  $F^+$ ), ou por transferência de carga seguida de dissociação. Por último, a constatação experimental da reação de dupla transferência de carga devido ao sinal observado do dicátion  $Xe^{2+}$ .

De acordo com a Figura 3.10, os estados moleculares da espécie  $CF^+$  com as maiores probabilidades de ocorrer a reação de transferência de carga são todos de natureza repulsiva, ou seja, estão acima da assintótica de dissociação  $C^+ + F$ . Esta previsão está de acordo com os resultados experimentais de Manning et al. [5], no qual foi verificado grande quantidade de  $C^+$  produzido. Acompanhando a aproximação das espécies reagentes, observa-se o primeiro ponto de cruzamento evitado na distância de  $10 a_0$  ( $5,3 \text{ \AA}$ ) e com uma diferença de energia entre as CEPs no valor de  $0,037 \text{ eV}$  ( $298 \text{ cm}^{-1}$ ). Neste ponto, a reação pode ocorrer da seguinte forma:



Em seguida, os produtos se afastam um do outro, devido à interação Coulombiana, e passam novamente por um cruzamento evitado na distância internuclear de  $18,5 a_0$  ( $9,79 \text{ \AA}$ ) com diferença de energia entre as CEPs de  $0,035 \text{ eV}$  ( $282 \text{ cm}^{-1}$ ). Neste ponto, se a transferência de carga não ocorrer, o intermediário  $CF^+ (^3\Sigma^+)$  dissocia-se nos produtos  $C^+$  e flúor atômico. Por outro lado, se a transferência de carga acontecer, a reação final será caracterizada como de dupla transferência de carga:



A Figura 3.11(a) abaixo apresenta a seção de choque de reação LZ para cada um dos processos de transferência de carga entre o  $CF^{2+}$  e o  $Xe$ . Pode-se notar que os valores de seção de choque LZ de reação assumem valores elevados no intervalo de energias de colisão estudado. Especificamente, os valores para a reação de dupla transferência de carga atingem cerca de  $140 \text{ \AA}^2$  em altas energias de colisão, e diminuem ao redor de  $40 \text{ \AA}^2$  em baixas energias de colisão. O resultado de  $102 \text{ \AA}^2$  para a seção de choque de reação LZ foi obtido na energia de colisão de  $32 \text{ eV}$  no referencial de centro de massa (equivalente a  $49 \text{ eV}$  no referencial do laboratório). Manning et al. não publicaram um valor de seção de choque para a formação de  $Xe^{2+}$ . Para a formação de  $C^+$  e  $F$ , os valores de seção de choque LZ são elevados ( $\sim 140 \text{ \AA}^2$ ) em baixas energias de colisão e diminuem em função do aumento da energia de colisão (Figura 3.11(a)). Na energia de  $32 \text{ eV}$  (referencial de centro de massa), obtemos o valor de  $112$

$\text{\AA}^2$ , enquanto que o resultado de Manning et al. é de  $88,5 \text{\AA}^2$ .

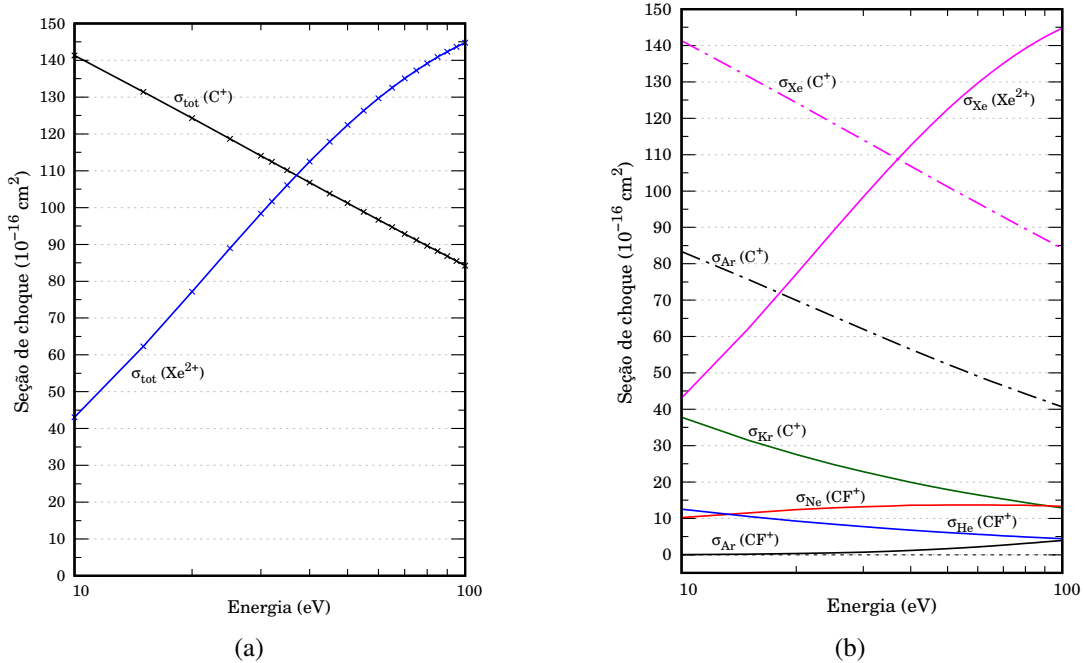


Figura 3.11: (a) Seção de choque de reação LZ em função da energia de colisão para a reação  $\text{CF}^{2+} + \text{Xe}$ . (b) Comparação entre os sistemas  $\text{CF}^{2+}$  com o He, Ne, Ar, Kr e Xe.

Em relação à exotermicidade em que o  $\text{C}^+$  é formado, nosso resultado é de  $2,61 \text{ eV}$  ( $21019 \text{ cm}^{-1}$ ), enquanto que o valor da literatura é de  $2,85 \text{ eV}$  ( $22991 \text{ cm}^{-1}$ ). Manning et al. obtiveram um resultado de  $7,2 \text{ eV}$  ( $58070 \text{ cm}^{-1}$ ), no qual é considerado a população do estado fundamental para posterior dissociação em  $\text{C}^+$  e F. Para a formação de  $\text{Xe}^{2+}$ , nosso cálculo foi de  $1,23 \text{ eV}$  ( $9902 \text{ cm}^{-1}$ ), enquanto que o dado da literatura é de  $1,80 \text{ eV}$  ( $14481 \text{ cm}^{-1}$ ). Manning et al. não publicaram o resultado de exotermicidade para o processo de dupla transferência de carga.

A Figura 3.11(b) exibe a seção de choque LZ de reação de transferência de carga em função da energia de colisão entre o dicátion  $\text{CF}^{2+}$  com todos os gases nobres estudados. Observa-se que os valores mais elevados ocorrem nas colisões envolvendo os elementos mais pesados do grupo dos gases nobres (Ar, Kr e Xe) produzindo  $\text{C}^+$  e F via transferência de carga seguida de dissociação, com exceção da colisão com o argônio que produz  $\text{CF}^+$ . Por outro lado, os elementos mais leves (He e Ne) exibem os menores valores para a seção de choque LZ de reação.



## 3.2 O Sistema $\text{CCl}^{2+} + \text{Gn}$ ( $\text{Gn} = \text{Ar}, \text{Kr}, \text{Xe}$ )

Assim como nos sistemas anteriores, para a construção das curvas de energia potencial é necessário determinar os estados eletrônicos que se correlacionam com cada um dos canais de dissociação do sistema molecular em estudo. Novamente, as regras de Wigner-Witmer [56] e sua extensão para aproximações colineares (Seção 2.5) devem ser empregadas.

No caso do monocloreto de carbono neutro, CCl, foram encontrados três valores para o potencial de ionização. Hepburn et al. [79] determinaram o valor de  $8,9 \pm 0,2$  eV utilizando a técnica de espectroscopia de ionização de fotoelétrons do  $\text{CCl}_2\text{F}_2$  e do  $\text{CCl}_3\text{F}$ . Johnson III [80] determinou o valor de  $8,83 \pm 0,01$  eV através da espectroscopia de ionização multifotônica com ressonância (*Resonance Enhanced Multiphoton Ionization Spectroscopy - REMPI*). E, por fim, Remy et al. [81] determinaram o valor de  $9,0514 \pm 0,0024$  eV através do registro do espectro de absorção do CCl usando radiação síncrona. Por outro lado, não foi encontrado o valor experimental de dupla ionização do CCl para a formação do dicátion  $\text{CCl}^{2+}$ . Devido a isso, realizamos um cálculo computacional no nível SA-CASSCF/MRCI(+Q) [45–50] utilizando o conjunto de funções de base do tipo tripla-zeta aumentada (aug-cc-pVTZ) para o átomo de carbono [77] e aug-cc-pV(T+d)Z para o átomo de cloro [44] e, desta forma, determinamos o valor de  $70380 \text{ cm}^{-1}$  (8,73 eV) para o primeiro potencial de ionização adiabático do CCl, como também, o valor de  $243502 \text{ cm}^{-1}$  (30,19 eV) para o potencial da dupla ionização. Vale ressaltar que embora existam conjuntos de funções de base maiores, a tripla-zeta foi antecipadamente escolhida para manter a coerência no custo computacional nos cálculos de colisão entre o dicátion  $\text{CCl}^{2+}$  com os gases nobres mais pesados (Ar, Kr, Xe). Já para o monocátion  $\text{CCl}^+$ , a energia de excitação adiabática ( $T_e$ ) experimental para os estados excitados  $a^3\Pi$  e  $A^1\Pi$ , respectivamente,  $25480,6 \pm 1,5$  e  $42350,0 \text{ cm}^{-1}$  são conhecidas [82]. As demais constantes espectroscópicas foram obtidas experimentalmente por Gruebele et al. [83], dentre as quais, destacamos o valor de  $1,537754(3) \text{ \AA}$  ( $2,905934 a_0$ ) para a distância de equilíbrio ( $r_e$ ). Por sua vez, o estudo teórico e computacional da espécie  $\text{CCl}^+$  por Peterson et al. [84] focou apenas no estado fundamental ( $X^1\Sigma^+$ ) e o primeiro excitado ( $a^3\Pi$ ) e apontou o valor de  $1,5421 \text{ \AA}$  ( $2,9141 a_0$ ) para o  $r_e$  do fundamental e o valor de  $3,19 \text{ eV}$  ( $25729 \text{ cm}^{-1}$ ) para o  $T_e$  do estado excitado. Já o trabalho teórico de Zhang et al. [85] descreveu o conjunto de estados eletrônicos que se correlacionam com o primeiro canal de dissociação [ $\text{C}^+ (^2P_u) + \text{Cl} (^2P_u)$ ]. Dessa forma, o valor de  $1,5428 \text{ \AA}$  ( $2,9155 a_0$ ) foi obtido para o  $r_e$  do  $X^1\Sigma^+$ , e o valor de  $25904,15 \text{ cm}^{-1}$  para o  $T_e$  do estado excitado  $a^3\Pi$ . Em ambos estudos, a metodologia SA-CASSCF [48–50] seguida de MRCI(+Q) [45–47] com bases extensas foram utilizadas: C [ $13s, 8p, 4d, 2f$ ] e Cl [ $11s, 9p, 4d, 2f$ ] no estudo de Peterson

et al. [84]; C [15s, 9p, 5d, 4f, 3g, 2h] e Cl [21s, 13p, 5d, 4f, 3g, 2h] no estudo de Zhang et al. [85]. A Tabela 3.7 abaixo apresenta esses dados de forma organizada.

Tabela 3.7: Constantes espectroscópicas dos estados  $\Lambda+S$  da espécie  $\text{CCl}^+$ .

Estado $\Lambda+S$		$T_e$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$r_e$ ( $\text{\AA}$ )
X $^1\Sigma^+$	Este trabalho	0	1,5412
	Exp. <sup>a</sup>	0	1,537754(3)
	Teoria <sup>b</sup>	0	1,5421
	Teoria <sup>c</sup>	0	1,5428
<i>a</i> $^3\Pi$	Este trabalho	25731	1,5562
	Exp. <sup>d</sup>	25481	
	Teoria <sup>b</sup>	25729	1,5527
	Teoria <sup>c</sup>	25904	1,5517
$^1\Delta$	Este trabalho	38089	2,0638
	Teoria <sup>c</sup>	38838	2,0406
$^1\Sigma^-$	Este trabalho	38129	2,0585
	Teoria <sup>c</sup>	38951	2,0277
A $^1\Pi$	Este trabalho	42640	1,5714
	Exp. <sup>d</sup>	42350	
	Teoria <sup>c</sup>	42642	1,5676

<sup>a</sup>Referência [83] <sup>b</sup>Referência [84] <sup>c</sup>Referência [85] <sup>d</sup>Referência [82]

Porém, em ambos os estudos teóricos apresentados não foram obtidos os valores de energia de excitação vertical ( $\Delta E_v$ ) para os estados eletrônicos excitados, dados importantes para a construção dos canais de dissociação das colisões. Dessa forma, recorreremos ao cálculo das CEPs dos estados eletrônicos que se correlacionam com o primeiro canal de dissociação da espécie  $\text{CCl}^+$  [ $\text{C}^+ (^2P_u) + \text{CCl} (^2P_u)$ ] utilizando o nível de teoria empregado anteriormente (SA-CASSCF/MRCI(+Q)/aVTZ). Os valores de  $\Delta E_v$  estão apresentados na Tabela 3.8 abaixo.

O procedimento a ser seguido na construção das CEPs é o mesmo para os sistemas anteriores: a

Tabela 3.8: Energia de excitação vertical ( $\Delta E_v$ , em eV) para os estados eletrônicos do  $\text{CCl}^+$ .

Estado	X $^1\Sigma^+$	$^3\Pi$	$^1\Pi$	$^3\Sigma^+$	$^3\Delta$	$^3\Sigma^-$	$^1\Delta$	$^1\Sigma^-$	$^3\Pi$	$^1\Sigma^+$	$^3\Sigma^+$	$^1\Delta$
$\Delta E_v^a$	0	3,19	5,31	5,68	6,20	6,54	6,60	6,66	8,82	8,87	9,69	10,18

<sup>a</sup>Em relação ao estado fundamental a  $2,90 a_0$ .

combinação das metodologias computacionais SA-CASSCF/MRCI(+Q) [45–50]. Em relação aos conjuntos de funções de base usados na expansão dos orbitais moleculares, utilizamos a aug-cc-pVTZ para ambos os átomos de carbono [77] e de argônio [44]. Para os gases nobres mais pesados Kr e Xe, os conjuntos de base aug-cc-pVTZ-PP de Peterson et al. [74] foram utilizados. Nestas últimas, o caroço de 10 elétrons (Kr) e de 28 elétrons (Xe) são substituídos por um pseudo-potencial (PP) relativístico propriamente otimizado em um cálculo Dirac-Hartree-Fock, denominados ECP10MDF (elétrons 1s-2p) e ECP28MDF (elétrons 1s-3d), respectivamente. E, por fim, utilizamos a base aug-cc-pV(T+d)Z para o átomo de cloro [44].

No caso destas colisões envolvendo o dicátion  $\text{CCl}^{2+}$  e os gases nobres, notamos que a colisão com os elementos hélio e neônio não apresenta a possibilidade de ocorrer a reação de transferência de carga segundo o modelo de Landau-Zener [58,59]. Isto é devido ao elevado valor da energia de ionização desses dois elementos, levando o canal de entrada da reação ( $\text{CCl}^{2+} + \text{He/Ne}$ ) a se posicionar energeticamente abaixo do canal de saída ( $\text{CCl}^{2+} + \text{He}^+/\text{Ne}^+$ ), ou seja, não ocorre o cruzamento evitado.

Especificamente em relação a estas reações envolvendo o  $\text{CCl}^{2+} + \text{Gn}$  ( $\text{Gn} = \text{Ar}, \text{Kr}, \text{Xe}$ ), ressaltamos que não foi encontrado nenhuma referência na literatura tanto experimental quanto teórica. No melhor do nosso conhecimento, este trabalho apresenta as CEPs, como também, a seção de choque de reação, de forma inédita.

### 3.2.1 O sistema $\text{CCl}^{2+} + \text{Ar}$

Para a construção das CEPs *ab initio* deve-se conhecer antecipadamente os estados eletrônicos moleculares que se correlacionam com cada canal de dissociação gerados pelos fragmentos moleculares e atômicos numa aproximação colinear entre os mesmos. O valor do potencial de ionização do argônio é 15,76 eV ( $127113 \text{ cm}^{-1}$ ) [11]. Já para o primeiro e o duplo potencial de ionização da molécula CCl, foram usados os valores obtidos computacionalmente e apresentados acima. A Tabela 3.9 abaixo apresenta os estados moleculares que surgem a partir dos fragmentos moleculares e atômicos (Seção 2.5), assim como as diferenças de energia no limite de dissociação.

Tabela 3.9: Estados eletrônicos do sistema  $\text{CCl}^{2+} + \text{Ar}$ , canais de dissociação e energia (em  $\text{cm}^{-1}$ ) no limite de dissociação.

Fragmentos moleculares e atômicos	Estados Moleculares	$\Delta E$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	
		Literatura <sup>a</sup>	Calculado <sup>b</sup>
$\text{CCl}^{2+} (^2\Sigma^+) + \text{Ar} (^1\text{S})$	$^2\Sigma^+$	46009	46317
$\text{CCl}^+ (^3\Sigma^+) + \text{Ar}^+ (^2\text{P}_u)$	$^2,4\Sigma^+, ^2,4\Pi$	45828	45935
$\text{CCl}^+ (^1\Pi) + \text{Ar}^+ (^2\text{P}_u)$	$^2\Sigma^+, ^2\Sigma^-, ^2\Pi, ^2\Delta$	42834	42949
$\text{CCl}^+ (^3\Pi) + \text{Ar}^+ (^2\text{P}_u)$	$^2,4\Sigma^+, ^2,4\Sigma^-, ^2,4\Pi, ^2,4\Delta$	25731	25641
$\text{CCl}^+ (^1\Sigma^+) + \text{Ar}^+ (^2\text{P}_u)$	$^2\Sigma^+, ^2\Pi$	0	0

<sup>a</sup>Vide texto.<sup>b</sup>Este trabalho.

Para os parâmetros internos de ângulo e distância internuclear foram mantidos fixos os valores de  $180^\circ$  (colisão colinear) e a distância de equilíbrio da espécie  $\text{CCl}^{2+}$  em  $2,814 a_0$  ( $1,489 \text{ \AA}$ ). Este valor foi obtido através da construção da CEP do estado eletrônico fundamental do  $\text{CCl}^{2+}$  ( $X ^2\Sigma^+$ ) usando a combinação das metodologias SA-CASSCF/MRCI(+Q) [45–50] e o conjunto de funções de base do tipo tripla-zeta descritas acima. Em seguida, as energias *ab initio* foram utilizadas para realizar a interpolação utilizando o programa Level 16 [76]. A Figura 3.12 apresenta o perfil das CEP do estado fundamental ( $X ^2\Sigma^+$ ) do primeiro excitado ( $^2\Pi$ ) do  $\text{CCl}^{2+}$ .

Embora exista a evidência experimental do dicátion  $\text{CCl}^{2+}$  [30], não encontramos o valor experimental para a distância de equilíbrio do estado fundamental. No entanto, o trabalho teórico de San Fabián e García de la Vega [86] apresenta o valor de  $1,462 \text{ \AA}$  ( $2,763 a_0$ ) para o  $r_e$  utilizando o método Hartree-Fock (HF) com o conjunto de funções de base  $6 - 31\text{G}^*$ , como também, o valor de  $1,473 \text{ \AA}$  ( $2,784 a_0$ ) usando o método baseado na teoria de perturbação de Møller-Plesset de quarta ordem, MP4, com o mesmo conjunto de funções de base.

Definidos os estados eletrônicos que fazem parte do processo de colisão, o próximo passo é a escolha dos orbitais atômicos que constituem o espaço ativo para o cálculo da função de onda SA-CASSCF [48–50]. No caso deste sistema, o espaço ativo foi definido contendo quatro orbitais de simetria  $a_1$  e três orbitais de cada tipo  $b_1$  e  $b_2$ , conforme representado por  $(4, 3, 3, 0)$ . Estão incluídos neste espaço ativo os orbitais de valência do carbono ( $2s, 2p$ ) e os orbitais  $3p$  do cloro e do argônio. Como visto nos sistemas

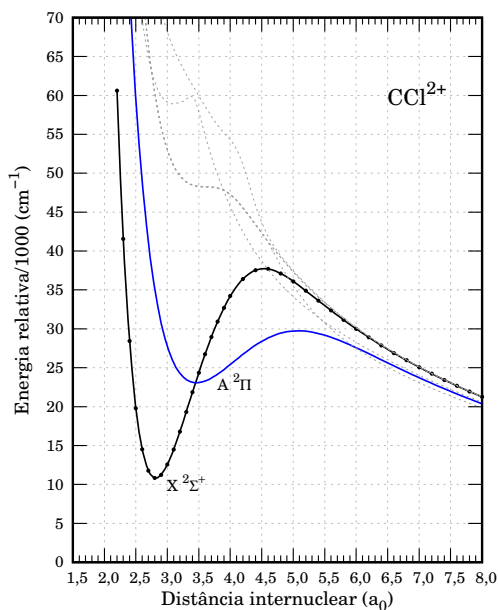


Figura 3.12: Curvas de energia potencial do  $\text{CCl}^{2+}$  para os estados eletrônicos  $X\ ^2\Sigma^+$  e  $A\ ^2\Pi$ .

anteriores, as funções de configurações de estado (CSFs) geradas nessa etapa definem a dimensão da função de onda SA-CASSCF [48–50], neste caso, 3516 CSFs para simetria espacial  $A_1$  ( $\Sigma^+$ ,  $\Delta$ ), 3470 para  $B_1$  e  $B_2$  ( $\Pi_{x,y}$ ) e 3404 para  $A_2$  ( $\Sigma^-$ ,  $\Delta$ ).

Em seguida, a próxima etapa é incorporar os efeitos de correlação dinâmica na função de onda através da metodologia ic-MRCI [46, 47]. A seleção de configurações também foi realizada para este sistema visando a diminuir o custo computacional, assim, as CSFs com coeficientes menores que 0,01 em magnitude foram cortadas da função de referência (SA-CASSCF). Isso faz com que o tamanho do espaço de funções diminua para cerca de 6,3 milhões para a simetria  $A_1$ , 5,4 milhões para  $B_1$  e 4,7 milhões para  $A_2$  de acordo com cada distância internuclear.

A Figura 3.13 apresenta as curvas de energia potencial dos estados eletrônicos do sistema colisional  $\text{CCl}^{2+} + \text{Ar}$ . Assim como nos sistemas anteriores, tanto o canal de entrada ( $\text{CCl}^{2+} + \text{Ar}$ ) quanto o de saída ( $\text{CCl}^+ + \text{Ar}^+$ ) possuem a simetria  $^2\Sigma^+$ .

É possível notar o cruzamento das curvas ( $r_c$ ) na distância aproximada de  $9,0\ a_0$  ( $4,8\ \text{\AA}$ ), na qual ocorre a máxima probabilidade de transferência de carga segundo o modelo de Landau-Zener [58, 59]. A reação se processa segundo a aproximação dos reagentes pelo canal de entrada [ $\text{CCl}^{2+} (^2\Sigma^+) + \text{Ar} (^1S)$ ] e, existindo a reação química, os produtos se separam impulsionados pela repulsão Coulombiana pelo canal de saída [ $\text{CCl}^+ (^3\Pi) + \text{Ar}^+ (^2P_u)$ ]. De acordo com o trabalho teórico de Zhang et al. [85], o estado eletrônico excitado  $^3\Pi$  do monócation  $\text{CCl}^+$  possui a energia de dissociação ( $D_e$ ) de 3,4515 eV, ou seja, há uma chance do tempo de vida ser longo o suficiente para poder ser detectado experimen-



energia de colisão obtida para o sistema  $\text{CCl}^{2+} + \text{Ar}$ . Na faixa de energia de colisão intermediária (entre 10 e 100 eV), os valores de seção de choque LZ encontram-se entre  $\sim 11$  e  $4 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ .

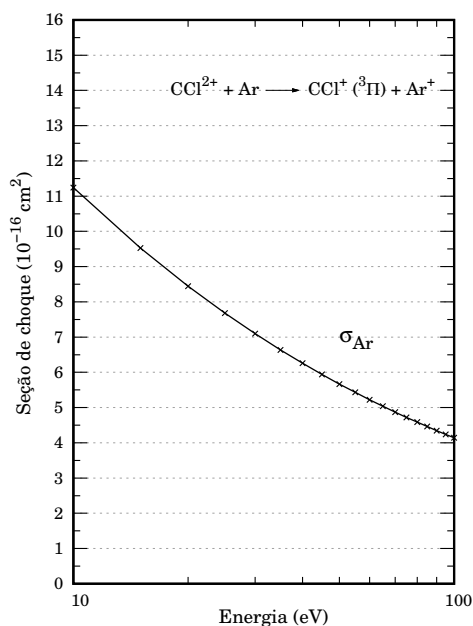


Figura 3.14: Seção de choque de transferência de carga para o sistema  $\text{CCl}^{2+} + \text{Ar}$ .

Como podemos notar na Figura 3.13, o cruzamento evitado foi determinado ao redor de  $9,0 a_0$  ( $4,8 \text{ \AA}$ ), o qual se mostra uma distância internuclear intermediária. Nota-se também que a diferença de energia entre as CEPs no cruzamento evitado é mínima. Nesses aspectos e de acordo com o modelo de Landau-Zener [58, 59], o acoplamento entre as CEPs de reagentes e produtos pode ser considerado elevado e a probabilidade de transferência do elétron também será elevada. Em outros termos, podemos dizer que há grande chance do processo de transferência de carga ser efetivo entre a faixa de energia de colisão estudada e levar à reação química conforme a equação 3.8.

### 3.2.2 O sistema $\text{CCl}^{2+} + \text{Kr}$

Similarmente ao sistema anterior, a primeira etapa para a construção das curvas de energia potencial é a determinação dos estados moleculares que se correlacionam com os fragmentos atômico e molecular em estudo. Na tabela 3.10 abaixo estão arranjados os canais de dissociação juntamente com suas diferenças de energia no limite assintótico, como também, os estados moleculares de cada um deles. Para este sistema, a energia de ionização utilizada para o átomo de criptônio foi de  $13,99 \text{ eV}$  ( $112837 \text{ cm}^{-1}$ ) [11] e os estados eletrônicos excitados do monócation  $\text{CCl}^+$  foram coletados de nosso cálculo computacional SA-CASSCF/MRCI(+Q) [45–50].

Tabela 3.10: Estados eletrônicos do sistema  $\text{CCl}^{2+} + \text{Kr}$ , canais de dissociação e energia (em  $\text{cm}^{-1}$ ) no limite de dissociação.

Fragmentos moleculares e atômicos	Estados Moleculares	$\Delta E$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	
		Literatura <sup>a</sup>	Calculado <sup>b</sup>
$\text{CCl}^{2+} (^2\Sigma^+) + \text{Kr} (1\text{S})$	$^2\Sigma^+$	60286	59715
$\text{CCl}^+ (1\Sigma^-) + \text{Kr}^+ (2\text{P}_u)$	$^2\Sigma^-, ^2\Pi$	53694	53903
$\text{CCl}^+ (1\Delta) + \text{Kr}^+ (2\text{P}_u)$	$^2\Pi, ^2\Delta, ^2\Phi$	53243	53653
$\text{CCl}^+ (3\Sigma^-) + \text{Kr}^+ (2\text{P}_u)$	$^{2,4}\Sigma^-, ^{2,4}\Pi$	52732	52859
$\text{CCl}^+ (3\Delta) + \text{Kr}^+ (2\text{P}_u)$	$^{2,4}\Pi, ^{2,4}\Delta, ^{2,4}\Phi$	50282	50316
$\text{CCl}^+ (3\Sigma^+) + \text{Kr}^+ (2\text{P}_u)$	$^{2,4}\Sigma^+, ^{2,4}\Pi$	45828	46080
$\text{CCl}^+ (1\Pi) + \text{Kr}^+ (2\text{P}_u)$	$^2\Sigma^+, ^2\Sigma^-, ^2\Pi, ^2\Delta$	42834	42951
$\text{CCl}^+ (3\Pi) + \text{Kr}^+ (2\text{P}_u)$	$^{2,4}\Sigma^+, ^{2,4}\Sigma^-, ^{2,4}\Pi, ^{2,4}\Delta$	25731	25676
$\text{CCl}^+ (1\Sigma^+) + \text{Kr}^+ (2\text{P}_u)$	$^2\Sigma^+, ^2\Pi$	0	0

<sup>a</sup>Vide texto.<sup>b</sup>Este trabalho.

Uma vez conhecido o número de estados eletrônicos moleculares do sistema  $\text{CCl}^{2+} + \text{Kr}$ , conduzimos alguns cálculos iniciais com a metodologia SA-CASSCF [48–50] para verificar os diferentes espaços ativos e, assim, o número de funções de configuração de estados (CSFs). Dessa forma, o espaço ativo que melhor descreve as CEPs desta colisão é composto de quatro orbitais  $a_1$  e três dos tipos  $b_1$  e  $b_2$  (4,3,3,0). Fazem parte desse espaço ativo os orbitais de valência do carbono (2s,2p), do cloro (3s,3p) e os orbitais 4p do criptônio. Nesta etapa, os elétrons do orbital 4s do criptônio não foram utilizados na construção do espaço de funções CSFs, entretanto, os mesmos são correlacionados na etapa seguinte (MRCI). O tamanho do espaço de funções CSFs gerado para cada simetria espacial foi de 3516  $A_1$  ( $\Sigma^+$ ,  $\Delta$ ), 3470  $B_1/B_2$  ( $\Pi$ ) e 3404  $A_2$  ( $\Sigma^-$ ). Na etapa seguinte (MRCI), o efeito da correlação dinâmica é recuperado e a expansão da função de onda de referência aumenta o número de CSFs e, conseqüentemente, o custo computacional. Neste caso, o número ficou por volta de 9,7 milhões de CSFs para a simetria  $A_1$ , 9,4 milhões para  $B_1$  e 8,8 milhões para  $A_2$ . A Figura 3.15 apresenta o resultado das curvas de energia potencial dos estados eletrônicos deste sistema.





tempo de vida suficiente para ser detectado em um eventual experimento.

A Figura 3.16 abaixo apresenta os resultados obtidos para a seção de choque da reação LZ de transferência de carga em função da energia de colisão para o sistema  $\text{CCl}^{2+} + \text{Kr}$ .

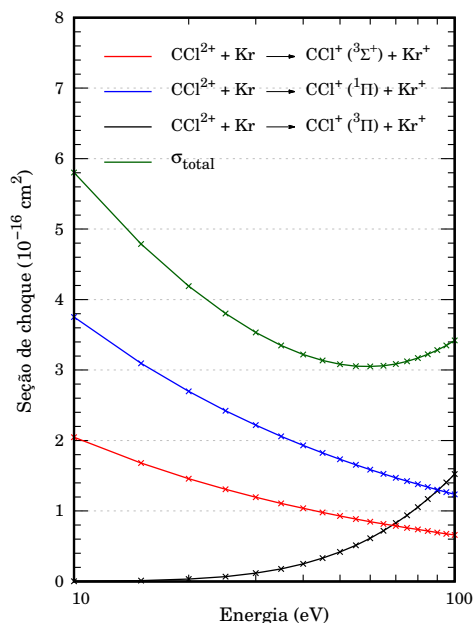


Figura 3.16: Seção de choque LZ de transferência de carga para o sistema  $\text{CCl}^{2+} + \text{Kr}$ .

O perfil das curvas de seção de choque de reação LZ em função da energia de colisão está de acordo com que foi discutido e apresentado na análise das curvas de energia potencial. A curva de seção de choque de reação que representa a formação do produto  $\text{CCl}^+$  no estado excitado  $^3\Pi$  (curva preta, Figura 3.16) apresenta valores próximos a zero em baixas energias de colisão e que aumentam em energias elevadas. Ao que indica, este perfil é devido à grande diferença de energia no ponto de cruzamento evitado ( $\sim 0,6$  eV ou  $4839$   $\text{cm}^{-1}$ ), mesmo esse último ocorrendo numa pequena distância internuclear.

Já as curvas de seção de choque de reação que representam a formação do produto  $\text{CCl}^+$  nos estados eletrônicos excitados  $^3\Sigma^+$  e  $^1\Pi$  (curvas vermelha e azul, respectivamente) possuem perfis similares, ou seja, os valores de seção de choque de reação são relativamente altos em baixas energias de colisão e decrescem com o aumento da energia de colisão. Os valores maiores da seção de choque de reação para a formação do  $\text{CCl}^+$  no estado excitado  $^1\Pi$  estão ligados ao fato de que o cruzamento evitado ( $R_x$ ) ocorre numa menor distância internuclear ( $\sim 11 a_0$ ), já que a diferença de energia entre as CEPs de reagentes e produtos em  $R_x$  são próximas para os dois casos ( $\sim 0,01$  eV ou  $81$   $\text{cm}^{-1}$ ).

Essas reações podem ser classificadas como transferências de carga não-dissociativas (Reação 1.1, Seção 1), com a exotermicidade calculada de cada umas delas em  $1,69$  eV ( $13635$   $\text{cm}^{-1}$ ),  $2,08$  eV ( $16764$   $\text{cm}^{-1}$ ), e  $4,22$  ( $34039$   $\text{cm}^{-1}$ ), respectivamente aos estados excitados  $^3\Sigma^+$ ,  $^1\Pi$  e  $^3\Pi$  da espécie

CCl<sup>+</sup>.

### 3.2.3 O Sistema CCl<sup>2+</sup> + Xe

Este sistema colisional é o último da série de colisões entre o dicátion de halocarbono CCl<sup>2+</sup> e os gases nobres argônio, criptônio e xenônio. O número de canais de dissociação e, conseqüentemente, o número de estados eletrônicos moleculares são elevados como pode ser visto na Tabela 3.11 abaixo. O valor utilizado para o potencial de ionização do átomo de xenônio foi de 12,13 eV (97835 cm<sup>-1</sup>) [11] e para o dicátion foi determinado computacionalmente como descrito anteriormente (Seção 3.2).

Tabela 3.11: Estados eletrônicos do sistema CCl<sup>2+</sup> + Xe, canais de dissociação e energia (em cm<sup>-1</sup>) no limite de dissociação.

Fragmentos moleculares e atômicos	Estados Moleculares	$\Delta E$ (cm <sup>-1</sup> )	
		Literatura <sup>a</sup>	Calculado <sup>b</sup>
CCl <sup>2+</sup> ( <sup>2</sup> $\Sigma^+$ ) + Xe ( <sup>1</sup> S)	<sup>2</sup> $\Sigma^+$	75288	73558
CCl <sup>+</sup> ( <sup>1</sup> $\Sigma^+$ ) + Xe <sup>+</sup> ( <sup>2</sup> P <sub>u</sub> )	<sup>2</sup> $\Sigma^+$ , <sup>2</sup> $\Pi$	71571	72000
CCl <sup>+</sup> ( <sup>3</sup> $\Pi$ ) + Xe <sup>+</sup> ( <sup>2</sup> P <sub>u</sub> )	<sup>2,4</sup> $\Sigma^+$ , <sup>2,4</sup> $\Sigma^-$ , <sup>2,4</sup> $\Pi$ , <sup>2,4</sup> $\Delta$	71132	71139
CCl <sup>+</sup> ( <sup>1</sup> $\Sigma^-$ ) + Xe <sup>+</sup> ( <sup>2</sup> P <sub>u</sub> )	<sup>2</sup> $\Sigma^-$ , <sup>2</sup> $\Pi$	53694	53825
CCl <sup>+</sup> ( <sup>1</sup> $\Delta$ ) + Xe <sup>+</sup> ( <sup>2</sup> P <sub>u</sub> )	<sup>2</sup> $\Pi$ , <sup>2</sup> $\Delta$ , <sup>2</sup> $\Phi$	53243	53624
CCl <sup>+</sup> ( <sup>3</sup> $\Sigma^-$ ) + Xe <sup>+</sup> ( <sup>2</sup> P <sub>u</sub> )	<sup>2,4</sup> $\Sigma^-$ , <sup>2,4</sup> $\Pi$	52732	52788
CCl <sup>+</sup> ( <sup>3</sup> $\Delta$ ) + Xe <sup>+</sup> ( <sup>2</sup> P <sub>u</sub> )	<sup>2,4</sup> $\Pi$ , <sup>2,4</sup> $\Delta$ , <sup>2,4</sup> $\Phi$	50282	50258
CCl <sup>+</sup> ( <sup>3</sup> $\Sigma^+$ ) + Xe <sup>+</sup> ( <sup>2</sup> P <sub>u</sub> )	<sup>2,4</sup> $\Sigma^+$ , <sup>2,4</sup> $\Pi$	45828	46054
CCl <sup>+</sup> ( <sup>1</sup> $\Pi$ ) + Xe <sup>+</sup> ( <sup>2</sup> P <sub>u</sub> )	<sup>2</sup> $\Sigma^+$ , <sup>2</sup> $\Sigma^-$ , <sup>2</sup> $\Pi$ , <sup>2</sup> $\Delta$	42834	42925
CCl <sup>+</sup> ( <sup>3</sup> $\Pi$ ) + Xe <sup>+</sup> ( <sup>2</sup> P <sub>u</sub> )	<sup>2,4</sup> $\Sigma^+$ , <sup>2,4</sup> $\Sigma^-$ , <sup>2,4</sup> $\Pi$ , <sup>2,4</sup> $\Delta$	25731	25666
CCl <sup>+</sup> ( <sup>1</sup> $\Sigma^+$ ) + Xe <sup>+</sup> ( <sup>2</sup> P <sub>u</sub> )	<sup>2</sup> $\Sigma^+$ , <sup>2</sup> $\Pi$	0	0

<sup>a</sup>Vide texto.

<sup>b</sup>Este trabalho.

Conforme o procedimento adotado ao longo deste estudo, uma vez conhecidos os estados eletrônicos do sistema colisional, foram realizados cálculos no nível de teoria SA-CASSCF [48–50] para a definição dos orbitais atômicos que farão parte do espaço ativo. Assim, estão presentes os orbitais de valência



$\text{cm}^{-1}$ ). Ainda na Figura 3.11(a) é possível verificar um cruzamento evitado entre as curvas  $^2\Sigma^+$  (reagentes e produtos) ao redor de  $7,0 a_0$  ( $3,7 \text{ \AA}$ ), no qual existe a probabilidade de transferência de carga de acordo com o modelo de Landau-Zener [58, 59]. O mesmo par de canais de saída para esta colisão também ocorre no sistema  $\text{CCl}^{2+} + \text{Kr}$ , ou seja, um canal mais energético envolvendo os produtos  $\text{CCl}^+ (^3\Sigma^+) + \text{Xe}^+$ , e o segundo canal inferior com os produtos  $\text{CCl}^+ (^1\Pi) + \text{Xe}^+$ . Conforme descrito para esses canais de saída no sistema anterior (Seção 3.2.2), os estados excitados  $^3\Sigma^+$  e  $^1\Pi$  do  $\text{CCl}^+$  podem sofrer perturbações devido ao cruzamento de outros estados na região de equilíbrio. Esta instabilidade pode levar ao decaimento para o estado fundamental ( $X ^1\Sigma^+$ ) via acoplamento spin-órbita ou por uma transição não radiativa via um cruzamento intersistemas.

Em relação ao perfil das curvas de seção de choque LZ de reação em função da energia de colisão, nota-se que ambas possíveis rotas para a transferência de carga possuem o mesmo comportamento, ou seja, valores baixos de seção de choque LZ de reação que aumenta na medida em que também aumenta a energia de colisão (Figura 3.18(a)).

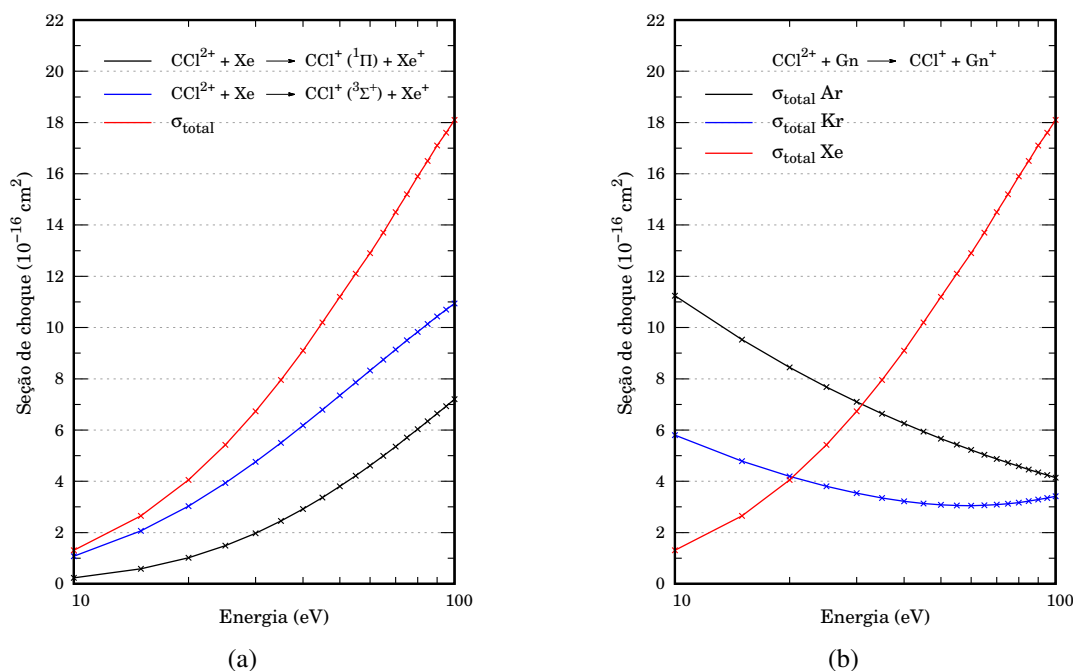


Figura 3.18: (a) Seção de choque LZ de transferência de carga (TC) para o sistema  $\text{CCl}^{2+} + \text{Xe}$ . (b) Seção de choque LZ de TC para os sistemas  $\text{CCl}^{2+} + \text{Gn}$  ( $\text{Gn} = \text{Ar}, \text{Kr}, \text{Xe}$ ).

As exotermicidades calculadas para estas reações foram de  $3,41 \text{ eV}$  ( $27504 \text{ cm}^{-1}$ ) para a formação do  $\text{CCl}^+ (^3\Sigma^+)$ , e  $3,80$  ( $30633 \text{ cm}^{-1}$ ) para a formação do  $\text{CCl}^+ (^1\Pi)$ .

A Figura 3.18(b) também exibe a seção de choque de reação em função da energia de colisão entre o halocarbono  $\text{CCl}^{2+}$  com todos os gases nobres estudados nesta série. Observa-se que as colisões envol-

vendo o argônio e o criptônio apresentam os maiores valores de seção de choque de reação em baixas energias de colisão. Por outro lado, em altas energias, os valores se invertem e a colisão com o xenônio apresenta valores superiores.

### 3.3 O Sistema $\text{CBr}^{2+} + \text{Gn}$ ( $\text{Gn} = \text{Ar}, \text{Kr}, \text{Xe}$ )

O primeiro passo para a construção das curvas de energia potencial (CEPs) é determinar os estados eletrônicos moleculares que se correlacionam com os canais de dissociação dos sistemas colisionais envolvendo o dicátion  $\text{CBr}^{2+}$  e os gases nobres (Ar, Kr, Xe). Para isso, deve-se conhecer o perfil energético das espécies reagentes no limite assintótico de dissociação e, em seguida, utilizar as regras de Wigner-Witmer [56] para sistemas triatômicos numa aproximação colinear (Seção 2.5).

No caso do monobrometo de carbono neutro, CBr, Simons e Yarwood [87] foram os primeiros a observar o radical CBr através do espectro de absorção no ultravioleta transiente após a fotólise de moléculas contendo grupos metílicos bromo-substituídos. Em um estudo posterior, Dixon e Kroto [88] confirmaram a existência do CBr em seu estado fundamental. No estudo experimental e teórico sobre a fotoexcitação e a fotoionização dissociativa do dibromometano,  $\text{CH}_2\text{Br}_2$ , Chiang et al. [89] determinaram o limite superior de 9,11 eV ( $73477 \text{ cm}^{-1}$ ) para o potencial de ionização do CBr. Em um estudo experimental do cátion de monobrometo de carbono,  $\text{CBr}^+$ , Tsuji et al. [90] determinaram o espectro de emissão dessa espécie através da reação de  $\text{CBr}_4$  pós-descarga de hélio, em que a transição  $X \ ^1\Sigma_0^+ \leftarrow a \ ^3\Pi_1$  foi identificada na região visível do espectro (420 - 470 nm). Por outro lado, Li e Francisco [91] realizaram um estudo teórico do  $\text{CHBr}^+$  e do  $\text{CBr}^+$  no nível de teoria CCSD(T)/6-311++G(3df,3pd) e obtiveram o valor de  $197,5 \text{ kcal mol}^{-1}$  (8,56 eV) para o potencial de ionização adiabático do CBr. Ainda sobre o  $\text{CBr}^+$ , o estudo computacional conduzido por Shi et al. [92] determinou os estados eletrônicos ( $\Lambda+S$  e  $\Omega$ ) que correlacionam com o primeiro canal de dissociação no nível de teoria MRCI/aug-cc-pVQZ e suas constantes espectroscópicas.

Em relação às constantes espectroscópicas do  $\text{CBr}^+$ , Tsuji et al. [90] obtiveram uma energia de excitação adiabática ( $T_e$ ) experimental para o estado excitado  $a \ ^3\Pi_1$  igual a  $22818 \pm 6 \text{ cm}^{-1}$ . Por outro lado, não foram encontrados os valores experimentais da distância de equilíbrio ( $r_e$ ) para o estado fundamental e demais estados excitados do  $\text{CBr}^+$ . No entanto, o estudo teórico de Li e Francisco [91] determinou o valor de  $1,714 \text{ \AA}$  ( $3,24 a_0$ ) para o estado fundamental do  $\text{CBr}^+$  ( $X \ ^1\Sigma^+$ ) através de otimização de geometria usando o método CCSD(T) com o conjunto de funções de base do tipo tripla-zeta duplamente polarizada

(TZ2P). Já o estudo computacional de Shi et al. [92] determinou os valores de 1,7013 Å (3,215  $a_0$ ) e 1,7120 Å (3,235  $a_0$ ) para os estados fundamental ( $X^1\Sigma^+$ ) e primeiro excitado ( $a^3\Pi$ ), respectivamente. Os valores de energia de excitação vertical ( $\Delta E_v$ ) para os estados excitados do  $\text{CBr}^+$  não foram derivados nesses trabalhos teóricos. Como estes dados são importantes na construção dos canais de dissociação do sistema colisional, foi realizado um cálculo das CEPs da espécie  $\text{CBr}^+$  que se correlacionam com o primeiro canal de dissociação [ $\text{C}^+ (^2P_u) + \text{Br} (^2P_u)$ ] no nível de teoria SA-CASSCF/MRCI(+Q)/aVTZ. A Figura 3.19 abaixo apresenta as CEPs obtidas para o monócation  $\text{CBr}^+$ . Interpolando as energias *ab initio* da CEP do estado fundamental  $X^2\Sigma^+$  no programa Level 16 [76], determinamos o valor de 1,719 Å (3,25  $a_0$ ) para a distância de equilíbrio ( $r_e$ ).

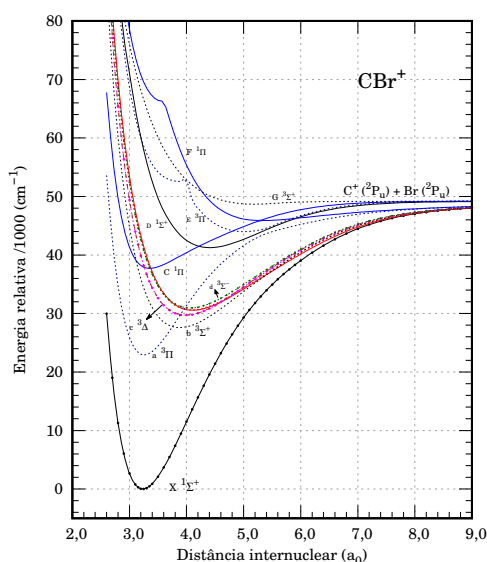


Figura 3.19: Conjunto de estados eletrônicos moleculares  $\Lambda + \Sigma$  do monócation  $\text{CBr}^+$ .

A Tabela 3.12 organiza os valores de energia de excitação vertical ( $\Delta E_v$ ) obtidas para os estados eletrônicos do  $\text{CBr}^+$ .

Tabela 3.12: Energia de excitação vertical (eV) para os estados eletrônicos do  $\text{CBr}^+$ .

Estado	$X^1\Sigma^+$	$^3\Pi$	$^3\Sigma^+$	$^1\Pi$	$^3\Delta$	$^3\Sigma^-$	$^1\Sigma^-$	$^1\Delta$	$^1\Sigma^+$	$^3\Pi$	$^3\Sigma^+$	$^1\Pi$
$\Delta E_v^a$	0	2,84	4,26	4,70	4,74	5,06	5,08	5,15	7,19	7,27	8,26	18,62

<sup>a</sup>Em relação ao estado fundamental a 3,25  $a_0$ .

Já para o cátion duplamente ionizado,  $\text{CBr}^{2+}$ , os dados espectroscópicos são ainda escassos devido às dificuldades relacionadas à preparação e detecção dessa espécie altamente reativa. A única evidência

experimental encontrada para esse dicátion foi descrita por Proctor et al. [30], no qual sua existência foi demonstrada via espectrometria de massa *charge stripping* com o valor 20,60 eV obtido para o segundo potencial de ionização do CBr. Recentemente, nosso grupo de pesquisa realizou um estudo teórico da espécie diatômica  $\text{CBr}^{2+}$  [33] empregando a metodologia SA-CASSCF/MRCI(+Q) com os conjuntos de funções de base do tipo aug-cc-pV5Z para o átomo de carbono [43] e aug-cc-pV5Z-PP para o átomo de bromo [74]. Nesse estudo, a distância de equilíbrio obtida para o estado fundamental foi de 3,124  $a_0$  (1,653 Å), como também foram derivados o primeiro e o segundo potenciais de ionização para o radical CBr nos valores de 8,55 e 20,24 eV, respectivamente. Esses valores foram utilizados para a obtenção dos limites assintóticos dos canais de dissociação dos sistemas colisionais envolvendo o dicátion  $\text{CBr}^{2+}$  e os gases nobres relacionados neste presente estudo. Em relação ao conjunto de funções de base para os sistemas envolvendo o dicátion  $\text{CBr}^{2+}$  e os gases nobres pesados (Ar, Kr, Xe), utilizamos o conjunto aug-cc-pVTZ para os átomos de carbono [77] e argônio [44]. O conjunto aug-cc-pVTZ-PP de Peterson et al. [74] foi utilizado para o criptônio e xenônio.

### 3.3.1 O sistema $\text{CBr}^{2+} + \text{Ar}$

A partir dos fragmentos moleculares e atômicos do sistema colisional e sua aproximação colinear (Seção 2.5) é possível determinar os estados eletrônicos moleculares que se correlacionam com os quatro primeiros canais de dissociação desta colisão. O valor do potencial de ionização do argônio é o mesmo usado nos cálculos anteriores (15,76 eV) [11] e os valores do CBr foram os apresentados acima [33]. A Tabela 3.13 abaixo apresenta os canais de dissociação e seus estados eletrônicos, juntamente com as diferenças de energia no limite assintótico.

Uma vez conhecidos os canais de dissociação e seus respectivos estados eletrônicos, foram realizados alguns cálculos usando a metodologia SA-CASSCF [48–50] para a escolha do melhor conjunto de orbitais atômicos para compor o espaço ativo deste sistema. Dessa forma, foram definidos quatro orbitais de simetria  $a_1$  e três de simetria  $b_1$  e  $b_2$  (4, 3, 3, 0). Fazem parte deste espaço ativo os orbitais de valência do carbono (2s e 2p), os orbitais 4p do bromo e os orbitais 3p do argônio. A dimensão da função de onda SA-CASSCF gerada nesta etapa do cálculo foi de 3516 CSFs para a simetria espacial  $A_1$  ( $\Sigma^+, \Delta$ ), 3470 para  $B_1$  e  $B_2$  ( $\Pi_{x,y}$ ) e 3404 para  $A_2$  ( $\Sigma^-, \Delta$ ). Em seguida, a incorporação dos efeitos de correlação dinâmica na função de onda foi feita através do método icMRCI [46, 47]. O tamanho do espaço de funções acabou sendo ao redor de 8,3 milhões para a simetria  $A_1$ , 8,3 milhões para a simetria  $B_1$ , e 7,7 milhões



Tabela 3.13: Estados eletrônicos do sistema  $\text{CBr}^{2+} + \text{Ar}$ , canais de dissociação e energia (em  $\text{cm}^{-1}$ ) no limite de dissociação.

Fragmentos moleculares e atômicos	Estados Moleculares	$\Delta E$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	
		Literatura <sup>a</sup>	Calculado <sup>b</sup>
$\text{CBr}^{2+} (^2\Sigma^+) + \text{Ar} (^1\text{S})$	$^2\Sigma^+$	36134	36694
$\text{CBr}^+ (^3\Sigma^+) + \text{Ar}^+ (^2\text{P}_u)$	$^2,4\Sigma^+, ^2,4\Pi$	34400	34530
$\text{CBr}^+ (^3\Pi) + \text{Ar}^+ (^2\text{P}_u)$	$^2,4\Sigma^+, ^2,4\Sigma^-, ^2,4\Pi, ^2,4\Delta$	22907	22745
$\text{CBr}^+ (^1\Sigma^+) + \text{Ar}^+ (^2\text{P}_u)$	$^2\Sigma^+, ^2\Pi$	0	0

<sup>a</sup>Vide texto.<sup>b</sup>Este trabalho.

para a simetria  $A_2$  de acordo com cada distância internuclear. A Figura 3.20 abaixo apresenta as curvas de energia potencial (CEPs) dos estados eletrônicos moleculares do sistema colisional  $\text{CBr}^{2+} + \text{Ar}$ .

Através da análise das CEPs apresentadas, nota-se que os reagentes se aproximam pelo canal de entrada ( $\text{CBr}^{2+} (^2\Sigma^+) + \text{Ar} (^1\text{S})$ ), no qual o cruzamento evitado ( $r_c$ ) ocorre na distância aproximada de  $13,5 a_0$  ( $7,144 \text{ \AA}$ ). Se a transferência de carga acontecer neste ponto, os produtos se separam pelo canal de saída ( $\text{CBr}^+ (^3\Pi) + \text{Ar}^+ (^2\text{P}_u)$ ) impulsionados pela repulsão Coulombiana. De acordo com o estudo teórico de Shi et al. [92], o estado eletrônico excitado  $^3\Pi$  da espécie  $\text{CBr}^+$  possui o valor de  $3,4110 \text{ eV}$  ( $27512 \text{ cm}^{-1}$ ) para a energia de dissociação ( $D_e$ ). Já o nosso cálculo teórico do  $\text{CBr}^+$  (Figura 3.19) apresenta um valor  $5,0\%$  menor, ou seja,  $3,24 \text{ eV}$  ( $26132 \text{ cm}^{-1}$ ) para o  $D_e$ . Essa diferença pode ser entendida devido à inclusão da correlação caroço-valência (CV) e do efeito escalar relativístico efetuado por Shi et al. [92]. Diante de uma energia de dissociação relativamente elevada, o estado excitado  $^3\Pi$  é considerado termodinamicamente estável e, assim, poder ser detectado experimentalmente. Ao final, este processo pode ser classificado como uma reação de transferência de carga não-dissociativa (Reação 1.1, Seção 1):



Em relação à diferença de energia ( $\Delta E$ ) entre os limites de dissociação estudados e os dados da literatura, podemos verificar que tanto no gráfico (b) da Figura 3.20 quanto na Tabela 3.13 que essas

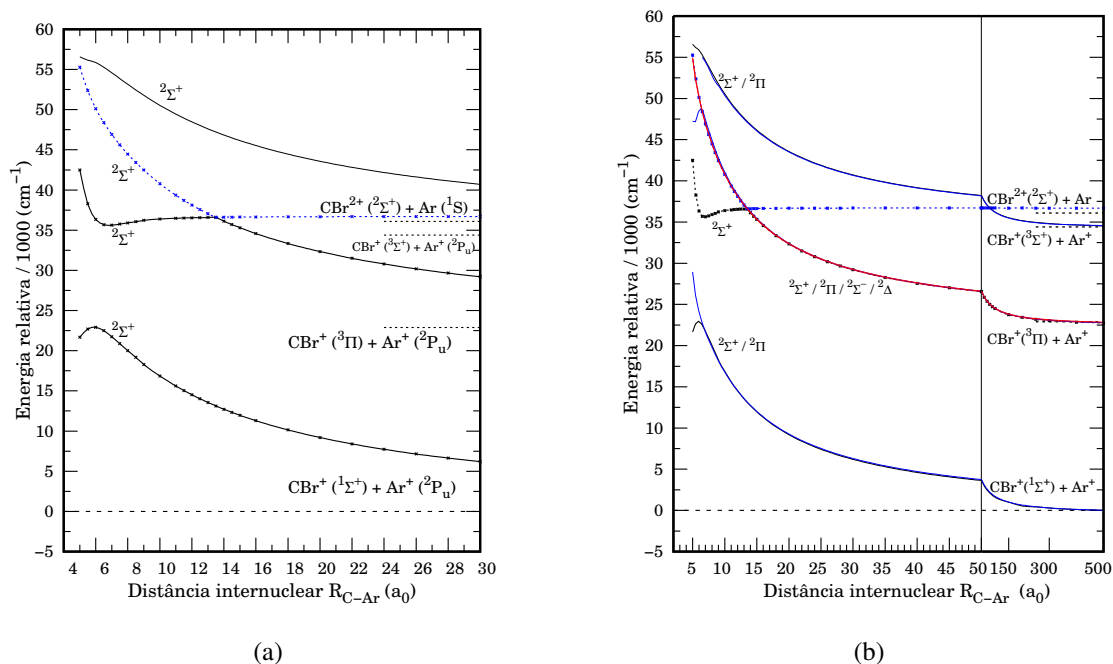


Figura 3.20: (a) Curvas de energia potencial do sistema  $\text{CBr}^{2+} + \text{Ar}$ . (b) Curvas de energia potencial no limite de dissociação dos fragmentos moleculares e atômicos.

diferenças energéticas não ultrapassam 1,5%, um indicativo relevante de que a metodologia utilizada na construção das CEPs na aproximação colinear entre o  $\text{CBr}^{2+}$  e o Ar está bastante satisfatória. Já a exotermicidade calculada da reação 3.9 foi de 1,73 eV ( $13949 \text{ cm}^{-1}$ ).

A curva da seção de choque LZ de transferência de carga em função da energia de colisão para o sistema  $\text{CBr}^{2+} + \text{Ar}$  pode ser visualizada na Figura 3.21. No intervalo de energia de colisão estudado (10 e 100 eV), os valores de seção de choque LZ encontram-se entre  $\sim 0,9$  e  $0,3 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ .

### 3.3.2 O sistema $\text{CBr}^{2+} + \text{Kr}$

Conforme procedido para os sistemas anteriores, a etapa inicial do cálculo é a determinação dos estados eletrônicos moleculares que se correlacionam com os fragmentos da colisão entre o dicátion  $\text{CBr}^{2+}$  e o átomo de criptônio. Utilizamos o valor de 13,99 eV ( $112837 \text{ cm}^{-1}$ ) para a energia de ionização do criptônio [11] e os valores 8,55 eV ( $68960 \text{ cm}^{-1}$ ) e 20,24 eV ( $163247 \text{ cm}^{-1}$ ) para o primeiro e segundo potenciais de ionização do radical CBr [33]. As energias de excitação vertical ( $\Delta E_v$ ) dos estados eletrônicos do monocátion  $\text{CBr}^+$  foram obtidas do nosso cálculo teórico SA-CASSCF/MRCI(+Q), que originou as curvas de energia potencial da Figura 3.19. A Tabela 3.14 abaixo apresenta as informações dos canais de dissociação e respectivos estados moleculares, juntamente com os valores calculados e da literatura no limite assintótico.

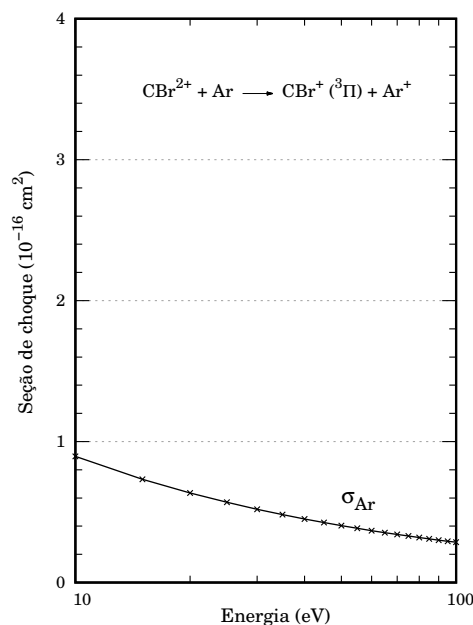


Figura 3.21: Seção de choque LZ de transferência de carga para o sistema  $\text{CBr}^{2+} + \text{Ar}$ .

Após a condução de alguns cálculos iniciais com o método SA-CASSCF [48–50], o espaço ativo definido para este sistema ficou composto por cinco orbitais de simetria  $a_1$ , e três de simetria  $b_1$  e  $b_2$  (5, 3, 3, 0). Este espaço ativo contém os orbitais de valência do carbono (2s, 2p), e os orbitais 4p do bromo e do criptônio; além desses orbitais, foi incluído um orbital de simetria  $a_1$ . Dessa forma, o tamanho do espaço de funções de configurações (CSFs) geradas para cada simetria espacial foi de 19234  $A_1$  ( $\Sigma^+$ ,  $\Pi$ ), 19070  $B_1/B_2$  ( $\Pi_{x,y}$ ), e 18856  $A_2$  ( $\Sigma^-$ ). Devido ao grande espaço de referência, foi empregado a seleção de configurações na etapa MRCI [46, 47], em que as CSFs com coeficientes menores que 0,02 em magnitude não entraram na função de referência. Assim, as dimensões do espaço de funções no MRCI ficaram na ordem de 8,3 milhões para a simetria  $A_1$ , 9,2 milhões para  $B_1$  e 7,3 milhões para  $A_2$ . A Figura 3.22 mostra as CEPs dos estados eletrônicos que se correlacionam com os nove canais de dissociação do sistema  $\text{CBr}^{2+} + \text{Kr}$ .

A análise do gráfico das CEPs revela que este sistema possui três pontos de cruzamentos evitados ao longo do canal de entrada ( $\text{CBr}^{2+} + \text{Kr}$ ), nos quais a transferência de carga pode ocorrer segundo o modelo de Landau-Zener [58, 59]. O primeiro cruzamento ocorre ao redor da distância de  $15,4 a_0$  (8,15 Å). Nesta primeira possibilidade, a reação leva a formação da espécie  $\text{CBr}^+$  no estado eletrônico excitado  $^1\Pi$ . A segunda possibilidade é o cruzamento evitado localizado na distância de  $10,9 a_0$  (5,77 Å), no qual o canal de saída leva ao estado eletrônico  $^3\Sigma^+$ . E o último cruzamento evitado ocorre ao redor da distância de  $6,7 a_0$  (3,5 Å) levando ao estado excitado  $^3\Pi$ . O monócation  $\text{CBr}^+$  foi estudado teoricamente

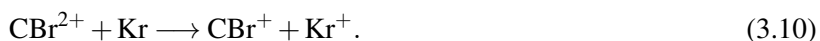
Tabela 3.14: Estados eletrônicos do sistema  $\text{CBr}^{2+} + \text{Kr}$ , canais de dissociação e energia (em  $\text{cm}^{-1}$ ) no limite de dissociação.

Fragmentos moleculares e atômicos	Estados Moleculares	$\Delta E$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	
		Literatura <sup>a</sup>	Calculado <sup>b</sup>
$\text{CBr}^{2+} (^2\Sigma^+) + \text{Kr} (^1\text{S})$	$^2\Sigma^+$	50410	49663
$\text{CBr}^+ (^1\Delta) + \text{Kr}^+ (^2\text{P}_u)$	$^2\Pi, ^2\Delta, ^2\Phi$	41559	41615
$\text{CBr}^+ (^1\Sigma^-) + \text{Kr}^+ (^2\text{P}_u)$	$^2\Sigma^-, ^2\Pi$	40967	41045
$\text{CBr}^+ (^3\Sigma^-) + \text{Kr}^+ (^2\text{P}_u)$	$^{2,4}\Sigma^-, ^{2,4}\Pi$	40827	40839
$\text{CBr}^+ (^3\Delta) + \text{Kr}^+ (^2\text{P}_u)$	$^{2,4}\Pi, ^{2,4}\Delta, ^{2,4}\Phi$	38220	38353
$\text{CBr}^+ (^1\Pi) + \text{Kr}^+ (^2\text{P}_u)$	$^2\Sigma^+, ^2\Sigma^-, ^2\Pi, ^2\Delta$	37910	38078
$\text{CBr}^+ (^3\Sigma^+) + \text{Kr}^+ (^2\text{P}_u)$	$^{2,4}\Sigma^+, ^{2,4}\Pi$	34000	34561
$\text{CBr}^+ (^3\Pi) + \text{Kr}^+ (^2\text{P}_u)$	$^{2,4}\Sigma^+, ^{2,4}\Sigma^-, ^{2,4}\Pi, ^{2,4}\Delta$	22907	22895
$\text{CBr}^+ (^1\Sigma^+) + \text{Kr}^+ (^2\text{P}_u)$	$^2\Sigma^+, ^2\Pi$	0	0

<sup>a</sup>Vide texto.<sup>b</sup>Este trabalho.

por Shi et al. [92] e todos os estados excitados descritos anteriormente são ligados com as energias de dissociação reportadas ( $D_e$ ) nos valores de 1,5004 eV ( $12102 \text{ cm}^{-1}$ ), 3,1680 eV ( $25552 \text{ cm}^{-1}$ ), e 3,4110 eV ( $27512 \text{ eV}$ ) para os estados  $^1\Pi$ ,  $^3\Sigma^+$  e  $^3\Pi$ , respectivamente.

Assim, a reação entre o  $\text{CBr}^{2+}$  e o átomo de criptônio pode ser classificada como transferência de carga não-dissociativa (Reação 1.1, Seção 1), e representada pela equação:



Em relação às exotermicidades calculadas (teóricas), obtivemos os valores de 1,44 (1,55) eV para a formação do  $\text{CBr}^+$  no estado eletrônico  $^1\Pi$ , 1,87 (2,03) eV para a formação do  $\text{CBr}^+$  no estado  $^3\Sigma^+$ , e 3,32 (3,41) eV para a formação do  $\text{CBr}^+$  no estado  $^3\Pi$ . Notamos que as diferenças entre os valores calculados ficaram ao redor de 7,4% abaixo aos da literatura para a formação dos dois primeiros estados eletrônicos, e 2,6% abaixo para o último.

A Figura 3.23 abaixo apresenta as curvas de seção de choque LZ de transferência de carga em função



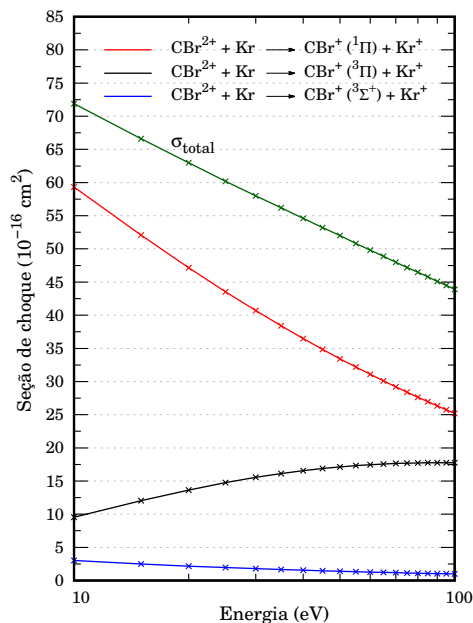


Figura 3.23: Seção de choque LZ de transferência de carga para o sistema  $\text{CBr}^{2+} + \text{Kr}$ .

dissociação presentes na Tabela 3.15 não apresentam valores da diferença de energia no limite assintótico. Isto é devido a dificuldades na construção das CEPs envolvendo os estados eletrônicos de simetria  $B_1/B_2$  ( $\Pi_{x,y}$ ) e  $A_2$  ( $\Sigma^-, \Delta$ ). Assim, o cálculo da estrutura eletrônica ficou restrito apenas aos estados eletrônicos dupletos. Dessa forma, o espaço de orbitais ativos para este sistema ficou definido como quatro orbitais de simetria  $a_1$ , e quatro de simetria  $b_1$  e quatro  $b_2$  (4,4,4,0). Fazem parte desse espaço os orbitais de valência 2p do carbono, 4p do bromo e 5p do xenônio. Além desses orbitais, foram incluídos três orbitais de simetrias  $a_1$ ,  $b_1$  e  $b_2$  para uma melhor correlação e flexibilidade da função de referência. Ao final desta etapa, o total de funções de configurações (CSFs) na referência foi de 85032 para a simetria  $A_1$  ( $\Sigma^+, \Delta$ ), 85032 para  $B_1$  e  $B_2$  ( $\Pi_{x,y}$ ), e 84672 para  $A_2$  ( $\Sigma^-, \Delta$ ). De forma a reduzir o custo computacional ocasionado pelo tamanho do espaço de referência, na etapa MRCI [46, 47], em que os efeitos de correlação dinâmica são incorporados na função de onda, foi utilizado a seleção de configurações em que CSFs com coeficientes menores de 0,035 em magnitude foram mantidas de fora da função de referência. Dessa forma, o espaço de configurações ficou ao redor de 10,3 milhões para a simetria  $A_1$ . As curvas de energia potencial que se correlacionam com os canais de dissociação do sistema  $\text{CBr}^{2+} + \text{Xe}$  estão representadas na Figura 3.24.

Podemos verificar que ocorre um cruzamento evitado na distância de  $6,6 a_0$  ( $3,5 \text{ \AA}$ ) entre o canal de entrada  $\text{CBr}^{2+} + \text{Xe}$  e o canal de saída que leva ao estado eletrônico  $^1\Pi$  do monocatión  $\text{CBr}^+$ . Um pouco abaixo, encontra-se um canal de saída que leva ao produto  $\text{CBr}^+$  em seu estado eletrônico  $^3\Sigma^+$  ao redor da mesma distância internuclear que o anterior. Porém, devido à grande diferença de energia entre

Tabela 3.15: Estados eletrônicos do sistema  $\text{CBr}^{2+} + \text{Xe}$ , canais de dissociação e energia (em  $\text{cm}^{-1}$ ) no limite de dissociação.

Fragmentos moleculares e atômicos	Estados Moleculares	$\Delta E$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	
		Literatura <sup>a</sup>	Calculado <sup>b</sup>
$\text{CBr}^{2+} ({}^2\Sigma^+) + \text{Xe} ({}^1\text{S})$	${}^2\Sigma^+$	65413	62767
$\text{CBr}^+ ({}^3\Pi) + \text{Xe}^+ ({}^2\text{P}_u)$	${}^2,4\Sigma^+, {}^2,4\Sigma^-, {}^2,4\Pi, {}^2,4\Delta$	58605	58809
$\text{CBr}^+ ({}^1\Sigma^+) + \text{Xe}^+ ({}^2\text{P}_u)$	${}^2\Sigma^+, {}^2\Pi$	57967	57749
$\text{CBr}^+ ({}^1\Delta) + \text{Xe}^+ ({}^2\text{P}_u)$	${}^2\Pi, {}^2\Delta, {}^2\Phi$	41559	41540
$\text{CBr}^+ ({}^1\Sigma^-) + \text{Xe}^+ ({}^2\text{P}_u)$	${}^2\Sigma^-, {}^2\Pi$	40967	—
$\text{CBr}^+ ({}^3\Sigma^-) + \text{Xe}^+ ({}^2\text{P}_u)$	${}^2,4\Sigma^-, {}^2,4\Pi$	40827	—
$\text{CBr}^+ ({}^3\Delta) + \text{Xe}^+ ({}^2\text{P}_u)$	${}^2,4\Pi, {}^2,4\Delta, {}^2,4\Phi$	38220	38283
$\text{CBr}^+ ({}^1\Pi) + \text{Xe}^+ ({}^2\text{P}_u)$	${}^2\Sigma^+, {}^2\Sigma^-, {}^2\Pi, {}^2\Delta$	37910	37335
$\text{CBr}^+ ({}^3\Sigma^+) + \text{Xe}^+ ({}^2\text{P}_u)$	${}^2,4\Sigma^+, {}^2,4\Pi$	34000	34490
$\text{CBr}^+ ({}^3\Pi) + \text{Xe}^+ ({}^2\text{P}_u)$	${}^2,4\Sigma^+, {}^2,4\Sigma^-, {}^2,4\Pi, {}^2,4\Delta$	22907	22740
$\text{CBr}^+ ({}^1\Sigma^+) + \text{Xe}^+ ({}^2\text{P}_u)$	${}^2\Sigma^+, {}^2\Pi$	0	0

<sup>a</sup>Vide texto.<sup>b</sup>Este trabalho.

as curvas (0,75 eV ou  $6049 \text{ cm}^{-1}$ ), o perfil do cruzamento evitado é bastante suave e o cálculo da seção de choque LZ de reação de transferência de carga revela baixos valores ( $\sim 0,02 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ ). Portanto, a contribuição dessa rota para a reação pode ser considerada pouco significativa. A Figura 3.25(a) mostra a curva da seção de choque LZ em função da energia de colisão para o sistema  $\text{CBr}^{2+} + \text{Kr}$ , enquanto o quadro ao lado direito, apresenta as curvas da seção de choque LZ para todos os sistemas envolvendo o dicátion  $\text{CBr}^{2+}$  e os gases nobres estudados (Ar, Kr e Xe). Podemos notar que a colisão com o criptônio possui uma maior estimativa para a seção de choque LZ da reação de transferência de carga, seguido por valores intermediários pela colisão do xenônio e, pelos menores valores resultantes da colisão com o argônio. Uma possível interpretação para esses elevados valores apresentados pelo criptônio seria a presença de três pontos de cruzamentos evitados ao longo do canal de entrada, permitindo assim, maiores probabilidades da ocorrência da transferência de carga do gás nobre para o dicátion.





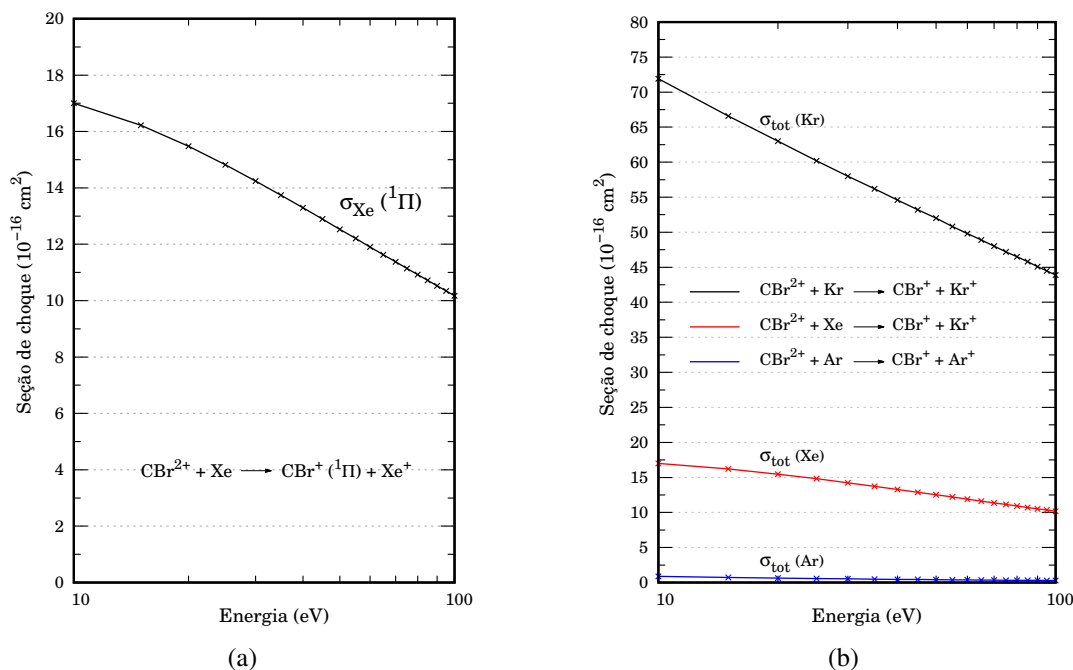


Figura 3.25: (a) Seção de choque LZ de transferência de carga para o sistema  $\text{CBr}^{2+} + \text{Xe}$ . (b) Curvas de seção de choque LZ para os sistemas  $\text{CBr}^{2+} + \text{Gn}$  ( $\text{Gn} = \text{Ar}, \text{Kr}, \text{Xe}$ ).

a adição dos efeitos de acoplamento spin-órbita também foram analisados. Khiri et al. [98] também realizaram um estudo teórico do radical CI, no qual foram calculados dados espectroscópicos e energias de transição dos dois primeiros estados moleculares no nível de teoria CASSCF/MRCI(+Q)/aVTZ com adição de efeitos de acoplamento spin-órbita. Porém, a energia de ionização para o CI não foi determinada em nenhum desses estudos.

Já no caso do monocátion  $\text{CI}^+$ , Fletcher e colaboradores [99] empregaram a técnica de espectrometria de massa por tempo de voo (TOF-MS) e conseguiu identificar o cátion  $\text{CI}^+$  como o principal produto da reação entre  $\text{I}^{3+} + \text{CS}_2$  numa energia de colisão de 4,5 eV ( $36290 \text{ cm}^{-1}$ ), assim como o produto da colisão entre  $\text{I}^{3+}$  e  $\text{CH}_3\text{Cl}$  a 3,4 eV ( $27420 \text{ cm}^{-1}$ ). Recentemente, nosso grupo caracterizou teoricamente o cátion  $\text{CI}^+$  através da metodologia SA-CASSCF/MRCI(+Q)/aV5Z [100]. As constantes espectroscópicas foram obtidas tanto para os estados eletrônicos ligados  $\Lambda + S$ , como também para os estados  $\Omega$  oriundos da inclusão de efeitos de acoplamento spin-órbita. O espectro de ionização simulado do CI também foi obtido para a ionização a partir do estado fundamental relativístico da molécula neutra ( $X^2\Pi_{1/2}$ ) para o estado fundamental relativístico do  $\text{CI}^+$  ( $X^1\Sigma_{0+}^+$ ). Para a energia de ionização vertical do CI, nosso estudo estimou o valor de 8,648 eV ( $68299 \text{ cm}^{-1}$ ), e para a ionização adiabática o valor de 8,287 eV ( $66838 \text{ cm}^{-1}$ ) e 8,347 eV ( $67321 \text{ cm}^{-1}$ ) nos níveis de teoria CASSCF/MRCI e CCSD(T), respectivamente. Em um estudo experimental recente de Chicharro et al. [101], os espectros fotoeletrô-

nicos das moléculas  $\text{CH}_2\text{I}$ ,  $\text{CHI}$ , e  $\text{CI}$  foram publicados. Nesse estudo, a energia de ionização adiabática no valor de  $8,374 \pm 0,005$  eV ( $67541 \pm 40$   $\text{cm}^{-1}$ ) para o radical  $\text{CI}$  foi medida pela primeira vez na literatura. Vale ressaltar a excelente concordância entre o valor experimental e o teórico obtido pelo nosso grupo, no qual a diferença é de apenas  $0,027$  eV ( $218$   $\text{cm}^{-1}$ ) quando comparado ao valor determinado via  $\text{CCSD(T)}$ , ou seja, dentro do erro de medida química (1 kcal/mol). Por fim, a Tabela 3.16 apresenta os valores de energia de excitação vertical ( $\Delta E_v$ ) para os estados eletrônicos excitados do monócation  $\text{Cl}^+$  na distância de equilíbrio  $3,65 a_0$  ( $1,93$  Å) do estado fundamental.

Tabela 3.16: Energia de excitação vertical ( $\Delta E_v$ , em eV) para os estados eletrônicos do  $\text{Cl}^+$ .

Estado	X $^1\Sigma^+$	$^3\Pi$	$^3\Sigma^+$	$^3\Delta$	$^3\Sigma^-$	$^1\Pi$	$^1\Delta$	$^1\Sigma^-$	$^5\Pi$	$^1\Sigma^+$	$^3\Pi$	$^3\Sigma^+$
$\Delta E_v^a$	0	2,39	3,16	3,60	3,92	3,93	3,98	4,01	4,77	5,77	5,88	6,62

<sup>a</sup>Em relação ao estado fundamental a  $3,65 a_0$  ( $1,93$  Å).

Em relação ao dication  $\text{Cl}^{2+}$ , no melhor do nosso conhecimento, não foram encontrados estudos experimentais ou teóricos na literatura. Como é necessário ao menos um valor estimado da dupla ionização do  $\text{Cl}$  para a construção dos canais de dissociação da colisão entre o  $\text{Cl}^{2+}$  e os gases nobres, foi feito um cálculo no nível de teoria SA-CASSCF/MRCI(+Q) utilizando o conjunto de funções de base do tipo quintupla-zeta aumentada (aug-cc-pV5Z) para a descrição das curvas de energia potencial (CEPs) do dication. Especificamente para o átomo de iodo, a função de base contém um pseudo-potencial (PP) relativístico que substitui os elétrons 1s-3d do caroço (ECP28MDF) [74]. Assim, foram obtidos os valores  $8,335$  eV ( $67230$   $\text{cm}^{-1}$ ) e  $8,54$  eV ( $68880$   $\text{cm}^{-1}$ ) para o primeiro potencial de ionização adiabático e vertical, respectivamente, e os valores de  $26,93$  eV ( $217192$   $\text{cm}^{-1}$ ) e  $27,38$  eV ( $220834$   $\text{cm}^{-1}$ ), para o potencial de dupla ionização adiabática e vertical, respectivamente. A Figura 3.26 (a) ilustra as CEPs usadas para a determinação das energias de ionização, e a Figura 3.26 (b) apresenta as CEPs que se correlacionam com os dois primeiros canais de dissociação do  $\text{Cl}^{2+}$ .

A distância de equilíbrio ( $r_e$ ), a excitação adiabática ( $T_e$ ), e a energia de dissociação ( $D_e$ ) foram algumas constantes espectroscópicas obtidas para os estados eletrônicos do  $\text{Cl}^{2+}$ . O estado fundamental X  $^2\Sigma^+$  possui  $3,547 a_0$  ( $1,877$  Å) e  $50,13$  kcal mol $^{-1}$  ( $17533$   $\text{cm}^{-1}$ ) para o  $r_e$  e  $D_e$ , respectivamente. O primeiro estado excitado ( $^2\Pi$ ) está localizado a  $0,51$  eV ( $4133$   $\text{cm}^{-1}$ ) acima do estado fundamental ( $\Delta E_v = 0,92$  eV) e possui os valores de  $4,065 a_0$  ( $2,151$  Å) e  $61,94$  kcal mol $^{-1}$  ( $21666$   $\text{cm}^{-1}$ ) para o  $r_e$  e  $D_e$ , respectivamente.

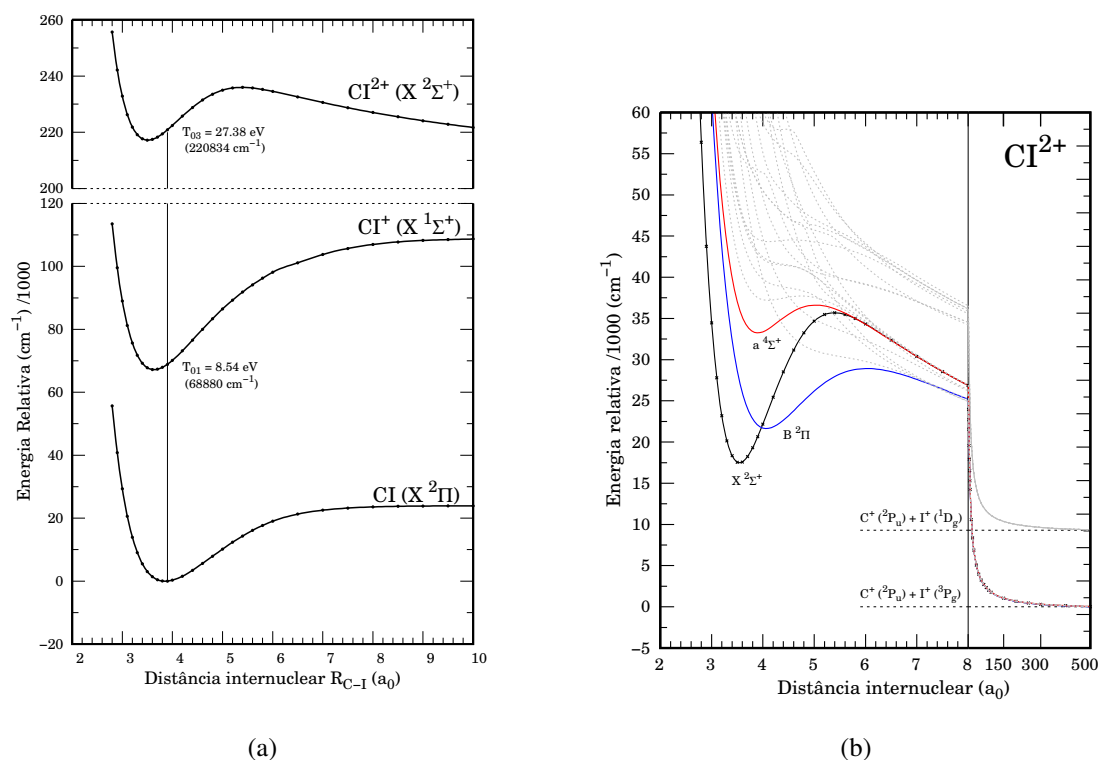


Figura 3.26: (a) CEPs dos estados fundamentais de CI,  $CI^+$  e  $CI^{2+}$ . (b) CEPs do dicátion  $CI^{2+}$ .

### 3.4.1 O sistema $CI^{2+} + Ar$

Os estados eletrônicos moleculares do sistema colisional  $CI^{2+} + Ar$  foram determinados a partir dos fragmentos moleculares e atômicos e de uma aproximação colinear (Seção 2.5). A Tabela 3.17 relaciona os estados eletrônicos com seus respectivos canais de dissociação. O potencial de ionização utilizado para o átomo de argônio foi de 15,76 eV ( $127113 \text{ cm}^{-1}$ ) [11]. Para a primeira energia de ionização do radical CI foi usado o valor experimental de 8,374 eV ( $67541 \text{ cm}^{-1}$ ) [101], e para o potencial de dupla ionização adiabático utilizamos o valor 26,93 eV ( $217192 \text{ cm}^{-1}$ ) obtido computacionalmente (Figura 3.26(a)) por meio de nosso cálculo SA-CASSCF/MRCI(+Q) descrito acima. Para a formação do primeiro estado excitado  $^2\Pi$  do dicátion  $CI^{2+}$  foi usada a energia de ionização vertical de 0,92 eV ( $7440 \text{ cm}^{-1}$ ) em relação ao estado fundamental.

Em relação às coordenadas internas, o ângulo foi mantido fixo em  $180^\circ$  (geometria colinear), como também a distância de equilíbrio ( $r_e$ ) do estado fundamental do dicátion  $CI^{2+}$  no valor de 3,547  $a_0$  (1,877 Å), obtida através da interpolação das energias *ab initio* utilizando o programa Level 16 [76]. O conjunto de funções de base utilizado para a expansão dos orbitais moleculares foi do tipo tripla-zeta aumentada (aug-cc-pVTZ) para ambos átomos de carbono [77] e de argônio [44], e do tipo aug-cc-pVTZ-

Tabela 3.17: Estados eletrônicos do sistema  $\text{Cl}^{2+} + \text{Ar}$ , canais de dissociação e energia (em  $\text{cm}^{-1}$ ) no limite de dissociação.

Fragmentos moleculares e atômicos	Estados Moleculares	$\Delta E$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	
		Literatura <sup>a</sup>	Calculado <sup>b</sup>
$\text{Cl}^{2+} (^2\Pi) + \text{Ar} (^1\text{S})$	$^2\Pi$	30278	29698
$\text{Cl}^+ (^3\Delta) + \text{Ar}^+ (^2\text{P}_u)$	$^{2,4}\Pi, ^{2,4}\Delta, ^{2,4}\Phi$	29020	28491
$\text{Cl}^+ (^3\Sigma^+) + \text{Ar}^+ (^2\text{P}_u)$	$^{2,4}\Sigma^+, ^{2,4}\Pi$	25527	24778
$\text{Cl}^{2+} (^2\Sigma^+) + \text{Ar} (^1\text{S})$	$^2\Sigma^+$	22538	22263
$\text{Cl}^+ (^3\Pi) + \text{Ar}^+ (^2\text{P}_u)$	$^{2,4}\Sigma^+, ^{2,4}\Sigma^-, ^{2,4}\Pi, ^{2,4}\Delta$	19285	18849
$\text{Cl}^+ (^1\Sigma^+) + \text{Ar}^+ (^2\text{P}_u)$	$^2\Sigma^+, ^2\Pi$	0	0

<sup>a</sup>Vide texto.<sup>b</sup>Este trabalho.

PP usado para o átomo de iodo [74].

O espaço ativo definido para este sistema inclui quatro orbitais de simetria  $a_1$  e três orbitais de cada simetria  $b_1$  e  $b_2$  (4,3,3,0). Este espaço ativo é composto pelos orbitais de valência do carbono (2s, 2p) e os orbitais de valência 3p do argônio e os 5p do iodo. Nesta etapa SA-CASSCF [48–50], o número de funções de configurações (CSFs) geradas foi de 3516 para a simetria espacial  $A_1$  ( $\Sigma^+, \Delta$ ), 3470 para a simetria  $B_1$  e  $B_2$  ( $\Pi_{x,y}$ ), e 3404 para a simetria  $A_2$  ( $\Sigma^-, \Delta$ ). A incorporação dos efeitos de correlação dinâmica na função de onda foi realizada através da metodologia ic-MRCI [46, 47]. Nesta etapa, o tamanho do espaço de funções de configurações (CSFs) alcançou o valor de 7,5 milhões para a simetria  $A_1$ , 7,5 milhões para  $B_1$  e 6,9 milhões para  $B_2$ . A Figura 3.27 apresenta as curvas de energia potencial (CEPs) obtidas para os estados moleculares do sistema  $\text{Cl}^{2+} + \text{Ar}$ .

É possível observar a presença de dois canais de entrada para este sistema colisional: o do estado fundamental  $X \ ^2\Sigma^+$  e o do primeiro estado excitado  $^2\Pi$  da espécie  $\text{Cl}^{2+}$ . Analisando primeiramente o canal de entrada do estado molecular  $^2\Sigma^+$ , nota-se a presença de um único cruzamento evitado ao redor de  $7,5 a_0$  ( $4,0 \text{ \AA}$ ) e uma diferença de energia ( $\Delta E$ ) cerca de  $0,37 \text{ eV}$  ( $3000 \text{ cm}^{-1}$ ) neste ponto. A reação deve ser classificada como transferência de carga não-dissociativa (Reação 1.1 - Seção 1) se ocorrer nesta intersecção, podendo ser representada pela equação:



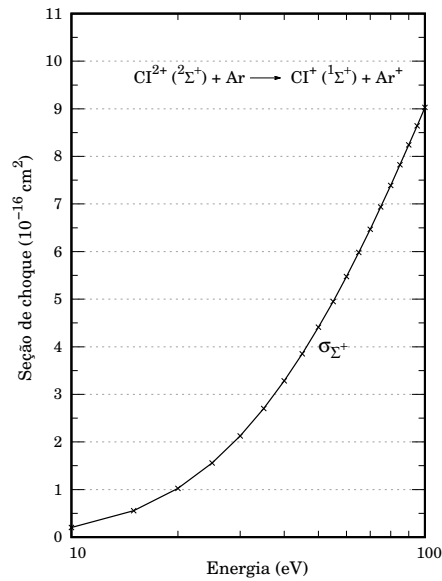


Figura 3.28: Seção de choque Landau-Zener para a reação (3.11) do sistema  $\text{Cl}^{2+} + \text{Ar}$ .

energia de colisão para cada cruzamento evitado que ocorre neste canal de entrada.

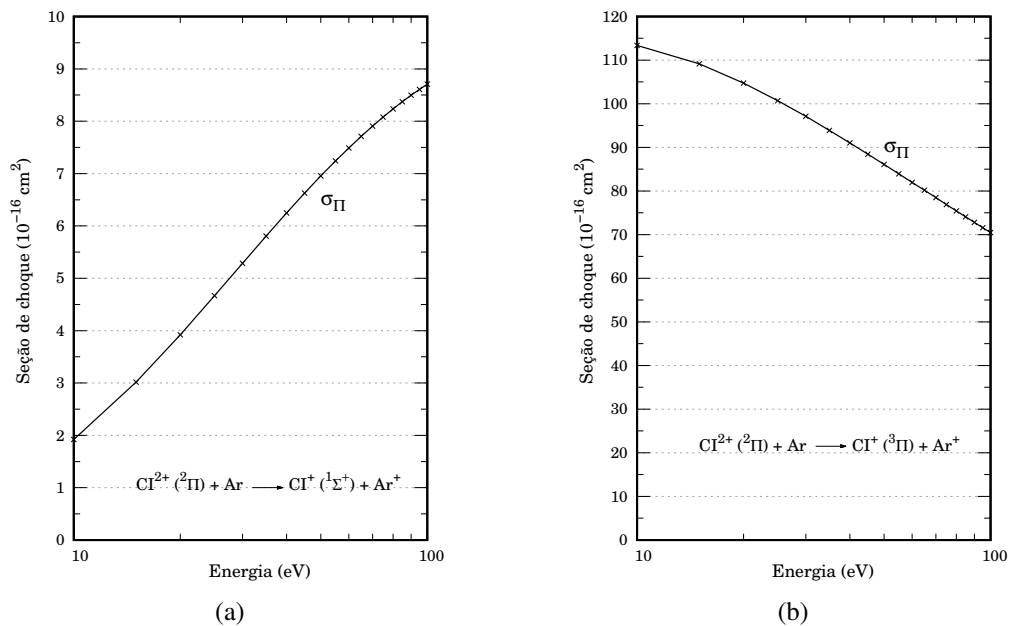


Figura 3.29: (a) Curva de seção de choque LZ via cruzamento evitado em  $4,9 a_0$ . (b) Curva de seção de choque LZ via cruzamento evitado em  $17 a_0$ .

Analisando esses gráficos, notamos que os valores da seção de choque LZ para a reação em  $4,9 a_0$  ( $2,6 \text{ \AA}$ ) são similares aos da transferência de carga via o canal de entrada  $^2\Sigma^+$  (Figura 3.28), ou seja, os valores aumentam na medida em que a energia de colisão aumenta, porém são inferiores a  $10 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$  a 100 eV. Já a curva de seção de choque LZ relativa à transferência de carga em  $17 a_0$  ( $9,0 \text{ \AA}$ ) possui valores elevados que decrescem com o aumento da energia de colisão. Entretanto, os resultados mostram

que este último possui a maior contribuição na geração da espécie  $\text{Cl}^+$  decorrente da colisão  $\text{Cl}^{2+} + \text{Ar}$ . A Figura 3.30 ilustra as curvas de seção de choque LZ de cada canal de entrada.

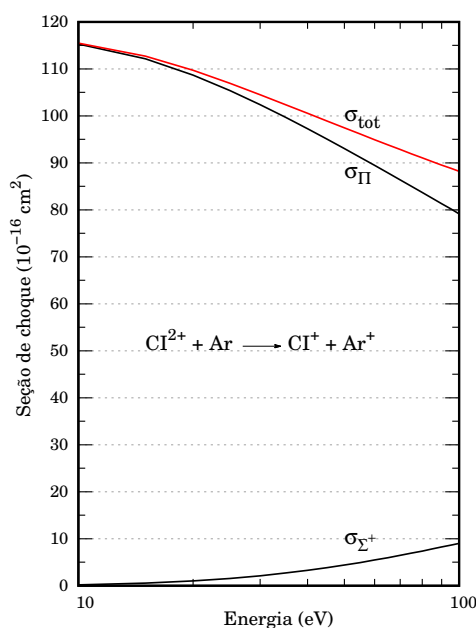


Figura 3.30: Seção de choque Landau-Zener para o sistema  $\text{Cl}^{2+} + \text{Ar}$ .

### 3.4.2 O sistema $\text{Cl}^{2+} + \text{Kr}$

No caso da colisão entre  $\text{Cl}^{2+}$  e  $\text{Kr}$ , o procedimento para determinar os estados eletrônicos moleculares na aproximação colinear é o mesmo adotado para os sistemas anteriores (Seção 2.5). A Tabela 3.18 apresenta os estados eletrônicos associados para cada canal de dissociação e as energias no limite assintótico. Foi usado o valor de 13,99 eV ( $112837 \text{ cm}^{-1}$ ) para o potencial de ionização do criptônio [11] e os mesmos dados de ionização para o radical  $\text{Cl}$  conforme descrito na seção anterior.

A distância de equilíbrio do estado fundamental do  $\text{Cl}^{2+}$  e o ângulo de colisão foram mantidos fixos nos mesmos valores conforme descrito para o sistema anterior. Para a expansão dos orbitais moleculares foram usados o conjunto de funções de base do tipo tripla-zeta aumentada (aug-cc-pVTZ) para o carbono [77], e do tipo aug-cc-pVTZ-PP para o criptônio e iodo [74]. Nesta última, o pseudo-potencial relativístico (PP) substitui os elétrons de caroço 1s-2p do criptônio e os 1s-3d do iodo.

A construção das curvas de energia potencial (CEPs) foi realizada, primeiramente, com a aplicação da metodologia SA-CASSCF [48–50] com o espaço ativo definido por quatro orbitais de simetria  $a_1$ , três orbitais de simetria  $b_1$  e  $b_2$  (4, 3, 3, 0). Estão incluídos neste espaço ativo os orbitais de valência do

Tabela 3.18: Estados eletrônicos do sistema  $\text{Cl}^{2+} + \text{Kr}$ , canais de dissociação e energia (em  $\text{cm}^{-1}$ ) no limite de dissociação.

Fragmentos moleculares e atômicos	Estados Moleculares	$\Delta E$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	
		Literatura <sup>a</sup>	Calculado <sup>b</sup>
$\text{Cl}^{2+} (^2\Pi) + \text{Kr} (^1\text{S})$	$^2\Pi$	44541	42990
$\text{Cl}^+ (^5\Pi) + \text{Kr}^+ (^2\text{P}_u)$	$4,6\Sigma^+, 4,6\Sigma^-, 4,6\Pi, 4,6\Delta$	38440	—
$\text{Cl}^{2+} (^2\Sigma^+) + \text{Kr} (^1\text{S})$	$^2\Sigma^+$	37134	35911
$\text{Cl}^+ (^1\Sigma^-) + \text{Kr}^+ (^2\text{P}_u)$	$^2\Sigma^-, ^2\Pi$	32359	31828
$\text{Cl}^+ (^1\Delta) + \text{Kr}^+ (^2\text{P}_u)$	$^2\Pi, ^2\Delta, ^2\Phi$	32093	31547
$\text{Cl}^+ (^1\Pi) + \text{Kr}^+ (^2\text{P}_u)$	$^2\Sigma^+, ^2\Sigma^-, ^2\Pi, ^2\Delta$	31714	31260
$\text{Cl}^+ (^3\Sigma^-) + \text{Kr}^+ (^2\text{P}_u)$	$2,4\Sigma^-, 2,4\Pi$	31577	31009
$\text{Cl}^+ (^3\Delta) + \text{Kr}^+ (^2\text{P}_u)$	$2,4\Pi, 2,4\Delta, 2,4\Phi$	29020	28549
$\text{Cl}^+ (^3\Sigma^+) + \text{Kr}^+ (^2\text{P}_u)$	$2,4\Sigma^+, 2,4\Pi$	25527	24847
$\text{Cl}^+ (^3\Pi) + \text{Kr}^+ (^2\text{P}_u)$	$2,4\Sigma^+, 2,4\Sigma^-, 2,4\Pi, 2,4\Delta$	19285	18746
$\text{Cl}^+ (^1\Sigma^+) + \text{Kr}^+ (^2\text{P}_u)$	$^2\Sigma^+, ^2\Pi$	0	0

<sup>a</sup>Vide texto.<sup>b</sup>Este trabalho.

carbono (2s,2p) e os orbitais 4p e 5p do criptônio e iodo, respectivamente. O tamanho da função de onda de referência é dado pelo número de funções de configurações (CSFs) geradas nesta etapa, as quais foram 3516 para a simetria espacial  $A_1$  ( $\Sigma^+, \Delta$ ), 3470 para a simetria  $B_1$  e  $B_2$  ( $\Pi_{x,y}$ ), e 3404 para a simetria  $A_2$  ( $\Sigma^-, \Delta$ ). Os efeitos de correlação dinâmica foram incorporados na função de onda através do método ic-MRCI [46, 47]. Nesta etapa, o tamanho do espaço de CSFs alcançou o valor de 8,4 milhões para a simetria  $A_1$ , 8,4 milhões para  $B_1$  e 7,8 milhões para  $A_2$ . A Figura 3.31 exibe as CEPs obtidas para os estados moleculares do sistema  $\text{Cl}^{2+} + \text{Kr}$ .

Conforme visto para o sistema anterior, também observamos a presença de dois canais de entrada para a colisão  $\text{Cl}^{2+} + \text{Kr}$ . Porém, neste caso, verificamos que o estado molecular  $^2\Sigma^+$  possui dois pontos de cruzamentos evitados ao longo da aproximação das espécies reagentes. O primeiro, localizado em  $15,5 a_0$  (8,20 Å) ocorre com o canal de saída que conduz aos produtos  $\text{Kr}^+ (^2\text{P}_u)$ , como também, ao  $\text{Cl}^+$  no estado eletrônico excitado  $^3\Sigma^+$ . Este último, de acordo com nosso estudo teórico do  $\text{Cl}^+$  [100],



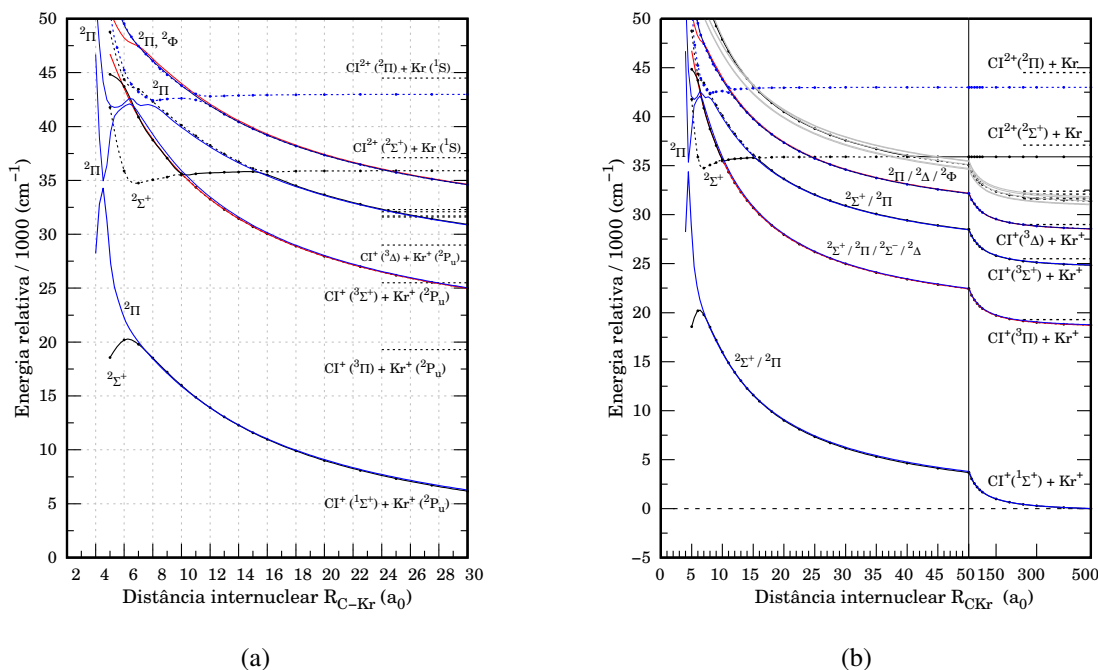


Figura 3.31: (a) Estados moleculares dupletos para  $\text{Cl}^{2+} + \text{Kr}$ . (b) CEPs no limite assintótico.

apresenta-se como um estado ligado com uma energia de dissociação ( $D_e$ ) calculada em 2,59 eV (20899 cm<sup>-1</sup>), com chances de ser detectado experimentalmente. O segundo cruzamento, determinado em 10,1 a<sub>0</sub> (5,34 Å), ocorre com o canal de saída que leva ao estado excitado  $^3\Pi$  do  $\text{Cl}^+$ , sendo um estado ligado conforme verificado no sistema anterior. Dessa forma, ambos pontos de intersecção levam à transferência de carga não-dissociativa (Reação 1.1 - Seção 1) conforme ilustrado pela equação a seguir,



As exotermicidades obtidas foram de 1,37 eV (11064 cm<sup>-1</sup>) e 2,13 eV (17165 cm<sup>-1</sup>) para os estados eletrônicos  $^3\Sigma^+$  e  $^3\Pi$ , respectivamente. Estes valores são cerca de 3,6 e 4,9 % menores em relação aos dados de literatura (Tabela 3.18). A Figura 3.32(a) apresenta as curvas de seção de choque de Landau-Zener (LZ) em função da energia de colisão via o canal de entrada  $^2\Sigma^+$ . Neste caso, nota-se que ambas curvas de seção de choque LZ decrescem seus valores com o aumento da energia de colisão.

Em relação ao segundo canal de entrada,  $^2\Pi$ , notamos que existem quatro pontos de cruzamentos evitados dentro de um intervalo de 11 a 4 a<sub>0</sub> (Figura 3.31). O primeiro está localizado a 11,1 a<sub>0</sub> (5,87 Å) e ocorre com o canal de saída que conduz ao  $\text{Cl}^+$  no estado excitado ligado  $^3\Delta$ , com o valor de 2,31 eV (18606 cm<sup>-1</sup>) determinado para a energia de dissociação ( $D_e$ ) [100]. O segundo, encontrado a 7,9 a<sub>0</sub>

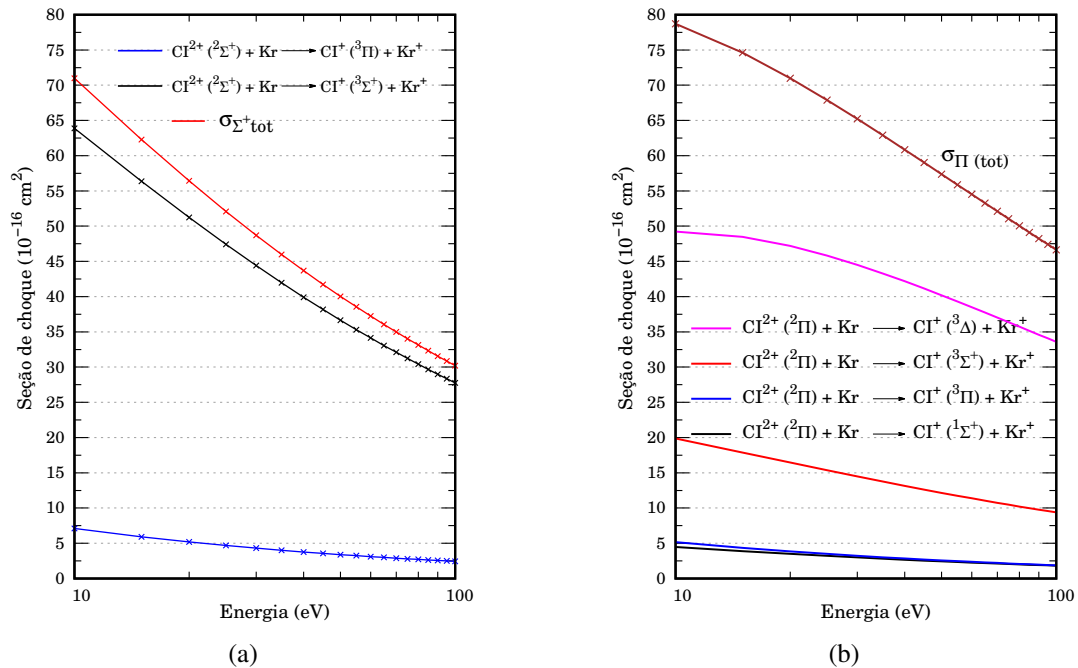


Figura 3.32: (a) Seção de choque LZ para a reação 3.12 via canal de entrada  $2^2\Sigma^+$  do sistema  $\text{Cl}^{2+} + \text{Kr}$ . (b) Seção de choque LZ para as reações via canal de entrada  $2^2\Pi$ .

(4, 2 Å), leva ao estado  $3^3\Sigma^+$  do  $\text{Cl}^+$ . O terceiro e quarto foram encontrados em 6,5  $a_0$  (3,4 Å) e a 4,5  $a_0$  (2,4 Å), os quais conduzem aos estados  $3^3\Pi$  e o  $X^1\Sigma^+$ , respectivamente. Como visto, todos esses estados são ligados e as reações de transferência de carga são classificadas como não-dissociativas (Reação 1.1 - Seção 1) como ilustra a equação 3.12. A Figura 3.32(b) relaciona as curvas de seção de choque LZ de reação para cada um dos pontos de intersecção deste canal de entrada.

Essas curvas revelam que os valores de seção de choque de reação que produzem os estados  $X^1\Sigma^+$  e  $3^3\Pi$  são os menores obtidos, enquanto que observamos valores intermediários para a geração do estado  $3^3\Sigma^+$ , e os maiores valores ocorrem para a transferência de carga que origina o estado eletrônico  $3^3\Delta$ . Por fim, a Figura 3.33 apresenta as curvas de seção de choque LZ total para cada um dos canais de entrada envolvidos nessa colisão. Ambas as curvas são significativas, mas o resultado da seção de choque de reação relativo ao canal de entrada  $2^2\Pi$  possui uma maior contribuição para a seção de choque total.

### 3.4.3 O sistema $\text{Cl}^{2+} + \text{Xe}$

A determinação dos estados eletrônicos moleculares ( $\Lambda+S$ ) que se correlacionam com os canais de dissociação do sistema colisional  $\text{Cl}^{2+} + \text{Xe}$  numa aproximação colinear foi realizada da mesma forma que os anteriores (Seção 2.5). As diferenças de energias entre os canais no limite assintótico (em  $\text{cm}^{-1}$ ) estão relacionadas na Tabela 3.19. O valor de 12, 13 eV ( $97823 \text{ cm}^{-1}$ ) [11] foi utilizado como o potencial

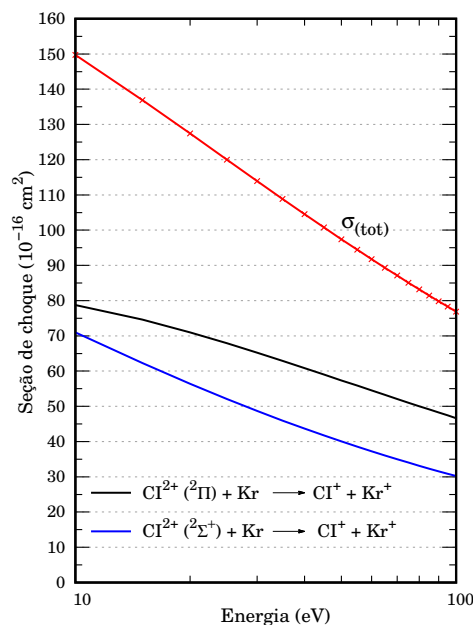


Figura 3.33: Seção de choque LZ para as reações via canal de entrada  $^2\Sigma^+$  e  $^2\Pi$  do sistema  $\text{Cl}^{2+} + \text{Kr}$ .

de ionização do xenônio e, para o Cl, os valores de primeira e segunda ionização são os mesmos conforme descritos para os demais sistemas.

Os valores da distância de equilíbrio ( $r_e$ ) do  $\text{Cl}^{2+}$  e o ângulo de colisão com o átomo de xenônio ( $180^\circ$ ) foram mantidos constantes conforme feito para os sistemas anteriores. Em relação ao conjunto de funções de base, foram utilizadas a tripla-zeta aumentada (aug-cc-pVTZ) para o átomo de carbono [77], e a aug-cc-pVTZ-PP para o iodo e xenônio [74]. O pseudo-potencial relativístico (PP) substitui os elétrons de caroço (1s-3d) dos átomos de iodo e xenônio.

Conforme procedimento realizado ao longo deste trabalho, as curvas de energia potencial (CEPs) foram construídas, inicialmente, com a metodologia SA-CASSCF [48–50] com o espaço ativo composto por quatro orbitais de simetria  $a_1$ , três orbitais de simetria  $b_1$  e  $b_2$  (4,3,3,0). Este espaço ativo contém os orbitais de valência do carbono (2s e 2p), e os orbitais 5p do xenônio e iodo. O número de funções de configurações (CSFs) geradas nesta etapa foi de 3516 para a simetria espacial  $A_1$  ( $\Sigma^+, \Delta$ ), 3470 para a simetria  $B_1$  e  $B_2$  ( $\Pi_{x,y}$ ), e 3404 para a simetria  $A_2$  ( $\Sigma^-, \Delta$ ). Numa segunda etapa, o método ic-MRCI [46,47] foi usado para a adição de efeitos de correlação dinâmica na função de onda, em que excitações simples e duplas são realizadas a partir das CSFs da função de referência. Nesta etapa, o tamanho do espaço de configurações foi de 9,3 milhões para a simetria  $A_1$ , 10,8 milhões para a simetria  $B_1$ , e 9,0 milhões para a simetria  $A_2$ . A Figura 3.34 apresenta as CEPs obtidas para os estados eletrônicos do sistema  $\text{Cl}^{2+} + \text{Xe}$ .

Tabela 3.19: Estados eletrônicos do sistema  $\text{Cl}^{2+} + \text{Xe}$ , canais de dissociação e energia (em  $\text{cm}^{-1}$ ) no limite de dissociação.

Fragmentos moleculares e atômicos	Estados Moleculares	$\Delta E$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	
		Literatura <sup>a</sup>	Calculado <sup>b</sup>
$\text{Cl}^{2+} (^2\Pi) + \text{Xe} (^1\text{S})$	$^2\Pi$	59544	56666
$\text{Cl}^+ (^1\Pi) + \text{Xe}^+ (^2\text{P}_u)$	$^2\Sigma^+, ^2\Sigma^-, ^2\Pi, ^2\Delta$	57233	55801
$\text{Cl}^+ (^3\Sigma^+) + \text{Xe}^+ (^2\text{P}_u)$	$^{2,4}\Sigma^+, ^{2,4}\Pi$	53362	53116
$\text{Cl}^{2+} (^2\Sigma^+) + \text{Xe} (^1\text{S})$	$^2\Sigma^+$	52137	49601
$\text{Cl}^+ (^3\Pi) + \text{Xe}^+ (^2\text{P}_u)$	$^{2,4}\Sigma^+, ^{2,4}\Sigma^-, ^{2,4}\Pi, ^{2,4}\Delta$	47450	46394
$\text{Cl}^+ (^1\Sigma^+) + \text{Xe}^+ (^2\text{P}_u)$	$^2\Sigma^+, ^2\Pi$	46538	46207
$\text{Cl}^+ (^5\Pi) + \text{Xe}^+ (^2\text{P}_u)$	$^{4,6}\Sigma^+, ^{4,6}\Sigma^-, ^{4,6}\Pi, ^{4,6}\Delta$	38440	—
$\text{Cl}^+ (^1\Sigma^-) + \text{Xe}^+ (^2\text{P}_u)$	$^2\Sigma^-, ^2\Pi$	32359	31812
$\text{Cl}^+ (^1\Delta) + \text{Xe}^+ (^2\text{P}_u)$	$^2\Pi, ^2\Delta, ^2\Phi$	32093	31490
$\text{Cl}^+ (^1\Pi) + \text{Xe}^+ (^2\text{P}_u)$	$^2\Sigma^+, ^2\Sigma^-, ^2\Pi, ^2\Delta$	31714	31179
$\text{Cl}^+ (^3\Sigma^-) + \text{Xe}^+ (^2\text{P}_u)$	$^{2,4}\Sigma^-, ^{2,4}\Pi$	31577	30944
$\text{Cl}^+ (^3\Delta) + \text{Xe}^+ (^2\text{P}_u)$	$^{2,4}\Pi, ^{2,4}\Delta, ^{2,4}\Phi$	29020	28496
$\text{Cl}^+ (^3\Sigma^+) + \text{Xe}^+ (^2\text{P}_u)$	$^{2,4}\Sigma^+, ^{2,4}\Pi$	25527	24787
$\text{Cl}^+ (^3\Pi) + \text{Xe}^+ (^2\text{P}_u)$	$^{2,4}\Sigma^+, ^{2,4}\Sigma^-, ^{2,4}\Pi, ^{2,4}\Delta$	19285	18675
$\text{Cl}^+ (^1\Sigma^+) + \text{Xe}^+ (^2\text{P}_u)$	$^2\Sigma^+, ^2\Pi$	0	0

<sup>a</sup>Vide texto.<sup>b</sup>Este trabalho.



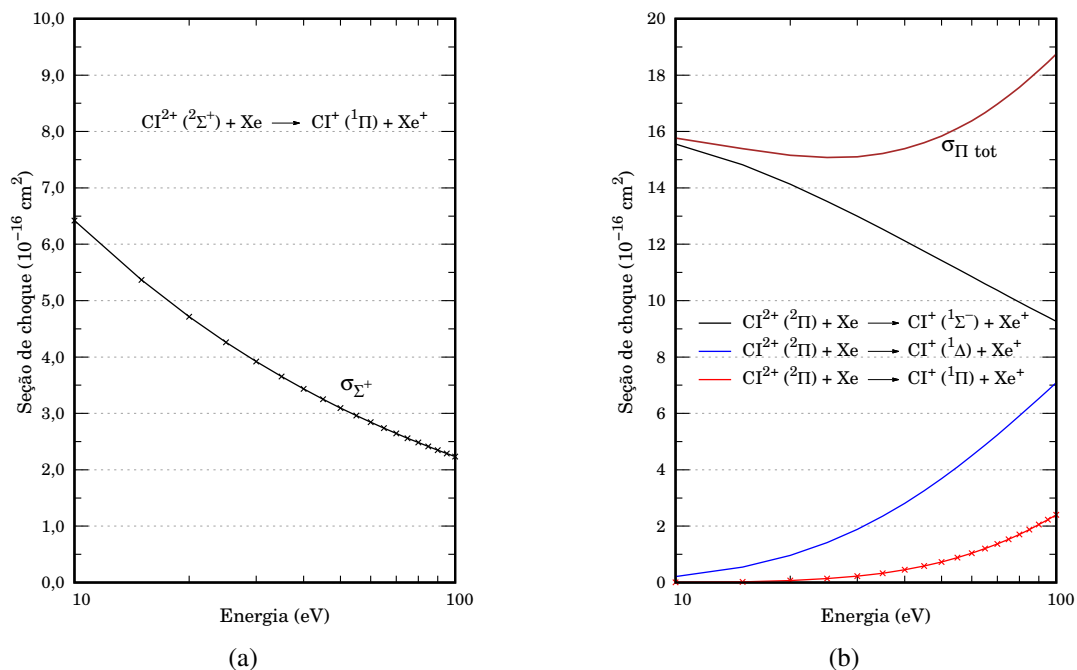


Figura 3.35: (a) Curva da seção de choque LZ via canal de entrada  $^2\Sigma^+$ . (b) Curvas da seção de choque LZ via canal de entrada  $^2\Pi$ .



A exotermicidade calculada (literatura) foi de  $18422$  ( $20423$ )  $\text{cm}^{-1}$  para a reação via canal de entrada  $^2\Sigma^+$ , e para o canal de entrada  $^2\Pi$  as exotermicidades foram de  $24854$  ( $27185$ )  $\text{cm}^{-1}$ ,  $25176$  ( $27451$ )  $\text{cm}^{-1}$ , e  $25487$  ( $27830$ )  $\text{cm}^{-1}$  para a formação dos estados  $^1\Sigma^-$ ,  $^1\Delta$  e  $^1\Pi$  do  $\text{Cl}^+$ , respectivamente. As diferenças entre os resultados calculados ficaram em média 9% menores em relação aos da literatura.

Em relação às curvas de seção de choque LZ obtidas, observamos que os valores decrescem em função da energia de colisão para a transferência de carga via o canal  $^2\Sigma^+$ , inicialmente em  $\sim 6,5 \text{ \AA}^2$  a 10 eV e ao redor de  $\sim 2,2 \text{ \AA}^2$  a 100 eV [Figura 3.35(a)]. No caso do canal de entrada  $^2\Pi$ , notamos que a curva que leva ao estado  $^1\Sigma^-$  possui valores superiores às demais curvas, porém decresce com o aumento da energia de colisão. Já para as curvas que conduzem aos estados  $^1\Pi$  e  $^1\Delta$ , ambas possuem baixos valores de seção de choque LZ em baixas energias, mas os mesmos crescem com o aumento da energia de colisão [Figura 3.35(b)].

Comparando a curva de seção de choque LZ do canal  $^2\Sigma^+$  com a soma dos valores das curvas associadas ao canal  $^2\Pi$ , notamos que as possíveis reações que ocorrem via o canal  $^2\Pi$  possuem a maior contribuição para a seção de choque LZ global de transferência de carga desta colisão [Figura 3.36(a)]. Já

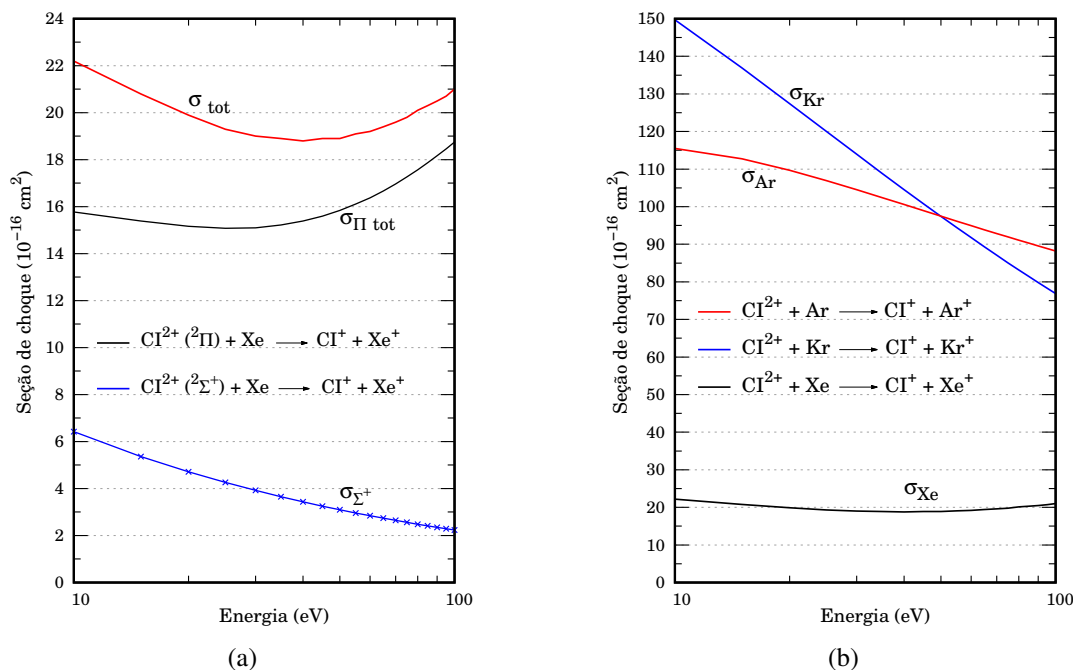


Figura 3.36: (a) Curvas da seção de choque LZ para o sistema  $\text{Cl}^{2+} + \text{Xe}$ . (b) Curvas da seção de choque LZ para os sistemas  $\text{Cl}^{2+} + \text{Gn}$  ( $\text{Gn} = \text{Ar}, \text{Kr}, \text{Xe}$ ).

a Figura 3.36(b) apresenta as curvas de seção de choque LZ total de transferência de carga dos sistemas  $\text{Cl}^{2+} + \text{Gn}$  ( $\text{Gn} = \text{Ar}, \text{Kr}, \text{Xe}$ ). Nota-se que as colisões envolvendo os átomos dos elementos argônio e criptônio possuem valores elevados de seção de choque LZ a baixas energias de colisão que diminuem com o aumento da energia de colisão, enquanto que a colisão com o xenônio apresentou valores inferiores de seção de choque LZ.

# Capítulo 4

## Conclusão

Neste trabalho, estudamos as reações de transferência de carga entre os dicátions de halocarbonos e os gases nobres. No melhor do nosso conhecimento, este estudo apresenta a primeira descrição teórica acurada das curvas de energia potencial de estados eletrônicos dupletos que se correlacionam com os canais de dissociação presentes no sistema reativo entre o dicátion  $CX^{2+}$  ( $X = F, Cl, Br, I$ ) e um gás nobre (He, Ne, Ar, Kr e Xe). A partir de dados experimentais e teóricos das espécies moleculares CF,  $CF^+$  e  $CF^{2+}$ , como também os valores de potenciais de ionização dos referidos gases nobres, foi possível organizar os canais de dissociação para cada sistema colisional, e assim, determinar os estados eletrônicos envolvidos em cada colisão reacional. Da mesma forma, utilizando os dados disponíveis, como também, determinados computacionalmente, foram organizados os estados eletrônicos associados aos canais de dissociação dos sistemas envolvendo o dicátion  $CX^{2+}$  ( $X = Cl, Br, I$ ) e os gases nobres (Ar, Kr, Xe). Assim, através do uso de metodologia de alto nível em cálculos de estrutura eletrônica, SA-CASSCF/MRCI(+Q), as curvas de energia potencial para esses estados eletrônicos foram construídas.

A natureza destas reações entre um dicátion e uma espécie neutra, modelada pela teoria de Landau-Zener, ocorre via a transferência de um elétron numa região de cruzamento evitado (curvas de energia potencial adiabáticas). Utilizando o grupo de ponto  $C_{2v}$  (colisão colinear), podemos constatar a presença de cruzamento evitado entre os pares de estados eletrônicos  $^2\Sigma^+$  e os pares  $^2\Pi$  em todos os sistemas estudados nesta investigação teórica. Em particular, o estudo cinético das colisões envolvendo o dicátion  $CF^{2+}$ , baseado nas curvas de energia potencial obtidas, utilizou a aproximação de Landau-Zener que permitiu a obtenção das seções de choque de reação próximas aos valores de literatura e às observações experimentais. Nota-se que os valores da seção de choque de reação são maiores nas colisões envolvendo os elementos mais pesados do grupo dos gases nobres (Ar, Kr, Xe), em que a formação do cátion



$C^+$  através da transferência de carga dissociativa é favorecida. Estes resultados confirmam a qualidade das curvas de energia potencial construídas, como também, o modelo cinético adotado, o que permitiu estender a investigação para a série de dicátions de halocarbonos  $CX^{2+}$  ( $X = Cl, Br, I$ ). Em relação a esses últimos, notamos que os valores da seção de choque de reação aumentam na medida em que aumenta a massa atômica do halogênio no dicátion  $CX^{2+}$ . Assim, a confiabilidade do conjunto das curvas de energia potencial e dos resultados apresentados neste trabalho pode servir como um excelente guia para a pesquisa e caracterização dos sistemas colisionais ainda desconhecidos experimentalmente.

# Referências Bibliográficas

- [1] E. E. FERGUSON. *Ion-molecule reactions*. Annual Review of Physical Chemistry, **26** (1975) 17–38.
- [2] L. PAULING. *The normal state of the helium molecule-ions  $He_2^+$  and  $He_2^{++}$* . Journal of Chemical Physics, **1** (1933) 56–59.
- [3] M. GUILHAUS, A. G. BRENTON, J. H. BEYNON, M. RABRENOVIĆ E P. VON RAGUÉ SCHLEYER.  *$He_2^{2+}$ , the experimental detection of a remarkable molecule*. Journal of the Chemical Society, Chemical Communications (1985) 210–211.
- [4] P. EARIS E J. HORDERN. *Multiply charged ions (MCIs) in the gas phase*. Physical Chemistry Chemical Physics, **13** (2011) 18233–18682.
- [5] M. MANNING, S. D. PRICE E S. R. LEONE. *Charge transfer and collision-induced dissociation reactions of  $CF^{2+}$  and  $CF_2^{2+}$  with the rare gases at a laboratory collision energy of 49 eV*. Journal of Chemical Physics, **99** (1993) 8695–8704.
- [6] Z. HERMAN. *Dynamics of charge transfer and chemical reactions of doubly-charged ions at low collision energies*. International Reviews in Physical Chemistry, **15** (1996) 299–324.
- [7] Z. HERMAN, J. ŽABKA, Z. DOLEJŠEK E M. FÁRNIK. *Dynamics of chemical and charge transfer reactions of molecular dications: beam scattering and total cross section data on  $CF_2D^+$  ( $CF_2H^+$ ),  $CF^{2+}$ , and  $CF^+$  formations in  $CF_2^{2+} + D_2$  ( $H_2$ ) collisions*. International Journal of Mass Spectrometry, **192** (1999) 191–203.
- [8] C. L. RICKETTS, S. M. HARPER, S. W.-P. HU E S. D. PRICE. *The formation of  $NO^+$  from the reaction of  $N_2^{2+}$  with  $O_2$* . Journal of Chemical Physics, **123** (2005) 134322.

- [9] R. LINGUERRI, M. HOCHLAF, M.-C. BACCHUS-MONTABONEL E M. DESOUTER-LECOMTE. *Characterization of the  $MgO^{2+}$  dication in the gas phase: electronic states, spectroscopy and atmospheric implications*. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **15** (2013) 824–831.
- [10] S. FALCINELLI, F. PIRANI, M. ALAGIA, L. SCHIO, R. RICHTER, S. STRANGES, N. BALUCANI E F. VECCHIOCATTIVI. *Molecular dications in planetary atmospheric escape*. *Atmosphere*, **7** (2016) 112–123.
- [11] A. A. RADZIG E B. M. SMIRNOV. *Reference Data on Atoms, Molecules, and Ions*. Springer-Verlag, Berlin, 1985.
- [12] W. KOCH, G. FRENKING E A. GOBBI. *The electronic ground state of the  $NeAr^{2+}$  dication. A complete active space SCF/multi-reference CI study*. *Chemical Physics Letters*, **203** (1993) 205–210.
- [13] J. ACKERMANN E H. HOGREVE. *On the metastability of the  $^1\Sigma_g^+$  ground state of  $He_2^{+2}$  and  $Ne_2^{+2}$ : a case study of binding metamorphosis*. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, **25** (1992) 4069–4098.
- [14] D. SCHRÖDER E H. SCHWARZ. *Generation, stability, and reactivity of small, multiply charged ions in the gas phase*. *Journal of Physical Chemistry A*, **103** (1999) 7385–7394.
- [15] R. THISSEN, O. WITASSE, O. DUTUIT, C. S. WEDLUND, G. GRONOFF E J. LILENSTEN. *Doubly-charged ions in the planetary ionospheres: a review*. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **13** (2011) 18264–18287.
- [16] S. D. PRICE, J. D. FLETCHER, F. E. GOSSAN E M. A. PARKES. *Bimolecular reactions of the dications and trications of atoms and small molecules in the gas-phase*. *International Reviews in Physical Chemistry*, **36** (2017) 145–183.
- [17] H. SABZYAN, E. KESHAVARZ E Z. NOORISAFSA. *Diatomic dications and dianions*. *Journal of the Iranian Chemical Society*, **11** (2014) 871–945.
- [18] S. D. PRICE. *Investigating the gas-phase chemical reactions of molecular dications*. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **5** (2003) 1717–1729.

- [19] L. MRAZEK, J. ŽABKA, Z. DOLEJŠEK, J. HRUŠÁK E Z. HERMAN. *Dynamics of chemical and charge-transfer reactions of molecular dications: III. Beam scattering and total cross section data for processes in the system  $CO_2^{2+} + D_2$* . Journal of Physical Chemistry A, **104** (2000) 7294–7303.
- [20] E. VIGREN, M. GALAND, R. YELLE, A. WELLBROCK, A. COATES, D. SNOWDEN, J. CUI, P. LAVVAS, N. EDBERG, O. SHEBANITS E OUTROS. *Ionization balance in Titan's nightside ionosphere*. Icarus, **248** (2015) 539–546.
- [21] D. K. BÖHME. *Multiply-charged ions and interstellar chemistry*. Physical Chemistry Chemical Physics, **13** (2011) 18253–18263.
- [22] P. YIH, V. SAXENA E A. STECKL. *A review of SiC reactive ion etching in fluorinated plasmas*. Physica Status Solidi (b), **202** (1997) 605–642.
- [23] S. PRICE. *Interactions of molecular doubly charged ions with atoms, molecules and photons*. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions, **93** (1997) 2451–2460.
- [24] J. M. CURTIS E R. K. BOYD. *Ion kinetic energy spectroscopy of the doubly charged ion of carbon monoxide*. Journal of Chemical Physics, **80** (1984) 1150–1161.
- [25] G. DUJARDIN, L. HELLNER, M. HAMDAN, A. BRENTON, B. OLSSON E M. BESNARD-RAMAGE. *Quasibound electronic states of  $CO^{2+}$* . Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics, **23** (1990) 1165–1173.
- [26] J. H. D. ELAND. *Complete double photoionisation spectra of small molecules from TOF-PEPECO measurements*. Chemical Physics, **294** (2003) 171–186.
- [27] J. SENEKOWITSCH, S. V. ONEIL, H.-J. WERNER E P. J. KNOWLES. *Ab initio calculation of the  $X^2\Sigma^+$  and  $A^2\Pi$  states of  $CF^{++}$* . Journal of Chemical Physics, **93** (1990) 562–569.
- [28] M. LARSSON, B. OLSSON E P. SIGRAY. *Theoretical study of the  $CO^{2+}$  dication*. Chemical Physics, **139** (1989) 457–469.
- [29] A. G. DE OLIVEIRA-FILHO E F. R. ORNELLAS. *The surprising metastability of  $TeH^{2+}$* . Journal of Chemical Physics, **138** (2013) 224309–224315.
- [30] C. PROCTOR, C. PORTER, T. AST E J. BEYNON. *Evidence of long-lived electronically excited states of some simple halocarbon ions*. International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics, **41** (1982) 251–263.

- [31] W. KOCH E G. FRENKING.  $CF_2^{2+}$  and  $CF^{2+}$ , two unusually stable dications with carbon-fluorine double bonding. *Chemical Physics Letters*, **114** (1985) 178–181.
- [32] J. CURTIS, A. BRENTON E R. BOYD. *Charge separation reactions of the  $CF^{2+}$  and  $CCl^{2+}$  dications*. *Chemical Physics*, **116** (1987) 241–248.
- [33] I. A. LINS, A. R. BELINASSI, F. R. ORNELLAS E T. V. ALVES. *Metastability of the low-lying electronic states of  $CBr^{2+}$ : A CASSCF/MRCI study*. *Chemical Physics Letters*, **682** (2017) 108–114.
- [34] B. CHATTERJEE E R. JOHNSEN. *Thermal-energy reactions of  $O_2^{++}$  ions with  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CO_2$ ,  $NO$ , and  $Ne$* . *Journal of Chemical Physics*, **91** (1989) 1378–1379.
- [35] J. HRUŠÁK. *Some remarks on the stability of the ground and excited electronic states of the  $CF_2^{++}$  dication*. *Chemical Physics Letters*, **338** (2001) 189–194.
- [36] S. D. PRICE, M. MANNING E S. R. LEONE. *Bond-forming reactions of gas-phase molecular dications*. *Journal of the American Chemical Society*, **116** (1994) 8673–8680.
- [37] P. A. M. DIRAC. *Quantum mechanics of many-electron systems*. *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, **123** (1929) 714–733.
- [38] F. JENSEN. *Introduction to Computational Chemistry*. John Wiley & Sons Ltd, 2007.
- [39] A. SZABO E N. S. OSTLUND. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. Dover publications, 1996.
- [40] K. MORGON, NELSON H. E COUTINHO. *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular*. Editora Livraria da Física, 2007.
- [41] C. C. J. ROOTHAAN. *New developments in molecular orbital theory*. *Reviews of Modern Physics*, **23** (1951) 69–89.
- [42] G. G. HALL. *The molecular orbital theory of chemical valency VIII. A method of calculating ionization potentials*. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, **205** (1951) 541–552.
- [43] T. H. DUNNING JR. *Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen*. *Journal of Chemical Physics*, **90** (1989) 1007–1023.

- [44] D. E. WOON E T. H. DUNNING JR. *Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. III. The atoms aluminum through argon.* Journal of Chemical Physics, **98** (1993) 1358–1371.
- [45] S. R. LANGHOFF E E. R. DAVIDSON. *Configuration interaction calculations on the nitrogen molecule.* International Journal of Quantum Chemistry, **8** (1974) 61–72.
- [46] H.-J. WERNER E P. J. KNOWLES. *An efficient internally contracted multiconfiguration–reference configuration interaction method.* Journal of Chemical Physics, **89** (1988) 5803–5814.
- [47] P. J. KNOWLES E H.-J. WERNER. *An efficient method for the evaluation of coupling coefficients in configuration interaction calculations.* Chemical Physics Letters, **145** (1988) 514–522.
- [48] B. O. ROOS, P. R. TAYLOR E P. E. SIGBAHN. *A complete active space SCF method (CASSCF) using a density matrix formulated super-CI approach.* Chemical Physics, **48** (1980) 157–173.
- [49] H.-J. WERNER E P. J. KNOWLES. *A second order multiconfiguration SCF procedure with optimum convergence.* Journal of Chemical Physics, **82** (1985) 5053–5063.
- [50] P. J. KNOWLES E H.-J. WERNER. *An efficient second-order MCSCF method for long configuration expansions.* Chemical Physics Letters, **115** (1985) 259–267.
- [51] J. D. GODDARD, Y. YAMAGUCHI E H. F. SCHAEFER III. *Features of the H<sub>2</sub>CO potential energy hypersurface pertinent to formaldehyde photodissociation.* Journal of Chemical Physics, **75** (1981) 3459–3465.
- [52] B. C. GARRETT E D. G. TRUHLAR. *Thermal and state-selected rate constant calculations for O (<sup>3</sup>P) + H<sub>2</sub> → OH + H and isotopic analogs.* International Journal of Quantum Chemistry, **29** (1986) 1463–1482.
- [53] M. J. JORDAN, K. C. THOMPSON E M. A. COLLINS. *Convergence of molecular potential energy surfaces by interpolation: Application to the OH + H<sub>2</sub> → H<sub>2</sub>O + H reaction.* Journal of Chemical Physics, **102** (1995) 5647–5657.
- [54] A. G. DE OLIVEIRA-FILHO, F. R. ORNELLAS E J. M. BOWMAN. *Energy disposal and thermal rate constants for the OH + HBr and OH + DBr reactions: quasiclassical trajectory calculations on an accurate potential energy surface.* Journal of Physical Chemistry A, **118** (2014) 12080–12088.

- [55] J. M. BOWMAN, J. S. BITTMAN E L. B. HARDING. *Ab initio calculations of electronic and vibrational energies of HCO and HOC*. Journal of Chemical Physics, **85** (1986) 911–921.
- [56] G. HERZBERG. *Molecular Spectra and Molecular Structure. Vol. I: Spectra of Diatomic Molecules*. New York: Van Nostrand Reinhold, 2nd ed., 1950.
- [57] G. HERZBERG. *Molecular Spectra and Molecular Structure. Vol. III: Eletronic Spectra and Eletronic Structure of Polyatomic Molecules*. New York: Von Nostrand-Reinhold, 1966.
- [58] L. D. LANDAU. *Zur theorie der energieubertragung II*. Z. Sowjetunion, **2** (1932) 46–51.
- [59] C. ZENER. *Non-adiabatic crossing of energy levels*. Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character, **137** (1932) 696–702.
- [60] J. N. MURRELL E S. D. BOSANAC. *Introduction to the Theory of Atomic and Molecular Collisions*. J. Wiley, 1989.
- [61] B. H. BRANSDEN E M. R. C. MCDOWELL. *Charge Exchange and the Theory of Ion-Atom Collisions*. Clarendon Press, 1992.
- [62] N. F. MOTT E H. S. W. MASSEY. *The Theory of Atomic Collisions*. 1949.
- [63] E. C. G. STUECKELBERG. *Two-level strong binding approximation*. Helv. Phys. Acta, **5** (1932) 370–395.
- [64] A. K. GHATAK E S. LOKANATHAN. *Quantum Mechanics: Theory and Applications*. Macmillan, 2004.
- [65] S. BIENSTOCK. *A program for the calculation of Landau-Zener cross sections and rate coefficients*. Computer Physics Communications, **29** (1983) 333–339.
- [66] D. R. BATES. *Collisions involving the crossing of potential energy curves*. Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences, **257** (1960) 22–31.
- [67] H.-J. WERNER, P. J. KNOWLES, G. KNIZIA, F. R. MANBY, M. SCHÜTZ, P. CELANI, T. KORONA, R. LINDH, A. MITRUSHENKOV, G. RAUHUT, K. R. SHAMASUNDAR, T. B. ADLER, R. D. AMOS, A. BERNHARDSSON, A. BERNING, D. L. COOPER, M. J. O. DEEGAN, A. J. DOBBYN, F. ECKERT, E. GOLL, C. HAMPEL, A. HESSELMANN, G. HETZER, T. HRENAR, G. JANSEN, C. KÖPPL, Y. LIU, A. W. LLOYD, R. A. MATA, A. J. MAY, S. J. MCNICHOLAS, W.

- MEYER, M. E. MURA, A. NICKLASS, D. P. O'NEILL, P. PALMIERI, D. PENG, K. PFLÜGER, R. PITZER, M. REIHER, T. SHIOZAKI, H. STOLL, A. J. STONE, R. TARRONI, T. THORSTEINSON E M. WANG. *Molpro, version 2010.1. A Package of Ab Initio Programs*, (2010).
- [68] M. C. BACCHUS-MONTABONEL. *Charge transfer recombination of  $Si^{2+}$  ions from atomic hydrogen*. *Chemical Physics*, **237** (1998) 245–250.
- [69] J. DYKE, A. LEWIS E A. MORRIS. *A photoelectron spectroscopic study of the ground state of  $CF^+$  via the ionization process*. *Journal of Chemical Physics*, **80** (1984) 1382–1386.
- [70] M. GRUEBELE, M. POLAK E R. J. SAYKALLY. *Velocity modulation laser spectroscopy of vibrationally excited  $CF^+$  determination of the molecular potential function*. *Chemical Physics Letters*, **125** (1986) 165–169.
- [71] C. REID. *Cationic and anionic states of  $CF$ ,  $CCl$ ,  $SiF$  and  $SiCl$ . Some new information derived using translational energy spectroscopy*. *Chemical Physics*, **210** (1996) 501–511.
- [72] I. D. PETSALAKIS E G. THEODORAKOPOULOS. *Electronic states of  $CF^+$* . *Chemical Physics*, **254** (2000) 181–186.
- [73] D. E. WOON E T. H. DUNNING JR. *Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. IV. Calculation of static electrical response properties*. *Journal of Chemical Physics*, **100** (1994) 2975–2988.
- [74] K. A. PETERSON, D. FIGGEN, E. GOLL, H. STOLL E M. DOLG. *Systematically convergent basis sets with relativistic pseudopotentials. II. Small-core pseudopotentials and correlation consistent basis sets for the post-d group 16–18 elements*. *Journal of Chemical Physics*, **119** (2003) 11113–11123.
- [75] A. C. BORIN E A. V. S. DE ARAÚJO. *Tips on active space construction in multiconfigurational calculations: A case study*. *Química Nova*, **38** (2015) 738–748.
- [76] R. J. LE ROY. *LEVEL: A computer program for solving the radial schrödinger equation for bound and quasibound levels*. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, **186** (2017) 167–178.



- [77] R. A. KENDALL, T. H. DUNNING JR E R. J. HARRISON. *Electron affinities of the first-row atoms revisited. Systematic basis sets and wave functions*. Journal of Chemical Physics, **96** (1992) 6796–6806.
- [78] J. E. HANSEN E W. PERSSON. *Revised analysis of singly ionized xenon, Xe II*. Physica Scripta, **36** (1987) 602.
- [79] J. HEPBURN, D. TREVOR, J. POLLARD, D. SHIRLEY E Y. LEE. *Multiphoton ionization photoelectron spectroscopy of CCl<sub>2</sub>F<sub>2</sub> and CCl<sub>3</sub>F*. Journal of Chemical Physics, **76** (1982) 4287–4288.
- [80] R. D. JOHNSON III. *CCl Rydberg states*. Journal of Chemical Physics, **96** (1992) 4073–4078.
- [81] F. REMY, D. MACAUHERCOT, I. DUBOIS, H. BREDOHL E J. BRETON. *Rydberg states of CCl*. Journal of Molecular Spectroscopy, **159** (1993) 122–126.
- [82] M. TSUJI, T. MIZUGUCHI, K. SHINOHARA E Y. NISHIMURA. *CCl<sup>+</sup> (A <sup>1</sup>Π–X <sup>1</sup>Σ<sup>+</sup>, a <sup>3</sup>Π<sub>1</sub>–X <sup>1</sup>Σ<sup>+</sup>) emission systems produced from the thermal energy reaction between He<sup>+</sup> and CCl<sub>4</sub>*. Canadian Journal of Physics, **61** (1983) 838–843.
- [83] M. GRUEBELE, M. POLAK, G. A. BLAKE E R. J. SAYKALLY. *Determination of the born–oppenheimer potential function of CCl<sup>+</sup> by velocity modulation diode laser spectroscopy*. Journal of chemical physics, **85** (1986) 6276–6281.
- [84] K. A. PETERSON, R. C. WOODS, P. ROSMUS E H.-J. WERNER. *Spectroscopic properties of the X <sup>1</sup>Σ<sup>+</sup> and a <sup>3</sup>Π electronic states of CF<sup>+</sup>, SiF<sup>+</sup>, and CCl<sup>+</sup> by multireference configuration interaction*. The Journal of chemical physics, **93** (1990) 1889–1894.
- [85] X. ZHANG, H. ZHAI, Y. LIU E J. SUN. *Extensive ab initio calculation on low-lying excited states of CCl<sup>+</sup> including spin–orbit interaction*. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, **119** (2013) 23–31.
- [86] E. SAN FABIÁN E J. G. DE LA VEGA. *Theoretical approach to the photodissociation of CCl<sub>3</sub><sup>2+</sup>*. Journal of Molecular Structure: THEOCHEM, **426** (1998) 289–297.
- [87] J. SIMONS E A. YARWOOD. *Decomposition of hot radicals. Part 1. The production of CCl and CBr from halogen-substituted methyl radicals*. Transactions of the Faraday Society, **57** (1961) 2167–2175.

- [88] R. DIXON E H. KROTO. *High-resolution study of the spectrum of the CBr radical*. Transactions of the Faraday Society, **59** (1963) 1484–1489.
- [89] S.-Y. CHIANG, Y.-S. FANG, K. SANKARAN E Y.-P. LEE. *Experimental and quantum-chemical studies on photoionization and dissociative photoionization of CH<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>*. Journal of Chemical Physics, **120** (2004) 3270–3276.
- [90] M. TSUJI, K. SHINOHARA, T. MIZUGUCHI E Y. NISHIMURA. *The a <sup>3</sup>Π<sub>1</sub> – X <sup>1</sup>Σ<sup>+</sup> emission system of CBr<sup>+</sup>*. Canadian Journal of Physics, **61** (1983) 251–255.
- [91] Z. LI E J. S. S. FRANCISCO. *High level ab initio molecular orbital study of the structures and vibrational spectra of CHBr<sup>+</sup> and CBr<sup>+</sup>*. Journal of Chemical Physics, **109** (1998) 134–138.
- [92] D. SHI, X. NIU, J. SUN E Z. ZHU. *Theoretical calculations on 12 Λ-S and 23 Ω states of CBr<sup>+</sup> cation in the gas phase: Potential energy curves, spectroscopic parameters and spin–orbit coupling*. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, **133** (2014) 526–537.
- [93] K. M. REFAEY E J. FRANKLIN. *Endoergic ion–molecule-collision processes of negative ions. III. collisions of I<sup>−</sup> on O<sub>2</sub>, CO, and CO<sub>2</sub>*. International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics, **20** (1976) 19–32.
- [94] G. GUTSEV E T. ZIEGLER. *Theoretical study on neutral and anionic halocarbynes and halocarbenes*. Journal of Physical Chemistry, **95** (1991) 7220–7228.
- [95] P. MARSHALL, A. MISRA E M. SCHWARTZ. *A computational study of the enthalpies of formation of halomethylidynes*. Journal of Chemical Physics, **110** (1999) 2069–2073.
- [96] G. B. BACSKAY. *Quantum chemical characterization of the X (1 A), a (3 A) and A (1 A) states of CHBr and CHI and computed heats of formation for CHI and CI*. Journal of Physical Chemistry A, **114** (2010) 8625–8630.
- [97] T. V. ALVES E F. R. ORNELLAS. *Exploring the electronic states of iodocarbyne: a theoretical contribution*. Physical Chemistry Chemical Physics, **16** (2014) 9530–9537.
- [98] D. KHIRI, M. HOCHLAF, G. MAROULIS E G. CHAMBAUD. *Spin–orbit effects in the spectroscopy of the X <sup>2</sup>Π and a <sup>4</sup>Σ – electronic states of carbon iodide, CI*. Journal of Physical Chemistry A, **122** (2018) 2353–2360.

- [99] J. D. FLETCHER, M. A. PARKES E S. D. PRICE. *Bond-forming reactions of small triply charged cations with neutral molecules*. Chemistry–A European Journal, **19** (2013) 10965–10970.
- [100] G. F. DE MELO, A. R. BELINASSI, M. O. PASSOS, F. R. ORNELLAS E T. V. ALVES. *Electronic states and spectroscopic parameters of the iodocarbyne cation,  $CI^+$* . Chemical Physics Letters, **771** (2021) 138514.
- [101] D. V. CHICHARRO, H. R. HRODMARSSON, A. BOUALLAGUI, A. ZANCHET, J.-C. LOISON, G. A. GARCÍA, A. GARCÍA-VELA, L. BAÑARES E S. MARGGI POUILLAIN. *Threshold photoelectron spectroscopy of the  $CH_2I$ ,  $CHI$ , and  $CI$  radicals*. Journal of Physical Chemistry A, **125** (2021) 6122–6130.

# Súmula Curricular

## Dados Pessoais

- Nome: Antonio Ricardo Belinassi
- Nascimento: 13/08/1982 – Laranjal Paulista – SP
- Lattes: <http://lattes.cnpq.br/2261195912978844>
- E-mail: belinassi@gmail.com

## Educação

- Instituto de Química da Universidade de São Paulo - Mestre em Ciências - São Paulo - SP, 2017.
- Centro Universitário Fieo - Especialização em Química Tecnológica - Osasco - SP, 2011.
- Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo - Graduação em Química - Ribeirão Preto – SP, 2004.
- E. E. Cesário Carlos de Almeida - Fundamental e Médio - Laranjal Paulista - SP, 1999.

## Cursos Complementares

- Entendendo a Responsabilidade Técnica - CRQ IV - São Paulo - SP, 2012.
- Estratégia de Marketing: O Sucesso de Vendas da sua Empresa - Sebrae - São Paulo - SP, 2008.
- Introdução à Tecnologia da Borracha - Escola SENAI Mário Amato - São Bernardo do Campo - SP, 2008.

- Curso Básico de Fabricação de Celulose - CRQ IV/ABTCP - São Paulo - SP, 2007.
- Cromatografia Líquida de Alta Eficiência: Fundamentos e Aplicações - FFCLRP - Ribeirão Preto - SP, 2003.
- Tópicos em Educação - FFCLRP - Ribeirão Preto - SP, 2003.
- Catálise Aplicada a Processos Industriais - UFScar - São Carlos - SP, 2003.
- A Química no Desenvolvimento de Nanopartículas e Nanoestruturas - UFScar - São Carlos - SP, 2003.

## Ocupação

- Professor de Química na Etec Prefeito Braz Paschoalin, Jandira - SP, atual.
- Professor de Química na EE Prof. José Liberatti, Osasco - SP, atual.
- Bolsista de Doutorado, CNPq, 09/2017 a 07/2021.
- Bolsista de Mestrado, CNPq, 03/2015 a 03/2017.
- Químico na Ultralub Química Ltda., 10/2009 a 06/2014.
- Analista Químico na Orbys Desenvolvimento de Tecnologia Ltda., 03/2008 a 09/2009.
- Analista Químico na Adamas S/A Papéis e Papelões Especiais, 06/2005 a 02/2008.

## Artigos Publicados

G. F de Melo, **A. R. Belinassi**, M. O. Passos, F. R. Ornellas e T. V. Alves, *Electronic states and spectroscopic parameters of the iodicarbyne cation,  $CI^+$* , Chem. Phys. Lett., **771** (2021) 138514.

J. G. F. Romeu, **A. R. Belinassi** e F. R. Ornellas, *Transition moments, radiative transition probabilities, and radiative lifetimes for the band systems  $A^2\Pi - X^2\Sigma^+$ ,  $B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$ , and  $A^2\Pi - A^2\Delta$  of scandium monosulfide*, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, **211** (2018) 44.

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

A. R. Belinassi e F. R. Ornellas, *A theoretical exploration of new species on the  $^1[H, Se, I]$  potential energy surface: Energetics, structures, IR spectra, and heats of formation*, Comp. and Theor. Chem., **1115** (2017) 99.

I. A. Lins, A. R. Belinassi, F. R. Ornellas e T. V. Alves, *Metastability of the low-lying electronic states of  $CBr^{2+}$ : A CASSCF/MRCI study*, Chem. Phys. Lett., **682** (2017) 108.

## Resumos em Congressos

A. R. Belinassi e F. R. Ornellas, *Potential energy curves of charge transfer reactions of  $CF^{2+}$  ions with rare gases (He, Ne, Ar): A theoretical treatment*. XX SBQT - Simpósio Brasileiro de Química Teórica, 2019, João Pessoa - PB.

A. R. Belinassi e F. R. Ornellas, *Ab initio MRCI Study of the low-lying electronic states of  $TeF^+$* . Configuring Interactions: Computational Chemistry in São Paulo, 2019, São Paulo - SP.

A. R. Belinassi e F. R. Ornellas, *A theoretical exploration on the  $^1[H, Se, I]$  potential energy surface: energetics, structures, IR spectra, and heats of formation*. XIX SBQT - Simpósio Brasileiro de Química Teórica, 2017, Águas de Lindóia - SP.

3<sup>a</sup> Escola de Química Computacional. *Theory of new materials at atomistic level: Graphene, Graphene Defects and  $\pi$ -conjugated polyradical systems*. FFCLRP - Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, 2017, Ribeirão Preto - SP. Participação como ouvinte.

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

12<sup>o</sup> Congresso Brasileiro de Tecnologia da Borracha. ABTB - Associação Brasileira de Tecnologia da Borracha, 2008, São Paulo - SP. Participação como ouvinte.

A. R. Belinassi e H. P. Oliveira, *Síntese e estudo eletroquímico do sistema  $V_2O_5/SiO_2$  obtido através do processo sol-gel*. 12<sup>o</sup> SIICUSP - Simpósio Internacional de Iniciação Científica da USP, 2004, São Paulo - SP.

A. R. Belinassi e H. P. Oliveira, *Caracterização eletroquímica do compósito  $V_2O_5/SiO_2$* . 11<sup>o</sup> SIICUSP - Simpósio Internacional de Iniciação Científica da USP, 2003, São Carlos - SP.

A. R. Belinassi, E. C. Zampronio, D. N. Greggio e H. P. Oliveira, *Imobilização de íon ferricianeto numa matriz de  $V_2O_5/PVC$* . XLIII Congresso Brasileiro de Química, 2003, Ouro Preto - MG.

A. R. Belinassi e H. P. Oliveira, *Síntese e caracterização do compósito  $V_2O_5/SiO_2$  preparado pelo mé-*

*todo sol-gel*. 10º SIICUSP - Simpósio Internacional de Iniciação Científica da USP, 2002, São Carlos - SP.

## **Outros**

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