

Universidade Federal de Juiz de Fora  
Instituto de Ciências Exatas  
Programa de Pós-Graduação em Física

**Ramon Sousa da Silva**

**Estrutura eletrônica, espectroscopia e dinâmica quase-clássica de sistemas  
moleculares: um estudo teórico**

Juiz de Fora  
Março - 2022

Ramon Sousa da Silva

**Estrutura eletrônica, espectroscopia e dinâmica quase-clássica de sistemas  
moleculares: um estudo teórico**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Juiz de Fora, na área de concentração Física Atômica e Molecular, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Física.

Orientador: Prof. Dr. Maikel Yusat Ballester Furones

Juiz de Fora

Março - 2022

Ficha catalográfica elaborada através do Modelo Latex do CDC da UFJF  
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Silva, Ramon Sousa da.

Estrutura eletrônica, espectroscopia e dinâmica quase-clássica de sistemas moleculares: um estudo teórico / Ramon Sousa da Silva. – Março - 2022.  
146 f. : il.

Orientador: Prof. Dr. Maikel Yusat Ballester Furones

Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Juiz de Fora, Instituto de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Física, Março - 2022.

1. Transferência de energia. 2. Superfície de energia potencial. 3. Trajetórias quase-clássicas. I. Furones, Maikel Yusat Ballester, orient. II. Título.

Ramon Sousa da Silva

"Estrutura eletrônica, espectroscopia e dinâmica quase-clássica de sistemas moleculares: um estudo teórico"

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Juiz de Fora como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Física. Área de concentração: Física.

Aprovada em 07 de março de 2022.

BANCA EXAMINADORA

**Prof. Dr. Maikel Yusat Ballester Furones** - Orientador  
Universidade Federal de Juiz de Fora

**Prof. Dr. Rui Fausto Martins Ribeiro da Silva Lourenço**  
Universidade de Coimbra

**Prof. Dr. Carlos Eduardo Fellows**  
Universidade Federal Fluminense

**Prof.ª Dr.ª Georgia Maria Amaral Junqueira**  
Universidade Federal do Rio de Janeiro

**Prof.ª Dr.ª Maria Jose Valenzuela Bell**  
Universidade Federal de Juiz de Fora

**Prof. Dr. Pablo Zimmermann Coura**  
Universidade Federal de Juiz de Fora

Juiz de Fora, 24/02/2022.



Documento assinado eletronicamente por **Carlos Eduardo Fellows, Usuário Externo**, em 07/03/2022, às 13:24, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Georgia Maria Amaral Junqueira, Usuário Externo**, em 07/03/2022, às 13:24, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Rui Fausto Martins Ribeiro da Silva Lourenço, Usuário Externo**, em 07/03/2022, às 13:24, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).

Documento assinado eletronicamente por **Pablo Zimmermann Coura, Professor(a)**, em 07/03/2022, às 13:26, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



---

Documento assinado eletronicamente por **Maikel Yusat Ballester Furones, Professor(a)**, em 07/03/2022, às 13:26, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



---

Documento assinado eletronicamente por **Maria Jose Valenzuela Bell, Professor(a)**, em 07/03/2022, às 13:26, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



---

A autenticidade deste documento pode ser conferida no Portal do SEI-Ufjf ([www2.ufjf.br/SEI](http://www2.ufjf.br/SEI)) através do ícone Conferência de Documentos, informando o código verificador **0692400** e o código CRC **977A0F7B**.

---

## AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar gostaria de agradecer a Deus por tudo o que têm acontecido ao longo destes últimos anos em minha jornada acadêmica. Acredito fielmente que sem ele ao meu lado nada disso seria possível.

Agradeço aos meus pais, João e Antônia, por nunca deixarem de acreditar no meu trabalho e que um dia tudo isso seria possível. Agradeço pelo apoio e dedicação nos momentos mais difíceis e também por compartilharem de minhas alegrias que a vida acadêmica sempre proporcionou-me. Enfim, muito obrigado!

Agradeço à minha irmã por todos os momentos de “ombro amigo”, aqueles em que você simplesmente só precisa desabafar (reclamar, resmungar, . . .) e por nos presentear com aquele que certamente é a alegria de nossa família, meu sobrinho Pedro Henrique.

Agradeço a minha namorada Janaína por me proporcionar momentos maravilhosos. Sem ela, tudo seria mais difícil. Agradeço a Deus por você ter aparecido na minha vida, me complementando e fazendo minha vida durante todos esses anos. Agradeço aos seus pais Álvaro e Lidelir por me apoiarem, sempre dando conselhos valiosos.

Ao professor, orientador e amigo Maikel Y. Ballester pela paciência e dedicação que teve comigo durante este período. Obrigado por tudo professor! Serei eternamente grato.

Agradeço a Deus por ter conhecido algumas pessoas maravilhosas na UFJF como Diogo, Juan (meu filho...rs), Anderson, Eduily, Paulo, Denis, Mateus e assim vai...

Agradeço também ao meu grande amigo Marcos Alves por todas as nossas conversas e discussões. Obrigado por tudo Marcão!

A doutoranda Laiz Ventura da Universidade Federal Fluminense.

Aos professores do departamento de Física da UFJF.

Aos funcionários do departamento de Física, em especial ao Domingos.

À FAPEMIG e à CAPES, pelo apoio financeiro.

*“Lembre-se que as pessoas podem tirar tudo de você,  
menos o seu conhecimento.”*

*Albert Einstein*

## RESUMO

Neste trabalho, cálculos de estrutura eletrônica foram realizados visando investigar espécies formadas de [Li,N,O,S]. Através deste estudo, foi possível identificar que o acoplamento spin-órbita possui papel fundamental nos espectros moleculares dos diátomos  $N_2$ , NO e LiO. Em particular, usamos os resultados obtidos para o radical NO a fim de examinar a técnica de aprisionamento por spin. Esta técnica tem por finalidade detectar radicais livres com de curtos tempos de vida em sistemas biológicos. Uma proposta de construção de superfície de energia potencial para a espécie  $LiS_2$  é discutida utilizando como base os resultados para a diatômica LiS. Para o  $N_2$ , nossas previsões indicam um novo sistema de bandas nunca antes observado. Além do mais, considerando a metodologia das trajetórias quase-clássicas, analisou-se a formação do mínimo de Van der Waals  $ArSO_2$  gerado a partir de colisões entre o átomo de argônio e o dióxido de enxofre.

Palavras-chave: Estrutura eletrônica. Superfície de energia potencial. Acoplamento Spin-órbita. Trajetória quase-clássica.

## ABSTRACT

In this work, electronic structure calculations were performed to investigate species formed by [Li,N,O,S]. Through this study, it was possible to identify that the spin-orbit coupling has a fundamental role in the molecular spectra of the diatoms  $N_2$ , NO and LiO. In particular, we use the results obtained for the NO radical in order to examine the spin trapping technique. This technique aims to detect short-lived free radicals in biological systems. A potential energy surface for the  $LiS_2$  species is discussed based on the results for the LiS diatomic. For the  $N_2$ , our predictions indicate a new band system never before observed. Furthermore, considering the methodology of quasi-classical trajectories, the formation of the Van der Waals minimum  $ArSO_2$  generated from collisions between the argon atom and sulfur dioxide was analyzed.

Keywords: Eletronic structure. Potential energy surface. Spin-orbit coupling Quasi-classical trajectory.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – FONTE: Adaptado de Truhlar e McKoy [5]	15
Figura 2 – Nesta Figura, X representa o estado fundametal ( $X^2\Pi$ ), A o estado $A^2\Sigma^+$ , B o estado $B^2\Pi$ , C o estado $C^2\Pi$ , D o estado $D^2\Sigma^+$ , L' o estado $L'^2\Phi$ , L o estado $L^2\Sigma^+$ , B' o estado $L'^2\Delta$ , G o estado $G^2\Sigma^-$ e I o estado $I^2\Sigma^+$ . FONTE: Adaptado de Shi and East [53]	20
Figura 3 – FONTE: Adaptado de Nemukhin <i>et al.</i> [64]	22
Figura 4 – FONTE: Adaptado de Townsend <i>et al.</i> [137].	38
Figura 5 – FONTE: Adaptado de Cramer <i>et al.</i> [129]. A linha sólida se refere ao comportamento de uma função do tipo STO e a tracejada de uma tipo GTO.	40
Figura 6 – FONTE: Adaptado de Szabo e Ostlund, <i>Modern Quantum Chemistry et al.</i> [88].	40
Figura 7 – Esquema mostrando: (a) absorção e (b) emissão. FONTE: O autor.	45
Figura 8 – Representação esquemática da estrutura multiplete para uma configuração $^2\Pi$ <i>regular</i> . FONTE: O autor.	46
Figura 9 – Visão geral das curvas de energia potencial analítica para a molécula de $N_2$ em função das distâncias internucleares.	51
Figura 10 – Curvas de energia potencial para estados $^3\Pi_u$ em função de distâncias internucleares. Representados por ● estão nossos resultados calculados no nível de teoria MRCI(Q)/AV6Z. Enquanto nossa função de energia potencial analítica ajustada é exibida na linha preta (modelo EHFACE). As linhas tracejadas azuis e amarelas são os potenciais de interação extraídos de Guberman (2012) [189]. A linha verde representa as energias <i>ab initio</i> reportadas por Little e Tennyson (2013) [190].	56
Figura 11 – Curva de energia potencial analítica para o estado $N_2(A'^5\Sigma_g^+)$ (—). Os primeiros seis níveis vibracionais também foram incluídos (—). A seta indica altura da barreira. O mínimo de Van der Waals também está localizado.	57
Figura 12 – (a) Curvas EHFACE ajustadas para os estados $C^3\Pi_u$ (linha vermelha) e $C''^5\Pi_u$ (linha tracejada azul) de $N_2$ . Alguns níveis vibracionais para esses estados foram incluídos. (b) Diagrama de perturbação: níveis de energia rovibracional em função de $J(J+1)$ .	62
Figura 13 – (a) Curvas EHFACE ajustadas para os estados $B^3\Pi_g$ (linha vermelha) e $A'^5\Sigma_g^+$ (linha tracejada azul). Alguns níveis vibracionais para esses estados são também incluídos. (b) Diagrama de perturbação: níveis de energia rovibracional em função de $J(J+1)$ .	63

Figura 14 – Comparação dos tempos de vida radiativos para os 4 primeiros níveis vibracionais do estado $N_2(C''^5\Pi_u)$ com os resultados de Ottinger e Vilesov [205] e Partridge <i>et al.</i> [42]. . . . .	64
Figura 15 – Evolução dos elementos da matriz ASO entre os estados tripletos e quintetos do nitrogênio molecular ao longo da distância internuclear. . . . .	66
Figura 16 – Evolução da matriz de elementos SO diagonal ao longo da distância internuclear: (a) $B^3\Pi_g - B^3\Pi_g$ , (b) $C^3\Pi_u - C^3\Pi_u$ . Os dados experimentais foram retirados de [39] (quadrados azuis). A linha sólida é a curva que ajusta os dados calculados à Eq. (3.2). . . . .	67
Figura 17 – Cálculos exploratórios das curvas de energia potencial para os estados dubleto $X^2\Pi$ e $A^2\Sigma^+$ da molécula de NO calculado no nível de teoria MRCIQ/AV5Z. As funções de onda CI usam o cálculo CAS(11,8) como referência. A descontinuidade na CEP para o estado-X é destacada com uma caixa. Para o estado Rydberg A, a convergência imprecisa da energia também é observada nas vizinhanças da barreira formada. . . . .	69
Figura 18 – <i>Ab initio</i> energia potencial em função da distância internuclear para $X^2\Pi$ (○) e $A^2\Sigma^+$ (□) estados de óxido nítrico. As linhas sólidas e pontilhadas representam as curvas EHFACE ajustadas para o estado fundamental e estados eletrônicos excitados. Para comparação, os pontos RKR (quadrados vermelhos) construídos com os dados experimentais de Ventura e Fellows [55] também são mostrados. Os PECs para os estados $A^2\Sigma^+$ (▲) e $G^2\Sigma^-$ (●) foram retirados da Ref. [53]. . . . .	71
Figura 19 – Esquema dos orbitais moleculares mais energéticos para o estado fundamental $NO(X^2\Pi)$ . Adaptado de [209]. . . . .	72
Figura 20 – Curva de energia potencial <i>ab initio</i> em função da distância internuclear para o estado $A^2\Sigma^+$ (□). A linha contínua (—) representa a curva EHFACE ajustada para o estado de Rydberg. Para comparação, curvas tracejadas em relação ao estado de valência A' relatadas por Varandas e Voronin [119] (- - -) e Sun e Nakamura [221] (- -) também são mostradas. Pontos <i>Ab initio</i> (▲) retirados da Ref. [53] foram incluídos. . . . .	75
Figura 21 – Evolução dos elementos de matriz ASO ( $X^2\Pi$ ) ao longo da distância internuclear $R_{N-O}$ . Resultados representados por círculos vermelhos foram realizados em nível de teoria MRCI(Q)/AV5Z. Resultados teóricos extraídos de de Vive e Peyerimhoff [222] e Wong <i>et al.</i> [213], bem como as medidas experimental $A_v$ reportados por Ventura e Fellows [55], Amiot e Verges [56, 57] e Danielak <i>et al.</i> [212] estão incluídos neste gráfico para comparações. A linha sólida é a curva que ajusta nossos dados teóricos. . . . .	78
Figura 22 – FONTE: Adaptado de Vanin [235]. . . . .	81

Figura 23 – Estrutura da espécie $\text{Fe}[\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$ otimizada em nível de teoria DFT/B3LYP. Bolas ● representam átomos de N, ○ átomos de H, ● átomos de S e ● átomos de C. A bola central ● se refere ao átomo de Fe e ● ao átomo de O. . . . .	83
Figura 24 – Funções analíticas ajustadas para os estados eletrônicos mais baixos da molécula de LiO em função das distâncias internucleares. Os pontos vermelhos representam o potencial RKR para o estado fundamental. . .	84
Figura 25 – Curvas <i>ab initio</i> dos momentos de dipolo elétrico para diferentes estados eletrônicos da espécie LiO. Para comparações, resultados extraídos dos trabalhos de Yoshimine <i>et al.</i> [62], Fowler e Sadlej [246], e Freund <i>et al.</i> [255] foram incluídos. . . . .	88
Figura 26 – Momentos dipolares de transição em função das distâncias internucleares. Os resultados teóricos extraídos da Ref. [62] estão incluídos. . . . .	89
Figura 27 – Comparação dos tempos de vida radiativos obtidos nesta tese para $\text{LiO}(\text{A}^2\Sigma^+, v = 0 - 10)$ em conjunto com os dados reportados por Wentink e Spindler [81]. . . . .	93
Figura 28 – Evolução dos elementos da matriz ASO entre os estados dupletos e quartetos ao longo da distância internuclear. . . . .	94
Figura 29 – Visão ampliada da região de cruzamento mostrando as prováveis vias de pré-dissociação do estado $\text{LiO}(\text{A}^2\Sigma^+)$ . As posições dos níveis vibracionais são indicadas por linhas tracejadas. . . . .	95
Figura 30 – Curvas de energia potencial para os estados eletrônicos mais baixos da molécula LiS em função das distâncias internucleares. . . . .	99
Figura 31 – Curvas <i>ab initio</i> dos momentos de dipolo elétrico para quatro diferentes estados eletrônicos da espécie LiS. . . . .	99
Figura 32 – Momento dipolar de transição em função da distância internuclear. Representados por ● são nossos resultados calculados no nível de teoria MRCI(Q)/AV(5+d)Z, enquanto a linha preta sólida é a curva ajustada obtida da Eq. (3.15). Além disso, na ausência de resultados decidimos incluir os valores TDM extraídos da Ref. [62] para o sistema de banda $\text{LiO}(\text{A-X})$ , veja o texto para mais informações. . . . .	103
Figura 33 – Resumo das informações relacionadas as propriedades de transição para o sistema de bandas $\text{A}^2\Sigma^+(v' = 0) \rightarrow \text{X}^2\Pi(v'' = 0 - 3)$ . . . . .	104
Figura 34 – Momento de dipolo em função da distância internuclear R para o estado $\text{LiS}(\text{X}^2\Pi)$ . Representados por ● estão nossos resultados calculados no nível da teoria MRCI(Q)/AV(5+d)Z, enquanto a linha azul sólida é a curva ajustada obtida da Eq. (3.17). . . . .	107

Figura 35 – Momento de quadrupolo em função da distância internuclear $R$ para o estado $\text{LiS}(X^2\Pi)$ . Representados por $\bullet$ estão nossos resultados calculados no nível da teoria $\text{MRCI(Q)}/\text{AV}(5+d)\text{Z}$ , enquanto a linha azul sólida é a curva ajustada obtida da Eq. (3.18). . . . .	107
Figura 36 – Estrutura em modelo bola e bastão do triátomo $\text{LiS}_2$ . Bolas $\bullet$ representam átomos de S. . . . .	108
Figura 37 – Gráfico de contorno da superfície de energia potencial para um átomo de Li movendo-se em torno de S-S parcialmente relaxada. As regiões azuis mais escuras ao redor dos átomos de S estão associadas as partes atrativas do potencial. . . . .	109
Figura 38 – Gráficos representativos da energia potencial em função de (a) das distâncias interatômicas (b) em função do tempo. . . . .	112
Figura 39 – Gráfico de contornos da superfície de energia potencial para um átomo Ar movendo-se coplanarmente em torno de uma molécula $\text{SO}_2$ parcialmente relaxada com o centro de massa fixo na origem. Os contornos começam em $E_{min} = -0,4141 E_h$ e são igualmente espaçados por $\Delta E = 0,01 E_h$ . A projeção de uma trajetória também é representada (ver texto).113	113
Figura 40 – Distribuição populacional de energia vibracional do dióxido de enxofre vibracionalmente quente obtido a partir das colisões $\text{Ar} + \text{SO}_2$ em energia translacional relativa de 100 kcal/mol. . . . .	114

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Parâmetros para as curvas EHFACE ajustadas com auxílio da Equação (2.12). As unidades são tais que a energia potencial é obtida em $E_h$ quando a distância interatômica é dada em $a_0$ . Os desvios quadráticos médios (RMSD) também estão incluídos, em kcal/mol. . . . .	53
Tabela 2 – Canais atômicos e energias de dissociação para a molécula $N_2$ . . . . .	54
Tabela 3 – Constantes espectroscópicas para os estados singlete e tripleto da molécula $N_2$ . . . . .	58
Tabela 4 – Constantes espectroscópicas para os estados quinteto calculadas de suas correspondentes curvas EHFACE. . . . .	59
Tabela 5 – Propriedades moleculares da barreira e mínimo vdW para o estado $N_2(A'^5\Sigma_g^+)$ . . . . .	59
Tabela 6 – Energias vibracionais ( $cm^{-1}$ ) dos estados quinteto $A'$ e $C''$ para $J = 0$ . . . . .	60
Tabela 7 – Fatores Franck-Condon, r-centróides (em $\text{Å}$ , segunda linha) e coeficientes de Einstein $A$ (em $s^{-1}$ , terceira linha) para o sistema de bandas $N_2(C''^5\Pi_u - A'^5\Sigma_g^+)$ . O número entre parênteses representa a potência de dez pela qual o número anterior deve ser multiplicado. . . . .	61
Tabela 8 – Coeficientes de Einstein (em $s^{-1}$ ) para a transição $N_2(A'^5\Sigma_g^+ \rightarrow A^3\Sigma_u^+)$ . O número entre parênteses representa a potência de dez pela qual o número anterior deve ser multiplicado. . . . .	65
Tabela 9 – Constante de acoplamento spin-órbita ( $A_v$ ), em $cm^{-1}$ , para os 12 níveis vibracionais mais baixos do estado $N_2(B^3\Pi_g)$ . . . . .	68
Tabela 10 – Constante de acoplamento spin-órbita ( $A_v$ ), em $cm^{-1}$ , para os 5 níveis vibracionais mais baixos do estado $N_2(C^3\Pi_u)$ . . . . .	68
Tabela 11 – Parâmetros das representações analíticas EHFACE para o radical NO. Os desvios quadráticos médios (RMSD) também estão incluídos, em kcal/mol. Todos os outros valores estão em unidades atômicas. Por conveniência, fixou-se $R_0 = 6,1228 a_0$ em todos os casos. . . . .	70
Tabela 12 – Constantes espectroscópicas para os estados $X^2\Pi$ e $A^2\Sigma^+$ singlete e tripleto da molécula NO. <sup>a</sup> Calculados a partir da relação de morse $D_0 = \omega_e^2/4\omega_e x_e$ . . . . .	73
Tabela 13 – Elementos da matriz diagonal e fora da diagonal ASO em função da distância internuclear para a molécula de óxido nítrico. . . . .	77
Tabela 14 – Constante de acoplamento spin-órbita ( $A_v$ ), em $cm^{-1}$ , com $v = 0 - 16$ para o estado $NO(X^2\Pi)$ . . . . .	80
Tabela 15 – Parâmetros das representações analíticas EHFACE para o diátomo LiO. Os desvios quadráticos médios (RMSD) também estão incluídos, em kcal/mol. Todos os outros valores estão em unidades atômicas. . . . .	85

Tabela 16 – Constantes espectroscópicas para os estados dubleto e quarteto calculadas de suas correspondentes curvas EHFACE. . . . .	87
Tabela 17 – Alguns fatores FC junto com coeficientes Einstein (em $s^{-1}$ ), segunda linha, para o sistema de bandas $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ . O número entre parênteses representa a potência de dez pela qual o número anterior deve ser multiplicado. . . . .	91
Tabela 18 – Alguns fatores FC junto com os coeficientes Einstein (em $s^{-1}$ ), segunda linha, para o sistema de bandas $2^2\Pi - X^2\Pi$ . O número entre parênteses representa a potência de dez pela qual o número anterior deve ser multiplicado. . . . .	92
Tabela 19 – Alguns fatores FC junto com coeficientes Einstein (em $s^{-1}$ ), segunda linha, para o sistema de bandas $2^2\Pi - A^2\Sigma^+$ . O número entre parênteses representa a potência de dez pela qual o número anterior deve ser multiplicado. . . . .	92
Tabela 20 – Tempos de vida radioativos para os 11 primeiros níveis vibracionais para os estados $A^2\Sigma^+$ e $2^2\Pi$ . . . . .	93
Tabela 21 – Parâmetros das representações analíticas EHFACE para o diátomo LiS. Os desvios quadráticos médios (RMSD) também estão incluídos, em kcal/mol. Todos os outros valores estão em unidades atômicas. . . . .	98
Tabela 22 – Constantes espectroscópicas para os estados eletrônicos da molécula LiS juntamente com alguns dados experimentais e teóricos disponíveis. . . . .	100
Tabela 23 – Níveis vibracionais $G_v$ (em $cm^{-1}$ ), constantes rotacionais $B_v$ (em $cm^{-1}$ ), e pontos de retorno clássicos (em $a_0$ ) dos primeiros 21 estados vibracionais para LiS( $X^2\Pi$ ) molécula quando $J = 0$ . Os números mencionados entre parênteses representam valores experimentais [77]. . . . .	101
Tabela 24 – Níveis vibracionais $G_v$ (em $cm^{-1}$ ), constantes rotacionais $B_v$ (em $cm^{-1}$ ), e pontos de retorno clássicos (em $a_0$ ) dos primeiros 21 estados vibracionais para LiS( $A^2\Sigma^+$ ) molécula quando $J = 0$ . . . . .	102
Tabela 25 – Parâmetros da transição vibrônica LiS( $A^2\Sigma^+(v') - X^2\Pi(v'')$ ) calculados usando $J' = J'' = 0$ . Listados abaixo estão: (a) fatores Franck-Condon, (b) coeficientes de Einstein (em $s^{-1}$ ), (c) forças do oscilador da banda de absorção, (d) r-centróides (em $a_0$ ), e (e) números de onda (em $cm^{-1}$ ). Os tempos de vida radiativos (em ms) para os primeiros 5 níveis vibracionais do estado LiS( $A^2\Sigma^+$ ) estão também presentes. . . . .	105
Tabela 26 – Geometria e frequências harmônicas para o mínimo global Ar $\cdots$ SO <sub>2</sub> obtido neste trabalho a partir de sua SEP DMBE ArSO <sub>2</sub> . . . . .	111
Tabela 27 – Resultados do cálculo de trajetória para a reação Ar + SO <sub>2</sub> <sup>a</sup> . . . . .	115

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO . . . . .</b>	<b>15</b>
1.1	Contextualização . . . . .	15
1.2	Seleção dos sistemas moleculares . . . . .	16
1.2.1	O nitrogênio molecular ( $N_2$ ) . . . . .	17
1.2.2	Óxido nítrico (NO) . . . . .	19
1.2.3	O radical LiO . . . . .	20
1.2.4	A molécula LiS . . . . .	22
1.2.5	Sistemas de três e quatro corpos . . . . .	23
<b>2</b>	<b>FUNDAMENTOS TEÓRICOS . . . . .</b>	<b>24</b>
2.1	Formulação do problema eletrônico . . . . .	24
2.2	Superfície de Energia Potencial . . . . .	26
2.2.1	Classificação dos estados eletrônicos . . . . .	27
2.2.2	Representações analíticas . . . . .	28
2.2.2.1	Método MBE . . . . .	28
2.2.2.2	Método DMBE . . . . .	29
2.3	Cálculos <i>ab initio</i> . . . . .	31
2.3.1	O método de Hartree . . . . .	32
2.3.2	Determinante de Slater e o método Hartree-Fock . . . . .	33
2.3.3	Métodos pós-Hartree-Fock . . . . .	36
2.3.4	Método interação de configuração (CI) . . . . .	36
2.3.5	O Método do Campo Autoconsistente Multiconfiguracional (MCSCF) . . . . .	37
2.3.6	O Método Interação de Configurações Multireferencial (MRCI) . . . . .	38
2.3.7	Conjunto de bases . . . . .	38
2.4	Constantes Espectroscópicas, Energias Rovibracionais e Transições vibrônicas . . . . .	41
2.5	Efeitos Relativísticos: Acoplamento Spin-Órbita . . . . .	45
2.5.1	Elementos da Matriz Diagonal e Fora da Diagonal . . . . .	47
2.6	O método das trajetórias quase-clássicas . . . . .	48
<b>3</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES DAS SITUAÇÕES PROBLEMA</b>	<b>51</b>
3.1	<b>Nitrogênio molecular: Caracterização dos estados tripletos e quintetos . . . . .</b>	<b>51</b>
3.1.1	Cálculos de estrutura eletrônica . . . . .	51
3.1.2	Resultados e Discussões . . . . .	52
3.2	<b>Constante de Acoplamento Spin-Órbita para o Radical <math>NO(X^2\Pi)</math></b>	<b>68</b>

3.2.1	Cálculos de estrutura eletrônica . . . . .	69
3.2.2	Resultados e Discussões . . . . .	70
3.3	<b>Propriedades Moleculares do Radical LiO</b> . . . . .	83
3.3.1	Cálculos de estrutura eletrônica . . . . .	83
3.3.2	Resultados e Discussões . . . . .	84
3.4	<b>Estrutura Eletrônica do Radical LiS</b> . . . . .	96
3.4.1	Cálculos de estrutura eletrônica . . . . .	97
3.4.2	Resultados e Discussões . . . . .	97
3.5	<b>Sobre as colisões entre Ar e SO<sub>2</sub></b> . . . . .	109
3.5.1	Resultados e Discussões . . . . .	110
4	<b>CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS FUTURAS</b> . . . . .	116
	<b>REFERÊNCIAS</b> . . . . .	119
	Referências Bibliográficas . . . . .	119
	<b>APÊNDICE A – Método de Brent</b> . . . . .	142
	<b>ANEXO A – Geometria do intermediário NO – Fe(DETC)<sub>2</sub></b> . . . . .	143
	<b>ANEXO B – Publicações</b> . . . . .	145

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 Contextualização

Cálculos de Mecânica Quântica (MQ) são essenciais na predição do comportamento de átomos e moléculas, fornecendo informações valiosas e, em muitos casos, altamente precisas. Assim, estudos de compostos realizados em Química Teórica são possíveis a luz da MQ [1]. Entretanto, como observado por Dirac em 1929 [2], a descrição da função de onda associada a um dado sistema quântico tem sua complexidade aumentada com o aumento do número de partículas. É neste cenário que surge a Química Computacional, utilizando de aproximações matemáticas e códigos no auxílio aos cálculos teóricos [3].

Segundo Jensen [4] “A Química Computacional está crescendo rapidamente como um subcampo da Química Teórica, onde o foco principal é resolver problemas quimicamente relacionados por meio de cálculos.” Para Truhlar e McKoy [5] “A Química Computacional alcançou parceria total com a teoria e o experimento como uma ferramenta para entender e prever o comportamento de uma ampla gama de fenômenos químicos, físicos e biológicos.”

Neste novo campo de estudo, o avanço no desenvolvimento de tecnologias foi, sem dúvida, uma grande conquista [3]. Dito isso, a proximidade entre a Química e o computador está brilhantemente representada na Figura 1.

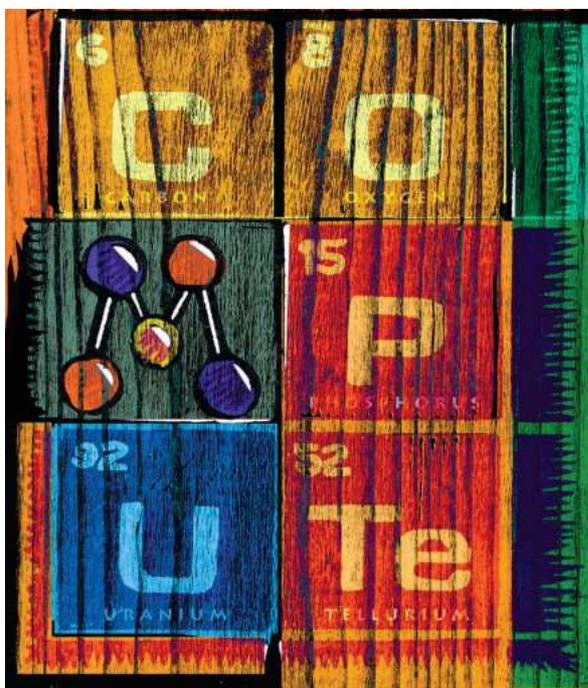


Figura 1 – FONTE: Adaptado de Truhlar e McKoy [5]

Do ponto de vista teórico, métodos *ab initio* são utilizados em programas que realizam cálculos mecânico-quânticos, tendo como foco principal resolver a equação de

Schrödinger independente do tempo ( $\hat{H}\Psi = E\Psi$ ) [4]. Dentre as várias possibilidades, esses cálculos são frequentemente utilizados para obter informações das geometrias moleculares, momento de dipolo, mecanismos de reações químicas e na construção de superfícies de energia potencial (SEP) [6].

Levando em conta todo o contexto apresentado, o Laboratório de Física Molecular Teórica (LFMT) do Departamento de Física da UFJF<sup>1</sup> vem, ao longo dos anos, se dedicando na caracterização de superfícies/curvas de energias potenciais. Uma vez obtido o potencial de interação, pode-se determinar estruturas moleculares, constantes de força, características espectroscópicas, calcular probabilidades de transição e investigar a dinâmica molecular de um dado sistema.

Feita esta contextualização, o presente doutorando se dedicou ao estudo dos seguintes tópicos: curvas de energia potencial em estados excitados, caracterização de espectros moleculares, investigação de efeitos relativísticos (até então não explorados em nosso grupo de pesquisa), construção de SEPs e dinâmica molecular.

Assim, a escrita desta tese foi dividida em 6 partes:

1. No restante deste capítulo introdutório são apresentados os sistemas moleculares que serão investigados e as razões as quais foram escolhidos (descrições das situações-problema);
2. No capítulo 2 é exposta a base teórica necessária para a realização dos nossos cálculos;
3. No capítulo 3 são apresentados e discutidos os resultados obtidos a partir de nossas análises. Comparações com outros trabalhos estão presentes nesta seção.
4. As conclusões e perspectivas futuras são apresentadas no capítulo 4.

## 1.2 Seleção dos sistemas moleculares

Nesta tese, estudou-se teoricamente propriedades de sistemas moleculares pequenos, contendo poucos átomos, em fase de gasosa. Assim sendo, compostos formados por átomos de lítio (Li), nitrogênio (N), oxigênio (O) e enxofre (S) foram escolhidos. Por sua vez, sistemas moleculares formados com ao menos um destes átomos são conhecidos por desempenharem papel importante em diferentes campos, como: astroquímica [7–10], combustão [11], plasma [12, 13], espectroscopia [14–18], dinâmica molecular [19–21] e novas formas de energia limpa, caso das baterias de lítio-enxofre [22–24]. Todas essas aplicações tornam o prévio conhecimento de propriedades físico-químicas destas espécies um assunto atraente tanto para experimentalistas quanto para os teóricos.

---

<sup>1</sup> <https://www.ufjf.br/lfmt/>

A caracterização de moléculas diatômicas a partir de suas respectivas curvas de energia potencial (identificado pelo acrônimo CEP) torna-se indispensável na construção de superfícies de energia para sistemas moleculares contendo mais que dois átomos. Por esta razão, e dentre as possibilidades computacionalmente possíveis, optou-se por investigar os seguintes sistemas:  $N_2$ , NO, LiS, LiO, e  $LiS_2$ . Adicionalmente, cálculos de dinâmica molecular foram realizados para o sistema de Van der Waals  $ArSO_2$ .

### 1.2.1 O nitrogênio molecular ( $N_2$ )

O nitrogênio molecular é um sistema diatômico fortemente ligado, apresentando energia de dissociação em seu estado fundamental  $D_0(X^1\Sigma_g^+)$  igual a  $79.889 \text{ cm}^{-1}$  [25]. De acordo com Burford e Fryzuk [26], o  $N_2$  é a espécie gasosa mais abundante na atmosfera da Terra, constituindo cerca de 80% desta. Pesquisadores como Strobel e Shemansky indicaram que o nitrogênio molecular também exerce papel de destaque na composição da atmosfera de Titã ( $\sim 3.600 \text{ km}$ ), satélite natural de Saturno [10]. Já McKay sugere que 2,7% da atmosfera de Marte é composta por  $N_2$ . Neste caso, o dióxido de carbono ( $CO_2$ ) é a espécie dominante com aproximadamente 95% [27].

Do ponto de vista teórico, uma série de parâmetros espectroscópicos como energias de dissociação, distâncias de equilíbrio ( $R_e$ ), frequências harmônicas de vibração ( $\omega_e$ ), energia de transição referida a partir do estado fundamental ( $T_e$ ) dentre outros foram reportados na literatura para o estado fundamental e estados excitados [14, 28–31]. Destes trabalhos pode-se concluir que o estado  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$  possui configuração eletrônica dada por

$$\Psi[X^1\Sigma_g^+] = (1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(1\pi_u)^4(3\sigma_g)^2 \quad (1.1)$$

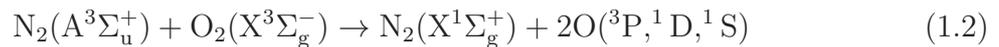
na região de equilíbrio ( $R_e(N-N) = 2.074 a_0$  [25]), dissociando-se no canal atômico  $N(^4S_u) + N(^4S_u)$ . Acima do estado-X, é possível encontrar estados excitados como, por exemplo,  $A^3\Sigma_u^+$  ( $T_e = 50.203 \text{ cm}^{-1}$ ),  $B^3\Pi_g$  ( $T_e = 59.619 \text{ cm}^{-1}$ ),  $W^3\Delta_u$  ( $T_e = 59.808 \text{ cm}^{-1}$ ) e  $C^3\Pi_u$  ( $T_e = 89.136 \text{ cm}^{-1}$ ) dentre outros [32].

Para estudar descargas elétricas, Levaton e Amorim desenvolveram um modelo numérico contendo reações envolvendo nitrogênio atômico e diatômico [33]. Neste trabalho os autores apresentam o espectro de emissão referente a transição vibrônica  $C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$ , conhecido como segundo sistema positivo [34], abrangendo uma região compreendida entre 360 e 382 nm. Entende-se por transições vibrônicas aquelas transições eletrônicas e também vibracionais.

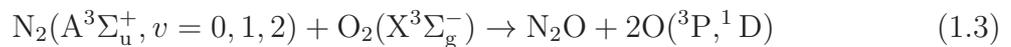
Análises rotacionais deste mesmo sistema de bandas já haviam sido realizadas anteriormente por Roux, Michaud and Vervloet [35, 36]. Outro sistema de bandas observado por eles foi o chamado primeiro positivo ( $B^3\Pi_g \rightarrow A^3\Sigma_u^+$ ) na região compreendida entre 570 e 610 nm. Sobre os espectros de emissão do nitrogênio molecular, Minaev e colaboradores [31] reportam que este diátomo possui uma mistura de transições do tipo

permitidas (singleto-singleto, tripleto-tripletto) e proibidas (singleto-tripletto) que podem dificultar a precisão na interpretação dos dados experimentais coletados. Assim sendo, boas previsões teóricas podem servir como guia na identificação destas medidas.

Em particular, o estado tripleto  $A^3\Sigma_u^+$  exerce papel importante na físico-química do  $N_2$ , principalmente em colisões moleculares [37]. Por exemplo, átomos de oxigênio livre podem ser produzidos na atmosfera através da reação [37]



Ou ainda, caso esteja em um estado vibracional excitado, pode produzir óxido nitroso ( $N_2O$ ), influente no aquecimento atmosférico, [38]



Ventura e Fellows [39], experimentalmente, reinvestigaram transições ocorrendo no sistema de bandas segundo positivo dentro da região espectral indo do visível ao ultravioleta (UV). De acordo com os autores, 41 bandas foram observadas, sendo 18 bandas a mais que as reportadas em [36]. Com os números de onda obtidos, novas constantes moleculares foram derivadas. Os espectros analisados foram produzidos usando descarga elétrica em corrente direta, DC, (3 kV, 100 mA) em baixas pressões (2.25 Torr).

Interessantemente, eles se depararam em suas análises com algumas “anomalias” no espectro rovibracional. Neste contexto a palavra “anomalia” se refere, principalmente, a deslocamentos nos níveis de energia com relação aos modelos e observações de linhas espectrais perdidas e/ou extras. Ventura e Fellows atribuíram a causa destas perturbações rotacionais as possíveis interações ocorridas entre o estado tripleto  $C^3\Pi_u$  e o estado quinteto  $C'^5\Pi_u$ , corroborando com os trabalhos experimentais de Huber e Vervloet [40, 41].

Em 1988, cálculos *ab initio* foram realizados por Partridge e colaboradores [42] tendo como foco os estados quinteto  $A'^5\Sigma_g^+$  e  $C'^5\Pi_u$ . Esses estados formam o chamado sistema infravermelho Herman (identificado pelo acrônimo HIR, do inglês *Hermann infrared system*). Eles demonstraram que a proximidade destes estados quintetos aqueles tripletos, que compõem o sistema de bandas segundo positivo, poderia causar perturbações nos espectros de emissão relativos as transições  $C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$ . Fato este confirmado posteriormente por Ventura e Fellows [39]. As tais “anomalias” observadas poderiam estar conectadas as interações entre os estados  $C^3\Pi_u$  e  $C'^5\Pi_u$  e também entre os estados  $B^3\Pi_g$  e  $A'^5\Sigma_g^+$  [39].

Examinando a literatura, observou-se que pouco é conhecido a respeito dos estados quinteto. Relativo ao sistema de bandas HIR, não haviam informações a respeito das probabilidades de transição como os fatores Franck-Condon (FC), exceto coeficientes de Einstein para a emissão calculados em baixo nível de teoria [42]. Fatores FC são, geralmente, utilizados em comparações com as intensidades experimentais, servindo como

norteador na obtenção de transições mais prováveis entre estados distintos. De acordo com Geisen *et al.* [43], interações relativísticas causadas pelo acoplamento spin-órbita (identificado pelo acrônimo ASO) são desejáveis a fim de explicar a origem dessas anomalias nos espectros.

Destaca-se também que o estado  $A^3\Sigma_u^+$  exerce influência no estudo em laboratório do sistema de bandas HIR, uma vez que através de colisões moleculares é capaz de gerar o estado  $C''^5\Pi_u$  vibracionalmente excitado [44]. Por outro lado, não há na literatura informações a respeito das transições  $A'^5\Sigma_g^+ \rightarrow A^3\Sigma_u^+$ . À vista disso, novos cálculos mecânico-quânticos são requeridos visando examinar mais a fundo essas questões levantadas.

### 1.2.2 Óxido nítrico (NO)

O radical NO é conhecido por desempenhar papel fundamental na formação de poluentes atmosféricos [45], aplicada em estudos de sistemas biológicos [46], sendo reconhecido no ano de 1992 como “molécula do ano” pela revista Science [47]. Cabe ressaltar que este diátomo já foi detectado na atmosfera do planeta Venus [48]. Seu estado fundamental possui simetria  $X^2\Pi$ , com configuração eletrônica principal, próxima a região de equilíbrio, dada por [49, 50]

$$\Psi[X^2\Pi] = (1\sigma)^2(2\sigma)^2(3\sigma)^2(4\sigma)^2(5\sigma)^2(1\pi)^4(2\pi)^1, \quad (1.4)$$

onde a última camada é ocupada por apenas um único elétron. Como consequência, a molécula de óxido nítrico é conhecida por ser de natureza paramagnética, assim como o oxigênio molecular ( $O_2$ ) [51].

De acordo com Bustos *et al.* [52], diversos sistemas de bandas já foram observados como, por exemplo,  $C^2\Pi \rightarrow A^2\Sigma^+$ ,  $A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$  (banda  $\gamma$ ),  $B^2\Pi \rightarrow X^2\Pi$  (banda  $\beta$ ). Em relação ao estado de Rydberg  $A^2\Sigma^+$ , a maioria dos estudos reportados na literatura tratam este estado apenas na vizinhança da região de equilíbrio. Em 2006, Shi e East [53] mencionaram que, de fato, é uma tarefa desafiadora selecionar um espaço ativo adequado para este sistema molecular. É possível verificar no trabalho deles que, mesmo para o estado fundamental, as curvas de energia potencial podem apresentar problemas de convergência (veja Figura 2).

Recentemente, quase 15 anos depois do trabalho de Shi and East ser publicado, problemas similares foram reportados por Qu e colaboradores [54]. No geral, a solução proposta por esses autores foi, dentre outras coisas, aumentar o espaço ativo no qual são realizados os cálculos de estrutura eletrônica. Ainda sobre o estado NO(A), observou-se que não havia qualquer valor teórico ou experimental reportado na literatura referente a sua energia de dissociação.

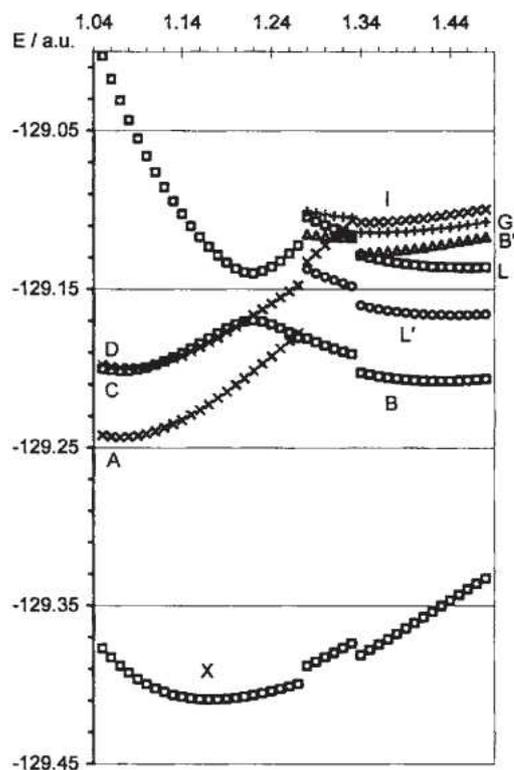


Figura 2 – Nesta Figura, X representa o estado fundamental ( $X^2\Pi$ ), A o estado  $A^2\Sigma^+$ , B o estado  $B^2\Pi$ , C o estado  $C^2\Pi$ , D o estado  $D^2\Sigma^+$ , L' o estado  $L'^2\Phi$ , L o estado  $L^2\Sigma^+$ , B' o estado  $L'^2\Delta$ , G o estado  $G^2\Sigma^-$  e I o estado  $I^2\Sigma^+$ . FONTE: Adaptado de Shi and East [53]

Nesta tese, o radical NO foi estudado tendo por foco essas questões levantadas acima. Ademais, iremos utilizar cálculos ASO para estimar as constantes de acoplamento spin-órbita em diferentes níveis vibracionais,  $A_v$ , para o estado fundamental. Claro, uma vez que boas funções de onda sejam alcançadas, espera-se que os valores de  $A_v$  aqui mostrados possam reproduzir aqueles experimentais reportados por Ventura e Fellows [55] e Amiot e Verges [56, 57].

### 1.2.3 O radical LiO

Metais alcalinos, representados pela letra M, com  $M = \text{Lítio (Li), Sódio (Na), Potássio (K), Rubídio (Rb), Césio (Cs) e Frâncio (Fr)}$  compõem a família IA da tabela periódica. Em particular, o lítio atômico surgiu nos primeiros minutos do *Big Bang*, há cerca de 13,7 bilhões de anos [58]. De acordo com Braga e colaboradores [59], o elemento lítio possui como características a alta reatividade e grande potencial eletroquímico. Além do mais, reagem prontamente com o oxigênio formando óxidos.

De acordo com Kwak *et al.* [60], a demanda pelo uso de combustíveis fósseis, incluindo carvão, petróleo e gás natural, cresceu drasticamente durante os últimos anos. Problemas ambientais como aquecimento global e poluição do ar foram agravados. Alterna-

tivamente, surgem os dispositivos de armazenamento de energia, como as baterias de íons de lítio [61], de lítio-oxigênio [60] e de lítio-enxofre [22], com o objetivo de oferecer novas formas de energia limpa e renováveis. Assim, pode-se minimizar os efeitos da poluição ambiental tão presente no cotidiano.

Em vista destas informações, nesta seção é dada uma breve descrição da situação-problema com relação ao diátomo LiO. Esta espécie é formada a partir da ligação entre um átomo de Li e um de O, onde o último elemento faz parte do conjunto de átomos escolhidos (ou seja, N,O,S) como fonte de estudo desta tese.

Isto posto, seu estado fundamental possui simetria  $X^2\Pi$ , com configuração eletrônica em  $R_e \sim 3.18 a_0$  dada por [62]

$$\Psi[X^2\Pi] = (1\sigma)^2(2\sigma)^2(3\sigma)^2(4\sigma)^2(1\pi)^3 \quad (1.5)$$

Assim como o diátomo NO, o radical LiO também possui um sistema de bandas  $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ . Segundo Liu e Verhaegen [63], o estado excitado  $A^2\Sigma^+$  está localizado  $1.693 \text{ cm}^{-1}$  acima do estado X, que difere dos resultados de Nemukhin *et al.* [64] em cerca de  $1.300 \text{ cm}^{-1}$ . Ainda assim, o espectro desse sistema deve estar na região do infravermelho (IR) com comprimento de onda em torno de  $5.906 \text{ nm}$  ( $1.693 \text{ cm}^{-1}$ ). A proximidade energética destes estados associada as baixas probabilidades de transição [62] tornam difícil a observação experimental dos espectros de emissão do sistema de bandas  $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$  [65].

Um segundo estado dubleto com simetria  $^2\Pi$ , denotado aqui como  $2^2\Pi$ , foi predito, compondo o sistema de bandas  $2^2\Pi - X^2\Pi$  [66, 67]. Este estado também é conhecido na literatura como  $B^2\Pi$  ou  $C^2\Pi$  [66, 67]. Woodward e colaboradores [68] estimaram  $T_e(2^2\Pi) \sim 24.000 \text{ cm}^{-1}$ , em completo desacordo com o resultado teórico de  $31.165 \text{ cm}^{-1}$  proposto por Langhoff *et al.* [66]. Experimentalmente, Woodward *et al.* encontraram dificuldades em detectar o espectro desta banda, associando este fato a presença dos níveis vibracionais mais altos do estado  $A^2\Sigma^+$ . Além disso, outras questões chamam bastante a atenção:

- Observou-se que a maioria dos trabalhos teóricos dedicados ao radical LiO não levam em consideração as energias de correlação eletrônica, fornecendo resultados imprecisos;
- Os dados experimentais  $\omega_e = 814 \text{ cm}^{-1}$  e  $\omega_e x_e = 7,78 \text{ cm}^{-1}$  reportados por Yamada *et al.* [69, 70], foram utilizados em conjunto com a relação de Morse para obter  $D_0(X^2\Pi) = \omega_e^2/4\omega_e x_e \approx 21.300 \text{ cm}^{-1}$ . Este valor de energia de dissociação difere daquele reportado por Lee e colaboradores ( $29.861 \text{ cm}^{-1}$ ) [71] em aproximadamente  $8.500 \text{ cm}^{-1}$ ;
- A curva de energia para o estado  $2^2\Pi$  apresenta um poço de potencial “quase-quadrado” [66], sendo, portanto, desafiante para qualquer cálculo mecânico-quântico;

- Nemukhin *et al.* [64] prevêem um estado excitado de simetria  $^2\Sigma^-$  que poderia estar associado ao mecanismo de pre-dissociação do estado  $\text{LiO}(A^2\Sigma^+)$ , veja Figura 3. Também, como mencionado por eles, outros estados quartetos não podem ser desprezados. Neste caso, o cálculo do acoplamento spin-órbita é desejável, uma vez que pode auxiliar no bom entendimento deste fenômeno.

Devido a toda discussão realizada acima, resolveu-se incluir esse sistema diatômico neste trabalho, uma vez que teoria e experimento apresentam resultados muito diferentes.

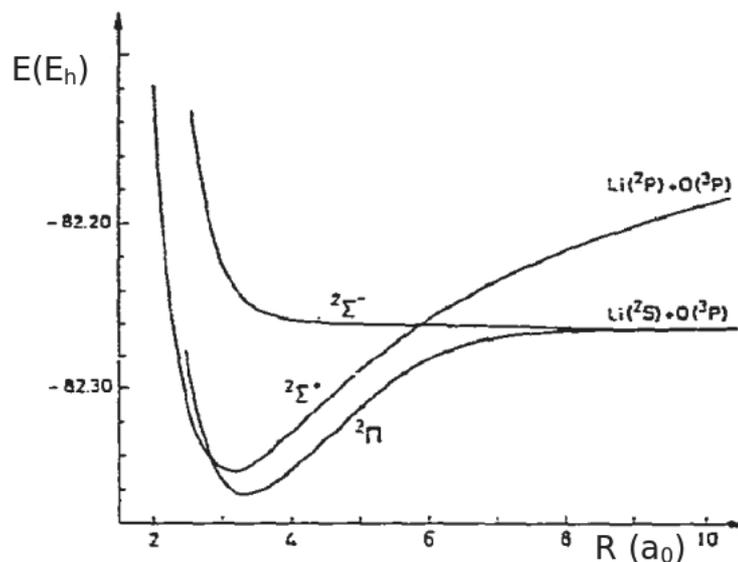


Figura 3 – FONTE: Adaptado de Nemukhin *et al.* [64]

#### 1.2.4 A molécula LiS

Óxidos formados por dois átomos MO ( $M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$  e  $\text{Fr}$ ) receberam considerável atenção em pesquisas anteriores [63, 66, 69, 70, 72–74]. Por sua vez, pouquíssimas publicações foram dedicadas aos seus análogos isovalentes, MS [75–78]. Conseqüentemente, poucos dados estão disponíveis na literatura relativos às suas estruturas eletrônicas e propriedades espectroscópicas.

Uma série de diátomos MS foram examinados por Partridge *et al.* [75], mostrando que o estado fundamental das espécies LiS, NaS, KS e RbS possuem simetria  $X^2\Pi$ . Anos mais tarde, Lee e Wright [76] confirmaram que o estado fundamental das espécies RbS, CsS, e FrS são também de mesma simetria. Analisando esses trabalhos, pôde-se identificar o sistema de bandas  $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$  em todos os casos.

Sobre as propriedades moleculares do estado  $\text{LiS}(X^2\Pi)$ , Brewster e Ziurys [77] obtiveram constantes espectroscópicas experimentais na região de equilíbrio como  $R_e = 4.0623 a_0$ ,  $B_e = 0.6340 \text{ cm}^{-1}$  e  $\omega_e = 580 \text{ cm}^{-1}$ . Por outro lado, a frequência harmônica vibracional de  $638.6 \text{ cm}^{-1}$  foi reportada por Hua-Bing e colaboradores [79]. Para o

estado-X, Partridge *et al.* calcularam  $D_0$  igual a  $26.616 \text{ cm}^{-1}$  e energia de transição  $\Delta E$  ( $X^2\Pi \rightarrow A^2\Sigma^+$ ) =  $5.088 \text{ cm}^{-1}$ . Curvas de energia potencial analíticas foram obtidas por Cao e colaboradores [80] utilizando alto nível de teoria.

Embora estudos anteriores tenham se dedicado exclusivamente às propriedades espectroscópicas, não há valores numéricos disponíveis na literatura para as probabilidades de transição como fatores Franck-Condon e coeficientes de Einstein referentes ao sistema de bandas  $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ . Interessantemente, Hua-Bing *et al.* [79] estimaram tempos de vida de transição dos 6 primeiros níveis de energia vibracional do estado  $A^2\Sigma^+$  estar entre 3,48-1,59 ns (nanosegundos). A primeira vista, parece que essa escala de tempo não é confiável, uma vez que transições ocorrendo com energias próximas de  $5.000 \text{ cm}^{-1}$ , região do infravermelho, são, geralmente, da ordem dos milisegundos (ms) [81].

Cabe ressaltar que o conhecimento da estrutura eletrônica deste diátomo pode servir como base no estudo de compostos maiores formados por LiS, amplamente empregados no desenvolvimento de baterias de lítio-enxofre [22].

### 1.2.5 Sistemas de três e quatro corpos

Como mencionado acima, uma série de compostos contendo LiS foram estudados visando melhorar a eficiência em uma bateria de lítio-enxofre [22, 24]. Dentre essas espécies cita-se  $\text{Li}_2\text{S}$ ,  $\text{Li}_2\text{S}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{S}_8$  e  $\text{LiSH}$  [22, 24]. Nesta tese escolhemos construir a superfície de energia potencial para o triátomo  $\text{LiS}_2$ , uma vez que para tal é necessário o conhecimento das curvas de energia para os fragmentos  $\text{LiS}$  e  $\text{S}_2$ . Mais detalhes serão apresentados ao longo deste trabalho. Adicionalmente, foi incluído nesta tese alguns resultados coletados da dinâmica molecular realizada no sistema tetraatômico  $\text{ArSO}_2$ .

## 2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Apresentamos neste capítulo os fundamentos teóricos utilizados no cálculo de estrutura eletrônica. O conceito de superfície de energia potencial é exibido junto com as formas funcionais adotadas no ajuste das energias *ab initio*. Discutiremos também o acoplamento spin-órbita, mostrando justificativas para o emprego deste efeito relativístico nesta tese.

### 2.1 Formulação do problema eletrônico

A evolução temporal de qualquer sistema quântico é estudada a luz da equação de Schrödinger dependente do tempo [82]

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Phi(\mathbf{r}, t) = \hat{H} \Phi(\mathbf{r}, t), \quad (2.1)$$

onde  $\hat{H}$  representa o operador Hamiltoniano e  $\Phi$  é a função de onda dependente do tempo e do espaço.

Visando resolver esta equação, pode-se utilizar do método de separação de variáveis para escrever a função de onda de acordo com a relação

$$\Phi(\mathbf{r}, t) = \psi(\mathbf{r})\phi(t), \quad (2.2)$$

em que, agora,  $\psi$  só depende da posição e  $\phi$  possui apenas dependência temporal. Levando em consideração esta abordagem, duas equações diferenciais são geradas, sendo uma delas a equação de Schrödinger independente do tempo. Neste caso, se o potencial não depende do tempo os autoestados de energia,  $E$ , são estados estacionários [83].

Em Física Atômica e Molecular, dado um sistema molecular, a equação de Schrödinger independente do tempo pode ser escrita como:

$$\hat{H} \Phi_k(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E_k \Phi_k(\mathbf{r}, \mathbf{R}), \quad k = 1, 2, \dots \quad (2.3)$$

onde  $\hat{H}$  representa o operador Hamiltoniano para o sistema elétrons-núcleos, contendo parcelas relativas as interações entre as partículas.  $\Phi_k(\mathbf{r}, \mathbf{R})$  são funções de onda representando os  $k$  estados do sistema, cada qual com energia  $E_k$ . Nesta equação,  $\mathbf{r}$  e  $\mathbf{R}$  representam, respectivamente, as coordenadas eletrônicas e nucleares.

Se expressamos os núcleos e os elétrons como massas pontuais e, além disso, desprezarmos as interações spin-órbita e outras interações relativísticas, o Hamiltoniano molecular é dado por [84]:

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -\frac{\hbar^2}{2} \sum_A^M \frac{1}{m_A} \nabla_A^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i^N \nabla_i^2 + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_A^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B e^2}{R_{AB}} \\ & - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_A^M \sum_i^N \frac{Z_A e^2}{R_{iA}} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_i^N \sum_{i>j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} \end{aligned} \quad (2.4)$$

Nesta equação, os N-elétrons do sistema molecular estão representados por índices minúsculos ( $i, j$ ) enquanto os índices maiúsculos ( $A, B$ ) representam os M-núcleos. Os vetores posição  $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$  e  $R_{AB} = |\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|$  descrevem as distâncias elétron-elétron e núcleo-núcleo, respectivamente. Por outro lado, as distâncias entre núcleos e elétrons são dadas por  $R_{iA} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|$ . A massa e o número atômico do A-ésimo núcleo são representadas por  $m_A$  e  $Z_A$ , respectivamente, ao passo que a massa do elétron é denotada por  $m_e$ . Já  $\epsilon_0$  é a permissividade no vácuo.

Cada termo desta soma, agora escrito em unidades atômicas<sup>1</sup>, possui o seguinte significado:

- $-\sum_A \frac{1}{2m_A} \nabla_A^2$  é o operador energia cinética dos núcleos ( $\hat{T}_N$ );
- $-\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2$  é o operador energia cinética dos elétrons ( $\hat{T}_e$ );
- $\sum_A \sum_{B>A} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}$  representa a energia potencial repulsiva entre núcleos ( $\hat{V}_{NN}$ );
- $-\sum_A \sum_i \frac{Z_A}{R_{iA}}$  é o termo de energia potencial atrativa elétron-núcleo ( $\hat{V}_{eN}$ );
- $\sum_i \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}}$  é a energia potencial repulsiva entre os elétrons ( $\hat{V}_{ee}$ ).

Na prática, a menos que aproximações sejam utilizadas, obter soluções analíticas da Eq. (2.3) para sistemas multieletrônicos torna-se tarefa impraticável [85]. Surge neste cenário a aproximação de Born-Oppenheimer (ABO) [86]. Sua contribuição mais expressiva na área de Física Atômica e Molecular reside no fato que o movimento dos elétrons pode ser desacoplado do movimento dos núcleos. Neste trabalho é proposto pelos autores explorar a diferença entre as massas dos núcleos e elétrons. Assim, uma vez que a massa dos elétrons é demasiadamente menor que a massa dos núcleos, parece razoável assumir que estes, os elétrons, se movem de maneira mais rápida que os núcleos. Como consequência, qualquer que seja a mudança na posição nuclear, os elétrons tendem a se ajustar instantaneamente em resposta ao lento movimento dos núcleos [84].

Considerando a ABO, a busca por soluções da Eq. (2.3) passa por separar a função de onda total  $\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$  em um produto de duas outras funções

$$\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \sum_n \psi_{n,\Lambda,S,\Sigma}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \chi_n(\mathbf{R}), \quad (2.5)$$

sendo a primeira relacionada a parte eletrônica, baseado nas posições nucleares, e outra devido ao movimento nuclear.  $\Lambda$  é a projeção do momento angular orbital no eixo internuclear,  $S$  é o momento angular de spin e  $\Sigma$  sua projeção no eixo internuclear [87]

<sup>1</sup> Neste campo de estudo, os resultados obtidos são, frequentemente, expressos em unidades atômicas, fixando  $\hbar = m_e = e = 4\pi\epsilon_0 = 1$  [84].

A núcleos fixos, o Hamiltoniano que governa o movimento dos N-elétrons é [88]

$$\hat{H}_{ele} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{R_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{i>j}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.6)$$

Por sua vez, a equação de Schrödinger eletrônica, negligenciando a energia cinética dos núcleos e considerando o termo  $\hat{V}_{NN}$  como constante, é expressa por

$$[\hat{H}_{ele} + \hat{V}_{NN}] \psi_{n,\Lambda,S,\Sigma}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = \mathcal{E}_n(\mathbf{R}) \psi_{n,\Lambda,S,\Sigma}(\mathbf{r}; \mathbf{R}), \quad (2.7)$$

onde  $\psi_{k,\Lambda,S,\Sigma}(\mathbf{r}; \mathbf{R})$  são autofunções adiabáticas que dependem explicitamente das posições dos N-elétrons e parametricamente de  $\mathbf{R}$ , enquanto  $\mathcal{E}_n(\mathbf{R})$  são seus correspondentes autovalores adiabáticos. O índice  $n$  representa os diferentes estados eletrônicos (fundamental e excitados). Assim, esse constitui o problema eletrônico.

## 2.2 Superfície de Energia Potencial

Os autovalores,  $\mathcal{E}_n$ , em função das distâncias internucleares,  $\mathbf{R}$ , fornecem as superfícies de energia potencial (SEP) para o movimento nuclear de um estado eletrônico particular. O prévio conhecimento de uma SEP é sempre desejável no estudo de estruturas moleculares, na interpretação de dados coletados em experimentos de espectroscopia, fotodissociação, na predição de dinâmicas reativas, no estudo de processos envolvendo transferências de energia e além [89–94].

Antes de prosseguirmos é importante salientar que o movimento de N átomos independentes no espaço tridimensional (x,y,z) produz 3N graus de liberdade. Quando esses átomos se unem para formar uma molécula continuam a preservar os 3N graus de liberdade. Ao movimentar-se, cada molécula apresenta três graus de liberdade de translação com relação ao centro de massa nas direções x, y e z. Uma molécula também apresenta outros três graus de liberdade com relação a rotação. Portanto, para o caso de uma molécula contendo mais de três átomos tem-se 3N - 6 graus de liberdade. Logo, restam 3N - 6 graus de liberdade para as vibrações.

Considere uma molécula contendo N-núcleos. Sua correspondente SEP é construída em função das 3N - 6 coordenadas internas (hipersuperfície), onde N representa o número de núcleos investigados. Por exemplo, para N = 3 (triátomos) é possível determinar uma superfície de energia potencial tridimensional, já para N = 4, têm-se, agora, que a SEP é calculada num espaço de configuração em 6 dimensões. Destaca-se que o estudo de compostos contendo maior número de núcleos (em geral, N > 3) demandam de cálculos demorados e caros, sendo algumas vezes inviáveis. Acrescenta-se a isso, a busca por *hardwares* mais sofisticados de forma a viabilizar tal fim.

Curvas de energia potencial, identificadas pelo acrônimo CEP, são obtidas para 3N - 5 coordenadas internas, onde N = 2, ou seja, em função de apenas uma variável. Cada

estado eletrônico possui sua curva/superfície de energia potencial. A separação entre esses potenciais de interação conduz aos espectros moleculares. Por sua vez probabilidades de transições podem ser calculadas. Em ambos os casos, o bom comportamento da SEP(CEP) nos limites assintóticos deve estar garantido, ou seja, quando  $R \rightarrow 0$ ,  $\mathcal{E}_n \rightarrow \infty$  (Região repulsiva); quando  $R \rightarrow \infty$ ,  $\mathcal{E}_n \rightarrow 0$  (Região dissociativa). Em particular, na próxima seção ilustraremos como são classificados os estados eletrônicos de espécies contendo dois átomos, uma vez que um de nossos objetivos neste trabalho é o de investigar transições vibrônicas.

### 2.2.1 Classificação dos estados eletrônicos

Examinando a Eq. (2.5), observa-se que a função de onda eletrônica,  $\psi_{n,\Lambda,S,\Sigma}(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ , depende, além das coordenadas eletrônicas e parametricamente das coordenadas nucleares, de outras quantidades como  $\Lambda$ ,  $S$  e  $\Sigma$ . Estes, por sua vez, compõem o chamado termo molecular, que especificam cada estado eletrônico de uma molécula diatômica [87, 95].

Em resumo, o estado de um átomo é caracterizado pelos números quânticos  $L$ ,  $M_L$ ,  $S$ ,  $M_S$  e  $J$ ,  $M_J$ . que definem as magnitudes e as projeções do momento angular orbital, spin e momento angular total, respectivamente. Em posse destas informações, o termo símbolo é escrito como

$${}^{2S+1}L_J, \quad (2.8)$$

onde, por exemplo,  $L = 0$  gera o símbolo S,  $L = 1$  gera o símbolo P, e  $L = 2$  gera o símbolo D.

Para diátomos homo e heteronucleares, os estados moleculares são classificados de acordo com seu termo eletrônico, dado por [84]:

$${}^{2S+1}\Lambda_{\Omega,(g/u)}^{(+/-)}, \quad (2.9)$$

onde  $2S + 1$  é a multiplicidade molecular, originando estados singletos ( $2S + 1 = 1$ ), dubletos ( $2S + 1 = 2$ ), tripletos ( $2S + 1 = 3$ )... o spin eletrônico total,  $\mathbf{S}$ , assume os valores  $\sqrt{S(S + 1)}\hbar$ . O momento angular orbital total é definido como  $\Lambda$ , ao invés de  $L$  (caso atômico), representando os símbolos gregos como mostrado abaixo

$\Lambda$	0	1	2	3
estado	$\Sigma$	$\Pi$	$\Delta$	$\Phi$

O símbolo  $\Omega$  é a projeção do momento angular total ao longo do eixo internuclear definido apenas nos casos a e c de Hund [87], sendo expresso por  $\Omega = |\Lambda + \Sigma|$ . Presente apenas em espécies homonucleares, os subíndices  $g/u$  representam a paridade da função de onda eletrônica, quando há inversão das coordenadas dos elétrons. Funções de onda eletrônicas classificadas como pares ( $+\psi$ ) tem subíndice  $g$  (do Alemão *gerade*), no entanto, o subíndice  $u$  é usado em funções de onda ímpares ( $-\psi$ ) (do Alemão *ungerade*).

Outra propriedade de simetria que se aplica a todas as diatômicas é a simetria de reflexão da função de onda eletrônica ao longo de um plano arbitrário contendo o eixo internuclear (rotação de  $180^\circ$ ). Se a função é simétrica o estado ganha o símbolo  $+$ , caso contrário passa a ter sinal  $-$ . Essa propriedade é apenas encontrada em estados com  $\Lambda = 0$ , portanto, tem-se as duas possibilidades  $\Sigma^+$  ou  $\Sigma^-$ .

Analisando o símbolo termo  $X^2\Pi$ , identificamos  $2S + 1 = 2$ , portanto,  $S = 1/2$ . Neste caso, temos  $\Lambda = 1$ . Em notação espectroscópica, a letra maiúscula X designa o estado fundamental, já em moléculas poliatômicas tem-se  $\tilde{X}$ . Estados contendo mesma multiplicidade são, geralmente, diferenciados pelas letras maiúsculas A, B, C ... estados apresentando diferentes índices  $2S + 1$  possuem as letras minúsculas a, b, c e assim por diante.

## 2.2.2 Representações analíticas

Neste trabalho, obtido um conjunto de energias eletrônicas  $\mathcal{E}_n(\mathbf{R})$  suficiente ao ponto de garantir os limites assintóticos, utilizou-se de formas funcionais para ajustá-lo. Tal procedimento é adotado uma vez que há elevado custo computacional na obtenção destas energias. O ajuste a uma função analítica pode minimizar esta demanda sendo, portanto, uma excelente alternativa. Considerando moléculas poliatômicas, a aplicação direta desta metodologia reside no estudo de dinâmica molecular [93, 94, 96, 97]. Já para diatômicas, pode-se elencar estudos envolvendo espectroscopia [98–101]

A seguir, é realizada a descrição de duas estratégias que podem ser usadas para a construção de superfícies de energia potencial globais analíticas.

### 2.2.2.1 Método MBE

Proposto por Murrell *et al.* [102], a metodologia da expansão de muitos corpos (identificado pelo acrônimo MBE, do inglês *many-body expansion*) é aplicada na obtenção de SEPs globais de sistemas poliatômicos adicionando as interações de cada fragmento que o compõem. Este método oferece a oportunidade de explorar regiões onde a coleta de dados via cálculos mecânico-quânticos é inacessível. Outro aspecto importante da utilização desta metodologia é a determinação de características moleculares mais precisas considerando a escolha das funções que descrevem os  $n$ -corpos. Assim sendo, o método MBE é formulado pela seguinte expressão

$$V_{ABC\dots N}(\vec{R}) = \sum V_A^{(1)} + \sum V_{AB}^{(2)}(R_{AB}) + \sum V_{ABC}^{(3)}(R_{AB}, R_{AC}, R_{BC}) + \dots \\ + \sum V_{ABC\dots N}^{(n)}(\vec{R}) \quad (2.10)$$

Na equação acima,  $V_A^{(1)}$  é a energia do átomo  $A$  com a soma correndo por todos os termos de um só corpo. Entretanto, se a energia de referência for tomada como a

energia de todos os átomos em seus estados fundamentais,  $V_A^{(1)}$  torna-se zero. O primeiro termo desta equação será diferente de zero apenas no caso em que a correta dissociação de determinada espécie ocorrer com o átomo  $A$  no estado excitado. Essa discussão é ilustrada na SEP global reportada por Song e Varandas [103] para o triátomo  $\text{H}_2\text{S}$ . Lá, a correta dissociação dos reagentes é alcançada quando o átomo de enxofre  $\text{S}(^1\text{D})$  é envolvido ao invés de seu estado fundamental,  $\text{S}(^3\text{P})$ .

A segunda parcela desta soma,  $V_{AB}^{(2)}$ , é atribuída a energia do fragmento de dois corpos em função das distâncias interatômicas ( $R_{AB}$ ). No ponto de equilíbrio, ou seja mínimo da curva, a separação internuclear é representada pelo símbolo  $R_e$ . Vale a pena ressaltar que para valores de  $R_{AB} < R_e$  o termo  $V_{AB}^{(2)} \rightarrow \infty$ , entretanto, para distâncias internucleares,  $R_{AB}$ , maiores que  $R_e$  o termo  $V_{AB}^{(2)} \rightarrow 0$  [84, 102]. Se considerarmos o limite de precisão espectroscópica ( $\leq 1 \text{ cm}^{-1}$ ) [104], a modelagem dos fragmentos diatômicos a uma representação analítica é desafiadora. Note que isso pode ser facilmente estendido a coleta do conjunto de energias de interação a ser ajustado.

A terceira parcela presente na Eq. (2.10) representa a energia do triátomo, dependente das três distâncias interatômicas  $R_{AB}$ ,  $R_{AC}$  e  $R_{BC}$ . O último termo da Eq. (2.10), representa a energia de interação de  $n$ -corpos. O método MBE oferece uma estratégia na construção de SEPs acuradas. No entanto, o método apresenta alguma dificuldade em reproduzir com precisão as interações de curto e longo alcance utilizando-se apenas de uma única função,  $V_{ABC\dots N}(\vec{R})$  [105]. De acordo com Varandas, as interações de longo alcance desempenham papel importante no estudo de colisões moleculares reativas e não-reativas [106]. Isso indicava que deveria haver algum melhoramento nesta metodologia.

### 2.2.2.2 Método DMBE

O termo “dividir para conquistar” (do inglês *divide to conquer*), aparece em uma série de trabalhos envolvendo diversas áreas do conhecimento desde que Maquiavel escreveu *O Príncipe* [107–110]. No contexto do ajuste de SEP/CEP, Varandas estendeu brilhantemente o método MBE para a expansão dupla de muitos corpos (DMBE) [106, 111, 112]. A essência do método consiste em dividir cada parcela presente na Eq.(2.10) em duas partes: uma que contabiliza a energia de longo alcance (ou *dynamical correlation* (dc)) e a outra descrevendo o curto alcance (ou energias *extended* Hartree-Fock (EHF)). Esta proposta é expressa de acordo com

$$V(R^N) = \sum_{n=1}^N \sum_{R^n \subset R^N} \left[ V_{EHF}^{(n)}(R^n) + V_{dc}^{(n)}(R^n) \right] \quad (2.11)$$

onde,  $R^{(n)}$  indica qualquer conjunto de  $n(n-1)/2$  coordenadas do fragmento contendo  $n$  átomos, que, por sua vez, é um subconjunto de  $R^N \equiv [R_1, R_2, \dots, R_{N(N-1)/2}]$ .

Segundo Varandas [105] “a energia HF contém a energia Coulombiana (devido às interações multipolares), a energia de troca (devido à troca de elétrons) e a energia de

indução (devido às interações multipolares induzidas)”. Ainda de acordo com o autor, a energia de correlação (dc) pode ser dividida em parcelas contendo contribuições das múltiplas excitações atômicas e energia de correlação interatômica (considerando grandes distâncias esta é identificada como a energia de dispersão) [105]. O caráter fenomenológico da metodologia é obtido uma vez que em muitas das vezes esses termos são construídos a partir de argumentos físicos. A vantagem do método está em oferecer a oportunidade de caracterizar as regiões intermediárias, onde os cálculos teóricos são computacionalmente caros, usando poucos pontos.

Examinando apenas o termo diatômico, temos que a partição de energia é dada por [113]

$$V(\mathbf{R}) = V_{\text{EHF}}(\mathbf{R}) + V_{\text{dc}}(\mathbf{R}), \quad (2.12)$$

onde, o primeiro termo se refere a energia Hartree-Fock estendida

$$V_{\text{EHF}}(\mathbf{R}) = DR^{-1} \left( 1 + \sum_{i=1}^N a_i r^i \right) \exp(-\gamma(r)r) \quad (2.13)$$

Na equação acima,  $r = R - R_e$ , onde  $R_e$  é a distância de equilíbrio no mínimo de energia da curva.

O segundo termo da Eq. (2.12) contempla a energia de correlação dinâmica, escrita como [113]

$$V_{\text{dc}}(\mathbf{R}) = - \sum_{n=6,8,10} C_n \chi_n(\mathbf{R}) R^{-n}, \quad (2.14)$$

em que  $C_n$  ( $n = 6, 8$  e  $10$ ) são os coeficientes de dispersão. A expansão multipolar

$$- \sum_{n=6,8,10} C_n R^{-n} = -\frac{C_6}{R^6} - \frac{C_8}{R^8} - \frac{C_{10}}{R^{10}}, \quad (2.15)$$

tem como termo dominante a interação dipolo-dipolo de London para dois átomos quaisquer A e B [114],  $-C_6/R^6$ , que descreve a força atrativa de longo alcance envolvida em experimentos de espalhamento ou em ajustes de curvas de potencial próximo do limite de dissociação [115]. O coeficiente  $C_6$  possui unidade de medida dada por [energia]  $\times$  [comprimento]<sup>6</sup>, sendo requerido em pesquisas tais como colisões envolvendo baixas temperaturas [116], predição de propriedades de cristais e vidros [117] e cálculo do segundo coeficiente virial [118].

Sobre os coeficientes de dispersão ( $C_6$ ,  $C_8$  e  $C_{10}$ ), em alguns casos é possível encontrá-los disponíveis na literatura, como para os diátomos NO e O<sub>2</sub> [119], em outros casos esses valores devem ser calculados. Assim sendo, neste trabalho adotou-se a seguinte estratégia:

1. O primeiro passo é estimar o coeficiente de Van der Waals  $C_6$ , através da expressão [114]

$$C_6(A, B) = [C_6(A)C_6(B)]^{1/2}, \quad (2.16)$$

onde  $C_6(A)$  e  $C_6(B)$  são coeficientes atômicos. Neste sentido, o autor recomenda o trabalho de Gould e Bucko [120], no qual valores deste parâmetro para átomos e íons das linhas 1 até 6 da tabela periódica foram reportados.

2. O próximo passo consiste em utilizar a relação [111]

$$C_n/C_6 = k_n R_0^{a(n-6)/2}, \quad (2.17)$$

com a finalidade de obter valores para os coeficientes  $C_8$  e  $C_{10}$ . Nesta expressão,  $k_8 = 1$ ,  $k_{10} = 1.31$ , e  $a = 1.54$  são parâmetros universais.

3. Por último, é possível avaliar a confiabilidade destes valores através da relação proposta por Thakkar  $C_6 C_{10}/C_8^2 \approx \gamma$  [121, 122]. De acordo com o autor, boas predições tendem a possuir  $\gamma \sim 1.33$ .

Na Eq. (2.14),  $\chi_n(R)$  são funções de amortecimento escritas como

$$\chi_n(R) = \left[ 1 - \exp\left(-A_n \frac{R}{\rho} - B_n \frac{R^2}{\rho^2}\right) \right]^n, \quad (2.18)$$

onde  $A_n$  e  $B_n$  são funções auxiliares definidas por

$$A_n = \alpha_0 n^{-\alpha_1} \quad (2.19)$$

e

$$B_n = \beta_0 \exp(-\beta_1 n) \quad (2.20)$$

Os parâmetros adimensionais universais são  $\alpha_0 = 16.36606$ ,  $\alpha_1 = 0.70172$ ,  $\beta_0 = 17.19338$  e  $\beta_1 = 0.09574$ . Funções de amortecimento foram propostas levando em consideração o efeito da sobreposição de carga (*charge overlap*) entre nuvens eletrônicas das espécies interagentes em pequenas distâncias interatômicas [123].

Para um par de átomos X e Y,  $\rho = 5.5 + 1.25R_0$  é um fator de escala das distâncias [106]. Nesta relação, a distância típica na qual as nuvens eletrônicas começam a se sobrepor é dada pelo raio de LeRoy  $R_0 = 2 \left( \langle r_X^2 \rangle^{1/2} + \langle r_Y^2 \rangle^{1/2} \right)$  [124], onde  $\langle r_X^2 \rangle$  e  $\langle r_Y^2 \rangle$  são os raios atômicos dos átomos X e Y, respectivamente. O trabalho de Desclaux [125] reporta uma gama de valores  $\langle r_X^2 \rangle$ , sendo, portanto, um excelente ponto de partida no cálculo do fator de escala  $\rho$ .

### 2.3 Cálculos *ab initio*

Até o presente momento, o problema eletrônico foi formulado, identificando-se que  $\mathcal{E}_n(\mathbf{R})$  são as superfícies/curvas de energia potencial de  $n$  estados na qual os núcleos atômicos do sistema molecular se movem. Após esse estágio, duas abordagens frequentemente utilizadas no ajuste das energias eletrônicas foram mostradas. No entanto, para obter os

autovalores e autofunções do problema eletrônico recorre-se aos chamados cálculos *ab initio*. Segundo Young [126]: “este nome (*ab initio*) é dado a cálculos derivados diretamente de princípios teóricos, sem inclusão de dados experimentais.”

Métodos *ab initio* necessitam de mais recursos computacionais do que as abordagens semi-empíricas, que, normamente, são usadas com o auxílio de parâmetros baseados em dados experimentais [126]. Neste cenário, um método bem estabelecido para calcular soluções aproximadas para a equação de Schrödinger contendo N-elétrons é o método Hartree-Fock (HF). Nas próximas seções detalhes desta metodologia serão discutidos.

### 2.3.1 O método de Hartree

A aproximação de Hartree-Fock (HF) constitui o tipo mais simples de cálculo *ab initio*, usado como ponto de partida para métodos ainda mais precisos [127]. Antes de abordar este tópico vale a pena lembrar o conceito de partículas independentes. Neste modelo, considera-se o movimento de um único elétron como independente da dinâmica dos elétrons remanescentes [4]. Assim sendo, as interações entre as partículas são estudadas considerando interações de uma forma média.

No modelo proposto por Hartree [128], cada elétron  $i$  é tratado de forma independente, sendo descrito por uma função de onda espacial dependente do vetor posição,  $\mathbf{r}$ , tal que a probabilidade de encontrar um elétron no elemento de volume  $d\mathbf{r}$  é  $|\psi_i(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r}$  [88]. Desconsiderando a repulsão elétron-elétron,  $\hat{V}_{ee}$ , o Hamiltoniano de um elétron é escrito na forma

$$\hat{h}(i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + \sum_A \frac{Z_A}{R_{iA}}, \quad (2.21)$$

em que o operador  $\hat{h}(i)$  deve satisfazer a equação de Schrödinger de um elétron [129]

$$\sum_i^N \hat{h}(i)\psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i\psi_i(\mathbf{r}) \quad (2.22)$$

Desde que o Hamiltoniano é construído a partir do somatório de Hamiltonianos de um elétron, tem-se que a autofunção total para o sistema de N-elétrons passa a ser o produto de autofunções de um elétron (chamado de orbital)

$$\Psi_{PH} = \psi_1\psi_2 \cdots \psi_N, \quad (2.23)$$

conhecida pelo nome produto de Hartree (PH) [129].  $\Psi_{PH}$  é função das coordenadas de todos os elétrons, em que  $\psi_1$  depende apenas das coordenadas espaciais (x,y,z) do elétron 1,  $\psi_2$  depende apenas das coordenadas espaciais do elétron 2 e assim sucessivamente. O autovalor  $E$  é obtido de acordo com

$$\hat{H}\Psi_{PH} = E\Psi_{PH}, \quad (2.24)$$

onde  $E$  é igual ao somatório dos autovalores de energia de cada elétron, ou seja,  $E = \sum \epsilon_i$ .

A vantagem obtida em utilizar este procedimento é que os orbitais são calculados iterativamente, também chamado de método do campo auto-consistente (*self-consistent-field method*). No entanto, ao menos dois problemas são desconsiderados nesta metodologia: (1) os elétrons possuem número quântico de spin,  $\vec{S}$ . Como mostrado pelo experimento de Stern-Gerlach [82], essa característica intrínseca ao elétron quando interage com um campo magnético orientado na direção  $z$ , produz autovalores associados ao operador  $S_z$  valendo  $\pm\hbar/2$ . Isso sugere que as autofunções de um elétron presentes em (2.23) não devem ser as mais adequadas. (2) A função de onda total,  $\Psi_{PH}$ , não satisfaz o requisito de antissimetria nas coordenadas eletrônicas. Esses obstáculos apontados foram corrigidos por Fock [130] e Slater [131].

### 2.3.2 Determinante de Slater e o método Hartree-Fock

A aproximação de Hartree-Fock é um melhoramento do método proposto anteriormente por Douglas Hartree. A função de onda eletrônica total deve ser antissimétrica em relação a troca de coordenadas de 2 elétrons quaisquer, uma vez que elétrons são partículas fermiônicas, tratados como indistinguíveis. Além do mais, foi visto na seção 2.3.1 que, levando em conta a Teoria de Hartree, os orbitais são dependentes apenas das coordenadas espaciais. Os elétrons possuem spin. Em vista disso, Slater propôs uma função de onda composta não apenas pelos orbitais espaciais, mas por spin-orbitais. A saber, um spin-orbital, representado por  $\chi_i$ , é o produto entre o orbital espacial,  $\psi(x,y,z)$ , e a função de spin de um único elétron,  $\alpha$  ou  $\beta$  [88].

Buscando informações sobre os autovalores associados as funções de spin  $\alpha$  e  $\beta$ , temos as seguintes relações de autoestado e autovalores [84]

$$S_z\alpha = \frac{\hbar}{2}\alpha \quad (2.25)$$

e

$$S_z\beta = -\frac{\hbar}{2}\beta \quad (2.26)$$

Note que aplicando o operador  $\hat{S}_z$  na autofunção  $\alpha$  obtem-se apenas um autovalor ( $\hbar/2$ ). O mesmo ocorre para a autofunção  $\beta$ , onde o autovalor resultante é  $-\hbar/2$ . Esses autovalores são frequentemente representados por setas:  $\uparrow$  (elétron com spin 1/2 ou função de spin  $\alpha$ ) e  $\downarrow$  (elétron com spin -1/2 ou função de spin  $\beta$ ). Portanto, para Slater um orbital é produzido por dois possíveis spin-orbitais [88]

$$\chi_i(\mathbf{r}_i, \omega = \mathbf{x}_i) = \psi_i(\mathbf{r}_i) \begin{cases} \alpha(\omega) \\ \beta(\omega) \end{cases} \quad (2.27)$$

Em resumo, ao menos duas diferenças podem ser identificadas quando comparadas as funções de onda de Hartree e Slater: (i) a função de onda de Slater é construída a partir

de spin-orbitais, enquanto a de Hartree depende apenas das coordenadas espaciais; (ii) A função de onda de Hartree é escrita como um produto de autofunções de um elétron. Já a de Slater é expressa como um determinante dessas autofunções, chamado de determinante de Slater [4]. Respeitando a propriedade de antissimetria, o determinante de Slater (dS) para um sistema multieletrônico é dado por [88]

$$\begin{aligned}\Psi_{dS}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_n) &= \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\mathbf{x}_1) & \chi_1(\mathbf{x}_2) & \dots & \chi_1(\mathbf{x}_n) \\ \chi_2(\mathbf{x}_1) & \chi_2(\mathbf{x}_2) & \dots & \chi_2(\mathbf{x}_n) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \chi_x(\mathbf{x}_1) & \chi_x(\mathbf{x}_2) & \dots & \chi_x(\mathbf{x}_n) \end{vmatrix} \\ &= \frac{1}{\sqrt{n!}} \det|\chi_1(\mathbf{x}_1)\chi_2(\mathbf{x}_2) \dots \chi_n(\mathbf{x}_n)|\end{aligned}\quad (2.28)$$

Os determinantes de Slater são construídos organizando os spin-orbitais em colunas e os elétrons são representados pelas linhas. O fator  $\sqrt{n!}$  é o fator de normalização, onde  $n$  é o número de spin-orbitais ocupados. O determinante é zero se duas ou mais linhas ou mesmo colunas são idênticas. Suponha que queremos obter o determinante de Slater para dois elétrons, ou seja,  $n = 2$ . Neste caso, temos

$$\Psi_{dS}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\chi_1(\mathbf{x}_1)\chi_2(\mathbf{x}_2) - \chi_2(\mathbf{x}_1)\chi_1(\mathbf{x}_2)], \quad (2.29)$$

onde o sinal negativo assegura que  $\Psi_{dS}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$  seja antissimétrica com respeito a troca de coordenadas dos elétrons 1 e 2. É importante salientar que esta aproximação não descreve de forma adequada a interação Coulombiana oriunda da repulsão instantânea dos elétrons. Isto significa que a repulsão elétron-elétron é incluída apenas como um potencial efetivo [88].

A energia eletrônica de um determinante de Slater ( $E_{dS}$ ) é obtida fazendo uso do método variacional. Dado um sistema molecular, esta metodologia é amplamente utilizada para encontrar seu autovalor de mais baixa energia. Portanto, os orbitais moleculares, OM, “corretos” são aqueles que minimizam a autoenergia,  $E_{dS}$ . Assumindo que a função de onda para o estado fundamental é um determinante de Slater, digamos  $\Psi_0$ , temos

$$E_0 = \langle \Psi_0 | \hat{H}_{ele} | \Psi_0 \rangle \quad (2.30)$$

A autoenergia,  $E_0$ , é, então, calculada de acordo com o Hamiltoniano eletrônico formado pela soma entre o Hamiltoniano monoelétrônico (Eq. (2.21)) e o termo repulsivo  $\hat{V}_{ee}$ , da seguinte forma

$$\begin{aligned}\hat{H}_{ele} &= \hat{h}(i) + \hat{V}_{ee} \\ &= \hat{h}(i) + \sum_{i=1}^N \sum_{i>j}^N \frac{1}{r_{ij}} \\ &= \mathcal{O}_1 + \mathcal{O}_2\end{aligned}\quad (2.31)$$

onde  $\mathcal{O}_1$  é o operador que descreve a energia cinética e potencial atrativa (em relação aos núcleos) do elétron  $i$ , operador de um elétron.  $\mathcal{O}_2$  é o operador que representa o potencial repulsivo entre o elétron  $i$  e o elétron  $j$ , operador de dois elétrons [4].

Usando esses operadores, a Eq. (2.30) passa a ser expressa como

$$E_0 = \langle \Psi_0 | \mathcal{O}_1 + \mathcal{O}_2 | \Psi_0 \rangle = \langle \Psi_0 | \mathcal{O}_1 | \Psi_0 \rangle + \langle \Psi_0 | \mathcal{O}_2 | \Psi_0 \rangle \quad (2.32)$$

Seguindo o que é proposto no livro de Szabo e Ostlund [88] e fazendo uso da notação de Dirac, é possível mostrar que

$$E_0 = \sum_{i=1} \langle \chi_i | \hat{h}(1) | \chi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i,j} [\langle \chi_i \chi_j | \chi_i \chi_j \rangle - \langle \chi_i \chi_j | \chi_j \chi_i \rangle], \quad (2.33)$$

onde a primeira parcela são integrais de 1 elétron e a segunda representa integrais de 2 elétrons. A integral coulombiana,  $J_{ij}$ , representa a repulsão eletrostática entre duas nuvens de carga, identificada como

$$J_{ij} = \langle \chi_i \chi_j | \chi_i \chi_j \rangle \quad (2.34)$$

A integral de troca,  $K_{ij}$ , não tem análogo clássico como o primeiro termo, sendo expressa da seguinte maneira

$$K_{ij} = \langle \chi_i \chi_j | \chi_j \chi_i \rangle \quad (2.35)$$

Após alguma manipulação algébrica, veja detalhes em [88], obtém-se a equação de Hartree-Fock

$$\hat{f}_i \chi_i = \epsilon_i \chi_i, \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (2.36)$$

A aproximação Hartree-Fock leva a um conjunto de equações integro-diferenciais, cada uma envolvendo as coordenadas de um único elétron. A solução da equação HF é difícil, e, mesmo após algum esforço, apenas será possível para átomos e diátomos. No entanto, as moléculas são feitas de átomos, logo, é plausível imaginar que os orbitais moleculares possam ser descritos em termos de combinações lineares de orbitais atômicos. Essa ideia foi proposta por Roothaan em 1951 [132]. Denotando as funções de base atômica como  $\phi$ , obtém-se a expansão

$$\chi_i = \sum_{\mu} C_{\mu i} \phi_{\mu} \quad (2.37)$$

ou, em notação de Dirac,

$$|\chi_i \rangle = \sum_{\mu} C_{\mu i} |\phi_{\mu} \rangle \quad (2.38)$$

Substituindo a equação acima em (2.36) e multiplicando ambos os lados por  $\langle \chi_i |$ , tem-se

$$\sum_{\mu} C_{\mu i} \langle \phi_{\nu} | \hat{f}_i | \phi_{\mu} \rangle = \epsilon_i \sum_{\mu} C_{\mu i} \langle \phi_{\nu} | \phi_{\mu} \rangle, \quad (2.39)$$

isso pode ser simplificado pela introdução da notação matricial

$$\mathbf{F} = F_{\nu\mu} = \langle \phi_{\nu} | \hat{f}_i | \phi_{\mu} \rangle \quad (2.40)$$

para o operador de Fock

$$\mathbf{S} = S_{\nu\mu} = \langle \phi_\nu | \phi_\mu \rangle \quad (2.41)$$

para o operador de sobreposição (*overlap*),  $\mathbf{C}$  é o vetor com os coeficientes da expansão a serem otimizados. Agora, as equações Hartree-Fock-Roothaan podem ser escritas na forma compacta [88]

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\epsilon \quad (2.42)$$

### 2.3.3 Métodos pós-Hartree-Fock

Na aproximação HF, cada elétron  $i$  está sujeito a interações com um campo médio criado por outros elétrons, ou seja, a interação elétron-elétron real é substituída por uma interação média [133]. A energia de correlação é essencialmente a energia que o procedimento Hartree-Fock falha em considerar, mesmo conseguindo construir um determinante de Slater mais preciso possível. Assim sendo, define-se a energia de correlação ( $E_{corr}$ ) como a diferença entre a energia exata ( $E_{exata}$ ), calculada desprezando efeitos relativísticos, e a energia Hartree-Fock ( $E_{HF}$ ) [127]

$$E_{corr} = E_{exata} - E_{HF} \quad (2.43)$$

a energia de correlação é responsável pela descrição quantitativa e, em muitos casos, qualitativa de propriedades químicas.

Para calcular as energias eletrônicas totais com “precisão química” (1 kcal/mol) [134], é sempre conveniente utilizar métodos teóricos mais sofisticados para incluir a correlação entre elétrons. Nos casos onde átomos pesados ( $Z$  grande) são examinados, efeitos relativísticos não devem ser desprezados. Entretanto, cálculos *ab initio* acurados necessitam de recursos computacionais que, em muitos casos, apenas é viável para sistemas pequenos. Existem algumas aproximações desenvolvidas visando determinar a energia de correlação, conhecidos como métodos pós-HF. Dois exemplos de métodos baseados no princípio variacional são: Interação de Configuração (*Configuration interaction*) e o Método do Campo Autoconsistente Multiconfiguracional (*Multi-Configuration Self-Consistent Field*). Há também aproximações que utilizam teoria de perturbação como Moller-Plesset (MP $n$ ), com  $n$ , geralmente, recebendo os valores de 2, 3 e 4.

Abaixo são descritos, de forma sucinta, apenas os métodos mais utilizados ao longo deste trabalho.

### 2.3.4 Método interação de configuração (CI)

Para recuperar a energia de correlação é necessário ir além da aproximação de HF. Neste sentido, o método interação de configuração foi o primeiro método pós-HF proposto [135]. Uma função de onda CI é uma combinação linear de determinantes de

Slater, com coeficientes determinados a partir do método variacional. A expansão CI é dada por

$$|\Phi\rangle = c_0 |\Psi_0\rangle + \sum_{ia} c_i^a |\Psi_i^a\rangle + \sum_{a<b, i<j} c_{ij}^{ab} |\Psi_{ij}^{ab}\rangle + \sum_{a<b<c, i<j<k} c_{ijk}^{abc} |\Psi_{ijk}^{abc}\rangle + \dots \quad (2.44)$$

onde  $|\Psi_0\rangle$  é a função de onda HF e os coeficientes  $c$ 's são chamados de coeficientes CI.  $|\Psi_i^a\rangle$  significa o determinante Slater formado pela substituição do spin-orbital  $i$  em  $|\Psi_0\rangle$  com spin-orbital  $a$  tendo coeficiente CI associado dado por  $c_i^a$  e assim por diante [136]. Truncar o espaço CI é importante para economizar tempo computacional. Cabe ressaltar que o método CI mais simples que melhora o método HF é um CI que agrega todas as excitações simples  $|\Psi_i^a\rangle$  e duplas  $|\Psi_{ij}^{ab}\rangle$ , conhecido como método CISD [136], uma vez que as excitações simples (CIS) não fornecem melhoramentos sobre os resultados HF [4]. A Eq. (2.44) pode ser reescrita como

$$|\Phi\rangle = c_0 |\Psi_0\rangle + c_S |\Psi_S\rangle + c_D |\Psi_D\rangle + c_T |\Psi_T\rangle + \dots \quad (2.45)$$

Os coeficientes  $c$ 's são determinados via método variacional, de acordo com

$$E_{CI} = \min \frac{\langle \Psi_{CI} | \hat{H} | \Psi_{CI} \rangle}{\langle \Psi_{CI} | \Psi_{CI} \rangle} \quad (2.46)$$

### 2.3.5 O Método do Campo Autoconsistente Multiconfiguracional (MCSCF)

Os cálculos MCSCF também utilizam múltiplos determinantes. Essa aproximação se parece com o método CI, entretanto, além da otimização dos coeficientes  $c$ 's há também a otimização dos orbitais moleculares usados na construção dos determinantes [88].

O método *Complete Active Space Self-Consistent Field* (CASSCF) é um caso particular de MCSCF [4]. Um cálculo CASSCF apresenta três subespaços [137], veja Figura 4. O primeiro subespaço, denominado espaço inativo, possui todos os orbitais duplamente ocupados. O segundo subespaço é conhecido como espaço ativo, onde os elétrons são distribuídos de todas as maneiras possíveis para formar a expansão CASSCF. Finalmente, o terceiro subespaço, conhecido como espaço virtual, consiste em orbitais que permanecem desocupados em todas as configurações consideradas.

A escolha de um espaço de referência, CAS (ou espaço ativo), é realizada selecionando os orbitais ditos “mais importantes” (orbitais ativos) e distribuindo os elétrons “mais importantes” (elétrons ativos) entre eles [138]. Uma notação comum ao uso do espaço de referência é denotá-lo por CAS ( $m, n$ ), indicando que  $m$  elétrons estão distribuídos de todas as maneiras possíveis em  $n$  orbitais. Como exemplo, considere o espaço ativo CAS(7,4), isso significa que 7 elétrons estão distribuídos em 4 orbitais ativos. Vale a pena notar que a escolha do espaço ativo tem por característica definir o MCSCF (função de onda multiconfiguracional, muitas vezes denominado como CASSCF) usado para obter os orbitais.

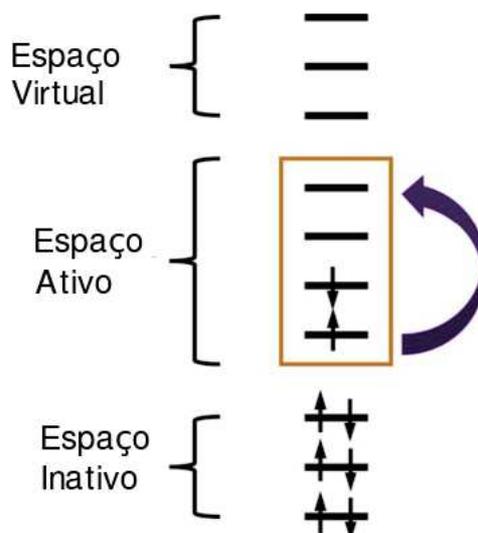


Figura 4 – FONTE: Adaptado de Townsend *et al.* [137].

### 2.3.6 O Método Interação de Configurações Multireferencial (MRCI)

Segundo Cramer, o formalismo usado no método Interação de Configurações Multireferencial (*multireference configuration interaction*), também denotado como MRCI, é bastante semelhante ao CI, exceto que em vez da função de onda HF servindo como referência para todas as configurações decorrentes das excitações simples e duplas, uma função de onda MCSCF é adotada [129]. Neste trabalho, a função de onda  $\Psi^{\text{MRCI}}$  será gerada a partir do método CASSCF.

Em 1974, Langhoff e Davidson [139] estudaram a molécula de nitrogênio e propuseram a fórmula empírica

$$\Delta E_D = (1 - C_0^2) \times E_{corr} \quad (2.47)$$

para estimar os efeitos de excitações de ordem superior nas energias obtidas com o método CI. Ao longo deste trabalho, a correção de Davidson é indicada pelo símbolo “+Q” ou “(Q)”. Na equação acima,  $C_0$  é o coeficiente de  $\Psi_0$  para a função de onda normalizada. Em cálculos multireferenciais utiliza-se a notação [140, 141]

$$\Delta E_D = (1 - \sum_i |C_i|^2) \times (E_{\text{MRCI}} - E_{\text{REF}}), \quad (2.48)$$

onde  $E_{\text{MRCI}}$  é a energia obtida via método MRCI e  $E_{\text{REF}}$  é a energia de referência [141, 142].

### 2.3.7 Conjunto de bases

Segundo Cramer, “O conjunto de bases é o conjunto de funções matemáticas a partir das quais a função de onda é construída (orbitais moleculares)” [129]. Um conjunto de base é denominado completo se abrange todo o espaço de qualquer função e ortogonal

se as funções de base são linearmente independentes. Com a finalidade de representar os OMs, dois tipos de funções foram propostas na literatura: funções de Slater e Gaussianas. Os orbitais tipo Slater (STO) apresentam a seguinte forma funcional [143]

$$\chi_{\xi,n,l,m}(r, \theta, \phi) = NY_{l,m}(\theta, \phi)r^{n-1} \exp^{-\xi r}, \quad (2.49)$$

em que  $N$  é um fator de normalização.  $Y_{l,m}$  são os harmônicos esféricos e  $\xi$  é um número inteiro, determinado variacionalmente. As coordenadas  $r, \theta, \phi$  são as coordenadas do elétron em relação ao núcleo. Os números quânticos principal, de momento angular e magnético são representados pelas letras  $n, l$  e  $m$ , respectivamente. O número quântico  $l$  determina a forma do orbital, ou seja,  $l = 1$  são funções tipo  $s$ ,  $l = 2$  são funções tipo  $p$  e assim sucessivamente. Por outro lado,  $m$  relaciona-se com a orientação espacial do orbital sendo limitado por  $-1 \leq m \leq 1$ . Entretanto, o emprego deste tipo de função tem como consequência o alto custo computacional devido as integrais de 2 elétrons [84]. Destaca-se que o número de integrais a serem determinadas aumenta de acordo com  $N^4$ , onde  $N$  é o número de funções de base.

Atualmente, os orbitais Gaussianos (GTO) são as mais utilizadas nos cálculos de estrutura eletrônica. Tais funções empregam exponencias dependentes de  $r^2$  sendo essenciais na velocidade de solução do cálculo de integrais sendo, portanto, computacionalmente menos custoso. A função GTO é expressa como

$$\chi_{\xi,n,l,m}(r, \theta, \phi) = NY_{l,m}(\theta, \phi)r^{2n-2-l} \exp^{-\xi r^2} \quad (2.50)$$

Ambos as funções, STOs e GTOs, podem ser escolhidos para formar uma base completa, contudo, os orbitais GTOs apresentam problemas em descrever a porção radial em comparação com os STOs. Essa dificuldade pode ser visualizada na Figura 5 para o orbital  $1s$ , adaptada de [129]. Assim sendo, mais GTOs são necessárias a fim de obter precisão comparável a dos STOs.

Uma combinação de  $n$  Gaussianas é chamada de “STO- $n$ G”. Quando  $n = 1$ , temos STO-1G, para  $n = 2$ , temos STO-2G, já para  $n = 3$ , temos STO-3G e assim sucessivamente. Isso está representado na Figura 6, fixando  $\xi = 1$ . Entretanto, o conjunto de base GTO não é suficiente para recuperar a energia de correlação em cálculos *ab initio*. Buscando alcançar descrições quantitativas e qualitativas confiáveis das propriedades físico-químicas de um sistema multieletrônico, deve-se empregar funções com alto momento angular ( $p, d, f, \dots$ ). Neste contexto, uma classe específica de conjuntos de bases chamados *correlation consistent polarized valence basis sets*, denotado por cc-pVnZ ( $n = D, T, Q, \text{etc.}$ ) foi proposta por Dunning [144] tendo por foco principal recuperar a maior parte desta energia em sistemas altamente correlacionados ( $\sim 99\%$  [85]).

Neste trabalho, optou-se por usar o conjunto de bases *augmented correlation-consistent polarized valence*, denotados por aug-cc-pVnZ ou AVnZ, a fim de melhor

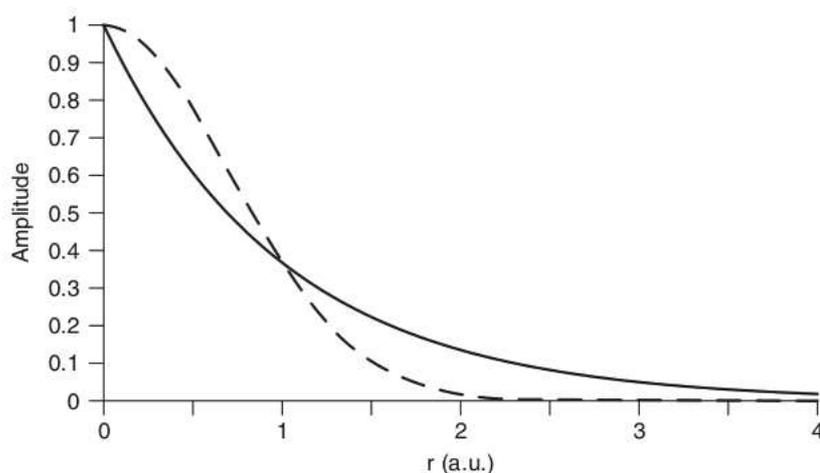


Figura 5 – FONTE: Adaptado de Cramer *et al.* [129]. A linha sólida se refere ao comportamento de uma função do tipo STO e a tracejada de uma tipo GTO.

descrever as energias eletrônicas e fenômenos a longas-distâncias internucleares como interações de Van der Waals, estados de Rydberg e momentos de dipolo [141]. Como antes, o número cardinal  $n$  recebe os valores de D, T, Q, etc. Dunning *et al.* [145] e Bauschlicher e Partridge [146] verificaram que o desempenho de cálculos *ab initio* aplicados aos elementos da segunda linha da tabela periódica são significativamente melhorados com a adição de uma função  $d$  (*tight d function*). Em particular, aqueles compostos contendo átomos de enxofre.

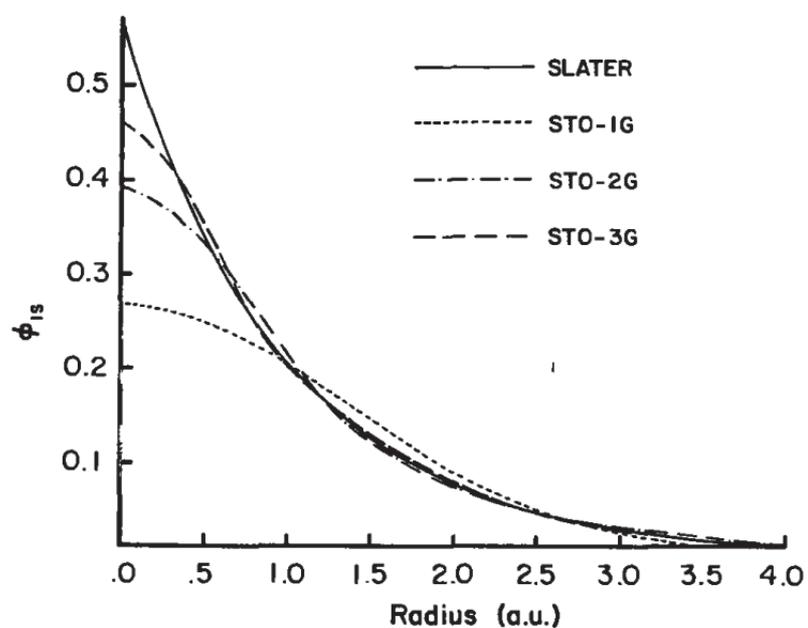


Figura 6 – FONTE: Adaptado de Szabo e Ostlund, *Modern Quantum Chemistry et al.* [88].

## 2.4 Constantes Espectroscópicas, Energias Rovibracionais e Transições vibrônicas

Dado um sistema molecular de interesse, o ajuste das energias eletrônicas envolveu ao menos 8 passos:

- Definir spin ( $S$ ) e multiplicidade ( $2S+1$ ) dos estados escolhidos;
- Construir do espaço ativo  $[CAS(m, n)]$ ;
- Adotar um conjunto de bases;
- Construir as funções de onda, digamos  $\Psi^{CASSCF}$  e  $\Psi^{MRCI}$ , com as informações coletadas acima;
- Estabelecer o intervalo de distâncias internucleares,  $R$ , a serem exploradas;
- Calcular, com o auxílio de programas de Química Quântica, as energias HF, CASSCF, MRCI e MRCI com correção de Davidson (MRCI+Q);
- Plotar gráficos a fim de examinar a convergência dos cálculos realizados;
- Uma vez que as energias convergiram de maneira satisfatória, chegou a hora de ajustá-las com a representação analítica EHFACE [113].

Todos os cálculos teóricos foram realizados usando dois pacotes de programas *ab initio*: (1) MOLPRO, desenvolvido por Werner e colaboradores [147] e (2) ORCA, desenvolvido por Neese *et al.* [148]. Levando isso em conta, a próxima etapa consistiu-se em determinar propriedades moleculares e verificar se essas estão em acordo com medidas experimentais. Optou-se nesta tese em adaptar o método de Brent [149] (veja Apêndice A) implementado em [150] para minimizar a função dada pela Eq. (2.12). Com o valor obtido de energia na geometria de equilíbrio ( $R_e$ ), outras quantidades espectroscópicas foram derivadas com o auxílio das constantes de força.

As energias de excitação estão representadas por  $T_e$  e são computadas a partir do mínimo do estado fundamental. A frequência de vibração harmônica e anarmônica são dadas por  $\omega_e$  e  $\omega_e x_e$ , respectivamente. A constante rotacional é definida por  $B_e$  e a constante de interação vibração-rotação é  $\alpha_e$ . A energia do poço de potencial (mínimo da curva) será denotada ao longo deste trabalho por  $D_e$ , enquanto a energia de dissociação é representada por  $D_0$ . A energia de dissociação diatômica foi calculada usando a aproximação

$$D_0 = D_e - \frac{\omega_e}{2}, \quad (2.51)$$

em que  $\omega_e/2$  é a energia de ponto zero (do inglês *zero point energy*, ZPE). Cabe ressaltar que, na ausência de valores  $D_0$  experimentais, utilizou-se a relação, válida para potenciais tipo Morse, [87]

$$D_0 \approx \frac{\omega_e^2}{4\omega_e x_e} \quad (2.52)$$

com o objetivo de estimá-los e compará-los com nossos valores.

O espectros rovibracionais bem como as probabilidades de transição entre dois estados eletrônicos quaisquer foram determinados utilizando o programa LEVEL desenvolvido por Le Roy [151]. Os arquivos de entrada foram escritos usando informações extraídas das curvas EHFACE com auxílio do *software* RKR1 [152]. O programa LEVEL pode ser usado para resolver numericamente a parte radial da equação de Schrödinger

$$\left[ \frac{-\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hbar^2}{2\mu r^2} J(J+1) + V(r) \right] \psi_{v,J}(r) = E_{v,J} \psi_{v,J}(r) \quad (2.53)$$

onde  $\mu$  é a massa reduzida<sup>2</sup> do sistema,  $J$  o número quântico rotacional e  $v$  o número quântico vibracional.

Para uma molécula diatômica, os níveis de energias rovibracionais ( $E_{v,J}$ ) de um determinado estado eletrônico podem ser calculadas pela seguinte série de potências:

$$\begin{aligned} E_{v,J} = & G_v + B_v [J(J+1)] - D_v [J(J+1)]^2 \\ & + H_v [J(J+1)]^3 + L_v [J(J+1)]^4 \\ & + M_v [J(J+1)]^5 + N_v [J(J+1)]^6 \\ & + O_v [J(J+1)]^7 \end{aligned} \quad (2.54)$$

em que  $G_v$  é a energia vibracional associada ao número quântico  $v$ . As energias rotacionais são dadas pelos coeficientes  $B_v$  (constante rotacional),  $D_v$ ,  $H_v$ ,  $L_v$ ,  $M_v$ ,  $N_v$  e  $O_v$  (constantes de distorção centrífuga) para o  $v$ -ésimo nível vibracional.

Quando uma molécula absorve radiação, a energia excedente pode causar rearranjo eletrônico de forma que a molécula se mova para um estado mais excitado ou iônico. Isto é, a CEP (ou SEP) que governa o movimento nuclear muda à medida que o estado eletrônico muda durante a transição [153].

Experimentalmente, o espectro molecular resultante de transições eletrônicas consiste em linhas que correspondem a diferentes estados rovibracionais. De acordo com Hollas “cada transição vibracional observada na fase gasosa dá origem ao que é chamamos de “banda” no espectro. A palavra “linha” é reservada para descrever uma transição entre níveis rotacionais associados a dois níveis vibracionais dando origem à estrutura fina de uma banda” [154].

A Física Atômica e Molecular desempenha papel considerável na predição e interpretação de espectros moleculares [54, 155–158]. Neste sentido, as regras de seleção nos dizem quais transições são permitidas e quais não são. Transições eletrônicas ocorrem principalmente por dipolo elétrico cujas regras de seleção são as seguintes [154, 159]:

1.  $\Delta\Lambda = 0, \pm 1$ . Nesta caso, as transições  $\Sigma$ - $\Sigma$  e  $\Sigma$ - $\Pi$  são permitidas, enquanto as transições  $\Sigma$ - $\Delta$  não são ( $\Delta\Lambda = 2$ ).

<sup>2</sup> A massa reduzida é calculada por  $\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$ , em que A e B representam núcleos atômicos.

2.  $\Delta S = 0$ , ou seja, transições entre estados caracterizados pelo mesmo número quântico  $S$  são permitidas (por exemplo, transições dubleto-dubleto). Já transições entre estados eletrônicos com diferentes  $S$  são estritamente proibidas. Como exemplo tem-se as transições tripleto-quinteto.
3. Para transições entre multipletos vale a regra  $\Delta\Omega = 0$ .
4. Transições entre  $\Sigma^+-\Sigma^+$  e  $\Sigma^--\Sigma^-$  são permitidas. Por outro lado, transições  $\Sigma^+-\Sigma^-$  não são permitidas.
5. Em diatômicas homonucleares, transições envolvendo paridades  $g \leftrightarrow u$  são permitidas, outras combinações são proibidas.

Nos parágrafos anteriores foram discutidos dois tópicos: (a) como as energias rovibracionais,  $E_{v,J}$ , são obtidas e (b) as regras de seleção mais gerais que regem transições vibrônicas entre dois estados. No entanto, nenhuma informação foi dada a respeito das intensidades dos espectros. Seja  $\psi_{e'v'}$  e  $\psi_{e''v''}$  as funções de onda vibrônicas para os estados superior e inferior, respectivamente. É possível mostrar que, dentro da aproximação Born-Oppenheimer, defini-se o momento de transição entre  $e'v' \rightarrow e''v''$  como [160, 161]

$$\mathbf{R}_{ev} = \langle e'v' | \vec{\mu} | e''v'' \rangle, \quad (2.55)$$

em que  $\vec{\mu}$  é o momento de dipolo elétrico. Num sistema molecular, define-se o operador momento de dipolo elétrico como

$$\vec{\mu} = \sum q_i \mathbf{r}_i, \quad (2.56)$$

onde  $q_1, q_2, q_3, \dots, q_i$  são as carga elétricas e  $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_i$  são os correspondentes vetores posição.

Note que a quantidade  $\mathbf{R}_{ev}$  possui mesma unidade que  $\vec{\mu}$  ( $ea_0$ ). Na Eq. (2.55), a integração deve ser realizada sobre as coordenadas eletrônicas e nucleares [154]. Em consequência da aproximação BO, pode-se separar a função de onda  $\psi_{ev}$  no produto  $\psi_e \psi_v$ , uma vez que a função de onda vibracional depende apenas das coordenadas nucleares. Desta maneira, obtém-se o momento dipolar de transição<sup>3</sup>, TDM, dado por [160]

$$\text{TDM} = \langle e' | \vec{\mu} | e'' \rangle, \quad (2.57)$$

A integral de sobreposição (*overlap integral*) entre dois estados vibracionais diferentes é

$$I_{v'v''} = \langle v' | v'' \rangle \quad (2.58)$$

<sup>3</sup> do inglês *transition dipole moment*, TDM.

A intensidade relativa observada nos espectros moleculares relaciona-se com o quadrado da integral das funções de ondas vibracionais dos estados iniciais e finais

$$q_{v'v''} = |I_{v'v''}|^2, \quad (2.59)$$

conhecida como fator Franck-Condon [154, 162]. Usando a relação de completeza

$$\sum_v |v\rangle\langle v| = 1 \quad (2.60)$$

é possível mostrar que os fatores FC estão sujeitos a seguinte regra de soma [161]

$$\sum_{v''} q_{v'v''} = \sum_{v''} \langle v'|v''\rangle \langle v''v'\rangle = \langle v'|v'\rangle = 1 \quad (2.61)$$

Outras quantidades como a força do oscilator (*oscillator strength*), o coeficiente A de Einstein e o r-centróide são também utilizadas na investigação de transições vibrônicas em espectroscopia molecular [162, 163]. As duas primeiras podem ser determinadas com os valores de TDM de acordo com

$$f_{v'v''}^{abs} = 3.076 \times 10^{-6} \bar{\nu}_{v'v''} \frac{(2 - \delta_{0,\Lambda'+\Lambda''})}{(2 - \delta_{0,\Lambda'})} (R_e^{v'v''})^2 \quad (2.62)$$

e

$$A_{v'v''} = 2.026 \times 10^{-6} \bar{\nu}_{v'v''}^3 \frac{2 - \delta_{0,\Lambda'+\Lambda''}}{2 - \delta_{0,\Lambda'}} (R_e^{v'v''})^2 \quad (2.63)$$

Defini-se o fator de degenerescência,  $g$ , como

$$g = \frac{2 - \delta_{0,\Lambda'+\Lambda''}}{2 - \delta_{0,\Lambda'}} \quad (2.64)$$

Ressalta-se que para o fenômeno da absorção  $f_{v'v''} > 0$  enquanto que na emissão  $f_{v'v''} < 0$ . Estes processos (absorção e emissão) estão esquematicamente apresentados na Figura 7. Os coeficientes A de Einstein para a emissão espontânea, calculados com a Eq. (2.63), possuem unidade  $s^{-1}$ . Sua inversa fornece o tempo médio necessário para que ocorra a transição  $v' \rightarrow v''$  [161]

$$\tau_{v'v''} = \left[ \sum_{v''} A_{v'v''} \right]^{-1} \quad (2.65)$$

Segundo Nicholls *et al.* [162, 164], o valor de distância internuclear mais provável de ocorrer a transição entre duas bandas é chamado de r-centróide, sendo expresso por

$$\bar{r}_{v'v''} = \frac{\int \psi_{v'} r \psi_{v''} dr}{\int \psi_{v'} \psi_{v''} dr} \quad (2.66)$$

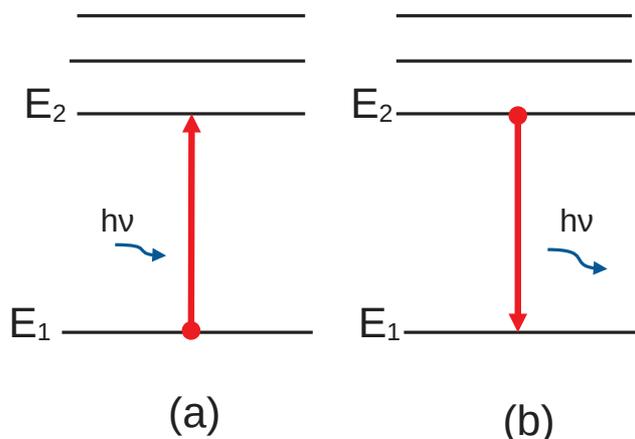


Figura 7 – Esquema mostrando: (a) absorção e (b) emissão. FONTE: O autor.

## 2.5 Efeitos Relativísticos: Acoplamento Spin-Órbita

Transições vibrônicas que não obedecem aos critérios apontados anteriormente (regras de seleção) são classificadas como proibidas ou não permitidas. De acordo com Ågren *et al.* [165], transições não permitidas por spin ( $\Delta S \neq 0$ ), entre dois estados eletrônicos de diferentes multiplicidades, podem ser induzidas através de efeitos relativísticos como o acoplamento spin-órbita<sup>4</sup> (ASO). No caso de moléculas diatômicas, além de explicar certas transições não permitidas, os cálculos ASO são também invocados quando se deseja determinar a diferença energética entre multipletos,  $\Omega$ , nos casos a de Hund [166].

O acoplamento spin-órbita surge por meio da interação entre o momento magnético  $\mathbf{m}_e$  do elétron e o seu momento angular orbital [165, 167]. A magnitude do momento magnético,  $\mathbf{m}_e$ , é expressa por [84]

$$|\mathbf{m}_e| = -g_e \frac{e}{2m_e} |\mathbf{S}| \quad (2.67)$$

em que a quantidade  $g_e$  é o conhecido fator-g (*g-factor*) do elétron ( $g_e = 2,002319$ ) [168]. Na equação acima,  $e$ ,  $m_e$  e  $\mathbf{S}$  são a carga, a massa e o momento angular de spin do elétron, respectivamente. Agora, considere um elétron orbitando em torno do núcleo. No referencial do elétron é o núcleo que gira em torno dele, produzindo um campo magnético  $\mathbf{B}$  que interage com  $\mathbf{m}_e$ . Pode-se representar esta situação por intermédio do Hamiltoniano [169]

$$\hat{H} = -\mathbf{m}_e \cdot \mathbf{B} \quad (2.68)$$

<sup>4</sup> Do inglês *spin-orbit coupling* (SOC)

Sendo  $\mathbf{B}$  proporcional a  $\mathbf{L}$  [153], é possível demonstrar que o operador Hamiltoniano que descreve o acoplamento spin-órbita multieletrônico pode ser escrito como [153, 169]

$$\hat{H}^{SO} = \xi(r)\mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \quad (2.69)$$

onde  $\xi(r)$  é a constante ASO atômica. De acordo com Richards [169], sendo  $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$ , o acoplamento  $\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$  comuta apenas com  $\mathbf{J}^2$  e  $J_z$ .

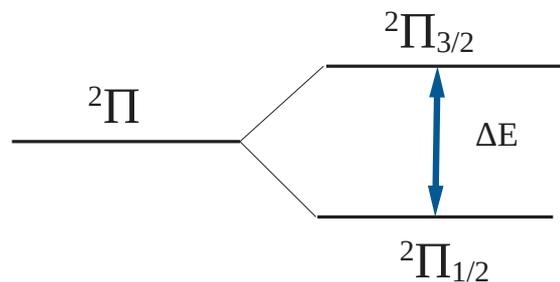


Figura 8 – Representação esquemática da estrutura multipletos para uma configuração  ${}^2\Pi$  regular. FONTE: O autor.

Voltando nossas atenções ao caso diatômico. A constante de acoplamento spin-órbita,  $A_v$ , para cada nível vibracional  $v$  pode ser experimentalmente obtida através do ajuste dos espectros observados. Entretanto, os valores experimentais  $A_v$  ainda são limitados a baixos valores de  $v$ , e, em muitos casos, sendo computados apenas na geometria de equilíbrio ( $A_e$ ). Como alternativa, surge o cálculo dos valores teóricos ASO em função das distâncias internucleares,  $A(R)$ , como apontado por Fedorov *et al.* [167] e Abbiche *et al.* [170]. Apenas como comentário, há também aplicações de cálculos da constante SO em estudos envolvendo fosforescência e catálise para moléculas poliatômicas [165, 171, 172].

Levando em consideração tudo o que foi discutido até o presente momento, decidiu-se incluir cálculos ASO em nossas investigações. Do ponto de vista teórico, pode-se introduzir interações relativísticas a partir do spin do elétron [4]. Portanto, o operador Hamiltoniano total pode ser dividido em [84]

$$\hat{H} = \hat{H}^{ele} + \hat{H}^{SO}, \quad (2.70)$$

onde  $\hat{H}^{ele}$  é independente do spin, sendo dado pela Eq. (2.31). O operador de interação spin-órbita, também chamado de Hamiltoniano de Breit-Pauli, formado por  $N_{elec}$  elétrons

e  $N_{nuc}$  núcleos é escrito como [165, 171]

$$\begin{aligned} \hat{H}^{SO} &= \frac{1}{2c^2} \sum_{i=1}^{Nelec} \sum_{A=1}^{Nnuc} Z_A \frac{\hat{s}(i) \cdot (\hat{r}_{iA} \times \hat{p}_i)}{r_{iA}^3} - \frac{1}{2c^2} \sum_{i=1}^{Nelec} \sum_{j \neq i}^{Nelec} \frac{\hat{s}(i) \cdot (\hat{r}_{ij} \times \hat{p}_i)}{r_{ij}^3} \\ &- \frac{1}{c^2} \sum_{i=1}^{Nelec} \sum_{j \neq i}^{Nelec} \frac{\hat{s}(i) \cdot (\hat{r}_{ij} \times \hat{p}_j)}{r_{ij}^3} \end{aligned} \quad (2.71)$$

em que  $\hat{s}(i)$  é o spin associado ao  $i$ -ésimo electron e  $\hat{p}_i$  é o seu operador momento linear correspondente.  $\hat{r}_{ij}$  representa coordenadas eletrônicas enquanto  $\hat{r}_{iA}$  é a distância entre o elétron  $i$  e o núcleo  $A$ .  $Z_A$  é a carga do núcleo  $A$  e  $c$  é a velocidade da luz.

Neste trabalho, os elementos de matriz para a interação spin-órbita entre os estados  $i$  e  $j$  são calculados usando o operador de Breit-Pauli (BP) em conjunto com funções de onda MRCI ( $\Psi^{MRCI}$ ), de acordo com a notação  $\langle {}^k \Psi_i^{MRCI} | \hat{H}^{SO} | {}^k \Psi_j^{MRCI} \rangle$ . Nesta representação matricial,  $k$  é a multiplicidade ( $2S+1$ ).

### 2.5.1 Elementos da Matriz Diagonal e Fora da Diagonal

Os elementos da matriz diagonal são usados no cálculo das constantes de acoplamento spin-órbita. Assim sendo, para um único estado eletrônico, a constante ASO em função das distâncias internucleares  $R$  pode ser estimada a partir da relação [87]

$$\langle \Lambda, \Sigma, S, \Omega, v | H^{SO} | \Lambda, \Sigma, S, \Omega, v \rangle = A_{\Lambda, v} \Lambda \Sigma \quad (2.72)$$

Uma vez obtidos esses valores, pode-se derivar as constantes teóricas  $A_v$  para cada número quântico vibracional  $v$  e compará-los com dados experimentais. Quando não há medidas experimentais, os dados teóricos podem servir como guia para medições futuras.

O cálculo da constante  $A_e$ , na geometria de equilíbrio, pode assumir valores positivos e negativos. No caso de  $A_e > 0$ , diz-se que o estado analisado é *regular* [87]. Para melhor ilustrar essa situação, considere o termo eletrônico  ${}^2\Pi$  em que  $\Lambda = 1$  e  $S = 1/2$ . Esta configuração produz os valores  $\Omega = 1/2$  e  $\Omega = 3/2$ . Neste caso, duas situações podem ser examinadas. Um estado *regular* é aquele em que o subestado  ${}^2\Pi_{1/2}$  se encontra energeticamente abaixo de  ${}^2\Pi_{3/2}$  (veja Figura 8). Por outro lado, se  ${}^2\Pi_{3/2}$  é o subestado de mais baixa energia,  $A_e$  deve receber valores negativos ( $A_e < 0$ ). Nestas circunstâncias, obtém-se um estado denominado *invertido* ao invés de um estado *regular* [87, 173].

Por outro lado, os elementos fora da diagonal principal fornecem informações sobre o acoplamento SO de dois estados interagentes com diferentes: (a) multiplicidades e/ou (b) valores de  $\Lambda$ . Geralmente, o resultado obtido desses elementos de matriz podem auxiliar na interpretação de transições que não são permitidas e fenômenos pré-dissociativos [87, 165, 171].

## 2.6 O método das trajetórias quase-clássicas

Colisões moleculares foram estudadas neste trabalho empregando a metodologia das trajetórias quase-clássicas (QCT). O método QCT assume que cada um dos núcleos que compõem um sistema químico se move de acordo com as leis da mecânica clássica, no campo de força derivado da superfície de energia potencial do sistema [174]. O termo “quase-classico” é usado para indicar que as condições iniciais do problema são fornecidas obedecendo propriedades quânticas relacionadas ao sistema considerado como, por exemplo, energia vibracional e rotacional. Uma vez que a trajetória é iniciada, esta restrição quântica é relaxada, de modo que a evolução temporal do sistema é governada unicamente pela mecânica clássica [174, 175].

A dinâmica QCT tem sido utilizada em uma série de estudos envolvendo colisões moleculares [94, 96, 97, 176–180]. Nesta metodologia, os movimentos nucleares são computacionalmente simulados resolvendo as equações de movimento Newtonianas dependente do conjunto de posições  $\mathbf{R}$  [181]

$$m_i \frac{d^2 R_i}{dt^2} = -\frac{\partial V(\mathbf{R})}{\partial R_i}, \quad (2.73)$$

em que  $m_i$  é a massa da partícula  $i$ . Ou ainda as equações de Hamilton [175]:

$$\frac{dq_i}{dt} = \frac{\partial H(\mathbf{q}, \mathbf{p})}{\partial p_i} \quad (2.74)$$

$$\frac{dp_i}{dt} = -\frac{\partial H(\mathbf{q}, \mathbf{p})}{\partial q_i} \quad (2.75)$$

onde o Hamiltoniano é expresso por

$$H(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = T(\mathbf{q}, \mathbf{p}) + V(\mathbf{q}) \quad (2.76)$$

em que  $T(\mathbf{q}, \mathbf{p})$  e  $V(\mathbf{q})$  representam as energias cinética e potencial, respectivamente.

As equações de Hamilton (2.74) e (2.75) constituem um sistema de  $6N$  ( $N$  é o número de partículas) equações diferenciais de primeira ordem. A integração numérica destas equações constituiu-se no habitual tratamento mecânico-clássico. A integração das  $6N$  equações de Hamilton permite conhecer a evolução temporal do ponto  $(q_i, p_i)$  no espaço de fase, que leva a obtenção das trajetórias (posições e velocidades) dos núcleos do sistema. Esta integração é realizada da seguinte forma:

$$q_i(t+h) = q_i(t) + \int_t^{t+h} \dot{q}_i dt \quad (2.77)$$

$$p_i(t+h) = p_i(t) + \int_t^{t+h} \dot{p}_i dt \quad (2.78)$$

$q_i(t)$  e  $p_i(t)$  representam os valores das coordenadas e dos momentos no instante inicial  $t$ , enquanto que  $q_i(t+h)$  e  $p_i(t+h)$  estão associados aos valores das coordenadas e momentos no instante  $t+h$ .

Para integrar este conjunto de equações, devemos estabelecer as coordenadas e os momentos iniciais do sistema em questão. Cada conjunto de condições iniciais determina univocamente um processo de colisão (uma trajetória) diferente. Quando um conjunto de trajetórias é completado, os valores finais de momento e coordenadas são transformados em quantidades que possam ser comparadas com a experiência, tais como constantes de velocidade de reação e seções de choque. O problema de uma simulação de trajetória quase-clássica é a escolha das condições iniciais para que os resultados de um conjunto de trajetórias possam ser comparados com experiências e/ou teoria e usados para fazer previsões sobre a dinâmica molecular do sistema. Métodos de Monte Carlo são comumente invocados para encontrar distribuições apropriadas de valores iniciais das coordenadas e momentos.

Na colisão átomo-molécula estudada nesta tese, o programa MERCURY foi utilizado [182]. A integração das equações clássicas de movimento é realizada em uma combinação dos algoritmos Runge-Kutta de quarta ordem preditor-corretor de Adams Multon de sexta ordem.

Em resumo, para resolver as equações de movimento necessita-se de três informações fundamentais: (i) definir o passo de integração de forma a manter a conservação de energia, (ii) dispor de uma SEP que descreva de maneira acurada o sistema de interesse e (iii) definir quais serão as condições iniciais de cada trajetória.

Processos que envolvem colisões desempenham papel importante na Físico-Química. Estudos de colisões servem como uma ferramenta em abordagens como termalização de moléculas, geração de espécies excitadas vibracionalmente, processos de combustão dentre outros [183]. As colisões podem ser categorizadas em três tipos:

1. espalhamento elástico: caracterizado por colisões em que a energia cinética é conservada. Os colidores têm a mesma energia translacional total antes e após a colisão podendo haver troca de momento. Além do mais, nenhuma energia é transferida para graus internos de liberdade (rotação, vibração, etc.);
2. espalhamento inelástico: é aquele em que a energia cinética não é conservada e pode ser convertida em outras diferentes formas de energia. Translacional para rotacional, caracterizam processos de transferência de energia tipo T-R e as que envolvem transferência de energia translacional para vibracional são conhecidas como tipo T-V. As colisões reativas são um subconjunto de colisões inelásticas, mas o termo geralmente é usado para descrever colisões em que a energia cinética translacional é transformada em excitação interna de um ou ambos os colidores (ou vice-versa);

3. uma colisão reativa: é aquela que acarreta a uma reação química, isto é, uma colisão na qual as ligações químicas são formadas ou quebradas, de modo que as espécies que saem da região de colisão são quimicamente distintas das que entraram. A energia de colisão deve ser alta o suficiente para superar qualquer barreira de ativação associada à reação.

Dos tipos de colisões acima descritos será dado foco principal neste trabalho para as inelásticas não-reativas, ou seja, aquelas que se destacam por caracterizar processos que envolvem transferência de energia translacional-vibracional. Neste tipo de colisão uma molécula pode se tornar ativada ao receber grande quantidade de energia através de sua colisão com um átomo translacionalmente quente.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÕES DAS SITUAÇÕES PROBLEMA

Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos para as situações problema apresentadas na Seção 1.2.

#### 3.1 Nitrogênio molecular: Caracterização dos estados tripletos e quintetos

Parte dos resultados reportados nesta seção estão baseados no manuscrito:

- **Silva, R.S.;** Ventura, L.R.; Fellows, C.E.; Ballester, M.Y. (2020) “A novel investigation of the  $N_2(C^3\Pi_u - B^3\Pi_g)$  and  $N_2(C''^5\Pi_u - A'^5\Sigma_g^+)$  band systems using accurate functional forms” *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, v. 252, p. 107130.

Outra parte está sendo escrita em um artigo ainda em preparação com a participação dos professores Boris Mainaev (Bohdan Khmelnsky National University) e Carlos E. Fellows (UFF), além da doutoranda Laiz R. Ventura (UFF).

##### 3.1.1 Cálculos de estrutura eletrônica

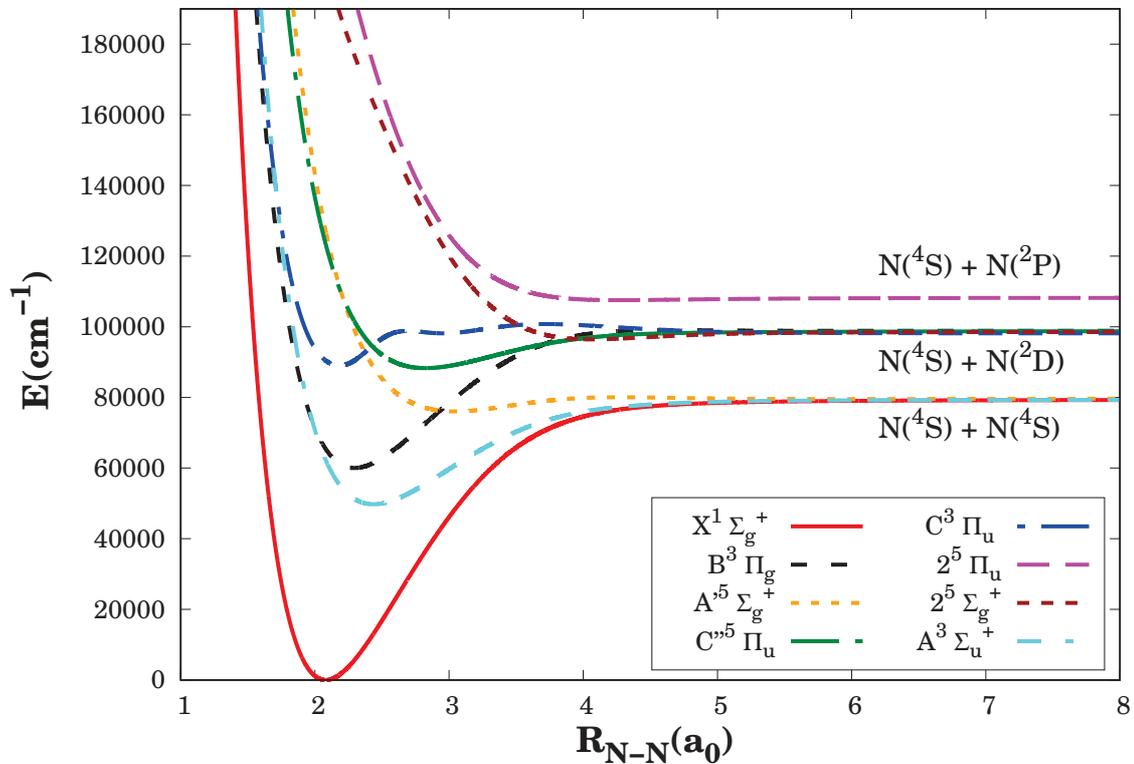


Figura 9 – Visão geral das curvas de energia potencial analítica para a molécula de  $N_2$  em função das distâncias internucleares.

Cálculos *ab initio* para os estados  $X^1\Sigma_g^+$ ,  $A^3\Sigma_u^+$ ,  $B^3\Pi_g$ ,  $C^3\Pi_u$ ,  $A'^5\Sigma_g^+$ ,  $C''^5\Pi_u$ ,  $2^5\Sigma_g^+$  e  $2^5\Pi_u$  foram realizados usando o programa MOLPRO [147]. Para obter curvas de energia potencial suficientemente precisas, foram feitos cálculos em nível de teoria CASSCF visando otimizar os orbitais que serão empregados no tratamento MRCI [184]. A correlação dinâmica foi calculada empregando o método MRCI(Q) associado ao conjunto de base aug-cc-pV6Z (ou simplesmente AV6Z). A vantagem em usar um conjunto de base muito grande está na recuperação de parte considerável dos efeitos de correlação eletrônica em cálculos de estrutura molecular [85].

$N_2$  é uma molécula homonuclear que possui simetria  $D_{\infty h}$ , entretanto, devido a limitações computacionais, adotaremos o subgrupo  $D_{2h}$  em nossos cálculos. O grupo pontual  $D_{2h}$  apresenta 8 representações irredutíveis:  $A_g$ ,  $B_{3u}$ ,  $B_{2u}$ ,  $B_{1g}$ ,  $B_{1u}$ ,  $B_{2g}$ ,  $B_{3g}$  e  $A_u$  [147]. As relações de simetria para o grupo pontual  $D_{2h}$  e  $D_{\infty h}$  são dadas por  $\Sigma_g^+ \rightarrow A_g$ ,  $\Sigma_g^- \rightarrow B_{1g}$ ,  $\Pi_g \rightarrow B_{2g} + B_{3g}$ ,  $\Delta_g \rightarrow A_g + B_{1g}$ ,  $\Sigma_u^+ \rightarrow B_{1g}$ ,  $\Sigma_u^- \rightarrow A_u$ ,  $\Pi_u \rightarrow B_{2u} + B_{3u}$  e  $\Delta_u \rightarrow A_u + B_{1u}$  [185].

Em todos os casos estudados, o espaço ativo foi construído utilizando oito orbitais moleculares, distribuídos da seguinte forma 2  $A_g$ , 1  $B_{3u}$ , 1  $B_{2u}$ , 2  $B_{1u}$ , 1  $B_{2g}$  e 1  $B_{3g}$ , que correspondem à camada  $2s2p$  de cada átomo de nitrogênio. Isto é, 10 elétrons de valência da molécula  $N_2$  foram distribuídos em 8 orbitais moleculares. Os elétrons dos orbitais  $1s$  foram mantidos duplamente ocupados (espaço inativo). Esta escolha para o espaço de referência forneceu CEPs suaves e contínuas em todo o espaço de configurações internucleares dos estados singleto, tripleto e quinteto. Os cálculos de mapeamento das CEPs cobrem uniformemente distâncias internucleares de 1,0 a 20,0  $a_0$ , com um tamanho de passo de 0,025  $a_0$ . Todas as curvas de energia potencial foram modeladas usando a forma funcional proposta por Varandas e da Silva (EHFACE) [113], veja Eq. (2.12). Seguindo critérios que foram amplamente discutidos anteriormente (2.2.2.2), os parâmetros para cada curva EHFACE estão listados na Tabela 1.

### 3.1.2 Resultados e Discussões

As PECs ajustadas são mostradas na Figura 9, em que a energia zero é tomada em relação ao poço de potencial para o estado eletrônico fundamental. Pode-se notar que as curvas de energia tendem suavemente para os três diferentes canais de dissociação:  $N(^4S) + N(^4S)$ ,  $N(^4S) + N(^2D)$  e  $N(^4S) + N(^2P)$ . Os estados  $X^1\Sigma_g^+$ ,  $A^3\Sigma_u^+$  e  $A'^5\Sigma_g^+$  dissociam no primeiro canal dissociativo, ao passo que os estados  $B^3\Pi_g$ ,  $C^3\Pi_u$ ,  $C''^5\Pi_u$  e  $2^5\Sigma_g^+$  dissociam-se no segundo canal. Já o estado quinteto  $2^5\Pi_u$  tende a se dissociar nos átomos neutros  $N(^4S)$  e  $N(^2P)$ . Esses canais estão energeticamente separados segundo as diferenças  $\Delta E(N(^2D) - N(^4S)) = 19.228 \text{ cm}^{-1}$  e  $\Delta E(N(^2P) - N(^4S)) = 28.835 \text{ cm}^{-1}$ , corroborando com os valores reportados por Qin *et al.* [14] e Lofthus e Krupenie [186]. Todas essas informações estão reunidas na Tabela 2.

Tabela 1 – Parâmetros para as curvas EHFACE ajustadas com auxílio da Equação (2.12). As unidades são tais que a energia potencial é obtida em  $E_h$  quando a distância interatômica é dada em  $a_0$ . Os desvios quadráticos médios (RMSD) também estão incluídos, em kcal/mol.

Parâmetro	$X^1\Sigma_g^+$	$B^3\Pi_g$	$C^3\Pi_u$	$A'^5\Sigma_g^+$	$C''^5\Pi_u$	$A^3\Sigma_u^+$	$2^5\Sigma_g^+$	$2^5\Pi_u$
D	0,696373	0,295408	0,0484413	0,0114016	0,0875871	0,27888	0,0190146	-0,0025
$a_1$	1,12221	2,56098	0,553904	3,58882	2,31708	2,35659	2,55992	-1,62299
$a_2$	-0,894183	-2,37086	-24,1231	-13,1409	-0,009345	1,11519	1,45669	1,93757
$a_3$	1,62459	3,08977	25,4737	-3,78826	3,2229	1,85688	0,257162	1,48599
$a_4$	-1,24801	-2,23752	-21,803	-10,4114	-1,73135	0,44195	-	0,142067
$a_5$	0,990902	1,6915	51,532	0,893767	1,27958	0,792748	-	-0,037426
$a_6$	-0,762445	-1,35432	-67,4974	0,0455791	-1,46489	-0,111372	-	-
$a_7$	0,35653	0,46775	28,9254	0,71926	0,591545	-0,160534	-	-
$a_8$	-0,0825087	-0,05669	-4,20717	-0,91862	0,00174054	-0,0174353	-	-
$a_9$	0,00768237	-	-	-	-	0,12485	-	-
$R_0$	6,5938	6,5938	35,2092	6,5938	4,56933	6,5938	6,5938	6,5938
$\gamma_0$	0,560241	0,639148	0,362913	1,43299	1,25968	1,78139	3,50554	3,098
$\gamma_1$	3,70559	3,09	-5,94131	2,09108	1,56971	3,24101	1,41216	1,72291
$\gamma_2$	0,40775	0,417123	-1,07419	0,283812	0,809879	0,170944	0,111447	0,0745487
$C_6$	22,9049	22,3016	39902,8	26,0115	-10,715	23,1	24,5	23,1
$C_8$	442,602	442,591	47735,5	442,272	442,256	443,2	444,9	443,2
$C_{10}$	9722,0	9722,0	80022,6	9721,99	9722,0	9724,0	9725,2	9724,5
RMSD	0,02	0,03	0,09	0,01	0,08	0,05	0,08	0,05

Tabela 2 – Canais atômicos e energias de dissociação para a molécula N<sub>2</sub>

Canal de dissociação	Estados eletrônicos	Energia relativa (cm <sup>-1</sup> )	Fonte
N( <sup>4</sup> S) + N( <sup>4</sup> S)	X <sup>1</sup> Σ <sub>g</sub> <sup>+</sup> , A <sup>3</sup> Σ <sub>u</sub> <sup>+</sup> , A' <sup>5</sup> Σ <sub>g</sub> <sup>+</sup>	0.0	Este trabalho
N( <sup>4</sup> S) + N( <sup>2</sup> D)	B <sup>3</sup> Π <sub>g</sub> , C <sup>3</sup> Π <sub>u</sub> , C'' <sup>5</sup> Π <sub>u</sub> , 2 <sup>5</sup> Σ <sub>g</sub> <sup>+</sup>	19.228	Este trabalho
		19.258	Teo. [14]
		19.224	Exp. [186]
N( <sup>4</sup> S) + N( <sup>2</sup> P)	2 <sup>5</sup> Π <sub>u</sub>	28.835	Este trabalho
		28.890	Teo. [14]
		28.840	Exp. [186]

Analisando o estado N<sub>2</sub>(C<sup>3</sup>Π<sub>u</sub>) (curva com tonalidade azul escuro Figura 9), nossos resultados indicam que este estado eletrônico possui uma curva de energia potencial singular. Uma “barreira” é formada em R<sub>N-N</sub> ~ 2.5 a<sub>0</sub>, como resultado das mudanças na configuração eletrônica de (2σ<sub>g</sub>)<sup>2</sup>(2σ<sub>u</sub>)(3σ<sub>g</sub>)<sup>2</sup>(1π<sub>u</sub>)<sup>4</sup>(1π<sub>g</sub>) para (2σ<sub>g</sub>)<sup>2</sup>(2σ<sub>u</sub>)<sup>2</sup>(3σ<sub>g</sub>)(1π<sub>u</sub>)<sup>3</sup>(1π<sub>g</sub>)<sup>2</sup>, com os orbitais 1σ<sub>g</sub> e 1σ<sub>u</sub> duplamente ocupados. Essa alteração é capaz de gerar o estado C'<sup>3</sup>Π<sub>u</sub>, conforme apontado por Ndome e colaboradores [187]. Vale lembrar que as transições C'<sup>3</sup>Π<sub>u</sub> → B<sup>3</sup>Π<sub>g</sub> formam o chamado sistema de bandas Goldstein-Kaplan [188].

De acordo com Qin *et al.* [14], ainda não há consenso quanto as curvas de energia potencial dos estados <sup>3</sup>Π<sub>u</sub>. À luz desse problema, pesquisadores como Hochlaf *et al.* [29], Guberman [189] e Little e Tennyson [190] também examinaram esses estados. A Figura 10 compara, em energias eletrônicas absolutas, nossas CEPs (*ab initio* e ajustada) com as energias extraídas de [189, 190], em que pequenas diferenças são observadas. Assim como Stemmler *et al.* [191], atribuímos essas discrepâncias, principalmente, ao cálculo das energias de correlação para a molécula N<sub>2</sub>, uma vez que esse diátomo possui estados interagentes fortemente correlacionados. Note que os resultados de Guberman destoam dos nossos e daqueles de Little e Tennyson. Segundo [189], dois estados de termo <sup>3</sup>Π<sub>u</sub> são formados ao invés de um só. Essa hipótese não é suportada por Qin *et al.*, que empregaram alto nível de teoria em seus cálculos [14].

Os estados quinteto possuem alta multiplicidade (2S+1 = 5), estando localizados em uma região acima de 80.000 cm<sup>-1</sup> onde há grande densidade de estados singleto e tripleto. Isso acarreta em funções de onda altamente correlacionadas e que podem complexificar os cálculos mecânico-quânticos. Portanto, todos os cálculos *ab initio* realizados foram tratados com bastante atenção. Felizmente, o espaço ativo adotado nos permitiu o acesso a esses estados eletrônicos.

Na geometria de equilíbrio, os estados quinteto possuem configuração eletrônica dada por [29]:

- $A'^5\Sigma_g^+ : \dots (2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(3\sigma_g)^2(1\pi_u)^2(1\pi_g)^2$
- $C''^5\Pi_u : \dots (2\sigma_g)^2(3\sigma_u)^2(3\sigma_g)^1(1\pi_u)^3(1\pi_g)^2$
- $2^5\Sigma_g^+ : \dots (2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(3\sigma_g)^1(1\pi_u)^3(2\sigma_u)^1(1\pi_g)^1$
- $2^5\Pi_u : \dots (2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(3\sigma_g)^2(1\pi_u)^2(3\sigma_u)^1(1\pi_g)^1$

Isso significa que, tomando como referência os orbitais moleculares para o estado fundamental [Eq. (1.1)], o estado A' se origina da promoção de 2 elétrons do orbital ( $1\pi_u$ ) para ( $1\pi_g$ ). O estado C'' surge da promoção de 1 elétron dos orbitais ( $1\pi_u$ ) e ( $3\sigma_g$ ) para o orbital ( $1\pi_g$ ). Os estados metaestáveis  $2^5\Sigma_g^+$  e  $2^5\Pi_u$  são acessados incluindo o orbital molecular ( $3\sigma_u$ ).

A curva ajustada EHFACE do estado  $N_2(A'^5\Sigma_g^+)$  suporta os resultados relatados por Partridge *et al.* [42], ou seja, a topologia deste estado quinteto apresenta uma barreira e um mínimo de Van der Waals (vdW). Tais características foram cuidadosamente examinadas, sendo mostradas em detalhes na Figura 11. A saber, a barreira apresenta um máximo em aproximadamente  $R_B = 4,2730 a_0$  e altura próxima de  $400 \text{ cm}^{-1}$ . O mínimo vdW foi localizado em  $R_{vdW} = 6,0556 a_0$ , com poço de potencial,  $D_e$ , de  $96,7 \text{ cm}^{-1}$ . Claro, uma descrição confiável da barreira para o estado eletrônico  $A'^5\Sigma_g^+$  é necessária, pois pode influenciar em resultados teóricos e experimentais. Além do mais, o estado quinteto  $A'^5\Sigma_g^+$  fornece um caminho importante para o canal atômico  $N(^4S) + N(^4S)$ , sendo também responsável pela pré-dissociação do estado tripleto  $N_2(B^3\Pi_g)$ .

Propriedades moleculares foram derivadas de nossas representações analíticas para melhor avaliá-las. Os valores espectroscópicos obtidos estão listados nas Tabelas 3 e 4. Alguns dados teóricos e experimentais foram também incluídos nestas Tabelas visando comparações. Para o estado fundamental  $X^1\Sigma_g^+$ , que certamente é o estado eletrônico do relativo ao  $N_2$  mais investigado na literatura, encontramos  $D_0 = 79.636,5 \text{ cm}^{-1}$ . Nossa energia de dissociação coincide com o dado experimental de  $79.889,7 \text{ cm}^{-1}$  [32, 186].

Os desvios dos presentes valores de  $R_e$ ,  $B_e$ ,  $\omega_e$  e  $\omega_e x_e$  daqueles encontrados em [32] são de apenas  $0,0038 a_0$ ,  $-0,0079 \text{ cm}^{-1}$ ,  $-2,0 \text{ cm}^{-1}$  e  $1,11 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Além do mais, nossos valores estimados para distância de ligação na geometria de equilíbrio, frequência harmônica vibracional e energia de dissociação desviam em apenas  $0,0042 a_0$ ,  $-3,02 \text{ cm}^{-1}$  e  $-252,8 \text{ cm}^{-1}$  dos dados teóricos reportados por Qin *et al.* [14]. Essas comparações nos levam a crer que nossas constantes espectroscópicas calculadas para o estado fundamental são de alta qualidade, demonstrando a acurácia da representação analítica obtida.

Analisemos agora os estados tripletos.  $A^3\Sigma_u^+$  é o primeiro estado excitado acima do mínimo do estado fundamental com energia de transição calculada em cerca de  $49.755 \text{ cm}^{-1}$ . O mínimo deste estado tripleto foi encontrado em  $R_e = 2,4370 a_0$  associado a

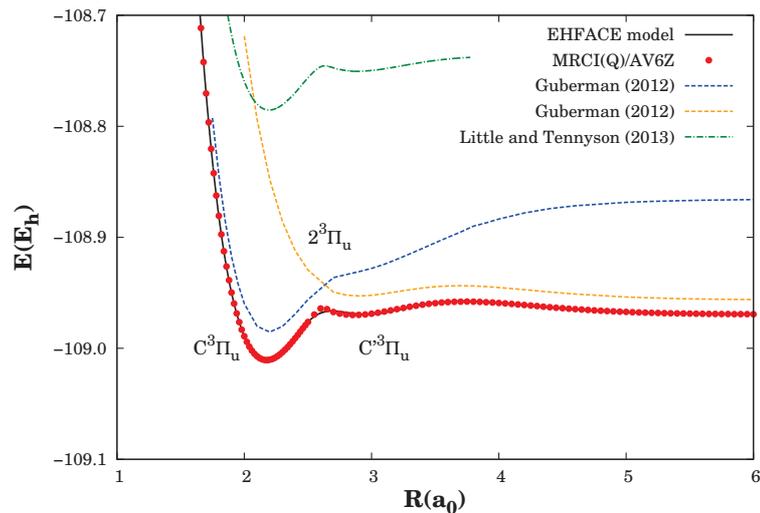


Figura 10 – Curvas de energia potencial para estados  ${}^3\Pi_u$  em função de distâncias internucleares. Representados por  $\bullet$  estão nossos resultados calculados no nível de teoria MRCI(Q)/AV6Z. Enquanto nossa função de energia potencial analítica ajustada é exibida na linha preta (modelo EHFACE). As linhas tracejadas azuis e amarelas são os potenciais de interação extraídos de Guberman (2012) [189]. A linha verde representa as energias *ab initio* reportadas por Little e Tennyson (2013) [190].

energia de dissociação  $D_0(A^3\Sigma_u^+) = 29.568 \text{ cm}^{-1}$ , que difere em apenas  $\sim 117 \text{ cm}^{-1}$  do correspondente valor experimental [186]. A frequência harmônica experimental de  $1.460,6 \text{ cm}^{-1}$  [32] excede nossos resultado em apenas  $1,7 \text{ cm}^{-1}$ . Os resultados teóricos reportados por Qin *et al.* [14] e Minaev *et al.* [31] são bastante similares aos nossos. Boas predições para o estado metaestável  $A^3\Sigma_u^+$  são importantes uma vez que, através de um mecanismo denominado *energy pooling reaction*, pode gerar estados  ${}^3\Pi$  e  ${}^5\Pi$  [193]



De acordo com Bicchi, o termo *energy pooling reaction* (EPR) se refere a colisões envolvendo transferência de energia em um gás ou vapor quando os parceiros colisores (ou reagentes) estão energeticamente excitados [194].

Vale lembrar que Herman [195], em 1951, usou nitrogênio líquido para identificar o sistema de bandas HIR. Portanto, note que o uso da reação acima surge como alternativa na tentativa de observar esta banda. Neste sentido, foi observado que a reação EPR entre duas moléculas  $\text{N}_2(A^3\Sigma_u^+, v = 0)$  é eficiente em produzir o estado vibracionalmente excitado  $\text{N}_2(C''^5\Pi_u, v = 3)$ , com constante de velocidade próxima de  $8,1 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecules}^{-1} \text{ s}^{-1}$  [196].

Para o estado excitado  $B^3\Pi_g$ , os parâmetros espectroscópicos calculados reproduzem bem as medidas experimentais encontradas nos trabalhos de Ventura e Fellows [39] e Lofthus e Krupenie [186]. Assim, é possível determinar diferenças relativas de 1,20%, 0,17%, 0,16%, 0,33% para  $T_e$ ,  $R_e$ ,  $\omega_e$  e  $B_e$  quando nossos dados são comparados com [186].

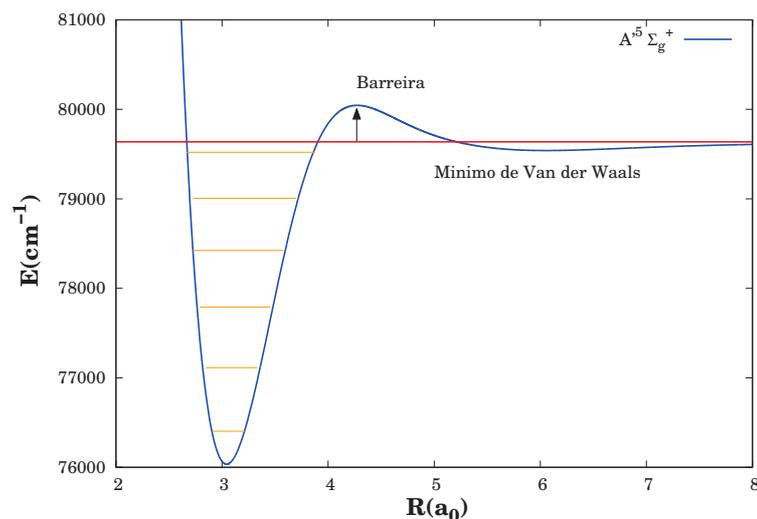


Figura 11 – Curva de energia potencial analítica para o estado  $N_2(A'^5\Sigma_g^+)$  (—). Os primeiros seis níveis vibracionais também foram incluídos (—). A seta indica altura da barreira. O mínimo de Van der Waals também está localizado.

A Tabela 3 também apresenta as constantes espectroscópicas para os estados  $C^3\Pi_u$  e  $C'^3\Pi_u$ . A distância de equilíbrio obtida para o estado tripleto  $N_2(C^3\Pi_u)$  é igual a  $2,1636 a_0$ ,  $T_e = 88.649,3 \text{ cm}^{-1}$ ,  $D_0 = 10.215,8 \text{ cm}^{-1}$  e  $\omega_e = 2.079,2 \text{ cm}^{-1}$  que estão de acordo com valores experimentais de  $2,1707 a_0$ ,  $88.977,8 \text{ cm}^{-1}$ ,  $9.976,7 \text{ cm}^{-1}$  e  $2.047,2 \text{ cm}^{-1}$  respectivamente [186]. Os valores de  $T_e(C^3\Pi_u)$ ,  $R_e(C^3\Pi_u)$  e  $\omega_e(C^3\Pi_u)$  calculados por Qin e colaboradores diferem dos nossos em apenas 0,29%, 0,26% e 0,42%.

Nenhum valor experimental de  $D_0(C^3\Pi_u)$  foi encontrado na literatura. Pouquíssimos trabalhos teóricos e experimentais foram dedicados ao estudo deste estado eletrônico [14, 31, 32, 189]. Portanto, acreditamos que a investigação atual fornece um banco de dados valioso para pesquisas futuras.

As constantes espectroscópicas derivadas para os estados quinteto estão reunidas na Tabela 4. Até onde sabemos, não há valores experimentais de  $D_0$  reportados na literatura para o estado  $A'^5\Sigma_g^+$ . Entretanto, a posição  $T_e(A') = 76.034 \text{ cm}^{-1}$  reproduz bem a medida experimental de  $75.999 \text{ cm}^{-1}$  [197]. Foi estimada uma frequência vibracional harmônica de  $743,5 \text{ cm}^{-1}$ , que difere em cerca de  $4,5 \text{ cm}^{-1}$  de [198]. Os valores de  $\omega_e$  reportados por Partridge e colaboradores [42] estão em linha com os nossos, veja Tabela 4. As propriedades moleculares extraídas de nossa forma funcional para a barreira e mínimo vdW estão resumidas na Tabela 5.

Com relação ao estado excitado  $N_2(C''^5\Pi_u)$ , nosso modelo aponta desvios de  $T_0$  de  $138,9 \text{ cm}^{-1}$  [200] e  $-236,1 \text{ cm}^{-1}$  [29]. Nenhum resultado experimental e teórico está disponível na literatura para  $T_e$ . Os presentes  $R_e$  e  $B_e$  diferem em cerca de 0,0107

Tabela 3 – Constantes espectroscópicas para os estados singlete e triplete da molécula N<sub>2</sub>.

$^{2S+1}\Lambda$	Fonte	T <sub>e</sub> (cm <sup>-1</sup> )	R <sub>e</sub> (a <sub>0</sub> )	$\omega_e$ (cm <sup>-1</sup> )	$\omega_e x_e$ (cm <sup>-1</sup> )	$\alpha_e$ (cm <sup>-1</sup> )	B <sub>e</sub> (cm <sup>-1</sup> )	D <sub>e</sub> (cm <sup>-1</sup> )
X <sup>1</sup> Σ <sub>g</sub> <sup>+</sup>	Este trabalho	0.0	2.0781	2356.5	15.43	0.0197	1.9903	79.636,5
	Exp. [32]	0,0	2,0743	2.358,5	14,32	0,0173	1,9982	79.889,7
	Exp. [186]	0,0	2,0743	2.358,5	14,32	0,0172	1,9982	79.889,7
	Teo. [30]	0,0	2,0767	2.409,8	14,83	0,0161	1,9936	79.913,4
	Teo. [14]	0,0	2,0739	2.359,5	14,10	0,0171	1,9989	79.889,3
A <sup>3</sup> Σ <sub>u</sub> <sup>+</sup>	Este trabalho	49.755,0	2,4370	1458,9	17,99	0,0217	1,4479	29.568,6
	Exp. [32]	50.203,6	2,4313	1.460,6	13,87	0,0180	1,4546	-
	Exp. [186]	49.754,7	2,4313	1460,6	13,87	0,0179	1,4546	29.685,8
	Teo. [14]	50.268,4	2,4305	1,461,8	13,51	0,0180	1,4552	29.621,0
	Teo. [31]	47.425,0	2,4502	1.455,0	13,8	-	-	-
B <sup>3</sup> Π <sub>g</sub>	Este trabalho	60.020,5	2,2955	1.735,8	15,39	0,0225	1,6312	38.844,6
	Exp. [186]	59.306,8	2,2914	1.732,9	14,15	0,0177	1,6367	-
	Exp. [39]	-	2,2914	1.733,8	14,32	0,0175	1,6375	-
	Teo. [14]	59.738,8	2,2918	1.732,9	14,15	0,0177	1,6367	39.532,2
	Teo. [189]	59.265,6	2,302	1.729,0	14,94	-	-	-
	Teo. [31]	59.201,0	2,3120	1.715,0	13,20	-	-	-
	Teo. [192]	61.716,3	2,2895	1.730,4	14,5	0,0182	1,6270	35.327,0
	Teo. [30]	-	2.2922	1,735,4	-	-	-	38.932,4
C <sup>3</sup> Π <sub>u</sub>	Este trabalho	88.649,3	2,1636	2.079,2	29,0	0,0203	1,8361	10.215,8
	Exp. [39]	-	2,1694	2.047,9	29,00	0,0237	1,8268	-
	Exp. [32]	89.136,8	2,1707	2.047,2	28,44	0,0186	1,8247	-
	Exp. [186]	88.977,8	2,1707	2.047,2	28,44	0,0186	1,8247	9.976,7
	Teo. [14]	88.909,3	2,1694	2.070,5	28,42	0,0273	1,8294	9.957,7
	Teo. [189]	88.777,4	2,1930	1.988,0	24,97	-	-	-
	Teo. [192]	91.558,8	2,1731	2.078,0	29,0	0,0201	1,8210	-
	Teo. [31]	90.656,7	2,1801	2.074,0	12,7	-	-	-
C' <sup>3</sup> Π <sub>u</sub>	Este trabalho	98.137,4	2,9500	774,5	57,14	-	0,9877	2.624,8
	Exp. [32]	98.351,0	2,8621	791,0	33,5	-	1,0496	-
	Teo. [14]	97.898,5	2,8555	-	-	-	-	3.003,3
	Teo. [189]	95.915,4	2,90	726,0	29,9	-	-	-
	Teo. [31]	97.996,3	2,9254	753,0	69,6	-	-	-

Tabela 4 – Constantes espectroscópicas para os estados quinteto calculadas de suas correspondentes curvas EHFACE.

$^{2S+1}\Lambda$	Fonte	$T_e$	$T_0$	$R_e$	$\omega_e$	$\omega_e x_e$	$B_e$	$D_e$
		( $\text{cm}^{-1}$ )	( $\text{cm}^{-1}$ )	( $a_0$ )	( $\text{cm}^{-1}$ )	( $\text{cm}^{-1}$ )	( $\text{cm}^{-1}$ )	( $\text{cm}^{-1}$ )
$A'^5\Sigma_g^+$	Este trabalho	76.034,8	75.227,3	3,0431	743,5	38,37	0,9281	3.234,2
	Exp. [197]	75.990,0	75.183,3	-	-	-	-	-
	Exp. [40]	-	-	3,0369	-	-	0,9227	-
	Exp. [41]	-	-	3,0367	-	-	0,9223	-
	Exp. [198]	-	77.752,0	-	748	18	-	-
	Teo. [29]	-	75.883,0	3,0394	-	-	0,93054	-
	Teo. [42]	-	-	3,009	760,0	49,93 <sup>a</sup>	-	2.892,0
	Teo. [42]	-	-	3,055	706,0	35,18 <sup>a</sup>	-	3.452,0
$C''^5\Pi_u$	Este trabalho	88.423,5	87.703,5	2,8228	914,0	20,00	1,0787	9.987,8
	Exp. [199]	-	-	2,8121	915,3	12,52	1,0770	-
	Exp. [200]	-	87.563,6	2,8154	915,5	12,56	1,0846	-
	Exp. [198]	-	-	-	909	-	-	-
	Teo. [29]	-	87.938,0	2,8211	-	-	1,0801	9347,0
	Teo. [42]	-	-	2,834	926,0	20,40 <sup>a</sup>	-	10.505,0
$2^5\Sigma_g^+$	Este trabalho	96.747,0	96.506,5	4,0646	480,9	27,3	0,5205	2.118,2
	Teo. [29]	-	95.297,0	4,3044	-	-	0,46396	2.349,0
	Teo. [201]	-	-	4,3463	-	-	-	2.016,4
$2^5\Pi_u$	Este trabalho	107,792	107.673,2	4,2682	237,6	20,65	0,4720	565,1
	Teo. [29]	-	106.226,0	5,4863	-	-	0,28560	614,0

<sup>a</sup> Estimated from relation  $D_e = \omega_e^2/4\omega_e x_e$

Tabela 5 – Propriedades moleculares da barreira e mínimo vdW para o estado  $N_2(A'^5\Sigma_g^+)$ 

Fonte	Barreira		mínimo de vdW	
	$R_B(a_0)$	Altura( $\text{cm}^{-1}$ )	$R_{vdW}(a_0)$	$E(\text{cm}^{-1})$
Este trabalho	4,2730	407,8	6,0556	96,7
Teo. [42]	4,3040	443,0	6,3150	51,4
Teo. [201]	4,1800	800,0	-	-

Tabela 6 – Energias vibracionais ( $\text{cm}^{-1}$ ) dos estados quinteto A' e C'' para  $J = 0$ .

$v$	$A'^5\Sigma_g^-$		$C''^5\Pi_u$	
	Este trabalho	Exp. [41]	This work	Exp. [41]
0	367,4	369,0	453,7	454,6
1	1.079,2	1.081,8	1.342,1	1.344,4
2	1.754,9	1.758,5	2.204,3	2.207,5
3	2.388,3	2.393,8	3.039,5	3.043,1
4	2.970,3	2.980,1	3.846,6	-
5	3.486,1	-	4.624,0	-

$a_0$  e  $0,0017 \text{ cm}^{-1}$  das medidas experimentais de Pirali e Tokaryk [199], enquanto  $\omega_e$  é subestimado em  $1,32 \text{ cm}^{-1}$ . O estado  $C''^5\Pi_u$  é significativamente mais estável que o estado  $A'^5\Sigma_g^+$ . Poucos dados foram encontrados na literatura a respeito dos estados  $2^5\Sigma_g^+$  e  $2^5\Pi_u$ .

Os valores das energias dos níveis vibracionais para os estados  $A'^5\Sigma_g^+(v = 0 - 4)$  e  $C''^5\Pi_u(v = 0 - 8)$  estão coletadas na Tabela 6. Examinando esta Tabela, verifica-se que discrepâncias menores que  $10 \text{ cm}^{-1}$  são encontradas em todos os casos, mostrando o bom acordo entre teoria e experimento.

Concluimos então que nossas representações analíticas são capazes de fornecer descrições precisas da região espectroscópica dos estados de interesse. Deve-se notar que para se obter probabilidades de transição confiáveis, é necessário construir curvas de energia potencial acuradas, como as apresentadas nesta tese.

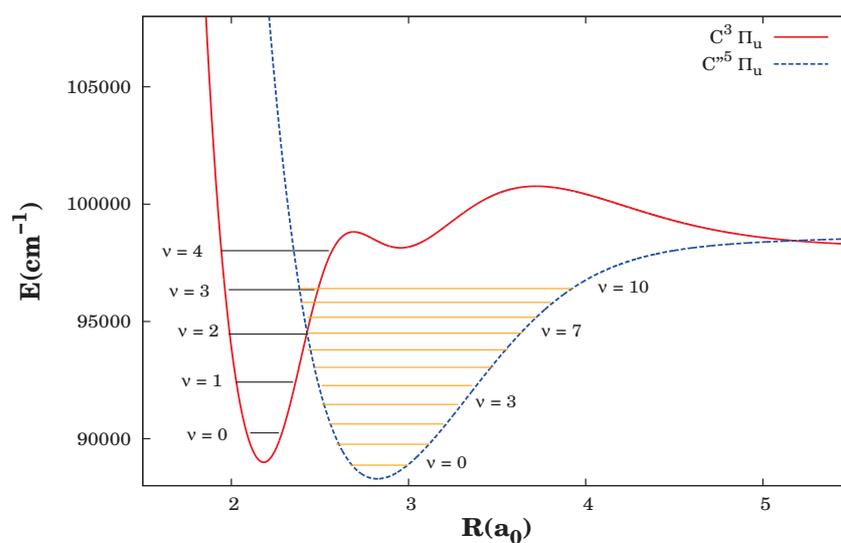
- Sistema de bandas HIR ( $C''^5\Pi_u \rightarrow A'^5\Sigma_g^+$ )

A energia de separação entre os estados quinteto é  $\Delta E(C''^5\Pi_u - A'^5\Sigma_g^+) = 12.388 \text{ cm}^{-1}$ , em boa concordância com o valor de  $12.300 \text{ cm}^{-1}$  de Hochlaf *et al.* [29]. Estimamos os coeficientes de Einstein ( $A_{v'v''}$ ) para o sistema HIR limitados pelos números quânticos vibracionais  $C''^5\Pi_u(v' = 0 - 3)$  e  $A'^5\Sigma_g^+(v'' = 0 - 6)$ . Todos esses valores junto com os correspondentes fatores FC estão tabelados na Tabela 7. Como resultados, os coeficientes de Einstein para a emissão espontânea geralmente aparecem na ordem de  $10^4$ ,  $10^3$  e  $10^2 \text{ s}^{-1}$ , em comum acordo com os achados de Partridge *et al.* [42].

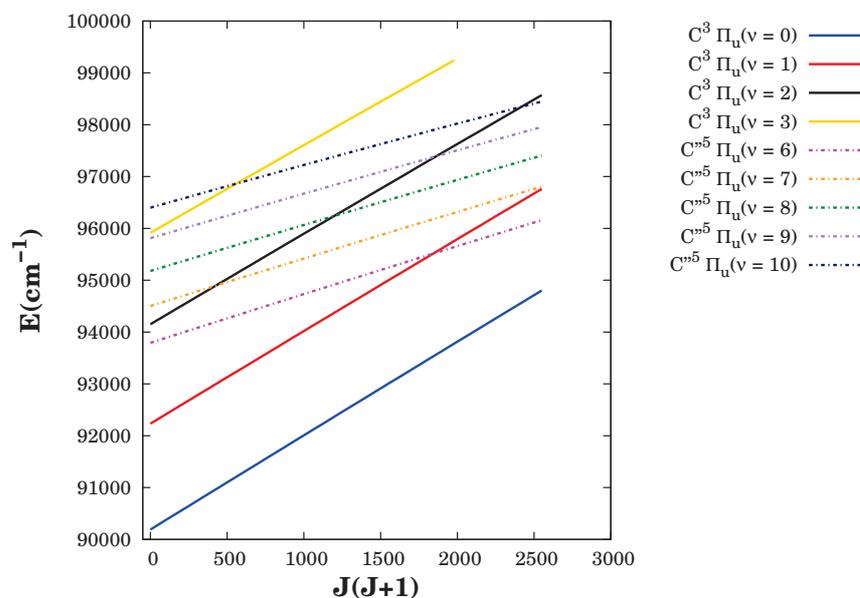
Os presentes coeficientes  $A_{v'v''}$  são grandes o suficiente para que o sistema de bandas seja identificado em laboratório. Sobre este tópico, as condições as quais Herman observou 8 bandas do sistema HIR foram (i) baixa corrente de descarga e (ii) nitrogênio puro a temperatura de  $77 \text{ K}$  [202]. Com o advento de novos apparatus experimentais, Čermak *et al.* [203] propuseram outras circunstâncias as quais julgam ser “ideais” na observação deste sistema. Além do mais, identificou-se que as transições vibrônicas entre as bandas ( $v', v'' = 0$ ) são as mais intensas e devem ocorrer próximo de  $800 \text{ nm}$ . As bandas mais

Tabela 7 – Fatores Franck-Condon, r-centróides (em Å, segunda linha) e coeficientes de Einstein A (em  $s^{-1}$ , terceira linha) para o sistema de bandas  $N_2(C''^5\Pi_u - A'^5\Sigma_g^+)$ . O número entre parênteses representa a potência de dez pela qual o número anterior deve ser multiplicado.

	$v' = 0$	$v' = 1$	$v' = 2$	$v' = 3$	$v' = 4$	$v' = 5$	$v' = 6$	$v' = 7$	$v' = 8$
$v'' = 0$	2,771(-1)	4,511(-1)	2,288(-1)	4,512(-2)	3,982(-3)	2,130(-4)	7,0(-6)	-	-
	1,5668	1,6198	1,6917	1,7905	1,9105	2,0027	2,1182	-	-
	3,255(+5)	4,556(+5)	1,506(+5)	8,971(+3)	-	-	-	-	-
$v'' = 1$	2,359(-1)	2,482(-2)	1,817(-1)	3,734(-1)	1,611(-1)	2,697(-2)	2,469(-3)	1,280(-4)	-
	1,5259	1,5219	1,6531	1,7132	1,8048	1,9152	2,0117	2,1211	-
	2,947(+5)	3,942(+4)	1,461(+5)	2,008(+5)	-	-	-	-	-
$v'' = 2$	1,553(-1)	1,102(-2)	1,534(-1)	1,532(-3)	2,781(-1)	2,962(-1)	9,408(-2)	1,417(-2)	7,740(-4)
	1,4968	1,6072	1,5861	1,9173	1,7410	1,8246	1,9272	2,0233	2,1531
	1,893(+5)	8,777(+3)	1,737(+5)	1,546(+3)	-	-	-	-	-
$v'' = 3$	9,678(-2)	4,109(-2)	4,413(-2)	8,250(-2)	7,539(-2)	6,779(-2)	3,140(-1)	1,957(-1)	3,923(-2)
	1,4759	1,5374	1,5294	1,6344	1,6551	1,7828	1,8491	1,9435	2,0400
	1,096(+5)	4,316(+4)	6,040(+4)	6,935(+4)	-	-	-	-	-
$v'' = 4$	6,010(-2)	5,009(-2)	5,179(-3)	8,462(-2)	1,150(-4)	1,391(-1)	8,819(-3)	1,288(-1)	1,768(-1)
	1,4606	1,5084	1,4454	1,5844	2,5212	1,7119	1,7571	1,8650	1,9520
	6,166(+4)	7,133(+4)	7,375(+3)	8,856(+4)	-	-	-	-	-



(a)

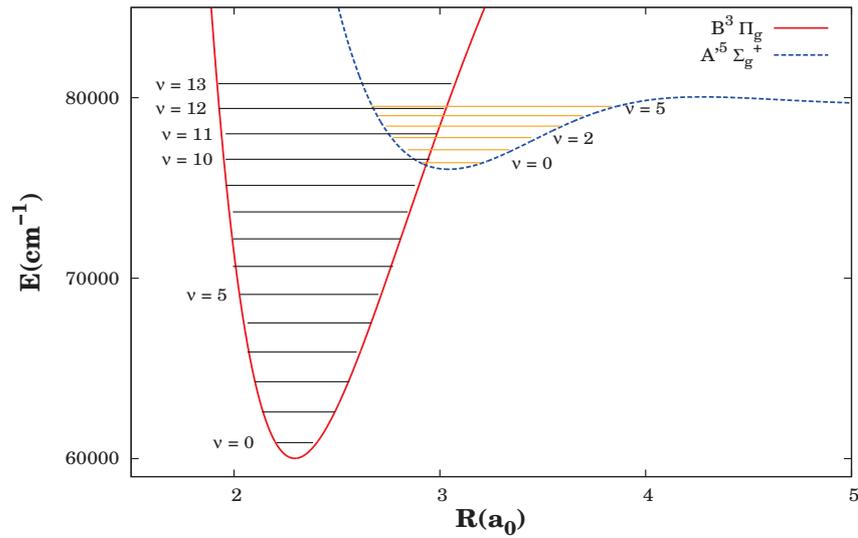


(b)

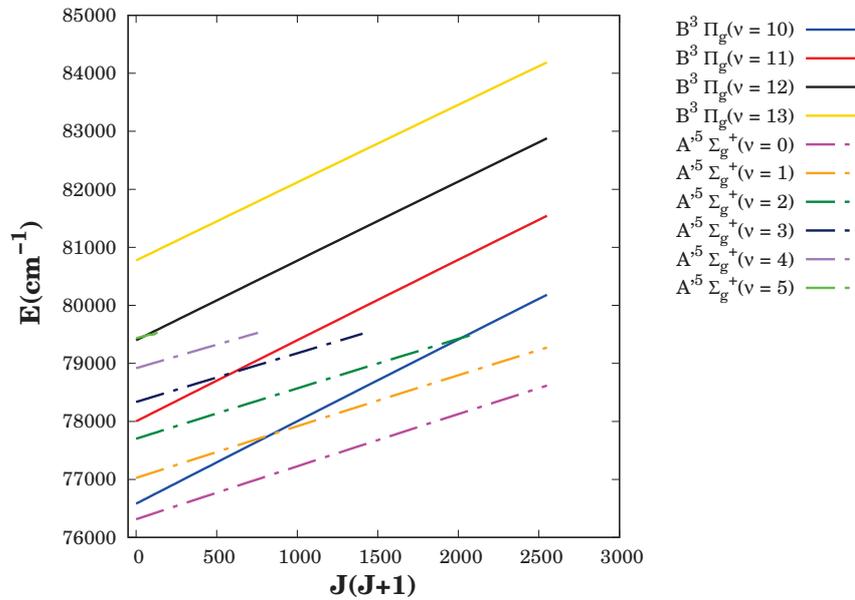
Figura 12 – (a) Curvas EHFACE ajustadas para os estados  $C^3\Pi_u$  (linha vermelha) e  $C''^5\Pi_u$  (linha tracejada azul) de  $N_2$ . Alguns níveis vibracionais para esses estados foram incluídos. (b) Diagrama de perturbação: níveis de energia rovibracional em função de  $J(J+1)$ .

prováveis de serem observadas apresentam fatores FC de  $q_{00} = 0,28474$ ,  $q_{01} = 0,43925$  e  $q_{02} = 0,22670$ , exceto para  $q_{30}$ .

Relativo a interação dos estados quinteto com os estados que formam o sistema de bandas segundo positivo. Carroll e Mulliken [204] basearam seus argumentos em potenciais tipo Morse para informar que as prováveis perturbações no estado  $N_2(C)$ , observadas posteriormente por Ventura e Fellows [39], estavam em  $N_2(C, v = 2 - 3)$ , sendo provocadas por sua interação com o estado quinteto  $N_2(C'')$ . Para esclarecer esse assunto,



(a)



(b)

Figura 13 – (a) Curvas EHFACE ajustadas para os estados  $B^3\Pi_g$  (linha vermelha) e  $A^5\Sigma_g^+$  (linha tracejada azul). Alguns níveis vibracionais para esses estados são também incluídos. (b) Diagrama de perturbação: níveis de energia rovibracional em função de  $J(J+1)$ .

recorreu-se a esquemas de perturbação rovibracional usando as curvas EHFACE. Com isso, interpretou-se a Figura 12 da seguinte forma:

- (i) o nível  $C^3\Pi_u(v = 1)$  é perturbado por  $C''^5\Pi_u(v = 6)$  em  $J = 42$  e  $C''^5\Pi_u(v = 7)$  em  $J = 50$ ;
- (ii) O nível  $C^3\Pi_u(v = 2)$  é fortemente perturbado por  $C''^5\Pi_u(v = 7 - 10)$  em  $J$  mais próximos de 18, 35, 43 e 49, respectivamente. Esses resultados estão em excelente

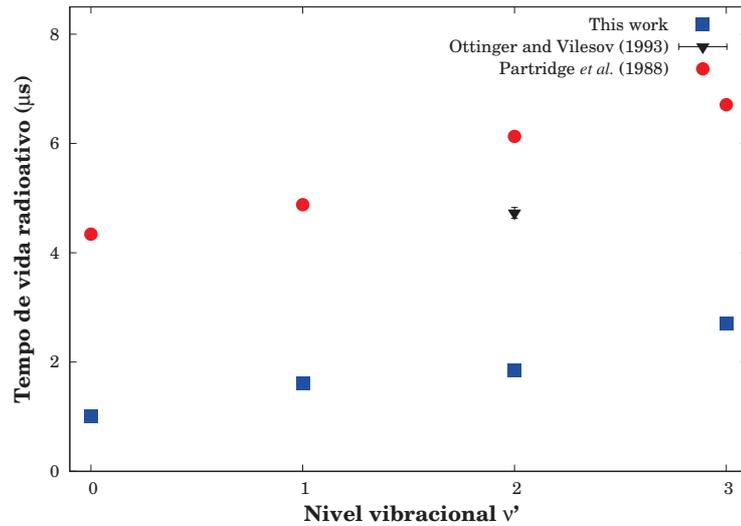


Figura 14 – Comparação dos tempos de vida radiativos para os 4 primeiros níveis vibracionais do estado  $N_2(C''^5\Pi_u)$  com os resultados de Ottinger e Vilesov [205] e Partridge *et al.* [42].

acordo com as observações experimentais de Ventura e Fellows [39] e sugerem que as anomalias detectadas por esses autores no espectro das bandas (1,3), (1,4) e (2,0) do segundo sistema positivo ( $C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$ ) são realmente causadas por  $N_2(C''^5\Pi_u)$ ;

- (iii) O nível  $v' = 3$  encontra-se próximo a região de pré-dissociação do estado C, isso justifica as baixas probabilidades para essas bandas ( $v' = 3, v''$ ).

Aproveitamos a oportunidade para realizar análises semelhantes para o estado  $B^3\Pi_g$ . Agora, a Figura 13 foi interpretada da seguinte forma

- (i)  $B^3\Pi_g(v = 10)$  cruza  $A^5\Sigma_g^+(v = 1)$  próximo a  $J = 27$ . Uma interação mais fraca entre estes estados em  $A^5\Sigma_g^+(v = 2)$  também é observada, mas sem cruzamento. Note que não estamos levando em conta os subestados  $\Omega$  relacionados a B.
- (ii) o nível  $A^5\Sigma_g^+(v = 3)$  é capaz de perturbar o nível  $B^3\Pi_g(v = 11)$  próximo a  $J = 23$ .
- (iii) Em valores mais baixos de J, pode-se observar uma região de interação entre  $B^3\Pi_g(v = 12)$  e  $A^5\Sigma_g^+(v = 5)$ .

De fato, os presentes resultados podem ser extremamente úteis para futuros estudos experimentais envolvendo o segundo sistema positivo e o HIR. Os tempos de vida radioativos  $\tau_{v'}$  foram calculados com o auxílio dos coeficientes de Einstein para a emissão. Os resultados são mostrados na Figura 14.

- Novo sistema de bandas ( $A^5\Sigma_g^+ \rightarrow A^3\Sigma_u^+$ )

Tabela 8 – Coeficientes de Einstein (em  $s^{-1}$ ) para a transição  $N_2(A'^5\Sigma_g^+ \rightarrow A^3\Sigma_u^+)$ . O número entre parênteses representa a potência de dez pela qual o número anterior deve ser multiplicado.

	$v' = 0$	$v' = 1$	$v' = 2$
$v'' = 0$	2,0197(+1)	1,5486(+2)	7,2043(+2)
$v'' = 1$	2,1180(+2)	1,2039(+3)	4,0225(+3)
$v'' = 2$	1,2135(+3)	5,3123(+3)	1,3547(+4)
$v'' = 3$	4,6333(+3)	1,5493(+4)	2,9840(+4)
$v'' = 4$	1,2596(+4)	3,1001(+4)	4,3038(+4)
$v'' = 5$	2,5054(+4)	4,1856(+4)	3,6901(+4)
$v'' = 6$	3,6957(+4)	3,5619(+4)	1,3750(+4)
$v'' = 7$	4,0795(+4)	1,5559(+4)	6,3897(+1)
$v'' = 8$	3,4002(+4)	1,1041(+3)	7,2028(+3)
$v'' = 9$	2,1627(+4)	2,6726(+3)	1,3987(+4)
$v'' = 10$	1,0621(+4)	1,0639(+4)	7,4583(+3)
$v'' = 11$	4,0694(+3)	1,3139(+4)	3,8976(+2)
$v'' = 12$	1,2247(+3)	9,4688(+3)	1,7330(+3)
$v'' = 13$	2,9105(+2)	4,6708(+3)	5,4699(+3)
$v'' = 14$	5,4907(+1)	1,6845(+3)	5,7646(+3)
$v'' = 15$	8,2252	4,6025(+2)	3,5568(+3)

De acordo com nossos resultados, as bandas de emissão do sistema  $C''^5\Pi_u \rightarrow A'^5\Sigma_g^+$  podem ser encontradas no intervalo de 700-900 nm. Segundo Annušová *et al.* [206] e Čermak *et al.* [203] obter espectros puros de HIR, ou seja, livres da interferência do sistema de bandas primeiro positivo ( $B^3\Pi_g \rightarrow A^3\Sigma_u^+$ ) não é uma tarefa das mais fáceis, desde que as bandas com maiores probabilidades de transição deste sistema encontram entre 600-800 nm. Esta situação está bem representada na Figura 5 da Ref. [193]. Portanto, devido a proximidade desses espectros e tendo em vista que o estado  $A'^5\Sigma_g^+$  está dentro da região Franck-Condon do estado  $A^3\Sigma_u^+$ , pensou-se em estudar a transição  $A'^5\Sigma_g^+ \rightarrow A^3\Sigma_u^+$ .

Vejamos algumas características

- Essa transição é proibida por spin, ou seja, possui  $\Delta S = 2$ ;
- É permitida por paridade  $g \leftrightarrow u$ ;
- É permitida por ter simetrias idênticas  $\Sigma^+ \leftrightarrow \Sigma^+$ ;
- Tem energia de separação  $\Delta E(A'^5\Sigma_g^+ - A^3\Sigma_u^+) \approx 26.300 \text{ cm}^{-1}$ .

Elencadas essas propriedades, nosso próximo passo foi usar suas respectivas curvas EHFACE e o auxílio do código LEVEL [151] a fim de calcular os coeficientes de Einstein A para a emissão. Os resultados obtidos são mostrados na Tabela 8, sendo limitados aos níveis vibracionais  $A'^5\Sigma_g^+(v' = 0 - 2)$  e  $A^3\Sigma_u^+(v'' = 0 - 15)$ . Os coeficientes  $A_{v'v''}$  para a emissão estão predominantemente na ordem de  $10^4$  e  $10^3 \text{ s}^{-1}$ . Isso é alto suficiente para que as transições A'-A possam ser detectadas em experimentos de descarga com “fonte quente” [39],

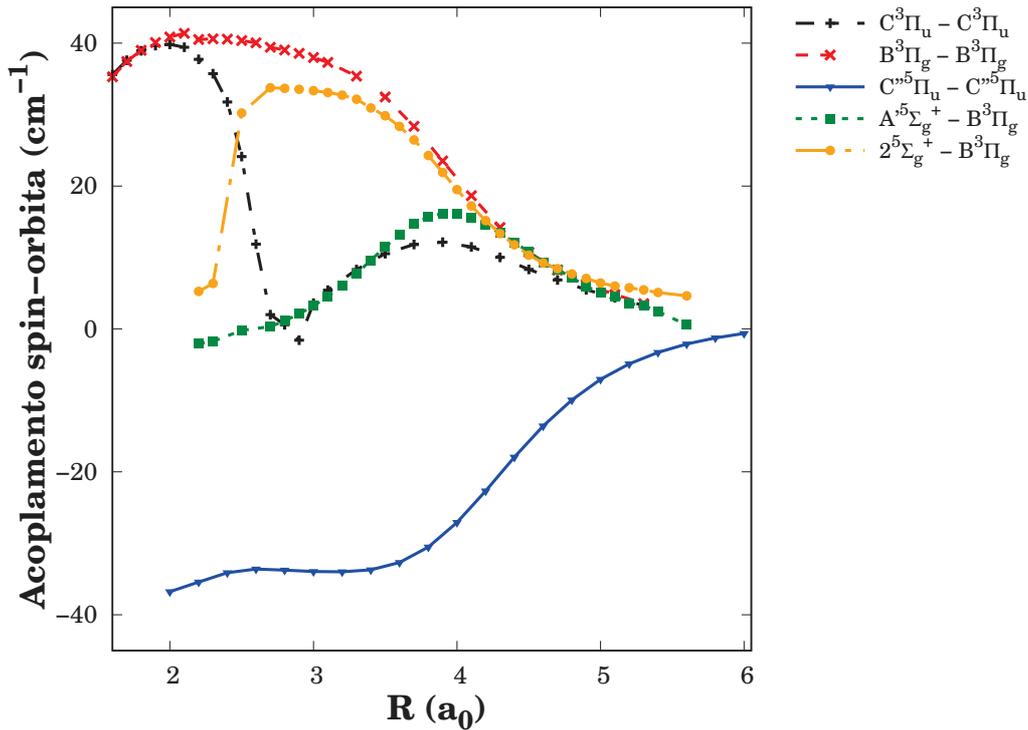


Figura 15 – Evolução dos elementos da matriz ASO entre os estados tripletos e quintetos do nitrogênio molecular ao longo da distância internuclear.

onde  $v'' = 7$  poderia estar mais populado. A transição (0,0) é bastante fraca, mas as bandas (0,4), (0,5) e (0,6) são observáveis. Assim, pode-se concluir que o sistema de bandas A'-A é de fato um novo sistema de bandas do nitrogênio molecular, nunca antes reportado na literatura. Além do mais, usamos a Equação (2.65) para determinar os tempos de vida radiativos dos primeiros 3 estados vibracionais do estado  $N_2(A'^5\Sigma_g^+)$ . Os tempos de vida calculados para os níveis  $v' = 0, 1$  e  $2$  neste estudo são 5,17, 5,25 e 5,27  $\mu s$ , respectivamente, indicando que  $\tau_{v'}$  aumenta com o aumento de  $v'$ .

- Efeitos do acoplamento spin-órbita no nitrogênio molecular

Os cálculos das interações spin-órbita entre os estados tripleto e quinteto foram realizados em nível MRCI(Q)/AV5Z usando o Hamiltoniano de Breit-Pauli,  $\hat{H}^{SO}$ , implementado no código MOLPRO [207]. Para verificar o efeito do acoplamento spin-órbita na espectroscopia desses estados eletrônicos, apresentamos na Figura 15 as curvas obtidas.

Como pode ser visualizado a interação entre os estados  $A'^5\Sigma_g^+$  e  $B^3\Pi_g$  é induzida pelo acoplamento spin-órbita. Esses resultados em conjunto com a Figura 13 confirmam que de fato as perturbações observadas nos espectros do sistema de bandas Segundo Positivo tem como uma das causas a interação entre os estados A' e B, participando ativamente na população dos níveis vibracionais  $N_2(B, v = 10 - 12)$ . Conclusões similares são apresentadas por Hochlaf *et al.* [29] para a interação entre os estados C'' e C.

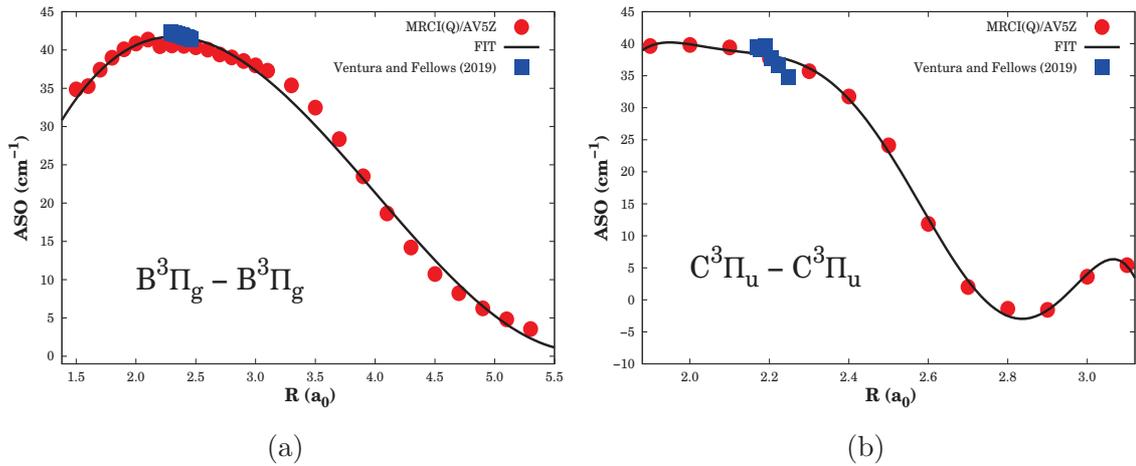


Figura 16 – Evolução da matriz de elementos SO diagonal ao longo da distância internuclear: (a)  $B^3\Pi_g - B^3\Pi_g$ , (b)  $C^3\Pi_u - C^3\Pi_u$ . Os dados experimentais foram retirados de [39] (quadrados azuis). A linha sólida é a curva que ajusta os dados calculados à Eq. (3.2).

Para o estado  $N_2(C^3\Pi_u)$  (curva em preto), note que há dois pontos de máximo, sendo um localizado próximo de  $R_e(C^3\Pi_u)$  e o outro em  $R(C^3\Pi_u) \sim 3,8 a_0$ . A curva para  $R_{N-N} \leq 2,9 a_0$  mostra que os estados tripletos B e C são *regulares*, com máximo em  $\approx +40 \text{ cm}^{-1}$ . A matriz diagonal  $ASO \langle C^3\Pi_u | \hat{H}^{SO} | C^3\Pi_u \rangle$  próximo de  $R_e(C^3\Pi_u)$  também é positiva, indicando que o estado C' é *regular*. Considerando o mesmo intervalo de distâncias é possível identificar que o estado quinteto  $C''^5\Pi_u$  é *invertido*, com  $\langle C''^5\Pi_u | \hat{H}^{SO} | C''^5\Pi_u \rangle$  em cerca de  $-33 \text{ cm}^{-1}$ .

As constantes SO médias para cada nível vibracional ( $A_v$ ) são deduzidas ajustando as correspondentes integrais spin-órbita para os estados de termo molecular  $^3\Pi$  através da fórmula

$$A_{SO}(R) = A(1 + \sum_{i=1} a_i r^i), \quad (3.2)$$

em que  $r = R - R_{REF}$ . As constantes A e  $a_i$  são parâmetros a serem obtidos usando o procedimento de mínimos quadrados. Vale ressaltar que em cada caso temos  $\Lambda = 1$ ,  $2S + 1 = 3$  e, portanto,  $S = 1$ . Assim sendo, da Equação (2.72), deduziu-se a relação

$$A_{SO}(R) = \langle ^3\Pi | \hat{H}^{SO} | ^3\Pi \rangle \quad (3.3)$$

Após algumas tentativas, decidiu-se definir os valores  $R_{REF}(B^3\Pi_g)$  e  $R_{REF}(C^3\Pi_u)$  iguais a 2,295 e 2,163  $a_0$ , respectivamente. As curvas ajustadas são mostradas na Figura 16 e as constantes são: (i)  $B^3\Pi_g$ :  $A = 41,7207$ ,  $a_1 = 0,00721121$ ,  $a_2 = -0,257767$  e  $a_3 = 0,0501839$ ; (ii)  $C^3\Pi_u$ :  $A = 38,4893$ ,  $a_1 = -0,202027$ ,  $a_2 = -0,587764$ ,  $a_3 = -7,65269$ ,  $a_4 = -10,6352$ ,  $a_5 = 48,1019$  e  $a_6 = -30,1526$ . As unidades são tais que  $A_{SO}$  é dada em  $\text{cm}^{-1}$  quando a distância internuclear está em  $a_0$ .

Tabela 9 – Constante de acoplamento spin-órbita ( $A_v$ ), em  $\text{cm}^{-1}$ , para os 12 níveis vibracionais mais baixos do estado  $\text{N}_2(\text{B}^3\Pi_g)$ .

$v$	Este trabalho	Exp. [39]	$\Delta A_v$
0	41,7213	42,241	-0,5197
1	41,7228	42,194	-0,4712
2	41,7207	42,139	-0,4183
3	41,7145	42,086	-0,3715
4	41,7042	42,023	-0,3188
5	41,6898	41,955	-0,2652
6	41,6699	41,883	-0,2131
7	41,6453	41,809	-0,1637
8	41,6163	41,720	-0,1037
9	41,5803	41,623	-0,0427
10	41,5365	41,522	-0,0155
11	41,4870	41,399	0,088
Desvio Médio			<b>0.2492</b>

Tabela 10 – Constante de acoplamento spin-órbita ( $A_v$ ), em  $\text{cm}^{-1}$ , para os 5 níveis vibracionais mais baixos do estado  $\text{N}_2(\text{C}^3\Pi_u)$ .

$v$	Este trabalho	Exp. [39]	$\Delta A_v$
0	38,3837	39,137	-0,7533
1	38,2665	38,544	-0,2775
2	38,1112	37,757	0,3542
3	37,8876	36,634	1,2534
4	37,4704	34,826	2,6444
Desvio Médio			<b>0.6442</b>

Os resultados obtidos são apresentados nas Tabelas 9 e 10, onde comparações com o recente trabalho de Ventura e Fellows [39] são realizadas através da fórmula  $\Delta A_v = A_v^{TEO} - A_v^{EXP}$ . Boas concordâncias foram obtidas em ambos os casos. Em detalhes, os desvio médios de 0,2492 e 0,6442  $\text{cm}^{-1}$  refletem o bom acordo entre experimento e teoria.

### 3.2 Constante de Acoplamento Spin-Órbita para o Radical $\text{NO}(X^2\Pi)$

Parte dos resultados reportados nesta seção estão baseados no manuscrito:

- **Silva, R.S.**; Ballester, M.Y.; Ventura, L.R.; Fellows, C.E. (2021) “Theoretical study of the spin-orbit coupling in the  $X^2\Pi$  state of  $\text{NO}$ ” *Chemical Physics Letters*, v. 780,

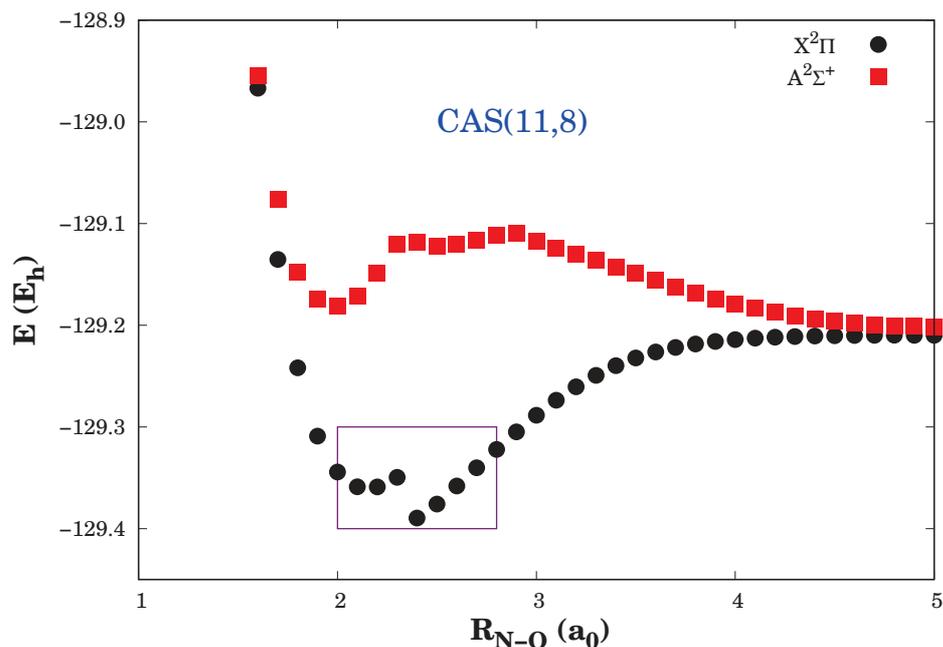


Figura 17 – Cálculos exploratórios das curvas de energia potencial para os estados dubleto  $X^2\Pi$  e  $A^2\Sigma^+$  da molécula de NO calculado no nível de teoria MRCIQ/AV5Z. As funções de onda CI usam o cálculo CAS(11,8) como referência. A descontinuidade na CEP para o estado-X é destacada com uma caixa. Para o estado Rydberg A, a convergência imprecisa da energia também é observada nas vizinhanças da barreira formada.

p. 138896.

### 3.2.1 Cálculos de estrutura eletrônica

Todos os cálculos de estrutura molecular foram realizados usando o programa MOLPRO (versão 2012.1) [147]. Como mostrado na Introdução, cálculos *ab initio* efetuados para esse radical vem chamando a atenção de pesquisadores como Shi e East [53], Cheng *et al.* [50] e Qu *et al.* [54], uma vez que mesmo para o estado fundamental podem apresentar problemas. Visando contornar obstáculos, realizou-se uma série de cálculos exploratórios empregando diferentes espaços de referência CAS( $m,n$ ).

O diátomo NO é heteronuclear de simetria  $C_{2v}$ . Nos cálculos de estrutura eletrônica, empregamos o subgrupo  $C_{2v}$  do grupo de ponto  $C_{\infty v}$ , que conduz as representações irredutíveis:  $\Sigma^+ = A_1$ ,  $\Pi = B_1 + B_2$ ,  $\Delta = A_1 + A_2$  e  $\Sigma^- = A_2$  [147]. Cabe ressaltar que essas representações são também invocadas na análise dos diátomos, LiS e LiO. Verificou-se a partir dos cálculos exploratórios que o espaço de referência CAS(11,8) gera descontinuidades na curva de energia potencial do estado fundamental. Para ilustrar esse caso, é mostrado na Figura 17 as CEPs obtidas para os estados  $X^2\Pi$  e  $A^2\Sigma^+$ . Como pode-se observar, a convergência das energias MRCI em relação à barreira do estado de Rydberg A também é afetada.

Tabela 11 – Parâmetros das representações analíticas EHFACE para o radical NO. Os desvios quadráticos médios (RMSD) também estão incluídos, em kcal/mol. Todos os outros valores estão em unidades atômicas. Por conveniência, fixou-se  $R_0 = 6,1228 a_0$  em todos os casos.

Parâmetro	X <sup>2</sup> Π	A <sup>2</sup> Σ <sup>+</sup>	B <sup>2</sup> Π	a <sup>4</sup> Π	b <sup>4</sup> Σ <sup>-</sup>
D	0,520832	0,08152	0,319096	0,164689	0,242495
a <sub>1</sub>	1,39082	0,463759	1,73254	2,71622	1,76411
a <sub>2</sub>	-0,0453938	-19,1849	1,57798	2,58371	0,368723
a <sub>3</sub>	1,99994	0,00264705	1,52759	2,04359	2,04696
a <sub>4</sub>	-1,06334	-	-0,479859	-0,29931	-0,568162
a <sub>5</sub>	1,16244	-	1,13317	2,28007	0,967063
a <sub>6</sub>	-0,902474	-	1,55857	0,423542	-0,382018
a <sub>7</sub>	0,333727	-	-0,0294411	-0,442445	0,068211
a <sub>8</sub>	-0,0329764	-	-0,452225	0,894779	-0,197404
a <sub>9</sub>	-0,00159583	-	0,0035494	0,815897	0,0816612
γ <sub>0</sub>	0,912388	1,81392	1,44717	2,05222	1,31399
γ <sub>1</sub>	2,11786	0,434632	2,59214	2,89842	1,65513
γ <sub>2</sub>	0,653237	3,32514	0,270397	0,236963	0,551999
C <sub>6</sub>	0,1882	-7,45153	0,1891	0,1882	0,1891
C <sub>8</sub>	0,03062651	0,0234538	0,03063956	0,03062651	0,03063956
C <sub>10</sub>	0,006541798	0,0066332	0,006551891	0,006541798	0,006551891
RMSD	0,03	0,09	0,05	0,06	0,05

Após análises preliminares, resolvemos adotar espaço ativo semelhante aquele utilizado por Cheng *et al.* [50] em que dois elétrons internos de ambos os átomos de nitrogênio e oxigênio foram colocados nos orbitais moleculares de camada fechada, sendo representados por 2A<sub>1</sub>, 0B<sub>1</sub>, 0B<sub>2</sub>, 0A<sub>2</sub>. Os 11 elétrons de valência do NO foram distribuídos em 14 orbitais ativos da seguinte forma 6A<sub>1</sub>, 4B<sub>1</sub>, 4B<sub>2</sub>, 0A<sub>2</sub>. Este espaço ativo, denotado como CAS(11,14), incluiu orbitais π fracamente ocupados em relação ao CAS(11,12) utilizado por Shi e East [53], garantindo funções de onda CI adequadas e CEPs suaves. As energias de interação são consideravelmente afetadas pela inclusão de orbitais do tipo π no espaço de referência. Isto sugere que outras quantidades como momento de dipolo e TDM também sejam.

Os cálculos MRCI com correção de Davidson MRCI(Q) [184] foram realizados utilizando o conjunto de base AV5Z [208], cobrindo a faixa de distâncias internucleares indo de 1.0 a 20.0 a<sub>0</sub>. Com a finalidade de estudar efeitos relativísticos causados pelo acoplamento spin-órbita, os elementos da matriz ASO para os estados dubleto foram calculados com auxílio do Hamiltoniano de Breit-Pauli,  $\hat{H}^{SO}$ , como implementado no código MOLPRO [207] em nível de teoria MRCI/AV5Z.

### 3.2.2 Resultados e Discussões

Na Figura 18 são mostradas as energias potenciais *ab initio* como função da distância internuclear para os estados X<sup>2</sup>Π e A<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup>. As curvas EHFACE correspondentes

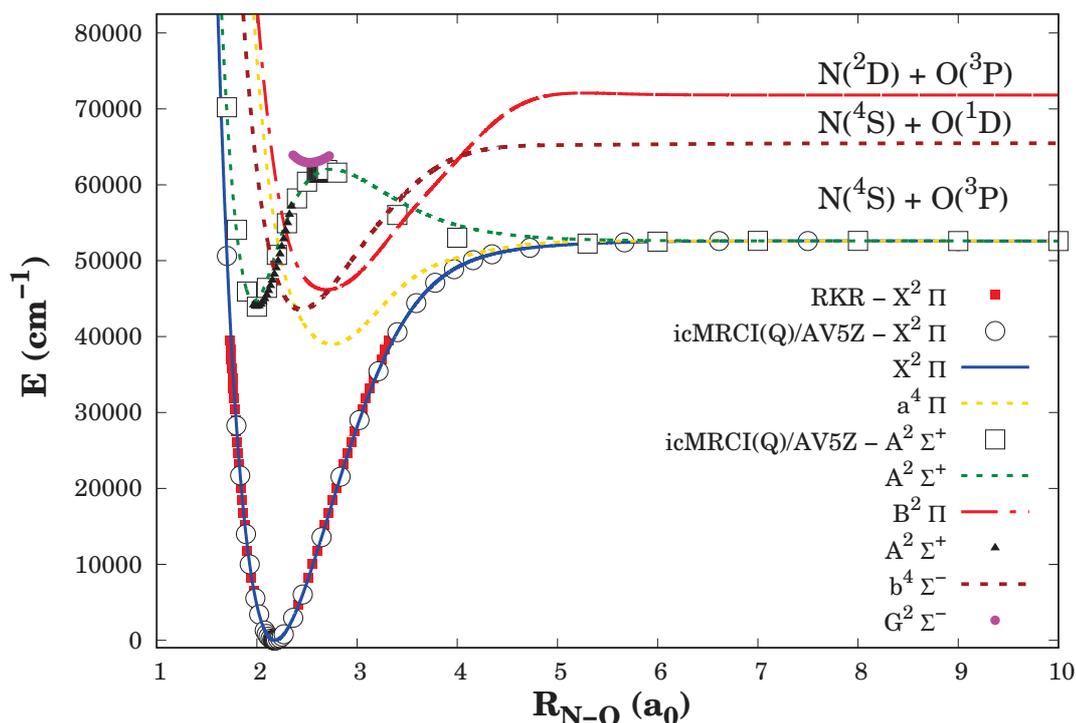


Figura 18 – *Ab initio* energia potencial em função da distância internuclear para  $X^2\Pi$  ( $\circ$ ) e  $A^2\Sigma^+$  ( $\square$ ) estados de óxido nítrico. As linhas sólidas e pontilhadas representam as curvas EHFACE ajustadas para o estado fundamental e estados eletrônicos excitados. Para comparação, os pontos RKR (quadrados vermelhos) construídos com os dados experimentais de Ventura e Fellows [55] também são mostrados. Os PECs para os estados  $A^2\Sigma^+$  ( $\blacktriangle$ ) e  $G^2\Sigma^-$  ( $\bullet$ ) foram retirados da Ref. [53].

juntamente com pontos RKR para o estado fundamental também são representados. A saber, a curva de energia RKR foi construída com parâmetros espectroscópicos extraídos da Ref. [55] em conjunto com o código RKR1 de Le Roy [152]. Notavelmente, as curvas ajustadas apresentam comportamento suave e convergente, indicando que o espaço ativo adotado neste trabalho é de fato um bom ponto de partida nos cálculos de estrutura eletrônica. Ambos os canais dissociativos estão bem representados na região de longo alcance. Para o estado-X, há boa concordância entre a curva EHFACE e os pontos RKR. Os parâmetros para cada curva EHFACE estão listados na Tabela 11.

Em detalhes, obteve-se coeficiente CI de 0,95 para a configuração eletrônica dada por  $\Psi [X^2\Pi]$  na geometria de equilíbrio [ver Eq. (1.4)]. Este estado é caracterizado pela presença de um único elétron desemparelhado no orbital antiligante  $2p\pi^*$ , sendo esta situação representada na Figura 19. O estado de Rydberg  $A^2\Sigma^+$  foi produzido a partir da promoção do elétron  $\pi^* \rightarrow 3s\sigma$  em relação ao estado eletrônico fundamental, levando ao coeficiente CI de 0,93. Conforme discutido em [87], os átomos de O são mais eletronegativos do que os átomos de N, portanto, o orbital antiligante,  $\pi^*$ , tende a estar localizado no átomo de nitrogênio.

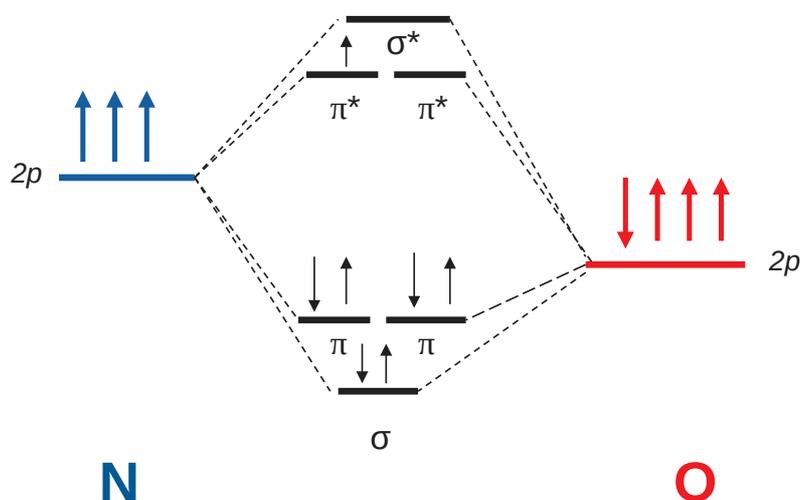


Figura 19 – Esquema dos orbitais moleculares mais energéticos para o estado fundamental NO( $X^2\Pi$ ). Adaptado de [209].

Realizou-se cálculos teóricos adicionais no programa ORCA [148] para testar a qualidade dos pontos *ab initio* extraídos de lá. No entanto, devido a limitações computacionais<sup>1</sup>, utilizou-se espaço ativo diferente daquele empregado para os estados X e A. Ainda assim, percebemos em nossos testes que os resultados reproduziram qualitativamente aqueles experimentais, servindo como alternativa ao cálculo realizado no programa MOLPRO. Assim, decidiu-se incluir neste trabalho as CEPs dos estados  $B^2\Pi$ ,  $a^4\Pi$  e  $b^4\Sigma^-$ , uma vez que poucos trabalhos teóricos são dedicados aos estados quartetos.

Visando alcançar essa meta, usamos o nível de teoria MRCI+Q/VQZ. Note que na Figura 18, o estado  $a^4\Pi$  dissocia no mesmo canal que os estados  $X^2\Pi$  e  $A^2\Sigma^+$ . A diferença energética  $\Delta E(O(^1D) - O(^3P)) = 15.750 \text{ cm}^{-1}$  concorda bem com o valor experimental de  $15.867 \text{ cm}^{-1}$  [210]. Por outro lado, o estado  $B^2\Pi$  dissocia no canal atômico  $N(^2D) + O(^3P)$ . Em todos os casos, obtivemos curvas EHFACE suaves e que respeitam os limites assintóticos ( $R \rightarrow 0$  e  $R \rightarrow \infty$ ) de maneira acurada.

Seguindo os passos apresentados na Seção 2.4, constantes espectroscópicas foram derivadas para ambos os estados eletrônicos a partir de suas respectivas curvas ajustadas. Os valores numéricos estão listados na Tabela 12 junto com alguns dados teóricos e experimentais selecionados.

Para o estado fundamental, calculamos a distância internuclear de equilíbrio ( $R_e$ ) igual a  $2,1788 a_0$ , constantes vibracionais  $\omega_e = 1.901 \text{ cm}^{-1}$  e  $\omega_e x_e = 15,17 \text{ cm}^{-1}$ , constantes

<sup>1</sup> A saber, a familiarização com o programa ORCA ocorreu no notebook pessoal do presente doutorando e não em um cluster.

Tabela 12 – Constantes espectroscópicas para os estados  $X^2\Pi$  e  $A^2\Sigma^+$  singlete e tripleto da molécula NO. <sup>a</sup> Calculados a partir da relação de morse  $D_0 = \omega_e^2/4\omega_e x_e$ .

$^{2S+1}\Lambda$	$T_e$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$R_e$ ( $a_0$ )	$\omega_e$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\omega_e x_e$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$B_e$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$D_0$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Fonte
$X^2\Pi$	0,0	2,1788	1.901,10	15,17	1,6979	51.645,4	Este trabalho
	0.0	2,1769	1.903,95	14,00	1,6937	-	Teo. [211]
	0.0	2,1901	1.836,00	-	1,6780	-	Teo. [215]
	0.0	2,1901	1.924,00	8,89	1,6800	50.571,0	Teo. [214]
	0.0	2,1746	-	-	-	51.608,0	Teo. [213]
	0.0	2,1901	1.862,00	-	1,6810	-	Teo. [53]
	0.0	2,1745	1.904,04	14,10	1,6720	52.400,2	Exp. [32]
	0.0	2,1746	1.903,85	13,98	1,7048	-	Exp. [55]
	0.0	-	1.904,08	14,06	1,7048	-	Exp. [212]
$a^4\Pi$	38.999	2,7488	980,59	-	1,0669	13.596,5	Este trabalho
	35.610	2,7419	930,00	-	1,0710	-	Teo. [215]
	38.190	2,6853	1.027,00	-	-	-	Teo. [216]
	39.220	2,6777	1.036,00	-	-	-	Teo. [217]
	37.759	2,6869	1.016,21	10,31	1,1167	25.040,8 <sup>a</sup>	Exp. [218]
$A^2\Sigma^+$	44.080	1,9871	2.373,80	16,40	2,0418	17.862,9	Este trabalho
	44.025	1,9917	2.375,11	16,17	1,9803	-	Teo. [211]
	45.137	2,0087	2.219,00	-	1,9980	-	Teo. [215]
	43.558	2,0238	2.344,00	-	1,9690	-	Teo. [53]
	43.966	2,0095	2.374,31	16,10	1,9965	-	Exp. [32]
	43.906	2,0100	2.374,86	16,38	1,9955	-	Exp. [55]
	43.906	-	2.374,37	16,10	1,9955	86.069,0 <sup>a</sup>	Exp. [212]
$b^4\Sigma^-$	44.546	2,6000	-	-	1,1926	20.917,3	Este trabalho
	45.357	2,4906	1.211,00	-	1,2980	-	Teo. [215]
	46.089	2,4377	1.266,00	-	-	-	Teo. [216]
	46.594	2,4264	1.298,00	-	-	-	Teo. [217]
	45.540	2,4353	1.262,35	14,79	1,3594	26.935,8 <sup>a</sup>	Exp. [218]
$B^2\Pi$	46.168	2,6920	892,28	7,75	1,1124	25.658,4	Este trabalho
	43.414	2,6985	1.043,00	-	1,1060	-	Teo. [215]
	44.803	2,6966	1.108,00	-	1,1090	-	Teo. [53]
	43.586	2,6531	1.110,00	-	-	-	Teo. [216]
	47.780	2,6607	1.096,00	-	-	-	Teo. [217]
	45.945	2,6758	1.039,8	8,30	1,1520	26.620,0	Exp. [32]
	-	-	-	-	-	(32.526,5) <sup>a</sup>	Exp. [32]

rotacionais  $B_e = 1,6979 \text{ cm}^{-1}$  e  $\alpha_e = 0,01784 \text{ cm}^{-1}$  e constante de distorção centrífuga  $D_{\text{ROT}} = 5,42 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$ . A energia de dissociação  $D_0 = 51.645 \text{ cm}^{-1}$  (6,4032 eV) foi calculada através da Eq. (2.51). No geral, as constantes moleculares para o estado-X concordam com as medidas experimentais de Ventura e Fellows [55] e Danielak *et al.* [212]. Em relação à energia de dissociação, foram encontrados na literatura valores teóricos de 51.608 [213] e 50.571  $\text{cm}^{-1}$  [214]. O presente  $D_0$  está de acordo com o valor sugerido pelo livro de Huber e Herzberg [32] de 52.400  $\text{cm}^{-1}$ .

Nossas análises revelam que o estado  $A^2\Sigma^+$  apresenta uma barreira em  $2,745 a_0$  com máximo em  $9.444,54 \text{ cm}^{-1}$  acima do primeiro canal de dissociação. Curiosamente, as previsões de cálculos *ab initio* anteriores [215] apontam que a altura da barreira está localizada  $20.160 \text{ cm}^{-1}$  (ou  $2,5 \text{ eV}$ ) acima do limite assintótico. Isto é mais do que o dobro do nosso valor. Este resultado [215] também está em desacordo com o recente trabalho de Cheng *et al.* [219]. Além disso, os presentes achados parecem estar bem suportados pelos cálculos MRCI mais recentes [211, 219].

Varandas e Voronin [119] reportaram uma representação analítica para um estado de simetria  $^2\Sigma^+$  que dissocia-se no canal atômico  $N(^4S) + O(^3P)$ . Lá, os autores usaram as energias de interação  $NO(^2\Sigma^+)$  dos cálculos realizados por Michels [220]. Por sua vez, a CEP do estado  $A'^2\Sigma^+$  plotado na Ref. [220] é totalmente repulsiva e interage com o estado dubleto  $I^2\Sigma^+$  na vizinhança de  $2,3$  a  $3 a_0$ . Em 1988, de Vivie e Peyerimhoff [215] denotaram o estado  $A'^2\Sigma^+$  como  $2^2\Sigma_v^+$  em seu trabalho. Eles verificaram que este é um estado que tem configuração eletrônica dada por  $(\dots \sigma^2 \pi^4 \sigma^*)$  diferente de  $A^2\Sigma^+$ . Por outro lado, observamos que a forma da curva de energia potencial tipo Coulombiana observada após a formação da barreira ( $R \sim 2,7 a_0$ ) resulta da forte correlação entre  $A$  e  $A'$ . Assim, os OMs do tipo Rydberg do estado  $A^2\Sigma^+$  são convertidos em OMs tipo valência em  $R > 2,7 a_0$ . Note que a CEP reportada por Sun e Nakamura [221] é idêntica a de Varandas e Voronin, entretanto, ambas só concordam com nossos cálculos e os de Shi e East [53] a longas distâncias internucleares.

A energia de excitação relativa ao estado-X foi deduzida ser de  $T_e(A) = 44.080 \text{ cm}^{-1}$ , que se desvia da experimental [55] por apenas  $173,60 \text{ cm}^{-1}$ . Este valor é consistente com outro resultado do estado-da-arte [211]. Por sua vez, difere em cerca de  $1.057 \text{ cm}^{-1}$  e  $1.191 \text{ cm}^{-1}$  dos valores relatados em [215] e [53], respectivamente.

Analisemos a energia de dissociação para o estado de Rydberg  $A$ . Estranhamente não encontramos na literatura valores de  $D_0$  para  $A^2\Sigma^+$ . Com a finalidade de estimar um valor experimental, substituiu-se os dados  $\omega_e = 2.374,861 \text{ cm}^{-1}$  e  $\omega_e x_e = 16,382 \text{ cm}^{-1}$  tomados do trabalho de Ventura e Fellows [55] na relação de Morse  $D_0 = \omega_e^2 / 4\omega_e x_e$ . É claro, a forma da CEP para esse estado não parece ser de um potencial de Morse, entretanto, pensou-se em estimar um limite para  $D_0(A)$ , mesmo que de forma “grosseira”. Desta maneira, obteve-se  $86.069 \text{ cm}^{-1}$ . Este valor notavelmente discorda da Figura 6 mostrada por Cheng e colaboradores [219], onde há uma barreira com topo próximo de  $17.000 \text{ cm}^{-1}$ , calculado a partir da geometria de equilíbrio.

O modelo RKR para o estado  $A$  fornece níveis vibracionais  $v > 50$ . No entanto, apenas níveis até  $v = 8$  podem ser detectados. A ausência de níveis vibracionais superiores é atribuída ao efeito de tunelamento. Nesse caso, o tunelamento ocorre próximo ao nível vibracional  $v = 8$ , conforme mencionado por de Vivie e Peyerimhoff [215, 222, 223]. Eles relataram velocidade (*rate*) de tunelamento de  $3,9 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$  nessa energia vibracional e

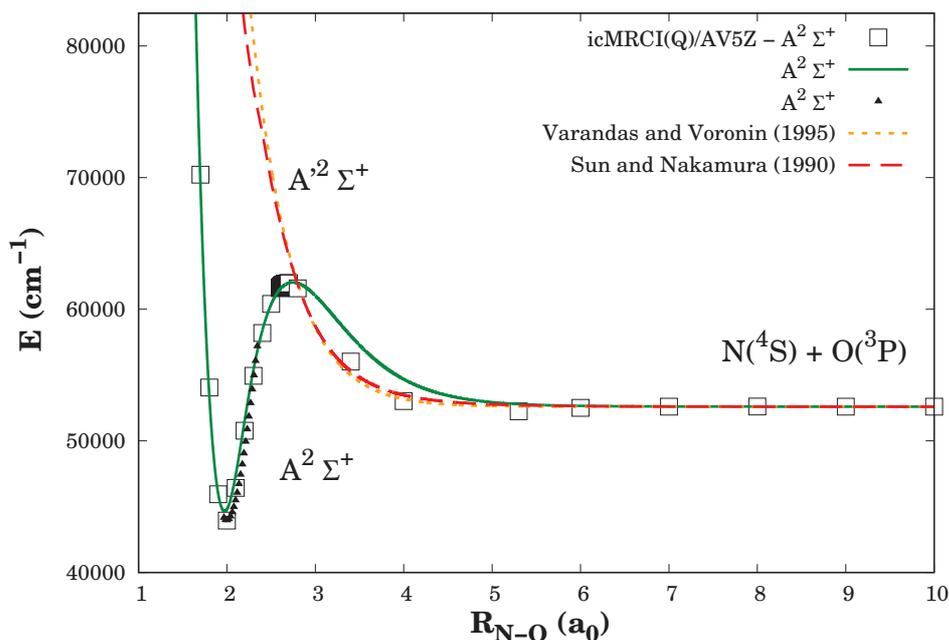


Figura 20 – Curva de energia potencial *ab initio* em função da distância internuclear para o estado  $A^2\Sigma^+$  ( $\square$ ). A linha contínua (—) representa a curva EHFACE ajustada para o estado de Rydberg. Para comparação, curvas tracejadas em relação ao estado de valência  $A'$  relatadas por Varandas e Voronin [119] (- - -) e Sun e Nakamura [221] (- -) também são mostradas. Pontos *Ab initio* ( $\blacktriangle$ ) retirados da Ref. [53] foram incluídos.

afirmaram que abaixo de  $v = 5$  esse fenômeno não ocorre. Certamente, isso pode levar a medições imprecisas de  $D_0$ . Os resultados teóricos relatados por Cheng e colaboradores [219] empregando o método de dinâmica de pacotes de ondas dependentes do tempo (*time-dependent wave packet dynamics method*) revelaram estar de acordo com esta hipótese. Note também que a presença do estado  $G^2\Sigma^-$  nas vizinhanças da barreira pode estar influenciando esses achados.

A partir dessa discussão, nossa estratégia foi calcular os valores de  $D_e$  e  $D_0$  levando em consideração o topo da barreira presente no estado A. Para tal, decidiu-se por investigar esse estado eletrônico de forma isolada. Assim, adotou-se como a energia de referência (ou seja,  $E = 0$ ) o topo da barreira. Isso foi realizado para que nosso código computacional baseado no método de Brent pudesse localizar o mínimo da curva. Passada essa etapa, calculou-se, através da relação  $D_0 = D_e - \omega_e/2$ , a energia de dissociação  $D_0(A) = 17.862,9 \text{ cm}^{-1}$ , onde a frequência vibracional harmônica é  $2373,8 \text{ cm}^{-1}$  e a energia de ponto zero (ZPE =  $\omega_e/2$ ) é  $1.186,9 \text{ cm}^{-1}$ .

Nossos resultados indicam que o topo da barreira deve estar em torno de  $63.129 \text{ cm}^{-1}$ , associado a nove níveis vibracionais ( $v = 0 - 8$ ). As energias vibracionais para  $v = 0 - 6$  diferem, respectivamente, em cerca de  $0,41, 1,38, 2,49, 3,54, 4,28, 4,49$  e  $3,96 \text{ cm}^{-1}$  das medidas experimentais de Danielak *et al.* [212]. A distância de ligação na geometria

de equilíbrio é estimada ser de  $1,9871 a_0$  com constante rotacional,  $B_e$ , de  $2,0418 \text{ cm}^{-1}$ . Os presentes  $R_e$ ,  $B_e$ , e  $\omega_e$  estão de acordo com os dados experimentais [55, 212] e outros cálculos do estado-da-arte [53, 211, 215].

Considerando a relação de Morse, Eq. (2.52), foi encontrado os seguintes valores experimentais  $D_0(a^4\Pi) = 25.040 \text{ cm}^{-1}$ ,  $D_0(b^4\Sigma^-) = 26.935 \text{ cm}^{-1}$  e  $D_0(B^2\Pi) = 32.526 \text{ cm}^{-1}$ . Estes valores diferem dos nossos em  $D_0^{\text{EXP}}(a^4\Pi) - D_0^{\text{TEO}}(a^4\Pi) = 11.444 \text{ cm}^{-1}$ ,  $D_0^{\text{EXP}}(b^4\Sigma^-) - D_0^{\text{TEO}}(b^4\Sigma^-) = 6.018 \text{ cm}^{-1}$  e  $D_0^{\text{EXP}}(B^2\Pi) - D_0^{\text{TEO}}(B^2\Pi) = 6.868 \text{ cm}^{-1}$ . Observe na Tabela 12 que nossos valores de  $T_e(a^4\Pi)$ ,  $T_e(b^4\Sigma^-)$  e  $T_e(B^2\Pi)$  reproduzem qualitativamente bem aqueles experimentais. Portanto, pode-se concluir que o potencial desses estados não obedece um modelo tipo Morse, sugerindo que o modelo EHFACE é uma excelente alternativa para examiná-los.

A distância de ligação,  $R_e$ , de  $2,7488 a_0$  computada para o estado  $a^4\Pi$  superestima o valor experimental [218] em aproximadamente  $0.06 a_0$ , enquanto que a frequência harmônica é subestimada em  $36 \text{ cm}^{-1}$ . Para o estado  $B^2\Pi$ , calculou-se os seguintes valores  $R_e = 2,6920 a_0$ ,  $\omega_e = 892 \text{ cm}^{-1}$  e  $\omega_e x_e = 7.75 \text{ cm}^{-1}$ . Pode se dizer que os resultados das propriedades moleculares dos estados a, b e B são promissores, mas, para que sejam ainda mais precisos demandam de cálculos computacionalmente mais caros.

Ao longo deste estudo nos deparamos com uma situação curiosa. Tomemos a diferença experimental entre as posições  $T_e(B^2\Pi) - T_e(b^4\Sigma^-) = 405 \text{ cm}^{-1}$ . Esse valor indica que o estado dubleto está energeticamente acima do estado quarteto. Examinando os valores teóricos mostrados na Tabela 12, temos que para de Vivie e Peyerimhoff [215] é o estado  $b^4\Sigma^-$  que está acima de  $B^2\Pi$ , com diferença energética de  $-1.946 \text{ cm}^{-1}$ . Com os valores de  $T_e(B^2\Pi)$  e  $T_e(b^4\Sigma^-)$  reportados por Ershova e Besley [216] é possível verificar situação semelhante, com  $\Delta T_e$  próximo de  $-2.503 \text{ cm}^{-1}$ . Já para Giannelli e Amovilli [217] o estado dubleto B está localizado acima do estado quarteto b com  $\Delta T_e = 1.186 \text{ cm}^{-1}$ . Nosso resultado é de  $\Delta T_e = 1.622 \text{ cm}^{-1}$ , em linha com o resultado experimental e o de Giannelli e Amovilli. Isso mostra o quão difícil é conseguir resultados de boa qualidade para este diátomo, mesmo empregando alto nível de teoria e grandes conjuntos de bases. Acreditamos que o ponto chave desta questão reside na definição dos orbitais moleculares a serem trabalhados.

A Tabela 13 lista os presentes resultados para os elementos da matriz ASO diagonal (segunda coluna) e fora da diagonal (terceira coluna) obtidos em função das distâncias internucleares. Por conveniência, avaliamos a dependência em R apenas na região de Franck-Condon ( $1,0 \leq R/a_0 \leq 2,8$ ) limitada pela altura da barreira do estado A. Adicionalmente, avaliou-se a matriz diagonal na distância de ligação experimental ( $R_e^{\text{EXP}} = 2,1746 a_0$ ) [32].

Como pode ser verificado, os valores contidos na segunda coluna desta Tabela apresentam um ligeiro aumento com o aumento de R, em ampla concordância com os resultados teóricos apresentados em [222]. Acima de  $R \sim 2,40 a_0$ , é reportado por de Vivie

Tabela 13 – Elementos da matriz diagonal e fora da diagonal ASO em função da distância internuclear para a molécula de óxido nítrico.

$R/a_0$	$-i \langle X^2\Pi   \hat{H}^{SO}   X^2\Pi \rangle / \text{cm}^{-1}$	$i \langle A^2\Sigma^+   \hat{H}^{SO}   X^2\Pi \rangle / \text{cm}^{-1}$
1.00	4.6815	1.8226
1.20	20.7152	8.3490
1.40	44.1262	12.5524
1.60	56.0696	12.1976
2.10	60.0802	10.3090
2.15	60.0691	9.7488
2.1746	60.0925	-
2.20	59.9962	9.0891
2.33	58.9399	7.0773
2.40	58.4186	37.0176
2.45	58.1077	36.9552
2.50	57.7678	37.7654
2.55	57.3960	37.6065
2.60	56.9869	37.3934
2.80	54.8238	35.8882

e Peyerimhoff [222] (veja Figura 3 lá) alta densidade de cruzamentos evitados envolvendo o estado  $A^2\Sigma^+$ . Portanto, é mostrado na terceira coluna desta tabela que, energeticamente, há um “salto” de quase  $30 \text{ cm}^{-1}$  nesta região em comparação com distâncias menores. Os estados perturbadores mais prováveis no espectro rovibracional de  $A^2\Sigma^+$  podem ser os estados dubletos  $B^2\Pi$ ,  $C^2\Pi$  e  $D^2\Sigma^+$ , com  $G^2\Sigma^-$  menos provável, pois o correspondente poço de potencial de sua CEP está localizado acima da região de tunelamento. Para ilustrar esta situação, extraímos a curva de energia potencial para o estado  $G^2\Sigma^-$  do manuscrito de Shi e East [53] e a incluímos na Figura 18. Deve-se notar que a proximidade dessas curvas na vizinhança de 2,4 a 2,6  $a_0$  implica em um valor de  $\langle G^2\Sigma^- | \hat{H}^{SO} | A^2\Sigma^+ \rangle$  em cerca de  $48\text{-}66 \text{ cm}^{-1}$  [222]. Isso significa que os estados  $G^2\Sigma^-$  e  $A^2\Sigma^+$  estão fortemente correlacionados nesta região, tendo transição vibrônica proibida por  $\Sigma^+ \leftrightarrow \Sigma^-$ .

A Figura 21 expõe a constante de acoplamento spin-órbita calculada para o estado fundamental,  $A_{SO}(X^2\Pi)$ , em função da distância internuclear  $R$ . Amparados pela Tabela 13, esses valores foram deduzidos de acordo com a Eq. (2.72), ou seja,

$$A_{SO}(X^2\Pi) = 2 \langle X^2\Pi | \hat{H}^{SO} | X^2\Pi \rangle, \quad (3.4)$$

onde, para o estado  $X^2\Pi$ ,  $\Lambda = 1$ ,  $2S + 1 = 2$  e  $S = 1/2$ . Para avaliar a precisão de nossos achados, os resultados teóricos de Wong *et al.* [213] e de Vivie e Peyerimhoff [222] foram também incluídos nesta figura. A concordância entre os resultados é qualitativamente boa, mostrando uma forte influência do espaço ativo empregado inicialmente. Tomando a constante de acoplamento spin-órbita atômica  $\zeta_O(2p) = 150 \text{ cm}^{-1}$  [87] pode se mostrar que a principal contribuição para o  $A_{SO}(X^2\Pi)$  vem do átomo de oxigênio. Desta forma,

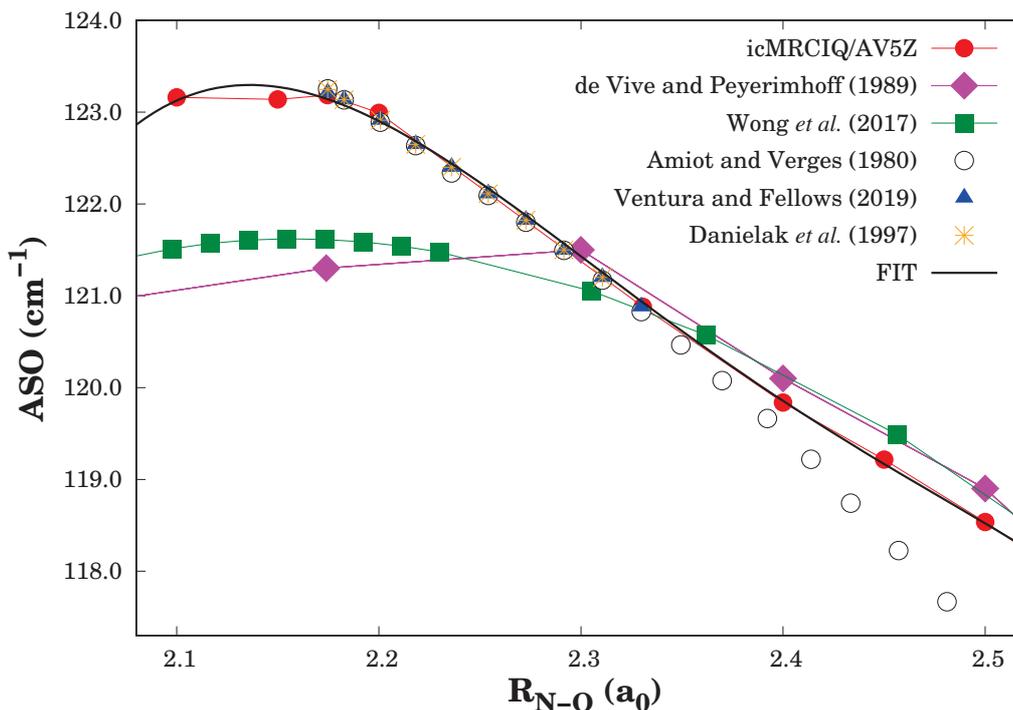


Figura 21 – Evolução dos elementos de matriz ASO ( $X^2\Pi$ ) ao longo da distância internuclear  $R_{N-O}$ . Resultados representados por círculos vermelhos foram realizados em nível de teoria MRCI(Q)/AV5Z. Resultados teóricos extraídos de de Vive e Peyerimhoff [222] e Wong *et al.* [213], bem como as medidas experimental  $A_v$  reportados por Ventura e Fellows [55], Amiot e Verges [56, 57] e Danielak *et al.* [212] estão incluídos neste gráfico para comparações. A linha sólida é a curva que ajusta nossos dados teóricos.

pode-se deduzir a relação  $A_{SO}(X^2\Pi) = 0,8\zeta_O$ ; para o átomo de nitrogênio, foi encontrado  $\zeta_N(2p) = 73 \text{ cm}^{-1}$  [87], quase metade de  $\zeta_O$ .

Além disso, adicionamos na mesma figura os  $A_v$  experimentais retirados do trabalho de Ventura e Fellows [55] compreendidos entre os números quânticos vibracionais  $v = 1$  a 8. No entanto, para comparar os valores da constante teórica ASO com os valores obtidos a partir de dados experimentais, algumas considerações foram feitas. É interessante notar que as constantes de acoplamento spin-órbita experimentais vêm do ajuste das transições rotacionais de cada banda vibracional.

Do lado experimental, era preciso obter o valor de R em cada caso. Entretanto, é conhecido na literatura que calcular o valor de R diretamente das constantes rotacionais pode acarretar em erros na posição “real”. De fato, compravamos que essa pode não ser a melhor forma de comparação entre os dados teóricos e experimentais. Alternativamente, foi adotada a seguinte estratégia. Para obter os valores de R, correspondentes a cada valor de  $A_v$ , foi calculada a função de onda vibracional  $|v\rangle$ , através da solução da equação de Schrödinger, para o potencial RKR do estado, e com essas autofunções, o valor da distância internuclear média é calculada diretamente através de  $\langle v|R|v\rangle$ , para cada nível vibracional.

O próximo passo foi estimar os  $A_v$  teóricos. Para maior precisão neste cálculo achamos conveniente ajustar os valores de  $A_{SO}$  variando  $R(N-O)$  de 2,1 a 2,6  $a_0$  a uma função analítica expressa por

$$A_{SO}(R) = A(1 + a_1r + a_2r^2 + a_3r^3 + a_4r^4) \quad (3.5)$$

onde  $r = R - R_{REF}$ . Após algumas tentativas, decidiu-se definir o valor  $R_{REF}$  igual a distância de equilíbrio experimental (ou seja, 2,174 u.a.);  $A$  e  $a_i$  ( $i = 1$  a 4) são parâmetros a serem obtidos usando procedimento de mínimos quadrados. Passada esta etapa, os coeficientes ajustados são  $A = 123,146$ ,  $a_1 = -0,0604425$ ,  $a_2 = -0,654899$ ,  $a_3 = 2,38294$  e  $a_4 = -2,72807$ . As unidades são tais que  $A_{SO}$  é dado em  $cm^{-1}$  quando a distância interatômica é dada em  $a_0$ . A curva ajustada (linha sólida) está representada na Figura 21. Quantitativamente, o presente valor de  $A = 123,146 cm^{-1}$  é consistente com o valor experimental  $A_e$  de  $123,2122 cm^{-1}$  [55] na geometria de equilíbrio, desviando em apenas  $0,0662 cm^{-1}$ . Neste caso, o valor da constante ajustada  $A$  tem papel de destaque, pois coincide com experimental  $A_e$ .

Listados na Tabela 14 estão os valores teóricos de  $A_v$  para dezesseis níveis vibracionais mais baixos do estado  $NO(X^2\Pi)$  calculados via Eq. (3.5). Para avaliar nossos achados também incluímos na mesma tabela valores teóricos retirados de [222] e medidas experimentais selecionadas [55–57]. O desvio médio entre os dados teórico e os experimentais de Ventura e Fellows é de apenas  $0,0574 cm^{-1}$ . Em termos gerais, os desvios obtidos,  $\Delta A_v = A_v(EXP) - A_v(TEO)$ , aumentam com aumentos de  $v$ . No entanto, nossos dados se comparam favoravelmente com aqueles de Amiot [56, 57] até  $v \leq 13$  ( $\Delta A_v \leq 1 cm^{-1}$ ). Acima desses números quânticos vibracionais são visualizadas discrepâncias com valores maiores que  $1 cm^{-1}$ , ainda assim dentro do limite aceitável ( $< 10\%$ ) de tais cálculos [29, 170]. Os principais desvios são mostrados quando nossos dados são comparados com velhos cálculos CI [222]. Podemos concluir que os dados teóricos de  $A_v$  relatados por de Vivie e Peyerimhoff [222] foram aprimorados neste trabalho.

- Estudo de caso: Aprisionamento de NO e o experimento RPE

Como discutido anteriormente, a molécula de óxido nítrico é conhecida por ser de natureza paramagnética, assim como a molécula de dióxigênio [224]. Segundo Pustelny *et al.* [225], o NO apresenta diversas funções fisiológicas que vão desde a diminuição da pressão arterial, passando pela produção de mecanismos de defesa e indo até funções neurotransmissoras das células nervosas [226, 227]. Historicamente, radicais livres em sistemas biológicos, como o NO, foram investigados por Denham Harman no processo de envelhecimento [228]. Segundo Valko *et al.* [227] a larga produção de espécies reativas de oxigênio resulta no estresse oxidativo, um processo que mediador de danos às estruturas celulares, incluindo membranas, proteínas e DNA [228].

Tabela 14 – Constante de acoplamento spin-órbita ( $A_v$ ), em  $\text{cm}^{-1}$ , com  $v = 0 - 16$  para o estado  $\text{NO}(X^2\Pi)$ .

$v$	This work	Exp. [55]	$\Delta A_v$	Exp. [56, 57]	$\Delta A_v$	Theo [222]	$\Delta A_v$
0	123.0814	-	-	123.1336	-0.0522	121.4	1.6814
1	122.9029	122.9119	-0.009	122.8891	-0.0138	121.2	1.7029
2	122.6990	122.6476	0.0514	122.6348	0.0642	120.8	1.899
3	122.4538	122.3992	0.0546	122.3693	0.0845	120.4	2.0538
4	122.1862	122.1110	0.0752	122.0914	0.0948	120.1	2.0862
5	121.8872	121.8228	0.0644	121.8002	0.0870	-	-
6	121.5781	121.4960	0.0821	121.4941	0.0840	119.1	2.4781
7	121.2652	121.1994	0.0658	121.1704	0.0948	-	-
8	120.9372	120.8798	0.0574	120.8282	0.1090	-	-
9	120.9535	-	-	120.4644	0.4891	-	-
10	120.6311	-	-	120.0764	0.5547	-	-
11	120.3180	-	-	119.6632	0.6498	-	-
12	119.9720	-	-	119.2194	0.7526	-	-
13	119.6703	-	-	118.7418	0.9285	-	-
14	119.3948	-	-	118.2258	1.1690	-	-
15	119.0767	-	-	117.6677	1.4090	-	-
Average deviation			<b>0.0574</b>		<b>0.4148</b>		<b>1.9835</b>

Por esta razão, torna-se indispensável conhecer e monitorar o processo de produção do radical óxido nítrico no organismo. Entretanto, a sua detecção, enquanto radical livre, em sistemas biológicos não é tarefa das mais fáceis, uma vez que é altamente reativo e instável [229]. Para se contornar esse problema, usa-se a técnica de aprisionamento por spin (*spin trapping*) [225], cuja finalidade é fazer com que o óxido nítrico se conecte a um outro composto formando uma nova espécie estável.

Como estudo de caso, nesta seção abordaremos o tópico aprisionamento por spin do NO, tão importante em estudos de Bioquímica. Incluiu-se esse estudo nesta tese para mostrar o quão importante é a característica paramagnética do NO em outras áreas do conhecimento.

Complexos contendo átomos de ferro e enxofre são requisitados tal executar essa tarefa, dentre os quais se destaca o ferro-Dietilditiocarbamato, também denotado por  $\text{Fe}(\text{DETC})_2$  [225, 229]. A reação entre o NO e o composto  $\text{Fe}(\text{DETC})_2$  forma a espécie  $\text{NO} - \text{Fe}(\text{DETC})_2$ . A rigor essa espécie possui as seguintes características

- Possui 39 átomos, sendo representado pela fórmula  $\text{Fe}(\text{NO})[\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$  [230];
- O ângulo formado entre Fe-N-O é predito ser de  $174 \pm 4^\circ$  [231];
- Tem multiplicidade  $2S + 1 = 2$ , com  $S = 1/2$  indicando sua natureza paramagné-

tica [232].

A espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (RPE) detecta elétrons desemparelhados e fornece informações detalhadas sobre estrutura molecular de espécies paramagnéticas [233]. Experimentalmente, Hogg diz que “o espectrômetro RPE emite radiação de micro-ondas em uma amostra e mede quanto dessa radiação é absorvida pela amostra em função do campo magnético aplicado externamente” [234]. Experimentos em RPE detectam a primeira derivada da intensidade de absorção. Essa característica é importante pois distingue os experimentos em RPE dos demais. A Figura 22 mostra o espectro do composto NO – Fe(DETC)<sub>2</sub> extraído do trabalho de Vanin [235], onde as medidas a-c foram realizadas na temperatura de 77 K e d-f em temperatura ambiente.

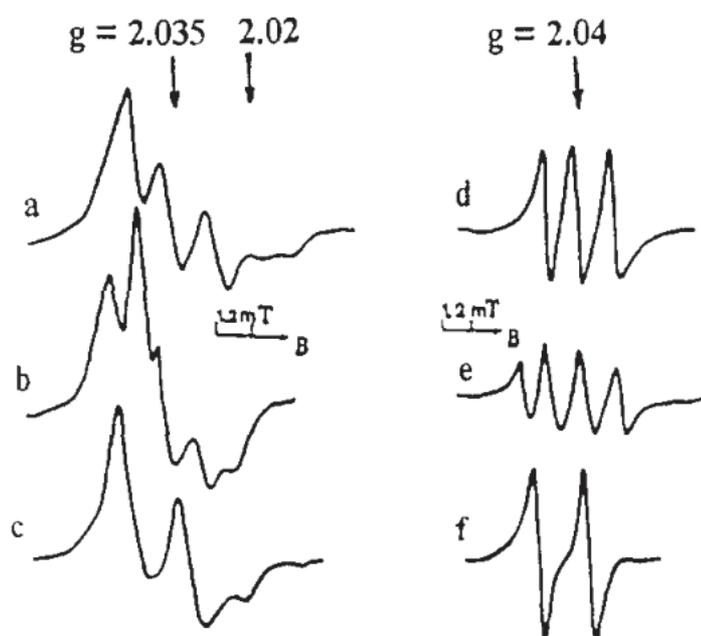


Figura 22 – FONTE: Adaptado de Vanin [235].

Para interpretar essa figura, alguns aspectos teóricos adicionais devem ser mencionados. A equação fundamental da espectroscopia RPE é [236]

$$h\nu = g\beta H, \quad (3.6)$$

em que  $h$  é a constante de Planck,  $\nu$  é a frequência das micro-ondas (geralmente na faixa de 10 GHz [banda-X] [237]),  $\beta$  é o magneton de Bohr e  $H$  é o campo magnético aplicado ao sistema. No geral,  $g$  é um tensor de segunda ordem, representado por uma matriz 3x3, que reflete as características da molécula na qual elétrons desemparelhados estão presentes [234]. Uma vez que as  $h$  e  $\beta$  são valores constantes e  $\nu \sim 10$  GHz, verifica-se

que  $g$  é inversamente proporcional ao campo magnético aplicado

$$g = \frac{h\nu}{\beta H} \quad (3.7)$$

Assim, se a intensidade de  $H$  aumenta,  $g$  tende a diminuir.

Olhando especificamente para o tensor  $g$  diagonal

$$g_{dia} = \begin{bmatrix} g_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & g_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & g_{zz} \end{bmatrix} \quad (3.8)$$

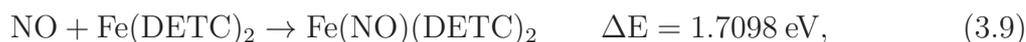
importantes informações podem ser observadas. Em um sistema isotrópico, geralmente amostras líquidas,  $g_{xx} = g_{yy} = g_{zz}$ . Neste caso,  $g$  não apresenta dependência da orientação com o campo magnético. No entanto, as moléculas não são, em geral, isotrópicas. Assim sendo, em um sistema dito axial  $g_{xx} = g_{yy} = g_{\perp}$  e  $g_{zz} = g_{\parallel}$ . Quando  $g_{xx} \neq g_{yy} \neq g_{zz}$  o espectro é dito ortorrômbicos e mostra três grandes picos correspondentes as diferentes componentes de  $g_{dia}$  [233]. Discutidas essas ideias, identifica-se na Figura 22 os valores adimensionais  $g_{xx} = 2.039$ ,  $g_{yy} = 2.035$  e  $g_{zz} = 2.025$  [235].

Devido ao grande número de elétrons envolvidos, nesta tese investigou-se o composto NO – Fe(DETC)<sub>2</sub> realizando cálculos a luz da teoria do funcional da densidade (DFT). Mais detalhes sobre este nível de teoria são encontradas na Referência [238]. Isto posto, cálculos em nível DFT-B3LYP combinados com conjunto de base 6 – 311 + +G( $d, p$ ) foram feitos no programa ORCA [148]. A geometria inicial foi preparada desenhando a molécula no *software* MOLGEN [239], seguida de prévia otimização usando mecânica molecular como implementada no programa GABEDIT [240].

O estado fundamental desta molécula possui multiplicidade 2 (dubleto), em acordo com o que foi discutido em [232]. A geometria otimizada é exibida na Figura 23 enquanto os respectivos parâmetros geométricos, em Å, estão presentes no Anexo A.

A distância entre os átomos N-O na espécie Fe(NO)[S<sub>2</sub>CN(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> é 2,2899 a<sub>0</sub>, que difere em cerca de  $\sim 0,11$  a<sub>0</sub> do resultado de NO(X) (consultar Tabela 12). O ângulo formado entre Fe-N-O é de 179°, que está em linha com as previsões de Goodman e colaboradores [231]. Nossos resultados estimam constantes rotacionais A, B e C na geometria de equilíbrio de 534.301526, 113.590486 e 107.463236 MHz, respectivamente. Como propriedade elétrica, calculou-se o momento de dipolo de 1.2087 u.a. (ou 3.0723 Debye). Por último, computamos os seguintes valores  $g_{xx} = 2.0762$ ,  $g_{yy} = 2.0531$  e  $g_{zz} = 2.0451$ , em qualitativo acordo com os dados experimentais de Vanin [235], dado o conjunto de base adotado. A maior porção dos elétrons desemparelhados está sob o íon Fe.

Em termos energéticos, o NO – Fe(DETC)<sub>2</sub> pode ser produzido através da seguinte reação



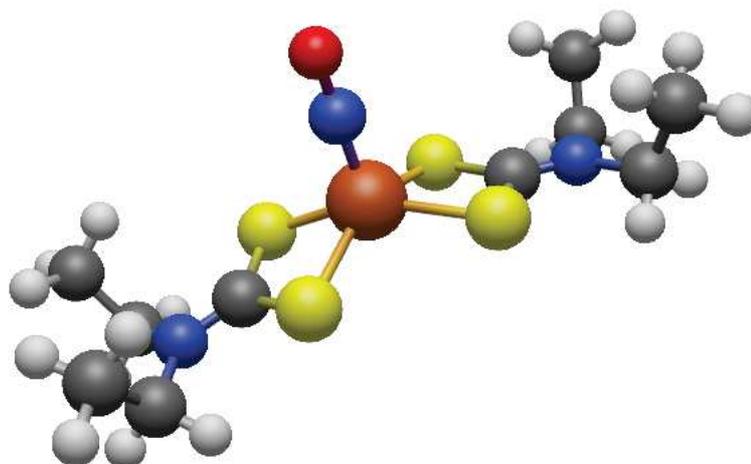


Figura 23 – Estrutura da espécie  $\text{Fe}[\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$  otimizada em nível de teoria DFT/B3LYP. Bolas ● representam átomos de N, ○ átomos de H, ● átomos de S e ● átomos de C. A bola central ● se refere ao átomo de Fe e ● ao átomo de O.

onde  $\Delta E$  foi estimado em nível DFT-B3LYP/6 – 311 + +G(d,p). Como não há tantos trabalhos teóricos e experimentais que reportem dados que possam ser comparados com os nossos, acreditamos que os presentes resultados podem ser utilizados como guia para futuras previsões.

### 3.3 Propriedades Moleculares do Radical LiO

Parte dos resultados reportados nesta seção estão baseados no manuscrito:

- **Silva, R.S.;** Ballester, M.Y. (2020) “Theoretical study of the low-lying doublet and quartet electronic states of  ${}^7\text{Li}{}^{16}\text{O}$  molecule including spin-orbit coupling effect and a new limit to the adiabatic ionization energy” *Chemical Physics*, v. 545, p. 111123.

#### 3.3.1 Cálculos de estrutura eletrônica

Para caracterizar os estados eletrônicos dubletos e quartetos correlacionados com os dois canais de dissociação mais baixos da molécula de LiO utilizou-se *software* MOLPRO (versão 2012.1) [147].

Em detalhes, oito orbitais moleculares foram colocados no espaço ativo, incluindo  $4A_1$ ,  $2B_1$ ,  $2B_2$ ,  $0A_2$ , ou seja, (4,2,2,0), que correspondem aos orbitais atômicos 2s e 2p de ambos os átomos. O resto dos elétrons foram colocados nos orbitais de camada fechada, incluindo  $2A_1$ .

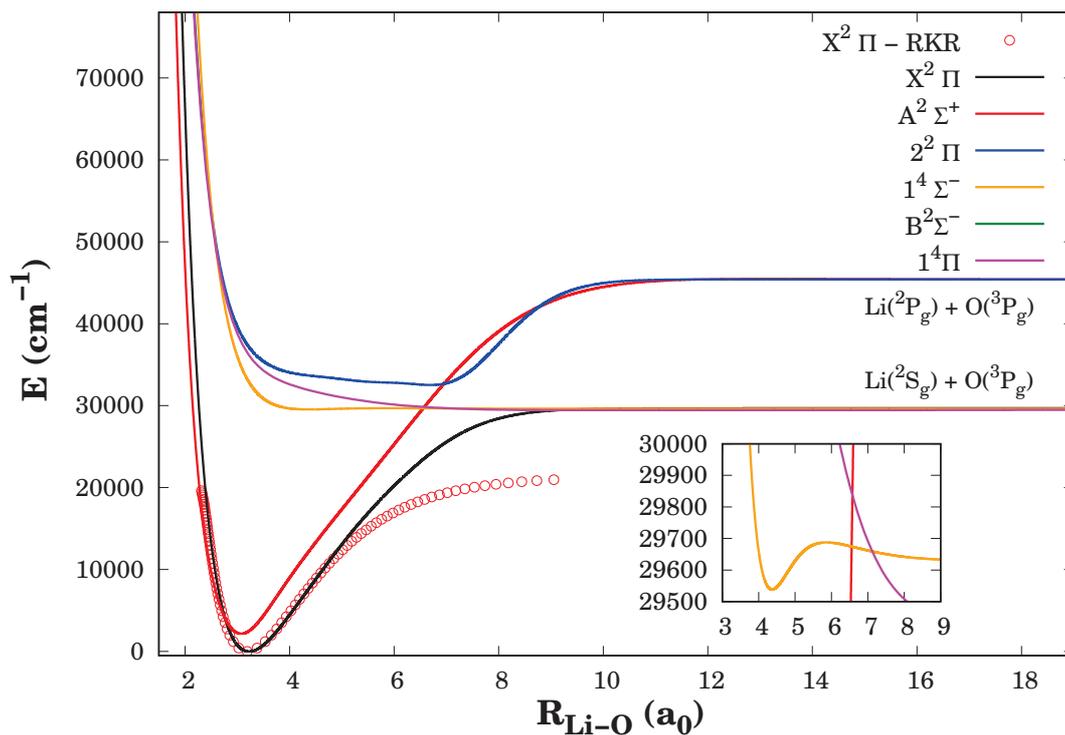


Figura 24 – Funções analíticas ajustadas para os estados eletrônicos mais baixos da molécula de LiO em função das distâncias internucleares. Os pontos vermelhos representam o potencial RKR para o estado fundamental.

A função de onda referência foi determinada usando o método CASSCF [241] e os efeitos de correlação eletrônica foram calculados por intermédio do método de interação de configuração multireferencial, incluindo correção de Davidson [icMRCI(Q)] [184]. Visando obter resultados mais confiáveis, o conjunto de base aug-cc-pV5Z de Dunning e colaboradores [208] foi empregado. Curvas de energia potencial, momentos de dipolo (DMs) e momentos de dipolo de transição (TDMs) foram determinados no intervalo de distâncias internucleares de 1 a 30  $a_0$ . Novamente, as energias de interação resultantes foram ajustadas com auxílio do modelo EHFACE expresso na Eq. (2.12), cujos parâmetros estão listados na Tabela 15.

Efeitos relativísticos causados pelo acoplamento spin-órbita foram examinados empregando o Hamiltoniano de Breit-Pauli,  $\hat{H}^{SO}$ , como implementado no código MOLPRO [207] em nível de teoria MRCI/AV5Z.

### 3.3.2 Resultados e Discussões

Curvas de energia potencial ajustadas ao modelo EHFACE para os estados eletrônicos  $X^2\Pi$ ,  $A^2\Sigma^+$ ,  $1^4\Sigma^-$ ,  $B^2\Sigma^-$ ,  $1^4\Pi$  e  $2^2\Pi$  são exibidas como função da distância internuclear na Figura 24. A grandes valores de R, esses estados eletrônicos se correlacionam com os canais atômicos  $Li(^2S_g) + O(^3P_g)$  e  $Li(^2P_g) + O(^3P_g)$ , com o segundo limite de dissociação

Tabela 15 – Parâmetros das representações analíticas EHFACE para o diátomo LiO. Os desvios quadráticos médios (RMSD) também estão incluídos, em kcal/mol. Todos os outros valores estão em unidades atômicas.

Parâmetro	X <sup>2</sup> Π	A <sup>2</sup> Σ <sup>+</sup>	2 <sup>2</sup> Π	1 <sup>4</sup> Σ <sup>-</sup>	B <sup>2</sup> Σ <sup>-</sup>	1 <sup>4</sup> Π
D	0.426497	0.58476	0.352748	0.00278859	-0.0136107	-0.055414
a <sub>1</sub>	0.846807	2.04045	1.51271	2.84851	0.473759	0.0556946
a <sub>2</sub>	1.94648	1.88397	1.32084	-3.50837	1.97537	0.0615902
a <sub>3</sub>	1.82371	1.24049	0.784847	0.117749	0.0774424	-0.110117
a <sub>4</sub>	1.16251	0.481266	0.31883	-	0.985699	0.0536545
a <sub>5</sub>	1.59564	0.141837	0.0836088	-	-0.141147	-0.0159304
a <sub>6</sub>	0.534152	0.0684038	0.0126571	-	0.146798	0.00225386
a <sub>7</sub>	-0.693627	0.0176443	0.000848129	-	-0.0301381	-0.000131445
a <sub>8</sub>	-0.224012	-	-	-	-	-
a <sub>9</sub>	0.153724	-	-	-	-	-
R <sub>0</sub>	11.253568	11.253568	11.253568	11.253568	11.253568	11.253568
γ <sub>0</sub>	0.493737	1.64049	1.31201	1.26357	0.882809	0.516915
γ <sub>1</sub>	5.07849	0.109471	1.86242	0.113214	1.10651	0.474239
γ <sub>2</sub>	0.835726	1.63309	0.09312	4.87269	0.804202	0.224099
C <sub>6</sub>	18.32	18.93	13.9018	27.8558	18.120	28.21
C <sub>8</sub>	253.138	268.2	254.45	2436.18	270.5	260.9
C <sub>10</sub>	4408.87	4258.21	4556.19	4568.0	4698.7	4618.0
RMSD	0.03	0.05	0.09	0.02	0.02	0.07

localizado 15.718,73 cm<sup>-1</sup> acima do primeiro. Este valor está próximo dos dados teóricos relatados por Nemukhin *et al.* [64], diferindo em cerca de 5% da Ref. [242] e da diferença experimental ΔE(<sup>2</sup>P - <sup>2</sup>S) no átomo de lítio [243].

Como pode ser visto na Figura 24, o estado X<sup>2</sup>Π cruza com A<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup> em cerca de 2,8 a<sub>0</sub>. Na geometria de equilíbrio, a configuração eletrônica dominante do estado fundamental é (1σ)<sup>2</sup>(2σ)<sup>2</sup>(3σ)<sup>2</sup>(4σ)<sup>2</sup>(1π)<sup>3</sup>, levando a um coeficiente CI de 0,97. A configuração eletrônica ... (3σ)<sup>2</sup>(4σ)<sup>1</sup>(1π)<sup>4</sup> próximo à geometria de equilíbrio de A<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup> corresponde a excitação de um único elétron entre os orbitais (4σ) → (1π), com coeficiente CI de 0,94. O estado 2<sup>2</sup>Π apresenta potencial quase “quadrado” na região FC em acordo com o trabalho de Langhoff *et al.* [66]. Este estado, que é simbolizado pela configuração eletrônica ... (3σ)<sup>2</sup>(4σ)<sup>1</sup>(1π)<sup>3</sup>(5σ)<sup>1</sup> [0,56], interage a curtas distâncias com 1<sup>4</sup>Π e com o primeiro estado excitado próximo a 7,0 a<sub>0</sub>. Essa configuração se origina da promoção do elétron (4σ) → (5σ) em relação ao estado fundamental, onde 5σ é um orbital “extra”.

Os estados excitados B<sup>2</sup>Σ<sup>-</sup> e 1<sup>4</sup>Π são predominantemente descritos pelos orbitais moleculares ... (4σ)<sup>2</sup>(1π)<sup>2</sup>(5σ)<sup>1</sup> [0,83] e ... (4σ)<sup>1</sup>(1π)<sup>3</sup>(5σ)<sup>1</sup> [0,99], respectivamente, com (1σ), (2σ) e (3σ) duplamente ocupado. Inspeccionando suas correspondentes curvas (ver Figura 24) é revelado que estes são dominados por forças repulsivas ao invés das atrativas. O estado quarteto 1<sup>4</sup>Σ<sup>-</sup> apresenta configuração eletrônica semelhante a B<sup>2</sup>Σ<sup>-</sup>. Em R<sub>Li-O</sub> ~6.2 a<sub>0</sub>, vários cruzamentos são observados entre os estados Σ – Π dublete e quarteto.

Ampliamos a região energética entre 29.500 a 30.000 cm<sup>-1</sup> na Figura 24 limitada

pelas distâncias internucleares de 3,0 a 9,0  $a_0$  com a finalidade de destacar o comportamento do estado quarteto  $1^4\Sigma^-$ . Assim, pode-se facilmente identificar um mínimo em 4,3  $a_0$  e um máximo localizado em  $\sim 6,7 a_0$ . Até então nenhuma dessas características topográficas haviam sido relatadas na literatura. O potencial RKR para  $\text{LiO}(X^2\Pi)$  foi construído usando o método de Le Roy [152]. Por sua vez, o arquivo de entrada foi escrito com base nos dados experimentais contidos em [69, 70]. A curva RKR se compara bem para números quânticos vibracionais até  $v = 20$ , embora esteja longe de ser precisa como a EHFACE. A altura da curva e, conseqüentemente, o limite de dissociação não são idênticos aos teóricos aqui apresentados. Mais detalhes sobre os fatores responsáveis por essa diferença serão discutidos a seguir.

Gostaríamos de chamar a atenção para a expansão multipolar  $\sum_n C_n R^{-n}$  (com  $n = 6, 8$  e  $10$ ) presente no modelo EHFACE. Os coeficientes de dispersão  $C_6$ ,  $C_8$  e  $C_{10}$ , responsáveis pelo bom comportamento da região de interação de longo alcance, foram avaliados de acordo com os critérios mencionados Thakkar [121] e Thakkar e Smith [122]

$$\chi = C_6 C_{10} / C_8^2 \approx \gamma, \quad (3.10)$$

em que  $\gamma \sim 4/3$ . Por exemplo, usando os valores listados na Tabela 15, obtemos  $\chi(X^2\Pi) = 1,26$ ,  $\chi(A^2\Sigma^+) = 1,13$  e  $\chi(B^2\Sigma^-) = 1,16$ . No geral, todos esses valores calculados concordam bem com o critério adotado, indicando que boas previsões foram realizadas. Essas informações são frequentemente usadas para modelar/simular colisões atômicas nos limites de temperaturas frias ( $T \leq 1$  K) e ultrafrias ( $T \leq 1$  mK) [244, 245].

Listamos na Tabela 16 os parâmetros espectroscópicos determinados a partir das representações analíticas aqui reportadas. Para avaliar a precisão de nossos valores, resultados obtidos de outros cálculos do estado-da-arte e medições experimentais foram incluídos na mesma tabela.

Para o estado fundamental, encontramos  $R_e = 3,2285 a_0$ ,  $B_e = 1,193 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\omega_e = 782,6 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\omega_e x_e = 5,15 \text{ cm}^{-1}$  e  $D_0 = 29.685,3 \text{ cm}^{-1}$ . A presente frequência harmônica está de acordo com os dados experimentais de 800 [67],  $800 \pm 100$  [255] e  $745 \text{ cm}^{-1}$  [256], no entanto, difere substancialmente do valor teórico de  $933 \text{ cm}^{-1}$  [63]. Como esperado, os resultados em nível CASSCF previstos por Nemukhin *et al.* [64] mostram alguma discordância com relação aos nossos dados. A presente energia de dissociação está em boa concordância com os cálculos Coupled-Cluster de Lee e colaboradores [71]. Os dados experimentais apresentados por Yamada *et al.* [69, 70] estão de acordo com nossos achados. Por outro lado, usando os parâmetros vibracionais  $\omega_e$  e  $\omega_e x_e$  relatados por eles e a Equação (2.52), calculamos  $D_0^{\text{EXP}} = 21.320 \text{ cm}^{-1}$ . Este valor está em total desacordo com quase todos os resultados mecânico-quânticos. Assim, sugerimos cautela ao utilizar esses dados para comparações. A curva RKR produzida por esses dados não suportam bem nossos cálculos multireferenciais em grandes valores de  $R$  (veja Figura. 24).

Tabela 16 – Constantes espectroscópicas para os estados dubleto e quarteto calculadas de suas correspondentes curvas EHFACE.

$2S+1\Lambda$	Fonte	$T_e$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$R_e$ ( $a_0$ )	$\omega_e$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\omega_e x_e$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$B_e$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$D_0$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
$X^2\Pi$	Este trabalho	0,0	3,2285	782,6	5,15	1,1932	29.685,3
	Teo. [242]	0,0	3,1615	854,4	7,1	1,235	21.701,0
	Teo. [242]	0,0	3,2030	851,5	12,5	1,202	27.181,0
	Teo. [64]	0,0	3,3259	829,0	-	-	22.261,0
	Teo. [71]	0,0	3,1879	817,9	6,90	1,215	$29.681 \pm 484$
	Teo. [247]	0,0	3,2314	801,0	-	-	28.085,0
	Teo. [66]	0,0	3,247	801,0	-	-	27.503,0
	Teo. [63]	0,0	3,1180	933,0	6,30	-	28.149,0
	Teo. [248]	0,0	3,1671	827,0	-	-	30.488,0
	Teo. [249]	0,0	3,2314	829,0	-	-	-
	Teo. [250]	0,0	3,3259	772,0	-	-	27.423,0
	Teo. [251]	0,0	3,2680	793,0	6,70	-	-
	Teo. [251]	0,0	3,2180	803,0	-	-	29.030,0
	Exp. [252]	0,0	-	745,0	-	-	$28.050 \pm 1.400$
	Exp. [253]	0,0	-	-	-	-	$28.680 \pm 1.399$
	Exp. [254]	0,0	3,2030	825,0	-	-	$28.149 \pm 484$
	Exp. [255]	0,0	-	$800 \pm 100$	-	-	-
	Exp. [256]	0,0	3,0613	745,0	-	-	28.310,0
	Exp. [68]	0,0	-	$800 \pm 30$	-	-	-
	Exp. [69]	0,0	3,1902	$813,48 \pm 0,26$	-	1,2128	-
Exp. [70]	0,0	-	$814,62 \pm 0,15$	$7,78 \pm 0,15$	1,2128	-	
Exp. [67]	0,0	-	$\sim 800,0$	$\sim 5,0$	-	-	
$A^2\Sigma^+$	Este trabalho	2.196,5	3,0790	907,4	4,76	1,3119	43.207,5
	Teo. [71]	2.395,0	3,0027	865,6	8,03	1,3700	-
	Teo. [247]	2.413,0	3,0462	850,0	-	-	-
	Teo. [66]	2.400,0	3,057	826,0	-	-	-
	Teo. [63]	1.693,8	2,9668	913,0	5,00	-	29.197,0
	Teo. [64]	3.018,0	3,0613	833,0	-	-	35.488,0
	Teo. [242]	2.342,0	2,9952	881,5	8,30	1,376	27.503,0
	Teo. [242]	2.330,0	3,0216	866,7	6,70	1,349	39.521,0
	Teo. [248]	2.398,0	2,9838	858,0	-	-	32.966,0
	Teo. [249]	3.064,9	-	-	-	-	-
	Teo. [250]	2.634,0	3,1180	824,0	-	-	24.842,0
	Exp. [68]	$\sim 2.150$	-	-	-	-	-
	Exp. [69]	2.565,0	-	-	-	-	-
Exp. [70]	-	-	829,3	6,4	-	-	
$1^4\Sigma^-$	Este trabalho	29.594,3	4,3681	164,3	-	0,6517	93,1
	Teo. [63]	19.035,0	-	-	-	-	-
	Teo. [249]	16.696,0	-	-	-	-	-
$2^2\Pi$	Este trabalho	32.603,1	6,3690	245,0	1,17	0,3065	12.800,9
	Teo. [66]	31.165,0	6,101	132,0	-	-	-
	Exp. [68]	$\sim 24,000$	-	-	-	-	-
	Exp. [67]	$26.068 \pm 800$	-	$\sim 130$	-	-	-

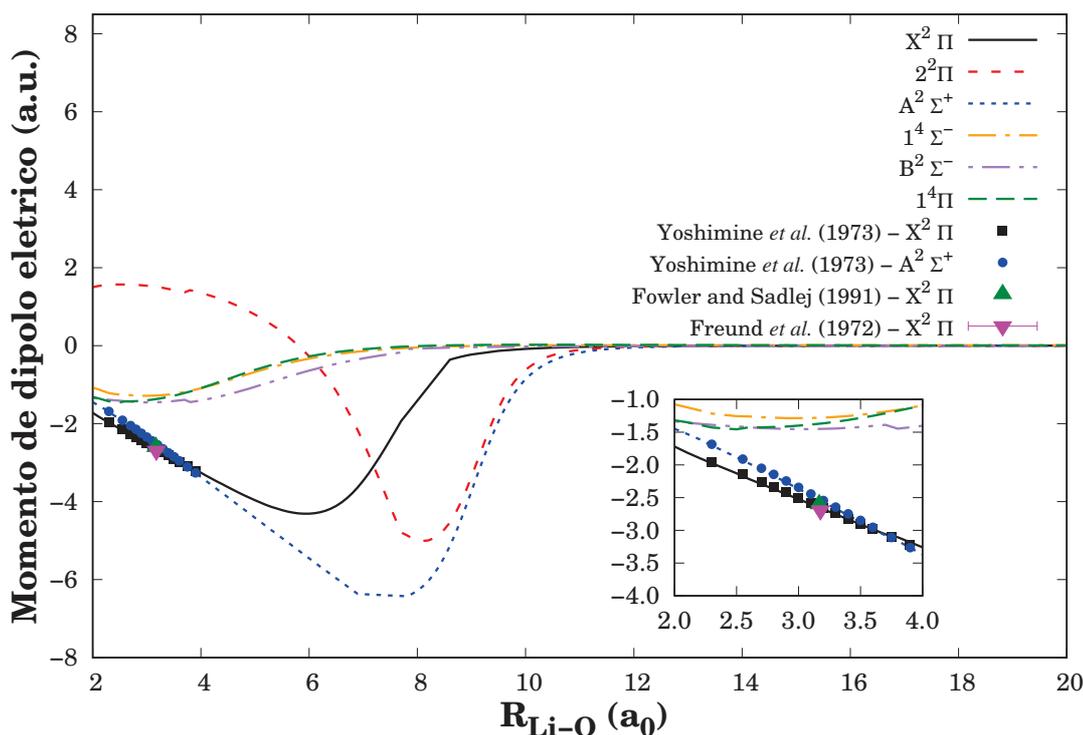


Figura 25 – Curvas *ab initio* dos momentos de dipolo elétrico para diferentes estados eletrônicos da espécie LiO. Para comparações, resultados extraídos dos trabalhos de Yoshimine *et al.* [62], Fowler e Sadlej [246], e Freund *et al.* [255] foram incluídos.

Para o estado  $A^2\Sigma^+$ , a energia de dissociação atual de  $43.207,5 \text{ cm}^{-1}$  difere em cerca de  $13.000 \text{ cm}^{-1}$  das previsões teóricas de Liu e Verhaegen [63] e Langhoff *et al.* [248]. Atribuímos essas discrepâncias, em parte, ao fato de que nossos cálculos levam em conta grande conjunto de base, AV5Z, que por sua vez recupera grande parte da energia de correlação perdida. Determinou-se a eletroafinidade  $\Delta E(O^-(^2P) - O(^3P)) = 1.31 \text{ eV}$ , em linha com o resultado experimental encontrado no trabalho de Moore [210]. Isso demonstra que o conjunto de base usado é flexível o suficiente para descrever os componentes covalente e iônico da função de onda dos estados analisados. O valor atual de  $T_e(A) = 2.196 \text{ cm}^{-1}$  está próximo da medida experimental de  $2.150 \text{ cm}^{-1}$  reportada por Woodward *et al.* [68].

Quase nada foi publicado sobre os parâmetros espectroscópicos relativos aos estados eletrônicos remanescentes até o momento. O presente valor para a posição do estado C de  $T_e(C) = 32.603 \text{ cm}^{-1}$  concorda bem com as previsões de Langhoff *et al.* [66]. A relação  $T_e(C) > D_0(X)$  indica que os níveis vibracionais mais altos do estado fundamental devem ter as maiores probabilidades em transições com o estado  $C^2\Pi$ .

Para examinar a natureza covalente e iônica da molécula de LiO, traçamos na Figura 25 o perfil das curvas associadas aos momentos dipolares calculados em função da distância internuclear. Resultados teóricos e experimentais [62, 246, 255] também estão presentes. Nossas curvas *ab initio* são consistentes com resultados anteriores. Em ambos

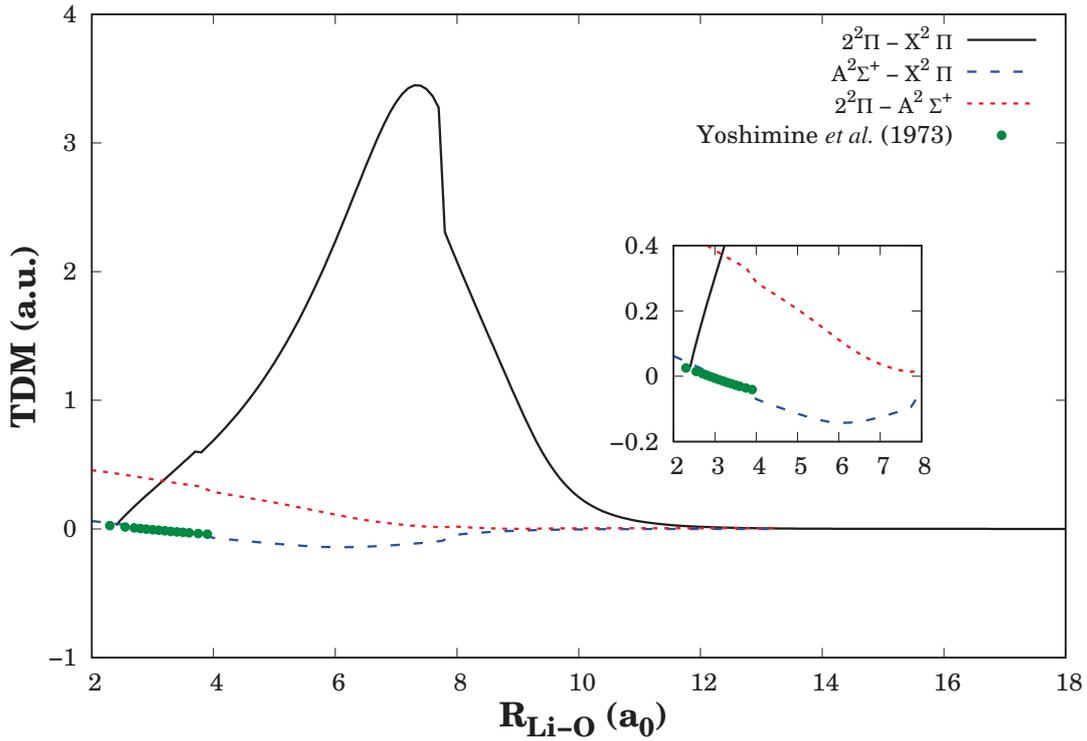


Figura 26 – Momentos dipolares de transição em função das distâncias internucleares. Os resultados teóricos extraídos da Ref. [62] estão incluídos.

os casos, os momentos de dipolo elétrico tendem suavemente a zero em grandes distâncias, refletindo a dissociação atômica neutra desta molécula.

Na geometria de equilíbrio ( $R_e = 3.2285a_0$ ), o estado-X do monóxido de lítio apresenta polaridade  $\text{Li}^{q-} + \text{O}^{q+}$  e para distâncias internucleares próximas ao limite de dissociação a polaridade converte-se em  $\text{Li} + \text{O}$  (átomos neutros). O valor numérico para o momento de dipolo na posição de equilíbrio é  $\mu_e(\text{X}^2\Pi) = 2,6878$  u.a., mostrando discrepância de  $\Delta\mu_e/\mu_e = 3,26\%$  em relação ao trabalho de Fowler e Sadlej [246]. O valor de  $\mu_e(\text{A}^2\Sigma^+)$  foi estimado em 2,4383 unidades atômicas. Baixos momentos de dipolo indicam que os estados eletrônicos  $1^4\Sigma^-$ ,  $\text{B}^2\Sigma^-$  e  $1^4\Pi$  são mais covalentes que  $\text{X}^2\Pi$  em torno de  $R_e(\text{X}^2\Pi)$ . Para estimar o valor de  $q$  utilizamos a relação proposta por Hou e Bernath [257]

$$q = \frac{\sqrt{\mu_e \sqrt{R_e \mu_{RED} \omega_e^2}}}{137,87436}, \quad (3.11)$$

onde  $R_e$  e  $\omega_e$  são tomados da Tabela 16. Na equação acima,  $\mu_{RED}$  é a massa reduzida do diátomo  $\text{LiO}$ . Assim sendo, calculou-se os valores de  $0,9043e$  e  $0,9161e$  para os estados  $\text{X}^2\Pi$  e  $\text{A}^2\Sigma^+$ , respectivamente. A análise populacional de Mulliken mostra concordância com este resultado, mostrando que o estado fundamental da espécie  $\text{LiO}$  é altamente iônica.

Os momentos de dipolo de transição (TDM) foram calculados no nível de teoria MRCI(Q) para os sistemas de bandas  $\text{A}^2\Sigma^+ \rightarrow \text{X}^2\Pi$ ,  $2^2\Pi \rightarrow \text{A}^2\Sigma^+$  e  $2^2\Pi \rightarrow \text{X}^2\Pi$ . A

Figura 26 mostra as variações dessas quantidades ao longo das distâncias  $R_{\text{Li-O}}$ . Com relação a região Franck-Condon do sistema de bandas  $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ , a forma de sua curva TDM entre  $2,0 \leq R_{\text{Li-O}} \leq 4,0$   $a_0$  foi estimada em boa concordância com os resultados teóricos de Yoshimine *et al.* [62]. Observando esta figura, nossos valores numéricos de TDM para o sistema de bandas  $2^2\Pi - X^2\Pi$  suportam a hipótese de Langhoff *et al.* [66] de que as transições entre  $2^2\Pi$  e  $X^2\Pi$  são mais prováveis que aquelas ocorrendo entre os estados dubletos  $A^2\Sigma^+$  e  $X^2\Pi$ . Assim, as emissões do sistema  $2^2\Pi - X^2\Pi$  são “fortes” e mais fáceis de serem detectadas. Além disso, os TDMs das transições permitidas por spin ( $\Delta S = 0$ )  $2^2\Pi - A^2\Sigma^+$  são numericamente pequenos, indicando que as emissões deste sistema de bandas são muito fracas.

Tabelas 17 a 19 listam os fatores FC e coeficientes de Einstein A das emissões espontâneas para algumas transições vibrônicas dos sistemas de bandas  $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ ,  $2^2\Pi - X^2\Pi$  e  $2^2\Pi - A^2\Sigma^+$ , respectivamente. Com base na Tabela 17, obtemos que os presentes resultados estão suportados por Wentink e Spindler [81]. Essas transições dominam a faixa espectral de energias abaixo de  $12.000 \text{ cm}^{-1}$ , correspondendo a  $v' < 10$ . Isso indica que as emissões espontâneas da banda A-X são mais intensas no infravermelho médio para o próximo. Além disso, emissões fracas na região do visível para o UV foram observadas para níveis vibracionais acima de  $v' = 15$ . Isso corresponde numericamente aos mesmos números de onda estudados por Woodward *et al.* [68]. De fato, o espectro quimioluminescente<sup>2</sup> mostrado por eles foi obtido com LiO vibracionalmente quente produzido através da reação



No geral, calculamos os coeficientes de Einstein A em ordens de  $10^{-2}$ ,  $10^{-1}$ ,  $10^1$  e  $10^2 \text{ s}^{-1}$ .

Listamos na Tabela 18 as transições vibrônicas mais prováveis do sistema de bandas  $2^2\Pi - X^2\Pi$ . Nossos cálculos mostram que os fatores FC e os coeficientes de Einstein para níveis vibracionais abaixo de  $v'' = 20$  são desprezíveis. Nossos resultados sugerem que as emissões para o sistema  $2^2\Pi - X^2\Pi$  concentram-se na região visível e UV, em boa concordância com trabalhos anteriores [67, 68]. Analisando os coeficientes de Einstein em função dos comprimentos de onda, foi encontrado um pico próximo a  $9800 \text{ \AA}$  correspondendo ao valor  $4,1388 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$  para  $2^2\Pi(v' = 0) - X^2\Pi(v'' = 36)$ . Também detectamos um pico em  $5700 \text{ \AA}$  com coeficiente de Einstein  $1,0384 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$  para a banda  $2^2\Pi(v' = 8) - X^2\Pi(v'' = 25)$ . Não foram reveladas diferenças significativas entre esses resultados e os espectros de emissão obtidos em [66], correspondendo a temperatura rovibracional de  $300 \text{ K}$ . Conforme mostrado por Langhoff e colaboradores, esses picos são deslocados apenas quando a temperatura é aumentada. Figuras desses deslocamentos são mostradas em [66] para as temperaturas de  $600$ ,  $1.000$  e  $2.000 \text{ K}$ .

<sup>2</sup> A quimioluminescência é a emissão de luz em consequência de uma reação química.

Tabela 17 – Alguns fatores FC junto com coeficientes Einstein (em  $s^{-1}$ ), segunda linha, para o sistema de bandas  $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ . O número entre parênteses representa a potência de dez pela qual o número anterior deve ser multiplicado.

$v'-v''$	FC								
0 - 0	6.8262(-1) 3.1113(2)	0 - 1	2.5353(-1) 3.9611(1)	0 - 2	5.3879(-2) 1.1037	0 - 3	8.6789(-3) 3.2709(-4)	0 - 5	1.3982(-4) 7.1809(-2)
0 - 8	1.2288(-7) 2.4404(-3)	0 - 1	2.6475(-1) 2.5175(2)	1 - 1	2.5389(-1) 1.3558(2)	1 - 2	3.2380(-1) 6.4450(1)	1 - 3	1.2259(-1) 4.3371
1 - 5	5.2259(-3) 1.4565(-1)	1 - 7	1.0441(-4) 1.6288(-1)	1 - 9	1.2236(-6) 1.8181(-2)	2 - 0	4.7166(-2) 7.4184(1)	2 - 1	3.5725(-1) 3.7008(2)
2 - 2	5.3908(-2) 3.4981(1)	2 - 3	2.8669(-1) 7.1481(1)	2 - 4	1.7944(-1) 1.0013(1)	2 - 5	5.8833(-2) 6.1972(-2)	2 - 8	5.6299(-5) 2.1300(-1)
3 - 0	5.0693(-3) 1.1473(1)	3 - 1	1.1513(-1) 1.9136(2)	3 - 2	3.3941(-1) 3.8237(2)	3 - 3	1.2904(-4) 4.4487(-1)	3 - 4	2.0192(-1) 6.2379(1)
3 - 5	2.0974(-1) 1.7305(1)	3 - 7	2.7580(-2) 8.0034(-2)	3 - 9	1.1783(-3) 8.8101(-1)	3 - 10	1.9012(-4) 5.2105(-1)	3 - 12	2.9224(-6) 6.8031(-2)
4 - 0	3.6579(-4) 1.0890	4 - 1	1.8297(-2) 4.2986(1)	4 - 2	1.8275(-1) 3.2059(2)	4 - 3	2.6325(-1) 3.2230(2)	4 - 4	2.5405(-2) 1.5233(1)
4 - 6	2.0935(-1) 2.4351(1)	4 - 7	1.2624(-1) 1.5206	4 - 9	1.2652(-2) 8.1435(-1)	5 - 0	1.8610(-5) 6.8058(-2)	5 - 1	1.7743(-3) 5.4204

A partir dos resultados deste estudo e considerando a faixa de comprimento de onda explorada experimentalmente [67, 68], acreditamos que os espectros de LiO relatados anteriormente são fortemente influenciados pela mistura de transições vibrônicas, com probabilidades mais fracas atribuídas ao sistema  $2^2\Pi - A^2\Sigma^+$  (ver Tabela 19).

A Tabela 20 exhibe os tempos de vida radiativos ( $\tau_{v'}$ ) sem rotação para os primeiros onze níveis vibracionais dos estados excitados  $A^2\Sigma^+$  e  $2^2\Pi$ . Os tempos de vida calculados para  $A^2\Sigma^+$  são da ordem de milissegundos, que diferem em quase 2,50 ms em  $\tau_0(A^2\Sigma^+)$  e 0,70 ms em  $\tau_8(A^2\Sigma^+)$  dos valores teóricos de Ref. [81]. Para melhor avaliar este resultado, apresentamos uma comparação detalhada desses valores na Figura 27. Até onde sabemos, nenhum valor experimental para  $\tau_{v'}(A)$  foi reportado.

Poucos pesquisadores se dedicaram a calcular os tempos de vida radiativos correspondentes ao estado dubleto  $2^2\Pi$ . Nossos achados diferem na ordem de  $10^{-6}$  s dos valores teóricos estimados por Langhoff e colaboradores [66] e dos experimentais de Pugh e colaboradores [67]. Para tentar explicar essa discrepância, considere o caso mais favorável para a emissão  $v' = 0 \rightarrow v'' = 0$  com  $q_{00} = 1.0$ ,  $\langle 0|\text{TDM}|0 \rangle = 1.0$  em unidades atômicas e  $\Delta E(2^2\Pi - X^2\Pi) \approx 33.000 \text{ cm}^{-1}$ , segue que  $\tau_0(2^2\Pi)$  é exatamente igual ao inverso do coeficiente de Einstein ( $A_{00}$ ). Este modelo leva a  $\tau_0 \approx 1 \mu\text{s}$ . Concluimos então que, os tempos de vida do estado excitado  $2^2\Pi$ , não podem ser menores que a região  $\mu\text{s}$ . Isso parece ser muito plausível já que, experimentalmente, Little *et al.* [258] sugeriu tempos de vida próximos a  $1,7 \mu\text{s}$ . Dentro do que foi discutido, nossos valores de  $\tau_0(2^2\Pi)$  são

Tabela 18 – Alguns fatores FC junto com os coeficientes Einstein (em  $s^{-1}$ ), segunda linha, para o sistema de bandas  $2^2\Pi - X^2\Pi$ . O número entre parênteses representa a potência de dez pela qual o número anterior deve ser multiplicado.

$v'-v''$	FC	$v'-v''$	FC	$v'-v''$	FC	$v'-v''$	FC	$v'-v''$	FC
0 - 20	1.7234(-9) 5.6769(-5)	0 - 24	2.1375(-6) 3.9774(-2)	0 - 29	1.7509(-3) 1.5149(1)	0 - 30	4.8573(-3) 3.5792(1)	0 - 31	1.1997(-2) 7.5084(1)
0 - 32	2.6250(-2) 1.3913(2)	0 - 34	8.5270(-2) 3.2117(2)	0 - 35	1.2472(-1) 3.9401(2)	0 - 38	1.4991(-1) 2.7249(1)	0 - 39	1.1042(-1) 1.6519(2)
0 - 40	6.5437(-2) 7.9994(1)	0 - 42	1.0458(-2) 8.2740	0 - 45	2.8379(-5) 9.0690(-3)	1 - 25	1.0818(-4) 1.8515	1 - 29	1.0313(-2) 9.6254(1)
1 - 31	4.4586(-2) 3.0303(2)	1 - 33	9.4391(-2) 4.6258(2)	1 - 35	6.5093(-2) 2.2782(2)	1 - 38	3.3108(-2) 6.6679(-1)	1 - 43	3.9472(-2) 2.9020(1)
1 - 46	1.1199(-4) 3.0798(-2)	2 - 25	5.8679(-4) 1.0698(1)	2 - 28	1.3751(-2) 1.6083(2)	2 - 30	5.1205(-2) 4.4086(2)	2 - 32	7.7566(-2) 4.8752(1)
2 - 36	3.0162(-2) 9.6876(1)	2 - 42	1.5095(-1) 1.5913(2)	2 - 46	4.2168(-3) 1.6469	3 - 22	4.0387(-5) 1.19181	3 - 26	6.0722(-3) 1.0198(2)
3 - 29	5.1047(-2) 5.5084(2)	3 - 32	3.2445(-2) 2.2152(2)	3 - 35	4.5468(-2) 1.9051(2)	3 - 43	1.0202(-1) 9.9779(1)	3 - 44	1.7046(-1) 1.3625(2)

Tabela 19 – Alguns fatores FC junto com coeficientes Einstein (em  $s^{-1}$ ), segunda linha, para o sistema de bandas  $2^2\Pi - A^2\Sigma^+$ . O número entre parênteses representa a potência de dez pela qual o número anterior deve ser multiplicado.

$v'-v''$	FC	$v'-v''$	FC	$v'-v''$	FC	$v'-v''$	FC	$v'-v''$	FC
0 - 30	6.2021(-3) 1.3018(1)	0 - 32	5.5431(-2) 7.4773(1)	0 - 33	1.1959(-1) 1.2866(2)	0 - 35	2.4510(-1) 1.6521(2)	0 - 37	1.1077(-1) 4.4771(1)
0 - 40	2.3855(-3) 4.3093(-1)	0 - 41	3.6820(-5) 5.5098(-3)	1 - 27	5.4452(-4) 2.3921	1 - 30	2.7764(-2) 6.5494(1)	1 - 32	1.1216(-1) 1.7322(2)
1 - 33	1.2449(-1) 1.5537(2)	1 - 36	7.5400(-2) 4.6054(1)	1 - 38	2.1541(-1) 8.1277(1)	1 - 40	3.5852(-3) 4.8077(-1)	1 - 42	7.6876(-5) 6.0959(-3)

confiáveis.

- Acoplamento Spin-Órbita e a pré-dissociação do estado  $A^2\Sigma^+$

A pré-dissociação é um fenômeno de dissociação causado de maneira indireta. Isto é, seja um estado eletrônico (EE1) com energia vibracional  $v$ . EE1 ao interagir com outro estado, digamos EE2, faz com que os átomos componentes de EE1 “mudem de trajetória”, dissociando-se em um canal atômico energeticamente menor que o seu próprio canal dissociativo. Vamos considerar que o ponto de cruzamento das CEPs de EE1 e EE2 seja dado pelo par ordenado  $(R_c, E_c)$ . Com isso em mente, em 1960, Mulliken [259] sugeriu classificar a pré-dissociação em algumas classes distintas. Nesta tese o foco está direcionado a classe  $c$ . Portanto, temos

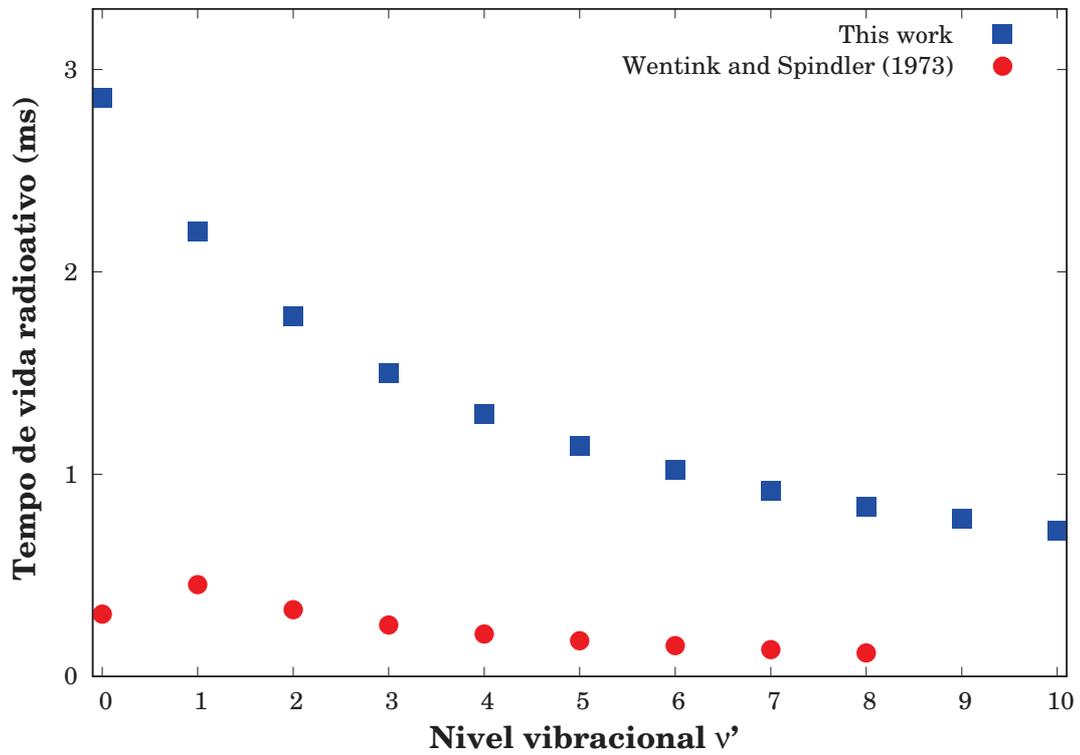


Figura 27 – Comparação dos tempos de vida radiativos obtidos nesta tese para  $\text{LiO}(A^2\Sigma^+, v = 0 - 10)$  em conjunto com os dados reportados por Wentink e Spindler [81].

Tabela 20 – Tempos de vida radioativos para os 11 primeiros níveis vibracionais para os estados  $A^2\Sigma^+$  e  $2^2\Pi$ .

$v$	$A^2\Sigma^+$ (ms)	$2^2\Pi$ (ms)
0	2.86	0.39
1	2.20	0.34
2	1.78	0.31
3	1.50	0.28
4	1.30	0.26
5	1.14	0.23
6	1.02	0.21
7	0.92	0.19
8	0.84	0.17
9	0.78	0.15
10	0.72	0.14

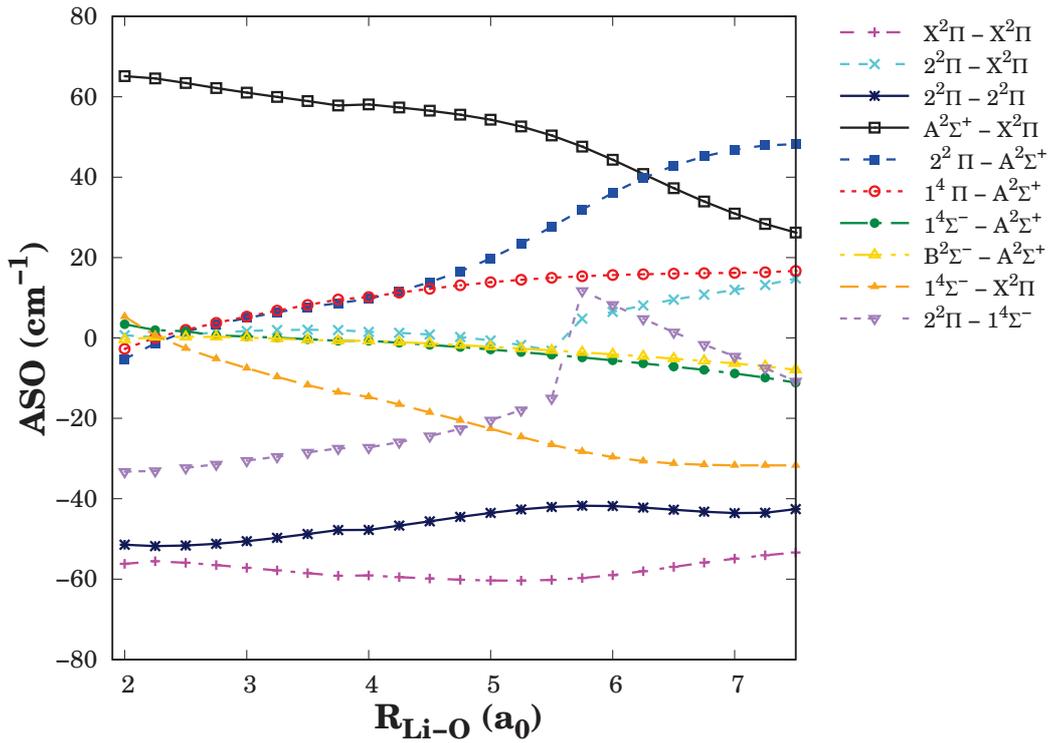


Figura 28 – Evolução dos elementos da matriz ASO entre os estados dupletos e quartetos ao longo da distância internuclear.

- (i) classe  $c^-$  : Se  $R_c < R_e(\text{EE1})$ ;
- (ii) classe  $c^+$  : Se  $R_c > R_e(\text{EE1})$ ;
- (iii) classe  $c^i$  : Se  $R_c = R_e(\text{EE1})$ ;
- (iv) classe  $c^0$  : Apenas para estados não-interagentes.

Comparando o trabalho de Mulliken com as curvas de energia potencial da Figura 24, identifica-se  $\text{EE1} = \text{A}^2\Sigma^+$  e  $\text{EE2} = \text{B}^2\Sigma^-, 1^4\Sigma^-, 1^4\Pi$ . Encontramos que a diatômica LiO obedece a classe  $c^+$ , pois,  $R_c > R_e(\text{A}) = 3,0790 a_0$ . É importante salientar que o cálculo do acoplamento spin-órbita oferece informações valiosas a respeito deste assunto. Nos próximos parágrafos serão discutidos os efeitos do ASO causados na espécie LiO.

Os elementos de matriz ASO em função das distâncias internucleares são mostrados na Figura 28. Nossos cálculos indicam que as energias obtidas de  $\langle \text{A}^2\Sigma^+ | \hat{H}^{\text{SO}} | \text{X}^2\Pi \rangle$  são maiores que a dos outros elementos de matriz em  $R_{\text{Li-O}} < 3,2 a_0$ , diminuindo a longas distâncias. Na região de FC, a forma observada das curvas ASO para  $1^4\Sigma^- - \text{A}^2\Sigma^+$  e  $\text{B}^2\Sigma^- - \text{A}^2\Sigma^+$  são bastante semelhantes, sendo, numericamente, quase desprezíveis. Isso é explicado pelo fato de que as transições entre os estados dubleto e quarteto são estritamente proibidas pelas regras de seleção de spin. Outra razão para tal é que as transições entre  $\Sigma^+$  e  $\Sigma^-$  são proibidas (ou seja,  $\Sigma^+ \leftrightarrow \Sigma^-$ ).

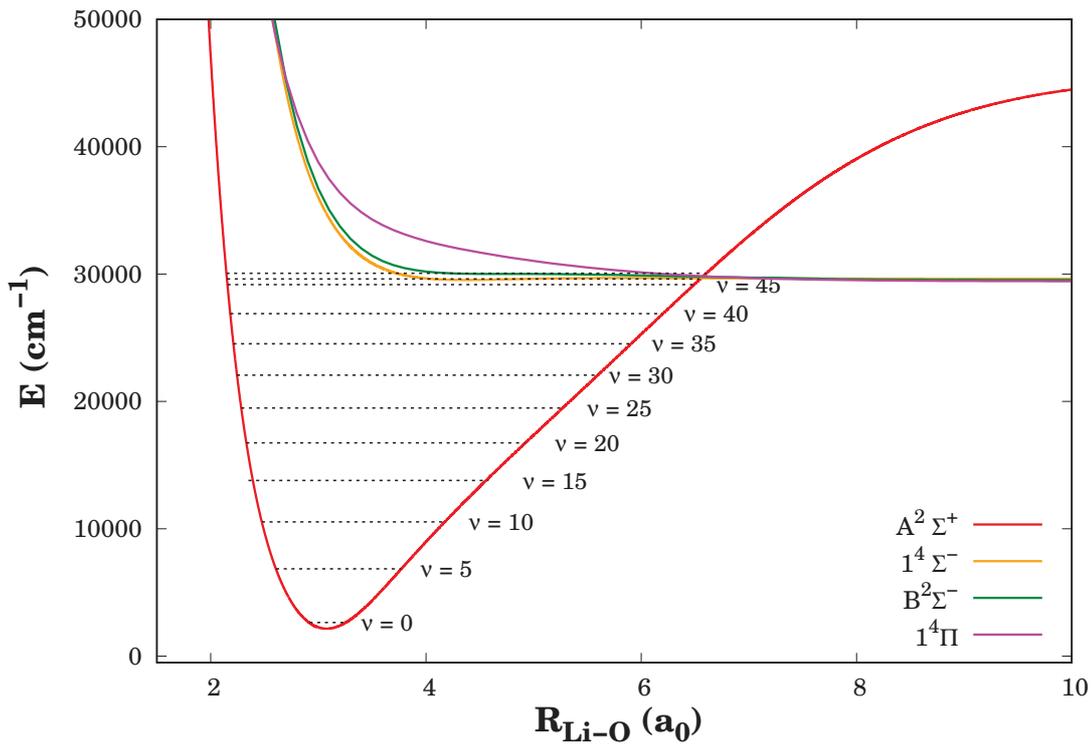


Figura 29 – Visão ampliada da região de cruzamento mostrando as prováveis vias de pré-dissociação do estado  $\text{LiO}(A^2\Sigma^+)$ . As posições dos níveis vibracionais são indicadas por linhas tracejadas.

Os valores ASO para  $\langle 1^4\Pi | \hat{H}^{\text{SO}} | A^2\Sigma^+ \rangle$  apresentam ligeiro aumento com o aumento das distâncias internucleares. Mesmo sendo uma transição proibida por spin ( $\Delta S = 2$ ), esta poderia ser a via mais provável da pré-dissociação para o estado A em níveis vibracionais mais altos ( $v \sim 45$ ), veja Figura 29.

Os valores ASO para a transição proibida por spin  $1^4\Sigma^- - X^2\Pi$  diminuem rapidamente a grandes distâncias internucleares, indicando que estes estados interagem fracamente via efeitos ASO. Além disso, o estado  $2^2\Pi$  está amplamente correlacionado com  $A^2\Sigma^+$  e  $X^2\Pi$  em  $\sim 6,0 a_0$ . Qualitativamente, Valiev e colaboradores [260] afirmaram que, na transição A-X, o elemento da matriz ASO é determinado principalmente pelo átomo de oxigênio, com  $0,5\zeta_O$ , em que  $\zeta_O$  é a constante ASO para o átomo de oxigênio igual a  $153 \text{ cm}^{-1}$  [261]. Para confirmar esta hipótese calculamos o  $\zeta_{Li}$  para o átomo de lítio. Tal valor foi estimado usando as informações das transições  $^2P_{1/2} - ^2S_{1/2}$  e  $^2P_{3/2} - ^2S_{1/2}$ . A este respeito, calculamos o acoplamento spin-órbita de  $0,33 \text{ cm}^{-1}$ , em boa concordância com o valor de  $0,34 \text{ cm}^{-1}$  reportado por Lackner *et al.* [262]. Portanto, o valor  $\zeta_{Li}$  é insignificante, apoiando descobertas anteriores [260].

O estado fundamental  $\text{LiO}(X^2\Pi)$  tem multiplicidade 2,  $S = 1/2$ ,  $S_z = \pm 1/2$  e momento angular orbital  $\Lambda = 1$ . A projeção do momento angular total ao longo do eixo internuclear é expresso por  $\Omega = |\Lambda + \Sigma|$ . Por conseguinte, o estado-X do diátomo

LiO apresenta dois subestados  $X^2\Pi_{1/2}$  e  $X^2\Pi_{3/2}$ . O mesmo ocorre no estado  $2^2\Pi$ . De acordo com Yamada e Hirota [70], a constante do acoplamento spin-órbita em  $v = 0$  é  $A_0(X^2\Pi) = -111,94 \text{ cm}^{-1}$ . Isto sugere que o estado fundamental é *invertido*, com  $2^2\Pi_{3/2}$  energeticamente abaixo de  $2^2\Pi_{1/2}$ . Para examinar essa propriedade, utilizamos nossos dados e a Equação (3.4). Como resultado, calculou-se em  $R_e(X^2\Pi) = 3,2285 a_0$  a constante ASO de  $A_e(X^2\Pi) = -115,70 \text{ cm}^{-1}$ , em linha com o resultado experimental [70]. Já para o estado excitado, temos  $A_e(2^2\Pi) = -85,66 \text{ cm}^{-1}$ . Estes resultados confirmam que os estados X e C são, de fato, *invertidos*. Pela primeira vez essa propriedade está sendo reportada para o estado  $2^2\Pi$ .

Antes de concluir esta seção, é útil discutir o cálculo teórico dos parâmetros  $\Lambda$ -doubling  $p$  e  $q$ , dentro da aproximação *pure precession* de Van Vleck [263]. Em resumo, essa aproximação nos diz que a interação entre os estados dubleto  $\Sigma$  e  $\Pi$  pode ser estudada por intermédio dos parâmetros [87]

$$p_v = \frac{2A_v B_v l(l+1)}{\nu(\Pi, \Sigma)} \quad (3.13)$$

e

$$q_v = \frac{2B_v^2 l(l+1)}{\nu(\Pi, \Sigma)} \quad (3.14)$$

onde  $l$  é o número quântico associado ao momento angular orbital e  $\nu(\Pi, \Sigma)$  é a diferença de energia entre os níveis vibracionais dos estados  $\Sigma$  e  $\Pi$ . Nesse caso, os resultados dos elementos da matriz fora da diagonal principal  $\langle A^2\Sigma^+ | \hat{H}_{\text{SO}}^{\text{BP}} | X^2\Pi \rangle$  foram usados para calcular as constantes  $A_v$ , enquanto  $B_v$  foi tomado como  $1/2 (B_\Pi + B_\Sigma)$  [255].

Para  $v = 0$ , deduzimos as constantes  $p = 0,1398 \text{ cm}^{-1}$  e  $q = 0,002871 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente, considerando  $l = 1$  [255],  $\nu(\Pi, \Sigma) = 2.139 \text{ cm}^{-1}$ ,  $A = 60,3503 \text{ cm}^{-1}$  e  $B = 1,2395 \text{ cm}^{-1}$ . Além disso, para  $v = 1$ , calculamos as constantes  $p$  e  $q$  iguais a  $0,1474$  e  $0,002956 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente, considerando  $l = 1$ ,  $\nu(\Pi, \Sigma) = 2.033 \text{ cm}^{-1}$ ,  $A = 61,1231 \text{ cm}^{-1}$  e  $B = 1,2259 \text{ cm}^{-1}$ . Os valores de  $p_0$  e  $p_1$  estão abaixo dos valores experimentais de  $p_0 = 0.2096 \text{ cm}^{-1}$  e  $p_1 = 0.2328 \text{ cm}^{-1}$  [69, 70], enquanto o presente  $q$  se desvia em aproximadamente  $10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ . Apesar da falta de concordância, acreditamos que nossos achados são promissores, entretanto, necessitam de uma análise mais profunda quanto a escolha de  $l$ . Por exemplo, foi mostrado por Copper e Richards [264] que  $l$  deve estar próximo de 1,5.

### 3.4 Estrutura Eletrônica do Radical LiS

Parte dos resultados reportados nesta seção estão baseados no manuscrito:

- **Silva, R.S.;** Ballester, M.Y. (2020) "Infrared radiative transition probabilities for the LiS( $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ )" Chemical Physics, v. 539, p. 110935.

### 3.4.1 Cálculos de estrutura eletrônica

Adotou-se estratégia similar a que foi mostrada na seção anterior para os cálculos *ab initio*, uma vez que os diátomos LiO e LiS possuem estruturas bem parecidas. Assim, para caracterizar os estados eletrônicos dubletos e quartetos correlacionados com os dois canais de dissociação mais baixos da molécula de LiS, cálculos de estrutura eletrônica foram realizados usando o *software* MOLPRO (versão 2012.1) [147].

O espaço ativo dos cálculos CASSCF é composto por todos os orbitais de valência, ou seja, corresponde aos orbitais atômicos (AOs)  $2s$  e  $2p$  do átomo de Li e ao orbitais  $3s$  e  $3p$  do átomo de S. Seguindo essa estrutura, nossos cálculos CASSCF+MRCI(Q) empregaram 8 orbitais moleculares (MOs), incluindo  $4A_1$ ,  $2B_1$  e  $2B_2$ , com  $0A_2$ . Esse espaço de referência é denotado como CAS(9,8), semelhante ao esquema usado por Cao e colaboradores [80]. Na geometria de equilíbrio, a maior contribuição para a função de onda do estado fundamental vem da configuração eletrônica  $(1\sigma)^2(2\sigma)^2(3\sigma)^2(1\pi)^4(4\sigma)^2(5\sigma)^2(6\sigma)^2(2\pi)^3$ , levando ao coeficiente CI de 0,9678. A primeira configuração eletrônica excitada é  $\dots(5\sigma)^2(6\sigma)^1(2\pi)^4$  (0,9406) dando origem ao estado A. Em particular, este estado corresponde à promoção de um elétron entre os orbitais  $6\sigma \rightarrow 2\pi$ .

O conjunto de base aug-cc-pV5Z (AV5Z) foi escolhido para o átomo de Li, enquanto para o átomo de S, usamos o conjunto de base aug-cc-pV(5+d)Z (AV(5+d)Z), que contém uma função tight  $d$  adicional para melhorar parcialmente uma deficiência de nível SCF conhecida nos conjuntos AVXZ para elementos de segunda linha [265]. Por fim, uma etapa de varredura de  $0,025 a_0$  foi empregada para calcular os PECs com as distâncias moleculares internucleares  $R_{\text{Li-S}}$  variando de 1,0 a  $30,0 a_0$ .

As energias de interação resultantes foram ajustadas com auxílio do modelo EHFACE expresso na Eq. (2.12), cujos parâmetros estão listados na Tabela 21.

### 3.4.2 Resultados e Discussões

Na Figura 30, apresentamos as curvas de energia potencial EHFACE ajustadas para os estados eletrônicos ligados  $X^2\Pi$ ,  $A^2\Sigma^+$  e  $C^2\Pi$ . Adicionalmente, incluiu-se na mesma Figura a CEP *ab initio* para o estado quarteto  $b^4\Pi$ . Os estados  $X^2\Pi$  e  $b^4\Pi$  dissociam-se no canal atômico  $\text{Li}(^2S_g) + \text{S}(^3P_g)$ , enquanto que os estados  $A^2\Sigma^+$  e  $C^2\Pi$  dissociam-se em  $\text{Li}(^2S_g) + \text{S}(^1D_g)$ . A diferença de energia calculada entre os limites assintóticos é de  $9.116,40 \text{ cm}^{-1}$ , em boa concordância com o estudo teórico de Hua-Bing *et al.* [79] e a diferença experimental  $\Delta E = (^1D - ^3P) = 9.238,60 \text{ cm}^{-1}$  no átomo de enxofre [210].

A curva para o estado quarteto (em amarelo) cruza com a curva do estado  $A^2\Sigma^+$  próximo a  $R_{\text{Li-S}} \sim 7,0 a_0$ , indicando que o estado repulsivo  $b^4\Pi$  é responsável pela pré-dissociação do estado A. Note que esse resultado é parecido aquele mostrado na seção anterior para o diátomo LiO. Assim sendo, espera-se que a pré-dissociação do estado A

Tabela 21 – Parâmetros das representações analíticas EHFACE para o diátomo LiS. Os desvios quadráticos médios (RMSD) também estão incluídos, em kcal/mol. Todos os outros valores estão em unidades atômicas.

Parâmetro	X <sup>2</sup> Π	A <sup>2</sup> Σ <sup>+</sup>	C <sup>2</sup> Π
D	0.482166	0.539123	0.0374489
a <sub>1</sub>	1.14367	0.74869	3.48069
a <sub>2</sub>	1.33034	1.47001	1.21959
a <sub>3</sub>	1.24007	1.23273	3.2446
a <sub>4</sub>	0.49236	0.765636	5.30571
a <sub>5</sub>	0.2662	0.524344	3.37554
a <sub>6</sub>	0.0367684	0.00120392	-1.23579
a <sub>7</sub>	-0.00795544	0.121733	-0.11446
a <sub>8</sub>	-0.000374424	0.0126697	0.722783
a <sub>9</sub>	0.000280982	-0.00398658	0.243902
γ <sub>0</sub>	0.874943	0.47596	1.22587
γ <sub>1</sub>	1.19604	3.55833	1.88343
γ <sub>2</sub>	0.979269	0.884439	0.412382
C <sub>6</sub>	18.6148	19.0945	26.3078
C <sub>8</sub>	261.699	262.49	268.663
C <sub>10</sub>	4570.82	4572.49	4580.57
RMSD	0.04	0.06	0.05

ocorra para altos valores de  $v$ . Topologia semelhante foi relatada para a molécula KS no trabalho publicado por Hendaoui e colaboradores [266]. Similar ao caso do diátomo LiO e outras espécies de MS ( $M = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$  e  $\text{Fr}$ ), várias interações e cruzamentos com estados fracamente ligados e potenciais repulsivos são esperados para energias acima de  $30.000 \text{ cm}^{-1}$ .

Segundo Hua-Bing *et al.* [79], o estado fundamental X<sup>2</sup>Π dissocia-se através do canal atômico  $\text{Li}(^2\text{P}_g) + \text{S}(^3\text{P}_g)$  e o estado excitado A<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup> dissocia-se em  $\text{Li}(^2\text{P}_g) + \text{S}(^1\text{P}_g)$ . Esses achados não concordam com os atuais resultados.

Para examinar a natureza covalente e iônica da molécula de LiS, os valores calculados dos momentos de dipolo (em a.u.) para esses estados eletrônicos em termos da distância internuclear  $R$  são expostos na Figura 31. Pode-se notar que as curvas de momento de dipolo para os estados b<sup>4</sup>Π e X<sup>2</sup>Π se encontram em posições que coincidem aquela dos encontros das curvas de energia potencial. Os estados X e A do LiS apresenta polaridade  $\text{Li}^{q-} + \text{S}^{q+}$  na posição de equilíbrio, dissociando-se no canal atômico neutro em grandes distâncias. Na região de equilíbrio, calculamos  $|\mu_e|(\text{X}) = 2,8430 \text{ a.u.}$  e  $|\mu_e|(\text{A}) = 2,7699 \text{ a.u.}$  e, usando a Equação (3.11),  $q \sim 0,9e$ . Isso demonstra que os estados X e A são altamente iônicos, com os estados remanescentes mais covalentes. Neste trabalho é possível demonstrar que, referente ao estado fundamental, o momento dipolar  $|\mu_e|(\text{LiS})$  é ligeiramente maior que  $|\mu_e|(\text{LiO})$ . Seus altos momentos de dipolo os tornam detectáveis em radioastronomia.

Na Tabela 22, apresentamos as constantes espectroscópicas derivadas das curvas

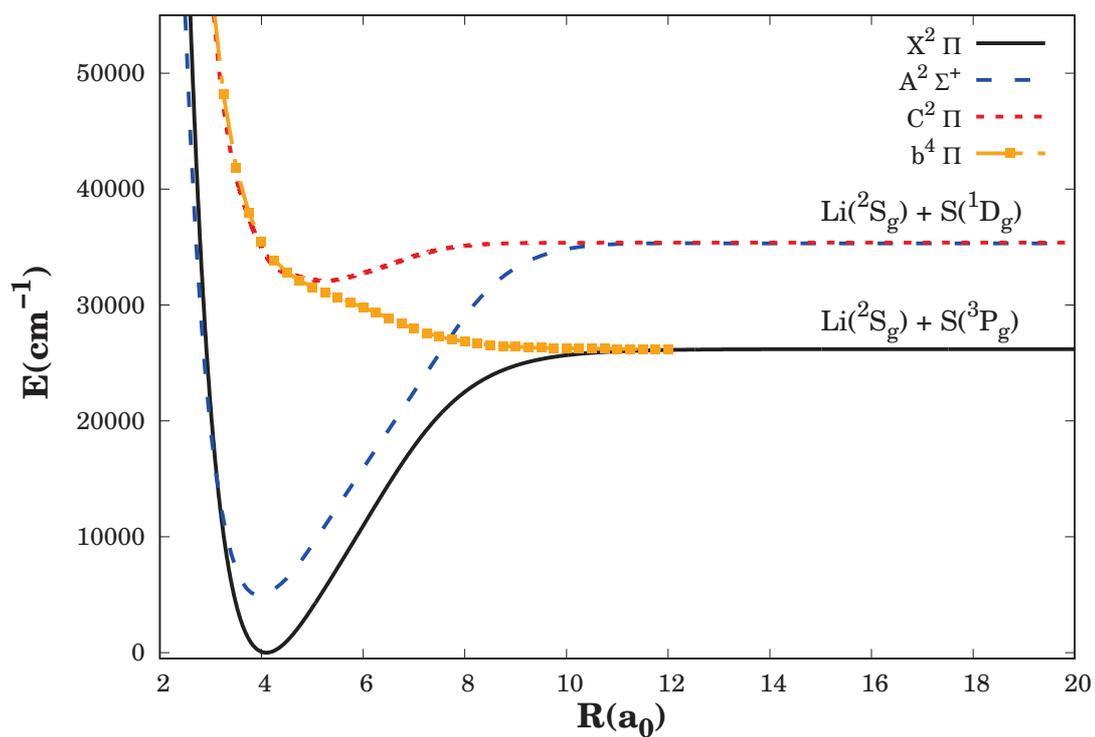


Figura 30 – Curvas de energia potencial para os estados eletrônicos mais baixos da molécula LiS em função das distâncias internucleares.

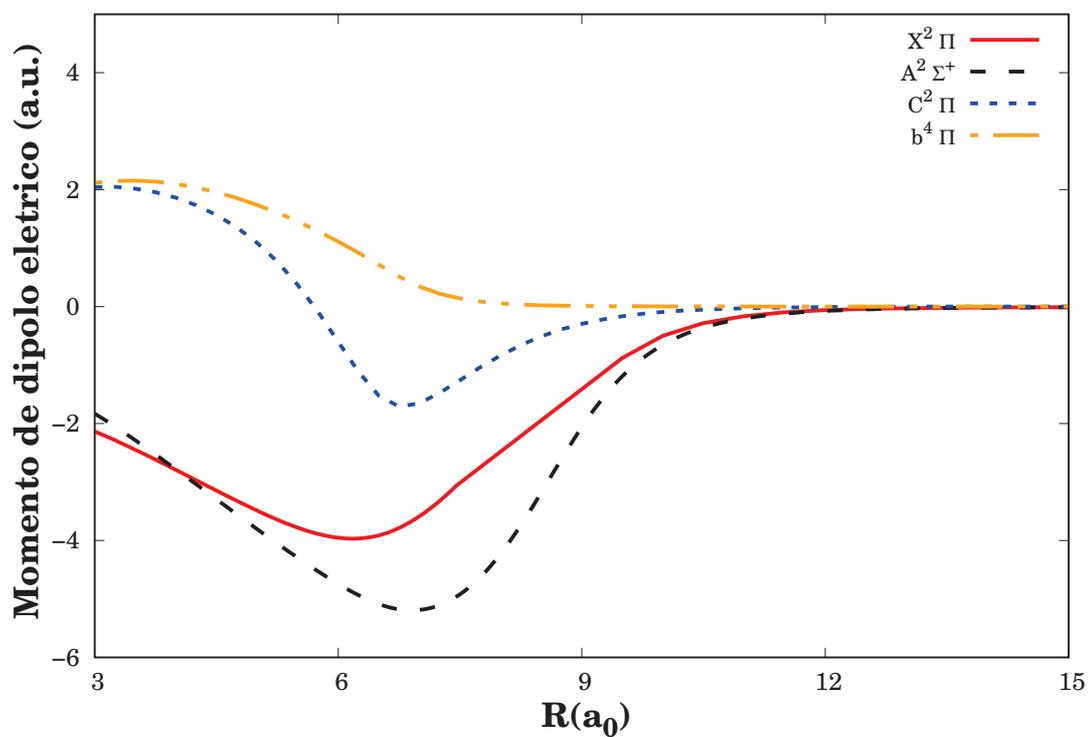


Figura 31 – Curvas *ab initio* dos momentos de dipolo elétrico para quatro diferentes estados eletrônicos da espécie LiS.

Tabela 22 – Constantes espectroscópicas para os estados eletrônicos da molécula LiS juntamente com alguns dados experimentais e teóricos disponíveis.

$^{2S+1}\Lambda$	Fonte	$T_e$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$R_e$ ( $a_0$ )	$\omega_e$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\omega_e x_e$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$B_e$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\alpha_e$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$D_0$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
X <sup>2</sup> Π	Este trabalho	0,0	4,0948	572,4	3,12	0,6292	0,0051	26.189,4
	Teo. [79]	0,0	4,0459	638,6	4,11	0,7263	-	28.019,7
	Teo. [80]	0,0	4,0823	582,2	3,20	0,6331	0,0052	26.435,6
	Teo. [267]	0,0	4,0534	588,8	3,96	0,636	0,0067	26.342,1
	Teo. [247]	0,0	4,0572	597,0	-	-	-	24.833,0
	Teo. [75]	0,0	4,058	583,0	-	-	-	26.616,0
	Exp. [77]	0,0	4,0623	580,0	-	0,6340	0,0067	26.616,0
A <sup>2</sup> Σ <sup>+</sup>	Este trabalho	4.969,5	3,9480	567,4	2,65	0,6768	0,0047	30.341,1
	Teo. [79]	5.140,1	3,9022	630,5	3,85	0,7811	-	31.996,0
	Teo. [267]	4.962,0 <sup>a</sup>	3,9192	575,2	4,24	0,682	0,0079	-
	Teo. [247]	4.966,5	3,8985	597,0	-	-	-	~29.800,0
	Teo. [75]	5.088,0	3,966	562,0	-	-	-	-
	Exp. [77]	4.268,0 <sup>a</sup>	-	-	-	-	-	-
C <sup>2</sup> Π	Este trabalho	32.087,3	5,2439	277,4	5,83	0,3811	0,0091	3.294,1
	Teo. [79]	29.912,2	4,2760	142,7	2,05	0,4960	-	6.968,6

<sup>a</sup> T<sub>0</sub> value

ajustadas. Para avaliar a precisão dos parâmetros, incluímos na mesma Tabela outros cálculos do estado-da-arte e medidas experimentais. Os presentes valores para o estado LiS(X<sup>2</sup>Π) de  $R_e = 4,0948 a_0$ ,  $\omega_e = 572,4 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\omega_e x_e = 3,12 \text{ cm}^{-1}$  e  $D_0 = 26.189,4 \text{ cm}^{-1}$  desviam-se em apenas  $0,0125 a_0$ ,  $9,8 \text{ cm}^{-1}$ ,  $0,84 \text{ cm}^{-1}$  e  $246,2 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente, dos cálculos MRCI de Cao e colaboradores [80]. Assim, pode-se concluir que nossos resultados obtidos usando o conjunto de bases aug-cc-pV(5+d)Z para o átomo de enxofre convergem suavemente para o limite CBS usado em [80]. Os atuais  $R_e$  superestimam em  $0,0404 a_0$  os dados teóricos calculados por Partridge *et al.* [75], enquanto a frequência vibracional harmônica e a energia de dissociação são subestimadas por  $7,6$  e  $426,6 \text{ cm}^{-1}$ . Nossos resultados estão em qualitativo acordo com os de Hua-Bing e colaboradores. Entretanto, os valores numéricos de  $R_e$ ,  $\omega_e$  e  $D_0$  mostraram diferenças na ordem de  $0,0489 a_0$ ,  $66,2 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1830,3 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Esta aparente discrepância pode ser atribuída aos efeitos da função tight  $d$  nos átomos de S.

Com relação ao estado LiS(A<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup>), a distância de equilíbrio atual,  $R_e(A)$ , é igual a  $3,9480 a_0$ , que difere dos dados teóricos de Partridge *et al.* [75] por  $0,018 a_0$ . O desvio do nosso  $T_e$  do teórico predito por Bordyrev e colaboradores [247] é de apenas  $3,0 \text{ cm}^{-1}$ . Neste estudo, deduziu-se  $T_0 = 4963,4 \text{ cm}^{-1}$ , em concordância com o valor teórico de Lee e Wright [267]. No entanto, tal valor difere em  $\sim 700 \text{ cm}^{-1}$  da medição experimental determinada dentro da abordagem *pure precession* [77]. Devido à grande discrepância apresentada em relação ao nosso e outros resultados teóricos, o dado experimental  $T_0$

Tabela 23 – Níveis vibracionais  $G_v$  (em  $\text{cm}^{-1}$ ), constantes rotacionais  $B_v$  (em  $\text{cm}^{-1}$ ), e pontos de retorno clássicos (em  $a_0$ ) dos primeiros 21 estados vibracionais para  $\text{LiS}(X^2\Pi)$  molécula quando  $J = 0$ . Os números mencionados entre parênteses representam valores experimentais [77].

$v$	$G_v$	$B_v$	$R_{\min}$	$R_{\max}$
0	284.9	0.6207 (0.6306)	3.9146	4.2983
1	850.2	0.6143 (0.6238)	3.7961	4.4631
2	1410.5	0.6082	3.7204	4.5848
3	1965.5	0.6021	3.6622	4.6891
4	2514.8	0.5960	3.6141	4.7836
5	3058.1	0.5899	3.5728	4.8717
6	3595.2	0.5839	3.5364	4.9553
7	4125.8	0.5779	3.5039	5.0355
8	4650.0	0.5719	3.4745	5.1132
9	5167.8	0.5659	3.4475	5.1888
10	5679.2	0.5600	3.4227	5.2626
11	6184.5	0.5543	3.3996	5.3349
12	6683.8	0.5486	3.3780	5.4058
13	7177.3	0.5430	3.3578	5.4755
14	7665.2	0.5376	3.3388	5.5441
15	8147.8	0.5323	3.3208	5.6116
16	8625.3	0.5272	3.3037	5.6781
17	9097.9	0.5222	3.2874	5.7437
18	9565.7	0.5173	3.2719	5.8085
19	10029.1	0.5125	3.2571	5.8724
20	10488.0	0.5078	3.2430	5.9357

reportado por Brewster e Ziurys deve ser usado com cautela. As constantes espectroscópicas calculadas para o estado C estão bastante diferentes daqueles de Hua-Bing *et al.* [79]. Neste caso, como não há outros resultados disponíveis na literatura, podemos concluir que nossos valores são confiáveis, entretanto, medidas experimentais são necessárias para confirmar sua acurácia.

Até onde sabemos, o sistema de bandas  $\text{LiS}(A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi)$  nunca foi experimentalmente observado. Assim sendo, utilizamos o programa LEVEL e nossas curvas EHFACE para caracterizar seu espectro vibracional. Para os estados  $X^2\Pi$  e  $A^2\Sigma^+$ , um conjunto de 21 estados vibracionais foi teoricamente calculado definindo o número quântico rotacional,  $J = 0$ . Listados nas Tabelas 23 e 24 estão os níveis vibracionais  $G_v$ , pontos clássicos de retorno ( $R_{\min}$  e  $R_{\max}$ ) e constantes rotacionais  $B_v$ . Em particular, os presentes resultados para o estado-X usando o conjunto de bases  $\text{AV}(5+d)\text{Z}$  estão em bom acordo com aqueles usando o conjunto de bases denotado por “CBS+CV+DK” [80]. Não há outros dados na literatura para comparações com os nossos.

Tabela 24 – Níveis vibracionais  $G_v$  (em  $\text{cm}^{-1}$ ), constantes rotacionais  $B_v$  (em  $\text{cm}^{-1}$ ), e pontos de retorno clássicos (em  $a_0$ ) dos primeiros 21 estados vibracionais para  $\text{LiS}(A^2\Sigma^+)$  molécula quando  $J = 0$ .

$v$	$G_v$	$B_v$	$R_{\min}$	$R_{\max}$
0	5248.3	0.6647	3.7724	4.1603
1	5792.6	0.6526	3.6601	4.3421
2	6324.5	0.6431	3.5886	4.4757
3	6850.4	0.6354	3.5330	4.5871
4	7373.0	0.6288	3.4864	4.6852
5	7892.6	0.6227	3.4460	4.7747
6	8409.0	0.6167	3.4100	4.8585
7	8921.2	0.6107	3.3775	4.9387
8	9428.6	0.6046	3.3479	5.0163
9	9930.2	0.5982	3.3208	5.0924
10	10425.3	0.5916	3.2957	5.1677
11	10913.2	0.5847	3.2725	5.2425
12	11393.4	0.5776	3.2508	5.3172
13	11865.6	0.5704	3.2306	5.3920
14	12329.5	0.5631	3.2116	5.4669
15	12785.2	0.5559	3.1938	5.5418
16	13233.0	0.5487	3.1770	5.6167
17	13673.2	0.5418	3.1612	5.6911
18	14106.2	0.5351	3.1461	5.7650
19	14532.8	0.5288	3.1317	5.8380
20	14953.6	0.5228	3.1180	5.9099

Neste trabalho, a dependência do momento de dipolo de transição em relação a distância interatômica para o sistema de bandas  $\text{LiS}(A^2\Sigma^+ - X^2\Pi)$  foi calculada usando o nível de teoria  $\text{MRCI(Q)}/\text{AV}(5+d)\text{Z}$ . Esses resultado está ilustrado na Figura 32. Na ausência de outros dados disponíveis, incluiu-se os valores de TDM referentes ao sistema de bandas  $\text{LiO}(A^2\Sigma^+ - X^2\Pi)$  reportados por Yoshimine *et al.* [62]. Devido a forma da curva TDM, ajustou-se os dados teóricos a uma função exponencial do tipo:

$$\text{TDM}(R) = 35.6491 \exp(-1.8033R) \quad (3.15)$$

Em grandes distâncias internucleares,  $\text{TDM}(R)$  vai a zero rapidamente, pois a transição atômica  $S(^3P)-S(^1D)$  tem  $\Delta S \neq 0$  e, portanto, não é permitido de acordo com as regras de seleção. Como mostrado, os valores de TDM para  $\text{LiS}$  são ligeiramente maiores do que aqueles mencionados para a molécula de  $\text{LiO}$  [62], considerando a região de equilíbrio.

As propriedades de transição radiativa são avaliadas para  $v' = 0 - 4$  e  $v'' = 0 - 9$  são mostradas na Tabela 25. De acordo com nossas descobertas, níveis vibracionais mais altos ( $v'' > 10$ ) do estado fundamental se sobrepõem com as energias vibracionais mais baixas do primeiro estado excitado. A partir desta tabela, podemos observar que o sistema de bandas  $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$  apresenta uma distribuição com grandes fatores Franck-Condon

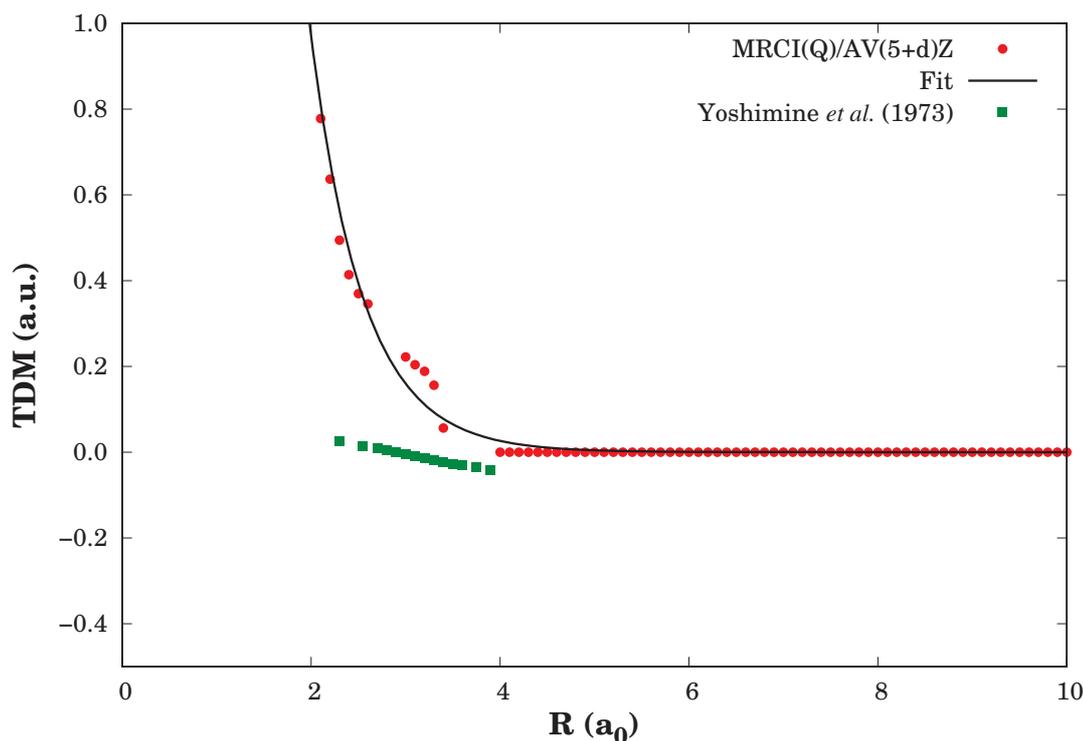


Figura 32 – Momento dipolar de transição em função da distância internuclear. Representados por  $\bullet$  são nossos resultados calculados no nível de teoria MRCI(Q)/AV(5+d)Z, enquanto a linha preta sólida é a curva ajustada obtida da Eq. (3.15). Além disso, na ausência de resultados decidimos incluir os valores TDM extraídos da Ref. [62] para o sistema de banda LiO(A-X), veja o texto para mais informações.

para  $\Delta v = v' - v'' = 0$ , indicando que é dominado por fatores FC diagonais. Por sua vez, os  $q_{v'v''}$  não diagonais são da ordem de  $10^{-2}$ ,  $10^{-3}$  e  $10^{-4}$ . Neste trabalho, fatores FC menores que  $10^{-4}$  foram desprezados. Observe que  $q_{v'v''}$  como os encontrados para as bandas (4,0), (0,6) e (0,7) são pequenos demais, indicam que as transições de absorção ou fluorescência são bastante difíceis de ocorrer.

Além disso, a faixa de número de onda espectral deste sistema de bandas deve ser procurada principalmente na região do infravermelho próximo, com algumas bandas na região do infravermelho médio. O valor do r-centróide para a banda (0,0) é ligeiramente maior que  $(R'_e + R''_e)/2$ . Isso indica que os potenciais são muito anarmônicos na parte inferior da região espectroscópica. Esta suposição é confirmada pelas curvas exibidas na Figura 30. Como  $R'_e < R''_e$  (ou seja,  $B'_e > B''_e$ ) e os valores  $\bar{r}_{v'v''}$  aumentam com o aumento do número de onda, espera-se que esta banda degrade em direção à região vermelha.

Os coeficientes de Einstein A para a emissão espontânea determinados nesta tese aparecem nas ordens de  $10^{-1}$ ,  $10^{-2}$ ,  $10^1$  e  $10^2 \text{ s}^{-1}$ , sugerindo que as emissões do estado  $A^2\Sigma^+$  para o  $X^2\Pi$  estado são muito fracas. De posse desses valores, usamos a Equação (2.65) para determinar os tempos de vida radiativos dos primeiros 5 estados vibracionais do estado LiS( $A^2\Sigma^+$ ). Os tempos de vida calculados para os níveis  $v' = 0, 1, 2, 3$  e 4 neste estudo

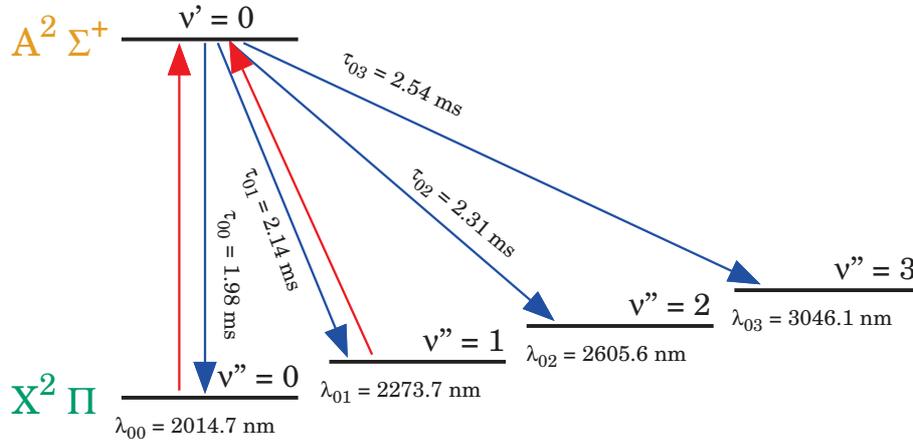


Figura 33 – Resumo das informações relacionadas as propriedades de transição para o sistema de bandas  $A^2\Sigma^+(v' = 0) \rightarrow X^2\Pi(v'' = 0 - 3)$ .

são 1,98, 2,14, 2,31, 2,54 e 3,13 ms, respectivamente. Essas informações são fornecidas na Tabela 25.

Como pode ser visto, nossos valores de  $\tau_{v'}$  aumentam com  $v'$  na ordem de milissegundos. Por sua vez, Hua-Bing *et al.* [79] relataram  $\tau_{v'}$  na escala de nanossegundos, uma discrepância extremamente grande com os resultados atuais. Assumindo o caso mais favorável para a emissão  $v' - v'' = 0$  e  $q_{v'=0v''=0} = 1,0$ . Considere também que  $\langle 0|\text{TDM}|0 \rangle = 1,0$  a.u. e  $\Delta E(A-X) \approx 5000 \text{ cm}^{-1}$ . Segue que  $\tau_0(A^2\Sigma^+)$  é exatamente igual à única contribuição do coeficiente de Einstein ( $A_{00}$ ). Este modelo otimizado conduz a  $\tau_0(A^2\Sigma^+) \approx 25 \mu\text{s}$ . Assim, o tempo de vida  $\tau_{v'}(A^2\Sigma^+)$ , não pode ser menor que a região de microssegundos. Além disso, os tempos de vida  $\text{LiS}(A)$  mais confiáveis devem estar na escala de milissegundos, conforme encontrado neste artigo. Estas informações estão resumidas na Figura 33.

- Proposta de uma superfície de energia potencial para o sistema  $\text{LiS}_2$

Dentro da estrutura da teoria DMBE para sistemas triatômicos [93, 119] (veja também as referências citadas nestes trabalhos), pode-se representar a SEP do sistema

Tabela 25 – Parâmetros da transição vibrônica  $\text{LiS}(A^2\Sigma^+(v')-X^2\Pi(v''))$  calculados usando  $J' = J'' = 0$ . Listados abaixo estão: (a) fatores Franck-Condon, (b) coeficientes de Einstein (em  $\text{s}^{-1}$ ), (c) forças do oscilador da banda de absorção, (d) r-centróides (em  $a_0$ ), e (e) números de onda (em  $\text{cm}^{-1}$ ). Os tempos de vida radiativos (em ms) para os primeiros 5 níveis vibracionais do estado  $\text{LiS}(A^2\Sigma^+)$  estão também presentes.

		$v' = 0$	$v' = 1$	$v' = 2$	$v' = 3$	$v' = 4$
$v'' = 0$	(a)	7.45(-1)	2.35(-1)	1.96(-2)	< 1.00(-4)	-
	(b)	3.1808(2)	5.5755(1)	1.6570	-	-
	(c)	1.9134(-5)	2.8900(-6)	6.8958(-8)		
	(d)	4.0377	4.2893	4.6817	-	-
	(e)	4963.4	5507.7	6039.6	6565.5	7088.1
$v'' = 1$	(a)	1.99(-1)	3.73(-1)	3.72(-1)	5.40(-2)	1.52(-3)
	(b)	1.4100(2)	1.3572(2)	8.4962(1)	4.3656	1.0382(-2)
	(c)	1.1026(-5)	8.4540(-6)	4.2884(-6)	1.8411(-7)	3.6917(-10)
	(d)	3.7841	4.0799	4.3064	4.6882	5.4839
	(e)	4398.1	4942.4	5474.3	6000.2	6522.8
$v'' = 2$	(a)	4.36(-2)	2.62(-1)	1.53(-1)	4.38(-1)	9.86(-2)
	(b)	3.6401(1)	1.7354(2)	4.3219(1)	9.1415(1)	7.6487
	(c)	3.7536(-6)	1.3701(-5)	2.7025(-6)	4.6870(-6)	3.2647(-7)
	(d)	3.6161	3.8000	4.1509	4.3265	4.6957
	(e)	3837.8	4382.1	4914.0	5439.9	5962.5
$v'' = 3$	(a)	9.20(-3)	9.36(-2)	2.48(-1)	4.30(-2)	4.49(-1)
	(b)	7.4052	7.4933(1)	1.5081(2)	6.8637	8.5019(1)
	(c)	1.0436(-6)	7.7640(-6)	1.1708(-5)	4.3614(-7)	4.4094(-6)
	(d)	3.4908	3.6263	3.8202	4.3104	4.3493
	(e)	3282.8	3827.1	4359.0	4854.9	5407.5
$v'' = 4$	(a)	1.95(-3)	2.74(-2)	1.31(-1)	1.97(-1)	2.83(-3)
	(b)	1.2797	2.1293(1)	9.9654(1)	1.0838(2)	1.9506(-2)
	(c)	2.5948(-7)	3.0087(-6)	1.0416(-5)	8.7355(-6)	1.2539(-9)
	(d)	3.3905	3.4990	3.6379	3.8454	5.2222
	(e)	2733.5	3277.8	3809.7	4335.6	4858.2
$v'' = 5$	(a)	4.24(-4)	7.43(-3)	5.02(-2)	1.49(-1)	1.36(-1)
	(b)	1.9060(-1)	4.7612	3.7618(1)	1.0671(2)	6.5839(1)
	(c)	6.0301(-8)	9.6567(-7)	5.3442(-6)	1.1240(-5)	5.3438(-6)
	(d)	3.3066	3.3977	3.5078	3.6511	3.8792
	(e)	2190.2	2734.5	3266.4	3792.3	4314.9
$v'' = 6$	(a)	< 1.00(-4)	1.96(-3)	1.68(-2)	7.27(-2)	1.48(-1)
	(b)	-	8.7083(-1)	1.0413(1)	5.2048(1)	9.9758(1)
	(c)	-	2.7300(-7)	2.1201(-6)	7.4546(-6)	1.6957(-5)
	(d)	-	3.3132	3.4054	3.5175	3.6664
	(e)	1653.1	2197.4	2729.3	3255.2	3777.8
$v'' = 7$	(a)	-	5.17(-4)	5.27(-3)	2.92(-2)	9.04(-2)
	(b)	-	1.2855(-1)	2.2841	1.7539(1)	6.1887(1)
	(c)	-	7.0172(-7)	7.1708(-7)	3.5793(-6)	1.3206(-5)
	(d)	-	3.2408	3.3204	3.4136	3.5281
	(e)	1122.5	1666.8	2198.7	2724.6	3247.2
$\tau_{v'}$		1.98	2.14	2.31	2.54	3.13

LiS<sub>2</sub> de acordo com

$$V_{\text{LiS}_2}(\mathbf{R}) = V_{S-S}(R_{S-S}) + V_{\text{Li-S}}(R_{\text{Li-S}}) + V_{\text{Li-S}}(R_{\text{Li-S}}) \\ + V_{dc}(\mathbf{R}) + V_{ELE}(\mathbf{R}) + V_{EHF}(\mathbf{R}), \quad (3.16)$$

onde o termo  $V_{ELE}(\mathbf{R})$  é o potencial eletrostático que apenas se origina da interação do momento de quadrupolo do átomo de enxofre [Q(S)] com os momentos de dipolo e quadrupolo do fragmento LiS. O átomo de lítio tem configuração  $1s^2 2s^1$ , isso implica que o momento angular orbital na camada de valência é  $L = 0$ . Quando isso acontece, temos um átomo com orbital de simetria esférica e momento de quadrupolo igual a zero. Sobre este tópico, mais detalhes são dados no livro de Chung [268]. O descarte das contribuições elétricas nascentes das interações de Q(Li) é justificada por essa explicação.

As Equações que compõem o termo  $V_{ELE}(\mathbf{R})$  estão amplamente discutidas em [93, 119] e não serão repetidas aqui. Em um primeiro momento, descartamos o termo  $V_{dc}(\mathbf{R})$  uma vez que essa SEP ainda está em construção. Entretanto, destaca-se que o termo  $V_{S-S}(R_{S-S})$  é a curva EHFACE que descreve a interação entre os átomos de enxofre, retirada do trabalho

- **Silva, R.S.;** Ballester, M.Y. (2019) “ Potential energy curves, turning points, Franck-Condon factors and r-centroids for the astrophysically interesting S<sub>2</sub> molecule” *Astrophysics and Space Science*, v. 364, p. 169.

Para construir o termo  $V_{ELE}$ , foi preciso ajustar a curva obtida através de cálculos de estrutura eletrônica para os momentos de dipolo e quadrupolo do diátomo LiS. Para modelar o momento de dipolo utilizamos a seguinte expressão [269]

$$D(R) = D_M \left[ 1 + \sum_{i=1}^3 a_i r^i \right] \exp \left( - \sum_{i=1}^3 b_i r^i \right) \quad (3.17)$$

onde  $r = R - R_{\text{ref}}$  com  $R_{\text{ref}}$  escolhido próximo ao mínimo da parábola e  $a_1 \equiv b_1$ . Os seguintes parâmetros foram obtidos:  $R_{\text{ref}} = 6.1080 a_0$ ,  $D_M = -3.95993$  a.u.,  $a_1 = -0.27294 a_0^{-1}$ ,  $a_2 = -0.019163 a_0^{-2}$ ,  $a_3 = 0.00913404 a_0^{-3}$ ,  $b_2 = 0.0603448 a_0^{-2}$  e  $b_3 = 0.016185 a_0^{-3}$ . A Figura 34 mostra a curva ajustada e os pontos *ab initio*.

O momento de quadrupolo foi modelado de acordo com a fórmula [269]

$$Q(R) = D_M \left[ 1 + \sum_{i=1}^3 a_i r^i \right] \exp \left( - \sum_{i=1}^3 b_i r^i \right) + \frac{M_6}{R^6} \chi_8(R) + Q_\infty \quad (3.18)$$

em que  $r = R - R_{\text{ref}}$  com  $R_{\text{ref}}$  escolhido próximo ao máximo da parábola. Obtivemos os seguintes parâmetros:  $R_{\text{ref}} = 6,5612 a_0$ ,  $D_M = 14,3056$  a.u.,  $a_1 = -0,037672 a_0^{-1}$ ,  $a_2 = -0,125293 a_0^{-2}$ ,  $a_3 = 0,0248274 a_0^{-3}$ ,  $b_1 = -0,2365 a_0^{-1}$ ,  $b_2 = 0,122079 a_0^{-2}$ ,  $b_3 = 0,0134365 a_0^{-3}$ ,  $M_6 = 1.707.810,0 e a_0^8$  e  $Q_\infty = 1,01624743 e a_0^2$ . A Figura 35 mostra a curva ajustada e os pontos *ab initio*.

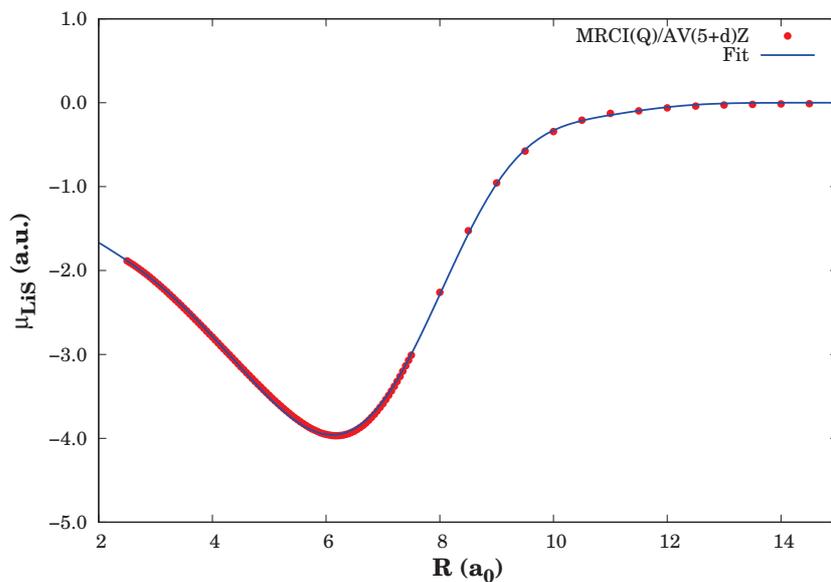


Figura 34 – Momento de dipolo em função da distância internuclear  $R$  para o estado  $\text{LiS}(X^2\Pi)$ . Representados por  $\bullet$  estão nossos resultados calculados no nível da teoria  $\text{MRCI(Q)/AV(5+d)Z}$ , enquanto a linha azul sólida é a curva ajustada obtida da Eq. (3.17).

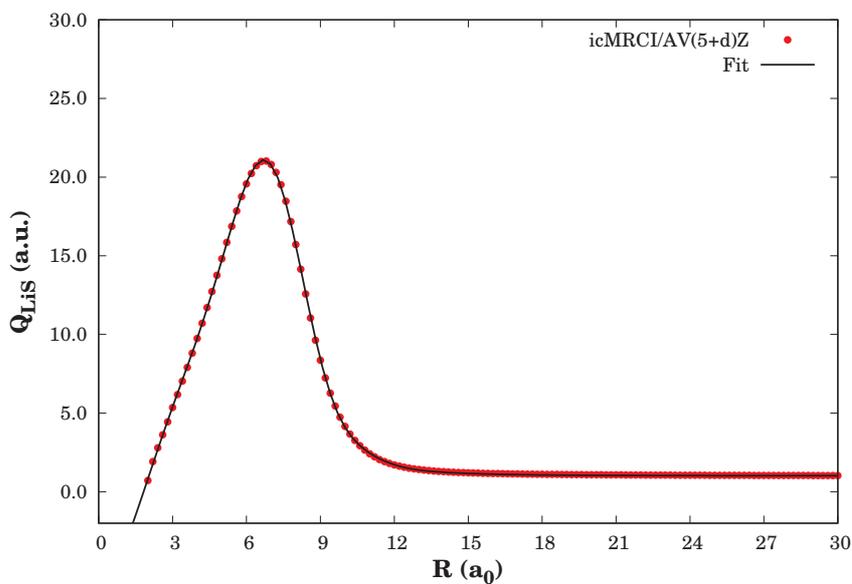


Figura 35 – Momento de quadrupolo em função da distância internuclear  $R$  para o estado  $\text{LiS}(X^2\Pi)$ . Representados por  $\bullet$  estão nossos resultados calculados no nível da teoria  $\text{MRCI(Q)/AV(5+d)Z}$ , enquanto a linha azul sólida é a curva ajustada obtida da Eq. (3.18).

O termo  $V_{EHF}(\mathbf{R})$  ainda está sendo modelado uma vez que tal tarefa necessita dos pontos *ab initio*. Como este triátomo contém 2 átomos de enxofre, seus cálculos de estrutura são bastante caros. Isto é, demandam de muito tempo computacional uma vez que sua acurácia dependem de alto nível de teoria e grandes conjuntos de bases. Para tal tarefa, estamos atualmente empregando o nível de teoria MRCI+Q/AV(Q+d)Z.

Sobre o estado fundamntal, identificou-se a multiplicidade  $2S+1 = 2$ , ou seja, é um dubleto ( $^2A_2$ ) em simetria  $C_{2v}$ . A estrutura molecular da molécula  $LiS_2$  possui o formato de um triângulo isósceles, veja Figura 36. Resultado semelhante foi reportado para o triátomo  $LiO_2$  [270].

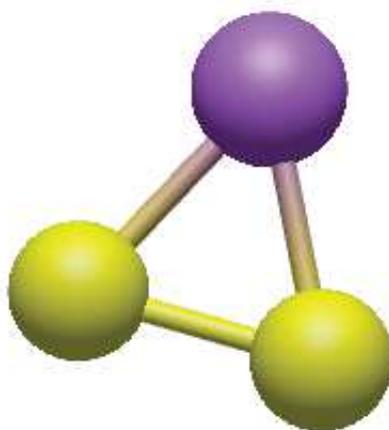


Figura 36 – Estrutura em modelo bola e bastão do triátomo  $LiS_2$ . Bolas ● representam átomos de S.

Como última análise, a Figura 37 mostra um gráfico de contorno para um átomo de Li movendo-se em torno de uma diátomo S-S com a distância de ligação fixada em  $R(S-S) = 3.5875 a_0$ . O gráfico revela claramente um comportamento suave tanto em regiões de curto quanto de longo alcance mesmo sem a adição dos termos  $V_{EHF}(\mathbf{R})$  e  $V_{dc}(\mathbf{R})$ .

A otimização de geometria feita para o  $LiS_2$  em nível MRCI/aug-cc-pV(T+d)Z produziu os parâmetros estruturais:  $R(Li-S) = 4,2455 a_0$ ,  $R(S-S) = 3,8220 a_0$ ,  $\theta(S-Li-S) = 63,24^\circ$ , e energia eletrônica total de  $-802,97165627 E_h$ . Devido a ausência de dados na literatura para que pudéssemos comparar com nossos resultados, realizou-se um cálculo adicional em nível DFT-B3LYP/6-311++G(d,p) no programa ORCA. Esse cálculo forneceu os seguintes parâmetros:  $R(Li-S) = 4,2146 a_0$ ,  $R(S-S) = 3,8904 a_0$ ,  $\theta(S-Li-S) = 62,51^\circ$  e energia eletrônica total de  $-803,87692167 E_h$ . Os resultados DFT mostraram estar em qualitativo acordo com aqueles em nível de teoria MRCI. Importante destacar que o átomo de lítio forma com os 2 átomos de enxofre uma espécie altamente iônica com momento de

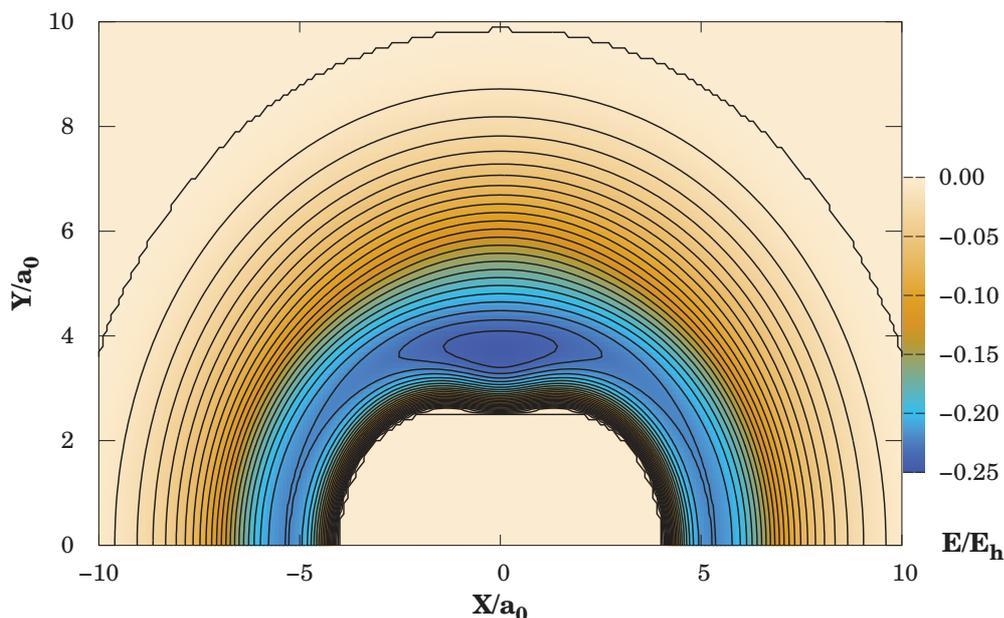


Figura 37 – Gráfico de contorno da superfície de energia potencial para um átomo de Li movendo-se em torno de S-S parcialmente relaxada. As regiões azuis mais escuras ao redor dos átomos de S estão associadas as partes atrativas do potencial.

dipolo computado em nível DFT de 2,1880 a.u. (5,5616 D). O composto  $\text{LiO}_2$  possui propriedades similares a essas [270]. Ainda sobre o momento de dipolo temos que  $\mu_e(\text{LiS}_2) \sim \mu_e(\text{LiO}_2)$  [270], entretanto,  $\mu_e(\text{LiS}_2) > \mu_e(\text{HS}_2)$  [271].

Uma molécula triatômica tem três modos de vibração: tensão simétrica (*symmetric stretch*), flexão (*bending* ou *deformation mode*) e tensão assimétrica (*asymmetrical stretch*), denotados por  $\omega_1$ ,  $\omega_2$  e  $\omega_3$ . As frequências obtidas em nível MRCI [B3LYP] são  $\omega_1 = 530,53$  [511,63]  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\omega_2 = 350,31$  [351,13]  $\text{cm}^{-1}$  e  $\omega_3 = 590,94$  [569,40]  $\text{cm}^{-1}$ . Este trabalho ainda está em desenvolvimento, no entanto, esses resultados preliminares são indicadores de que nossa proposta está em bom caminho.

### 3.5 Sobre as colisões entre Ar e $\text{SO}_2$

Parte dos resultados reportados nesta seção estão baseados no manuscrito:

- **Silva, R.S.**; Ballester, M.Y. (2018) “ A theoretical study of energy transfer in  $\text{Ar}(^1\text{S}) + \text{SO}_2(\tilde{X}1\text{A}')$  collisions: Cross sections and rate coefficients for vibrational transitions” *The Journal of Chemical Physics*, v. 149, n. 14, p. 144309.

O objetivo desta seção está em mostrar ao leitor as principais ideias por trás dos processos colisionais entre um átomo e um triátomo. O presente doutorando acredita que

esta discussão adicional agrega valor a tudo o que foi mostrado até aqui.

### 3.5.1 Resultados e Discussões

Dentro da estrutura da teoria DMBE para sistemas tetratômicos [269, 272], a representação analítica da superfície de energia potencial para o estado eletrônico fundamental de  $\text{ArSO}_2$  pode ser escrito como:

$$V_{\text{ArSO}_2}(\mathbf{R}) = V_{\text{SO}_2}(R_{\text{SO}_a}, R_{\text{SO}_b}, R_{\text{O}_a\text{O}_b}) + \sum_{\beta=\text{S}, \text{O}_a, \text{O}_b} V_{\text{Ar}\beta}(R_{\text{Ar}\beta}) \quad (3.19)$$

onde  $\mathbf{R}$  representa o conjunto de todas as seis distâncias internucleares que definem a configuração molecular e  $V_{\text{SO}_2}$  é a superfície de energia potencial DMBE para o estado eletrônico fundamental do dióxido de enxofre reportado por Varandas e Rodrigues [269].

Seguindo a aproximação de soma de pares, o termo de energia de quatro corpos na Equação acima é obtido pela adição das interações entre  $\text{Ar}-\beta$ , ou seja,  $V_{\text{Ar}\beta}(\beta = \text{S}, \text{O}_a, \text{O}_b)$ .

A curva de energia potencial EHFACE para o estado fundamental  $\text{ArO}$  ( $^3\Pi$ ) reportada por Marques *et al.* [273] foi utilizada neste trabalho. Por sua vez, a curva que descreve a interação entre o átomo de argônio e o enxofre é dada por  $V_{\text{ArS}}$ . Os parâmetros desta função analítica foram obtidos ajustando as energias eletrônicas *ab initio* relatadas por Kiljunen *et al.* [274].

Obtida uma representação analítica do potencial de interação do sistema  $\text{ArSO}_2$ , investigamos suas características topológicas. O mínimo global é uma estrutura de Van der Waals. A Tabela 26 compara os atributos deste ponto estacionário, como geometria, energia e frequências harmônicas com resultados teóricos e experimentais disponíveis. Nesta Tabela,  $R_1$  e  $R_2$  representam as distâncias de ligação  $\text{SO}$ ,  $R_3$  a distância  $\text{S-Ar}$ ,  $\alpha$  é o ângulo entre  $\text{O-S-O}$ ,  $\beta$  é o ângulo  $\text{Ar-O-S}$  e  $\gamma$  é o ângulo diedro formado pelos planos contendo  $\text{O-S-O}$  e  $\text{Ar-O-S}$ . Para comparações, alguns resultados teóricos foram incluídos na mesma tabela. Adicionalmente, realizamos cálculos de estrutura eletrônica em nível de teoria coupled-cluster[CCSD(T)/AVDZ].

- Colisões  $\text{Ar} + \text{SO}_2$

Todos os cálculos de dinâmica aqui relatados utilizaram o método QCT como implementado no programa MERCURY [182] e a SEP DMBE discutida acima. No presente trabalho, as energias translacionais foram selecionadas entre  $2 \leq E_{\text{tr}}/\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1} \leq 100$ . Como processos de transferência de energia T-V são caracterizados pelo espalhamento inelástico, aqui, focamos nas trajetórias não reativas produzindo um  $\text{SO}_2$  excitado vibracionalmente. Por sua vez, o dióxido de enxofre foi inicialmente configurado em seu estado vibracional fundamental seguindo os modos normais de amostragem de energia [182], ou

Tabela 26 – Geometria e frequências harmônicas para o mínimo global  $\text{Ar} \cdots \text{SO}_2$  obtido neste trabalho a partir de sua SEP DMBE  $\text{ArSO}_2$ .

	DMBE PES $\text{ArSO}_2$	CCSD(T)/AVDZ	Teo. [275]	Teo. [276]	Teo. [277]
$R_1$ ( $a_0$ )	2,7038	2,8289	2,8642	2,913	-
$R_2$ ( $a_0$ )	2,7038	2,8289	2,8642	2,9130	-
$R_3$ ( $a_0$ )	7,6110	7,080	-	-	-
$\alpha$ (deg)	119,3	117,5	-	-	-
$\beta$ (deg)	99,8	101,2	-	-	-
$\gamma$ (deg)	0,023	0,027	-	-	-
$\omega_1$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	1.169	1.146	1.187	1.089	-
$\omega_2$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	522	493	394	495	-
$\omega_3$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	1.381	1.312	1.213	1.306	-
$\omega_4$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	12	8	-	31	6
$\omega_5$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	25	26	-	32	17
$\omega_6$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	38	31	-	45	0

seja,  $\text{SO}_2(\mathbf{v} = 0, T_{\text{rot}} = 300 \text{ K})$ , onde  $\mathbf{v}$  é o conjunto de números quânticos ( $v_1, v_2, v_3$ ) representando alongamento simétrico, dobra e alongamento antisimétrico, para os modos vibracionais triatômicos e  $T_{\text{rot}}$  está associado à energia rotacional para cada eixo de inércia representado pela equação  $RT_{\text{rot}}/2$ .

A passo de integração temporal foi fixado em  $2,5 \times 10^{-16} \text{ s}$  garantindo a conservação da energia total e do momento angular. Os parceiros colisores foram inicialmente separados por uma distância  $15 \text{ \AA}$ , que é longa o suficiente para deixar a interação átomo-triatomo inicialmente insignificante. O próximo passo nos cálculos de trajetória foi definir o valor máximo do parâmetro de impacto ( $b_{\text{max}}$ ). A saber, esse parâmetro é definido como a menor distância à qual se aproximariam os reagentes supondo que não existisse interação entre eles. Entretanto, Stace e Murrell discutiram que a escolha de  $b_{\text{max}}$  é muito importante em processos de transferência de energia e, comumente, é mais difícil do que para uma colisão reativa [278].

Aqui,  $b_{\text{max}}$  foi escolhido tal que, para  $b > b_{\text{max}}$ , a energia vibracional de excitação mínima adquirida pela molécula  $\text{SO}_2$  é  $0,05 \text{ cm}^{-1}$ . Assim, qualquer energia vibracional menor que este valor torna-se desprezível. Então, seguimos o procedimento usual computando lotes de  $2 \times 10^3$  trajetórias para valores fixos de  $b$  e energia translacional ( $E_{\text{tr}}$ ). A partir de um valor relativamente grande de  $b$ , ele é diminuído até que nosso critério seja atendido. Seguindo tal procedimento, examinamos em detalhes a distribuição de energia vibracional do produto  $\text{SO}_2$  em função do parâmetro de impacto para diferentes energias de translação. Os resultados aqui obtidos nos levam a crer que tal escolha de  $b_{\text{max}}$  é adequada para o objetivo deste trabalho.

Como resultados, a Figura 38 mostra uma trajetória típica não reativa envolvida em um processo de transferência de energia T-V para ilustrar a natureza do movimento e as mudanças na energia ao longo da colisão. No painel (a), observa-se um mecanismo direto ou do tipo impulso, caracterizado por um curto encontro entre os reagentes e rápida

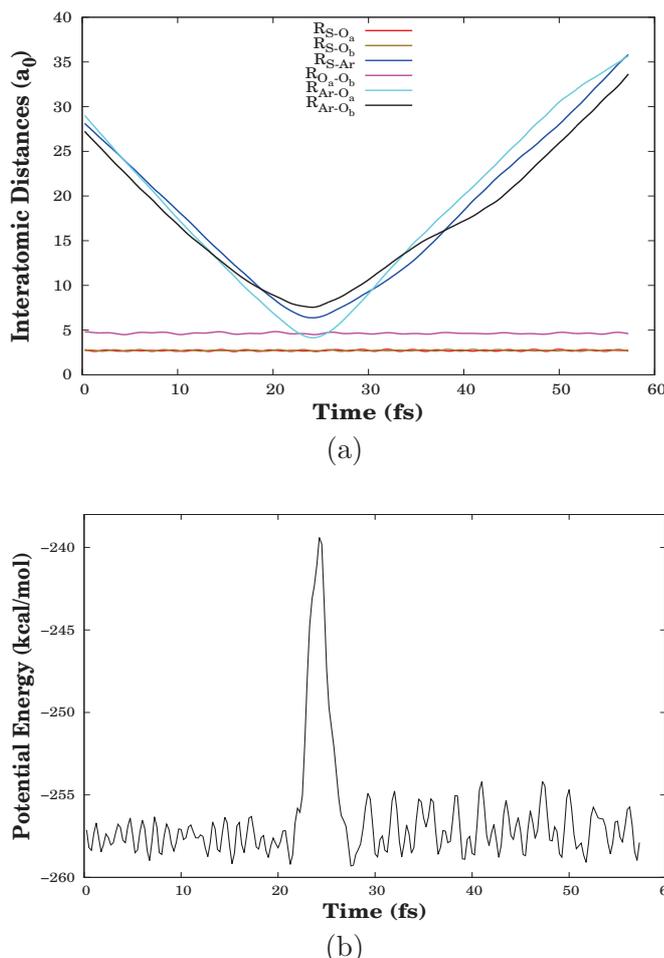


Figura 38 – Gráficos representativos da energia potencial em função de (a) das distâncias interatômicas (b) em função do tempo.

separação dos produtos. Nesta colisão pouco tempo é gasto na região de interação. O painel (b) da Figura 38 mostra o potencial de interação entre os reagentes em função do tempo. Há um pico, durante a fase de forte interação da colisão, refletindo que a interação é predominantemente repulsiva. Isso também pode ser racionalizado examinando a trajetória na Figura 39. Assim, comparando a Figura 39 com 38, vemos que quando o átomo de Ar (com energia translacional de 100 kcal/mol) ataca a molécula SO<sub>2</sub>, produz dióxido de enxofre vibracionalmente quente através de uma rápida interação impulsiva.

As variações na energia vibracional após as colisões foram obtidas através da expressão

$$\Delta E_{\text{vib}} = E'_{\text{vib}} - E_{\text{vib}} \quad (3.20)$$

onde  $E_{\text{vib}}$  corresponde à energia vibracional inicial do ponto zero da molécula de dióxido de enxofre com valor de  $1.536,0 \text{ cm}^{-1}$  (ou  $4,39 \text{ kcal/mol}$ ) e  $E'_{\text{vib}}$  representa a energia vibracionalmente “quente” do produto SO<sub>2</sub>. A distribuição de energia vibracional final obtida para a energia translacional relativa dos parceiros colisores de 100 kcal/mol é mostrada na Figura 40. Nesta figura, o número de trajetórias de cada caixa foi normalizado

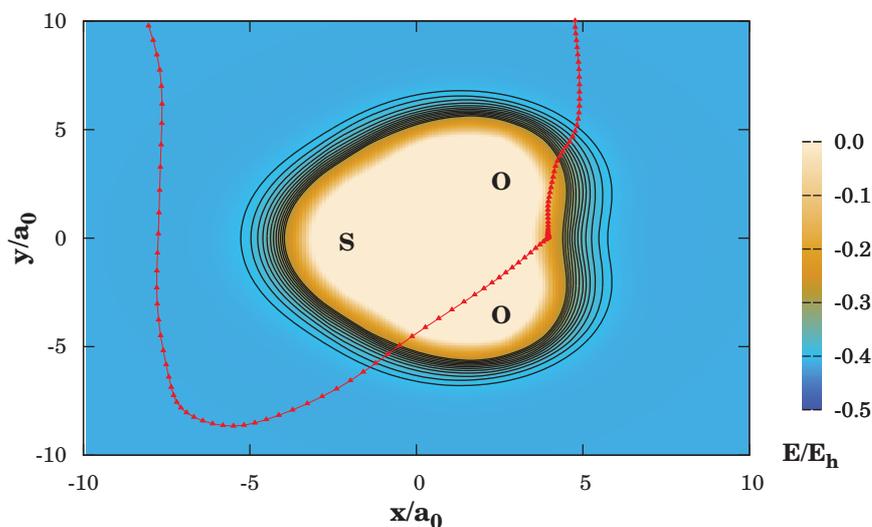


Figura 39 – Gráfico de contornos da superfície de energia potencial para um átomo Ar movendo-se coplanarmente em torno de uma molécula  $\text{SO}_2$  parcialmente relaxada com o centro de massa fixo na origem. Os contornos começam em  $E_{min} = -0,4141 E_h$  e são igualmente espaçados por  $\Delta E = 0,01 E_h$ . A projeção de uma trajetória também é representada (ver texto).

em relação ao número correspondente de trajetórias da quinta caixa. Cada caixa tem uma largura de  $160 \text{ cm}^{-1}$ . Em particular, quando  $E'_{vib} < E_{vib}$  uma região com valores negativos de  $\Delta E_{vib}$  é exibida levando-nos ao conhecido problema de trajetórias clássicas chamado *zero-point energy (ZPE) leakage*.

Para contornar esse problema, usamos duas estratégias diferentes. A primeira estratégia utilizada foi o método do Limiar Mecânico Quântico de Energia Vibracional do Complexo (VEQMT<sub>c</sub>) [281]. Assim, uma trajetória não é considerada na análise estatística a menos que as energias vibracionais totais dos produtos sejam maiores que a soma de seus respectivos ZPEs separados. Impondo esta condição, todas as trajetórias produzindo processos de transferência de energia T-V foram contabilizadas e os resultados mostrados na Tabela 27. No entanto, nossos resultados mostram que o número de trajetórias,  $N_{T-V}$ , foi reduzido em mais de 50%, havendo um grande descarte de trajetórias. Desconsiderar tais trajetórias das estatísticas finais pode acarretar em seções de choque imprecisas. Nesse sentido, outra estratégia foi adotada para superar esse problema.

Em vez do seu valor total foi considerada uma fração do ZPE verdadeiro da molécula  $\text{SO}_2$  ( $E_{vib} \geq \eta E_{ZPE}(\text{SO}_2)$ ). Essa técnica é conhecida na literatura pela sigla NVEQMT e, claramente, se  $\eta = 1$  este método reduz-se a VEQMT<sub>c</sub> [282]. Sob essa circunstância, foram contabilizados  $N_{T-V} = 50.000$  trajetórias. Agora, nossas análises mostram que os valores de trajetórias descartadas diminuiu consideravelmente, veja a Tabela 27. No presente

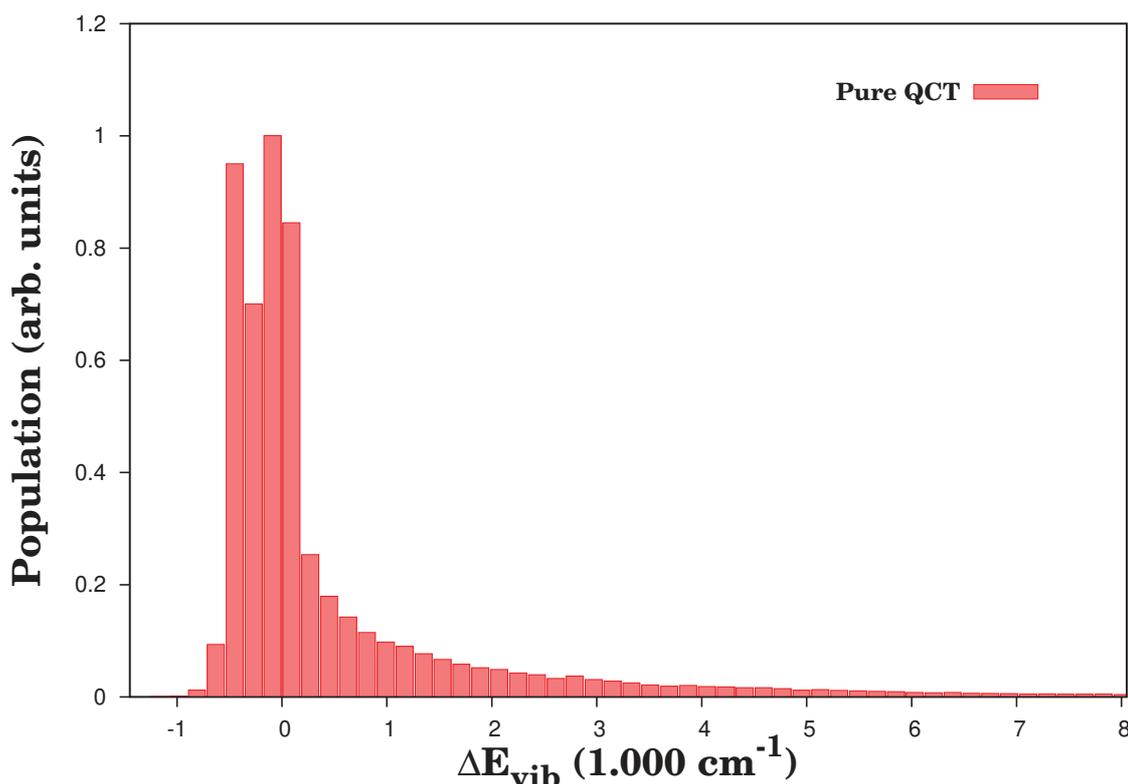


Figura 40 – Distribuição populacional de energia vibracional do dióxido de enxofre vibracionalmente quente obtido a partir das colisões Ar + SO<sub>2</sub> em energia translacional relativa de 100 kcal/mol.

trabalho, o parâmetro  $\eta$  foi escolhido via procedimento de tentativa e erro, mantendo seu valor o mais próximo possível da unidade. Nesse procedimento, primeiramente fixamos o valor de  $\eta = 1$  sendo este diminuído em passos de 0,01 até que uma fração das trajetórias descartadas permanecesse invariável para um determinado valor. Assim, os melhores resultados foram obtidos para  $\eta = 0,91$ . Ressalta-se que para valores acima de 0,91 foi descartado um número maior de trajetórias TE T-V. Agora, diferentemente do método VEQMT<sub>c</sub>, as porcentagens de trajetórias descartadas, usando NVEQMT, são equivalentes a 8%.

A tabela 27 resume os cálculos de trajetória para diferentes energias de translação. A saber, para um determinado conjunto de energia de translação e energias vibracionais iniciais e finais da molécula SO<sub>2</sub>, representadas pelos números quânticos  $\mathbf{v}$  e  $\mathbf{v}'$ , pode-se calcular a seção de choque para o processo de excitação de T-V de acordo com [175]

$$\sigma_{T-V}(E_{tr}; \mathbf{v}; \mathbf{v}') = \pi b_{\max}^2 P_{T-V}(E_{tr}; \mathbf{v}; \mathbf{v}') \quad (3.21)$$

com incerteza associada de

$$\Delta\sigma_{T-V} = \left( \frac{N_T - N_{T-V}}{N_T N_{T-V}} \right)^{1/2} \sigma_{T-V} \quad (3.22)$$

Tabela 27 – Resultados do cálculo de trajetória para a reação  $\text{Ar} + \text{SO}_2$  <sup>a</sup>

$E_{\text{tr}}$	$b_{\text{max}}$	QCT		VEQMT <sub>c</sub>			NVEQMT		
		$N_{\text{T-V}}$	$\sigma_{\text{T-V}}$	$N_{\text{T-V}}$	$\sigma_{\text{T-V}}$	$\Delta\sigma_{\text{T-V}}$	$N_{\text{T-V}}$	$\sigma_{\text{T-V}}$	$\Delta\sigma_{\text{T-V}}$
2	2,1	50.000	13,854	11.750	3,255	0,026	49.355	13,675	0,006
10	2,4	50.000	18,095	12.233	4,427	0,034	46.324	16,764	0,021
20	2,6	50.000	21,236	15.929	6,765	0,044	45.044	19,131	0,028
30	2,8	50.000	24,629	20.301	10,000	0,054	45.790	22,555	0,030
40	3,0	50.000	28,273	22.985	12,997	0,063	46.292	26,176	0,033
50	3,2	50.000	32,168	24.432	15,719	0,071	46.230	29,743	0,037
60	3,5	50.000	38,483	24.446	18,815	0,086	46.519	35,804	0,043
70	3,6	50.000	40,713	25.207	20,525	0,091	46.545	37,900	0,046
80	3,8	50.000	45,363	24.859	22,553	0,101	46.344	42,046	0,052
90	4,0	50.000	50,264	24.332	24,460	0,112	46.625	46,871	0,056
100	4,1	50.000	52,808	24.223	25,583	0,118	47.841	50,528	0,048

<sup>a</sup> As unidades são tais que as energias translacionais ( $E_{\text{tr}}$ ) são dadas em kcal/mol, parâmetro de impacto máximo ( $b_{\text{max}}$ ) em Å e seções de choque em Å<sup>2</sup>.

onde  $P_{\text{T-V}} = N_{\text{T-V}}/N_{\text{T}}$  é a probabilidade de ocorrer processo de transferência de energia T-V, com  $N_{\text{T-V}}$  sendo o número de trajetórias produzindo  $\text{SO}_2$  vibracionalmente quente em um total de  $N_{\text{T}}$  trajetórias.

## 4 CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS FUTURAS

Neste trabalho, cálculos de estrutura eletrônica em nível de teoria MRCI foram realizados com o objetivo de estudar algumas espécies formadas pelos átomos [Li,N,O,S]. Verificou-se que o acoplamento spin-órbita desempenha papel fundamental na espectroscopia de átomos e moléculas, mostrando um caminho para o entendimento das transições ditas não-permitidas.

No sistema molecular  $N_2$ , curvas de energia potencial para os estados eletrônicos  $X^1\Sigma_g^+$ ,  $A^3\Sigma_u^+$ ,  $B^3\Pi_g$ ,  $C^3\Pi_u$ ,  $A'^5\Sigma_g^+$ ,  $C''^5\Pi_u$ ,  $2^5\Sigma_g^+$  e  $2^5\Pi_u$  foram construídas ajustando pontos *ab initio* ao modelo EHFACE. As propriedades moleculares derivadas dessas formas funcionais mostraram boa concordância não apenas em relação aos atuais cálculos do estado-da-arte, mas também as medidas experimentais. Nossa investigação nos levou a concluir que os parâmetros espectroscópicos obtidos são muito confiáveis e podem ser usados como dados de referência para experimentos em laboratório futuros.

Para o sistema de bandas HIR, calculou-se coeficientes de Einstein para a emissão espontânea na ordem de  $10^4$ ,  $10^3$  e  $10^2$   $s^{-1}$ . Esses valores foram usados para estimar os tempos de vida radiativa  $\tau_{v'}(C'')$  na ordem dos microsegundos. Além do mais, nossos resultados puderam ser utilizados para encontrar um novo sistema de bandas nunca observado e de difícil detecção. A rigor, as transições vibrônicas  $A'^5\Sigma_g^+ \rightarrow A^3\Sigma_u^+$  possuem coeficientes de Einstein A predominantemente na ordem de  $10^4$  e  $10^3$  associados a tempos de vida  $\tau_{v'}(A')$  também em microsegundos.

Para a molécula NO, cálculos *ab initio* foram usados para avaliar a dependência da constante de acoplamento spin-órbita  $A_{SO}(X^2\Pi)$  ao longo da distância interatômica. Determinamos na geometria de equilíbrio  $A_e(X^2\Pi) = 123,146$   $cm^{-1}$ , em linha com os resultados experimentais de Ventura e Fellows [55].

Subsequentemente, derivamos a constante ASO,  $A_v$ , para os primeiros dezesseis níveis vibracionais do estado fundamental em excelente concordância com as medidas experimentais [55–57]. Além disso, uma breve discussão sobre os elementos da matriz ASO fora da diagonal principal  $A^2\Sigma^+-X^2\Pi$  também foi incluída. Para o estado de Rydberg  $A^2\Sigma^+$ , o valor calculado da energia de dissociação a partir do topo de sua barreira foi de  $17,862$   $cm^{-1}$  ( $R_e = 1,9871$   $a_0$ ), em contraste com descobertas anteriores [215].

Aproveitamos o caráter paramagnético do estado NO(X) para discutir sobre o mecanismo de aprisionamento por spin, tão valioso na área de Bioquímica. Mostrou-se através de cálculos DFT propriedades do composto de Fe formado entre os reagentes NO e Fe(DETC)<sub>2</sub>. Computamos valores para a matriz diagonal do tensor g, em qualitativo acordo com medidas experimentais. Esses valores podem ser utilizados para investigar mais a fundo efeitos de estrutura fina e hiperfina.

Este trabalho investigou sistematicamente as probabilidades de transição radiativa para três sistemas de bandas diferentes presentes na espécie LiO. Para tal, foram realizados cálculos de MRCI com o conjunto de bases AV5Z para obter as energias *ab initio*, momentos de dipolo, momentos de dipolo de transição e elementos da matriz de acoplamento spin-órbita. Passado este estágio, concluímos que: (i) As emissões geradas pelo sistema de banda  $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$  dominam a região do infravermelho, enquanto as emissões do sistema  $2^2\Pi - X^2\Pi$  sistema estão mais concentradas nas regiões visível e UV, com o  $2^2\Pi - A^2\Sigma^+$  mais fraco e, portanto, menos provável; (ii) Os tempos de vida radiativos sem rotação para o LiO( $A^2\Sigma^+$ ) estão na ordem dos milissegundos em concordância com estudos anteriores, indicando emissões espontâneas lentas; (iii) As vidas radiativas sem rotação para o LiO( $2^2\Pi$ ) também estão na ordem dos milissegundos, mas suas emissões espontâneas resultantes são mais rápidas do que as de  $A^2\Sigma^+$ .

Examinou-se os efeitos do acoplamento spin-órbita no monóxido de lítio. Encontramos que estes podem ser usados para justificar o mecanismo de pré-dissociação presente no estado LiO(A). Calculou-se, na região de equilíbrio,  $A_e(X^2\Pi) = -111,94 \text{ cm}^{-1}$  e  $A_e(C^2\Pi) = -85,66 \text{ cm}^{-1}$ , confirmando que estes estados são de fato *invertidos*. Isso representa inversão energética dos subestados  $^2\Pi_{1/2}$  e  $^2\Pi_{3/2}$ , com  $\Omega = 3/2$  abaixo de  $\Omega = 1/2$ .

No presente estudo incluímos a determinação dos parâmetros de transição vibrônica para o sistema de bandas LiS( $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ ). Para atingir os objetivos, foram realizados cálculos de MRCI associados ao conjunto de bases AV(5+d)Z. As energias *ab initio* calculadas foram então representadas analiticamente usando o modelo EHFACE. Os tempos de vida radiativos sem rotação para o estado LiS( $A^2\Sigma^+$ ) estão na ordem de  $10^{-3}$  s, indicando emissões espontâneas lentas.

Mostramos que a superfície de energia potencial para o triátomo LiS<sub>2</sub> está sendo construída, tendo como base nossas curvas ajustadas EHFACE para os fragmentos LiS e S<sub>2</sub> [*Astrophysics and Space Science*, v. 364, n. 10, p. 1-19, 2019]. Assim como a espécie LiO<sub>2</sub> [279], acreditamos que a triatômica LiS<sub>2</sub> ( $C_{2v}$ ) também esteja sujeita ao efeito Renner-Teller (R-T). Em resumo, esse efeito surge da interação entre o momento angular orbital, o spin eletrônico e o modo de vibração  $\omega(\Pi)$ . Mais detalhes com relação ao efeito Renner-Teller podem ser encontrados no artigo de Jungen [280]. Ainda sobre este tema, importantes consequências tanto na dinâmica molecular quanto na espectroscopia do LiS<sub>2</sub> são esperados, caso seja confirmado a presença do efeito R-T.

Um estudo detalhado usando a metodologia das trajetórias quase-clássicas foi realizado para a reação  $\text{Ar} + \text{SO}_2$  empregando uma nova superfície de energia potencial para o sistema ArSO<sub>2</sub> baseado em adição de pares. Até onde sabemos, este é o primeiro estudo explorando a excitação vibracional desta reação via método QCT. As correções para a energia de ponto zero nos cálculos clássicos foram discutidas. Em nosso caso, a abordagem NVEQMT mostrou-se mais eficiente.

Como perspectivas futuras, as técnicas teóricas empregadas na análise de espectros e as estratégias de construção de superfícies de energia potencial serão utilizadas para investigar sistemas moleculares de interesse Astroquímico e outras aplicações no estudo de plasma. Espera-se que esta tese venha a ser base para muitos outros trabalhos teóricos e experimentais na área de Física Atômica e Molecular.

## REFERÊNCIAS

- [1] MCARDLE, Sam *et al.* Quantum computational chemistry. *Reviews of Modern Physics*, v. 92, n. 1, p. 015003, 2020.
- [2] DIRAC, P. A. M. Quantum mechanics of many-electron systems. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, v. 123, n. 792, p. 714-733, 1929.
- [3] DE JONG, W. A. *et al.* Utilizing high performance computing for chemistry: parallel computational chemistry. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 12, n. 26, p. 6896-6920, 2010.
- [4] JENSEN, F. *Introduction to computational chemistry*. John wiley & sons, 2017.
- [5] TRUHLAR, D. G.; MCKOY, V. Computational chemistry. *Computing in Science & Engineering*, v. 2, n. 6, p. 19-21, 2000.
- [6] ISCHTWAN, J.; COLLINS, M. A. Molecular potential energy surfaces by interpolation. *The Journal of Chemical Physics*, v. 100, n. 11, p. 8080-8088, 1994.
- [7] FUENTE, A. *et al.* Gas phase Elemental abundances in Molecular cloudS (GEMS)-I. The prototypical dark cloud TMC 1. *Astronomy & Astrophysics*, v. 624, p. A105, 2019.
- [8] GOTTLIEB, C. A.; BALL, J. A. Interstellar sulfur monoxide. *The Astrophysical Journal*, v. 184, p. L59, 1973.
- [9] CERNICHARO, J. *et al.* Collisional excitation of sulfur dioxide in cold molecular clouds. *Astronomy & Astrophysics*, v. 531, p. A103, 2011.
- [10] STROBEL, D. F.; SHEMANSKY, D. E. EUV emission from Titan's upper atmosphere: Voyager 1 encounter. *Journal of Geophysical Research: Space Physics*, v. 87, n. A3, p. 1361, 1982.
- [11] FLEIG, D. *et al.* Measurement and modeling of sulfur trioxide formation in a flow reactor under post-flame conditions. *Combustion and Flame*, v. 160, n. 6, p. 1142, 2013.
- [12] CARRIVAIN, O. *et al.* Inspection of contamination in nitrogen plasmas by monitoring the temporal evolution of the UV bands of NO- $\gamma$  and of the fourth positive system of N<sub>2</sub>. *Journal of Applied Physics*, v. 130, n. 17, p. 173304, 2021.
- [13] ABDOULANZIZ, A. *et al.* Low-energy electron impact dissociative recombination and vibrational transitions of N<sub>2</sub><sup>+</sup>. *Journal of Applied Physics*, v. 129, n. 5, p. 053303, 2021.

- [14] QIN, Z.; ZHAO, J.; LIU, L. Radiative transition probabilities between low-lying electronic states of N<sub>2</sub>. *Molecular Physics*, v. 117, n. 18, p. 2418, 2019.
- [15] WESTERN, C. M. *et al.* The spectrum of N<sub>2</sub> from 4,500 to 15,700 cm<sup>-1</sup> revisited with PGOPHER. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, v. 219, p. 127, 2018.
- [16] BORIN, A. C.; ORNELLAS, F. R. The lowest triplet and singlet electronic states of the molecule SO. *Chemical Physics*, v. 247, n. 3, p. 351, 1999.
- [17] BERNATH, P. F.; JOHNSON, R.; LIÉVIN, J. Line lists for the b<sup>1</sup>Σ<sup>+</sup> – X<sup>3</sup>Σ<sup>-</sup> and a<sup>1</sup>Δ – X<sup>3</sup>Σ<sup>-</sup> transitions of SO. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, p. 107772, 2021.
- [18] GREEN, M. E.; WESTERN, C. M. A deperturbation analysis of the B<sup>3</sup>Σ<sub>u</sub><sup>-</sup> (v' = 0 - 6) and B''<sup>3</sup>Π<sub>u</sub> (v' = 2 - 12) states of S<sub>2</sub>. *The Journal of Chemical Physics*, v. 104, n. 3, p. 848, 1996.
- [19] PIRES, W. A. D. *et al.* A quasi-classical trajectory study of the OH + SO reaction: the role of ro-vibrational energy. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 16, n. 25, p. 12793, 2014.
- [20] ESPOSITO, F.; CAPITELLI, M. Quasiclassical molecular dynamic calculations of vibrationally and rotationally state selected dissociation cross-sections: N + N<sub>2</sub> (v, j) → 3N. *Chemical Physics Letters*, v. 302, n. 1-2, p. 49, 1999.
- [21] ESPOSITO, F.; CAPITELLI, M. Quasiclassical trajectory calculations of vibrationally specific dissociation cross-sections and rate constants for the reaction O + O<sub>2</sub> (v) → 3O. *Chemical Physics Letters*, v. 364, n. 1-2, p. 180, 2002.
- [22] RANA, M. *et al.* Review on areal capacities and long-term cycling performances of lithium sulfur battery at high sulfur loading. *Energy Storage Materials*, v. 18, p. 289, 2019.
- [23] RICE, J. E. *et al.* Quantum computation of dominant products in lithium–sulfur batteries. *The Journal of Chemical Physics*, v. 154, n. 13, p. 134115, 2021.
- [24] ISLAM, M. M. *et al.* ReaxFF molecular dynamics simulations on lithiated sulfur cathode materials. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 17, n. 5, p. 3383, 2015.
- [25] LOFTHUS, A.; KRUPENIE, P. H. The spectrum of molecular nitrogen. *Journal of physical and chemical reference Data*, v. 6, n. 1, p. 113, 1977.
- [26] BURFORD, R. J.; FRYZUK, M. D. Examining the relationship between coordination mode and reactivity of dinitrogen. *Nature Reviews Chemistry*, v. 1, n. 4, p. 1, 2017.

- [27] MCKAY, C. P. The search for life on Mars. *Planetary and Interstellar Processes Relevant to the Origins of Life*, p. 263-289, 1997.
- [28] WERNER, H-J.; KNOWLES, P. J. Accurate multireference configuration interaction calculations of the potential energy function and the dissociation energy of N<sub>2</sub>. *The Journal of Chemical Physics*, v. 94, n. 2, p. 1264-1270, 1991.
- [29] HOCHLAF, M. *et al.* Valence–Rydberg electronic states of N<sub>2</sub>: Spectroscopy and spin–orbit couplings. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, v. 43, n. 24, p. 245101, 2010.
- [30] WAN, M. J. *et al.* A study of the low-lying states at multi-reference configuration interaction level of N<sub>2</sub> molecule. *Indian Journal of Physics*, v. 87, n. 3, p. 245, 2013.
- [31] MINAEV, B. *et al.* Response theory calculations of singlet-triplet transitions in molecular nitrogen. *Chemical Physics*, v. 190, n. 1, p. 11, 1995.
- [32] HUBER, K.; HERZBERG G. *Molecular spectra and molecular structure IV, constants of diatomic molecules*. New York: Van Nostrand Reinhold; 1979.
- [33] LEVATON, J.; AMORIM, J. Metastable atomic species in the N<sub>2</sub> flowing afterglow. *Chemical Physics*, v. 397, p. 9, 2012.
- [34] STANTON, P. N.; JOHN, R. M. St. Electron excitation of the first positive bands of N<sub>2</sub> and of the first negative and Meinel bands of N<sub>2</sub><sup>+</sup>. *Journal of the Optical Society of America*, v. 59, n. 3, p. 252, 1969.
- [35] ROUX, F.; MICHAUD, F.; VERVLOET, M. High-resolution Fourier spectrometry of <sup>14</sup>N<sub>2</sub>: analysis of the (0–0),(0–1),(0–2),(0–3) bands of the C<sup>3</sup>Π<sub>u</sub> – B<sup>3</sup>Π<sub>g</sub> system. *Canadian Journal of Physics*, v. 67, n. 2-3, p. 143, 1989.
- [36] ROUX, F.; MICHAUD, F.; VERVLOET, M. High-resolution Fourier spectrometry of <sup>14</sup>N<sub>2</sub> violet emission spectrum: extensive analysis of the C<sup>3</sup>Π<sub>u</sub> → B<sup>3</sup>Π<sub>g</sub> system. *Journal of Molecular Spectroscopy*, v. 158, n. 2, p. 270, 1993.
- [37] PIPER, L. G.; CALEDONIA, G. E.; KENNEALY, J. P. Rate constants for deactivation of N<sub>2</sub>(A) *v*' = 0, 1 by O<sub>2</sub>. *The Journal of Chemical Physics*, v. 74, n. 5, p. 2888-2895, 1981.
- [38] DE BENEDICTIS, S.; DILECCE, G. Rate constants for deactivation of N<sub>2</sub>(A) *v*' = 2 – 7 by O, O<sub>2</sub>, and NO. *The Journal of Chemical Physics*, v. 107, n. 16, p. 6219-6229, 1997.
- [39] VENTURA, L. R.; FELLOWS, C. E. The N<sub>2</sub> second positive (C<sup>3</sup>Π<sub>u</sub> → B<sup>3</sup>Π<sub>g</sub>) system reviewed: Improved data and analysis. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, v. 239, p. 106645, 2019.

- [40] HUBER, K. P.; VERVLOET, M. Rotational analysis of the Herman infrared bands of nitrogen. *The Journal of Chemical Physics*, v. 89, n. 9, p. 5957, 1988.
- [41] HUBER, K. P.; VERVLOET, M. High-resolution Fourier transform spectroscopy of supersonic jets. The  $C''^5\Pi_{ui} \rightarrow A'^5\Sigma_g^+$  Herman infrared bands of  $^{14}\text{N}_2$ . *Journal of Molecular Spectroscopy*, v. 153, n. 1-2, p. 17, 1992.
- [42] PARTRIDGE, Harry *et al.* Theoretical study of the  $A'^5\Sigma_g^+$  and  $C''^5\Pi_u$  states of  $\text{N}_2$ : Implications for the  $\text{N}_2$  afterglow. *The Journal of Chemical Physics*, v. 88, n. 5, p. 3174, 1988.
- [43] GEISEN, H.; NEUSCHÄFER, D.; OTTINGER, C. State-specific predissociation of  $\text{N}_2(\text{B}^3\Pi_g)$  measured by laser-induced fluorescence on a molecular beam. *The Journal of Chemical Physics*, v. 92, n. 1, p. 104, 1990.
- [44] ŠIMEK, M. Optical diagnostics of streamer discharges in atmospheric gases. *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 47, n. 46, p. 463001, 2014.
- [45] SPICER, C. W. Photochemical atmospheric pollutants derived from nitrogen oxides. *Atmospheric Environment (1967)*, v. 11, n. 11, p. 1089, 1977.
- [46] YA'ACOV, Y. L. Nitric oxide in biological systems. *Plant Growth Regulation*, v. 18, n. 3, p. 155, 1996.
- [47] KOSHLAND, D. E. Jr. The molecule of the year. *Science*, v. 258, n. 5090, p. 1861, 1992.
- [48] STIEPEN, A. *et al.* The vertical distribution of the Venus NO nightglow: Limb profiles inversion and one-dimensional modeling. *Icarus*, v. 220, n. 2, p. 981, 2012.
- [49] CHEN, H. *et al.* Studies on the electric dipole moment function and line parameters for high overtone bands of NO. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, v. 142, p. 49, 2014.
- [50] CHENG, J.; ZHANG, H.; CHENG, X. Theoretical study of the structure and spectra for the  $\gamma$  and  $\beta$  systems of NO. *Computational and Theoretical Chemistry*, v. 1114, p. 165, 2017.
- [51] MINAEV, B. F.; MURUGAN, N. A.; ÅGREN, H. Dioxygen spectra and bioactivation. *International Journal of Quantum Chemistry*, v. 113, n. 14, p. 1847, 2013.
- [52] BUSTOS, E. *et al.* A Theoretical Study for the Valence-Rydberg Interaction in Diatomic Molecules. Application to the NO  $\beta$  Band System. *The Journal of Physical Chemistry A*, v. 108, n. 51, p. 11279-11284, 2004.

- [53] SHI, H.; EAST, A. L. L. Improved results for the excited states of nitric oxide, including the B/C avoided crossing. *The Journal of Chemical Physics*, v. 125, n. 10, p. 104311, 2006.
- [54] QU, Q. *et al.* A spectroscopic model for the low-lying electronic states of NO. *The Journal of Chemical Physics*, v. 154, n. 7, p. 074112, 2021.
- [55] VENTURA, L. R.; FELLOWS, C. E. The  $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$   $\gamma$  system reviewed through Fourier transform spectroscopy. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, v. 246, p. 106900, 2020.
- [56] AMIOT, C.; VERGES, J. The  $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$  ground state up to  $v = 15$  by emission Fourier transform spectroscopy of the  $\Delta v = 2$  sequence. *Journal of Molecular Spectroscopy*, v. 81, n. 2, p. 424-444, 1980.
- [57] AMIOT, C. The infrared emission spectrum of NO: analysis of the  $\Delta v = 3$  sequence up to  $v = 22$ . *Journal of Molecular Spectroscopy*, v. 94, n. 1, p. 150-172, 1982.
- [58] XU, K. A long journey of lithium: from the big bang to our smartphones. *Energy & Environmental Materials*, v. 2, n. 4, p. 229-233, 2019.
- [59] BRAGA, P. F. A.; FRANÇA, S. C. A.; CELINO, E. A. B. Lítio—uma visão atualizada do mercado mundial. Anais do XXV Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa & VIII Meeting of the Southern Hemisphere on Mineral Technology, Goiânia, 2013.
- [60] KWAK, W-J. *et al.* Lithium–oxygen batteries and related systems: potential, status, and future. *Chemical Reviews*, v. 120, n. 14, p. 6626-6683, 2020.
- [61] EVARTS, E. C. Lithium batteries: To the limits of lithium. *Nature*, v. 526, n. 7575, p. S93-S95, 2015.
- [62] YOSHIMINE, M.; MCLEAN, A. D.; LIU, B. Band strengths for electric dipole transitions from ab initio computation: LiO ( $X^2 \Pi$ -  $X^2 \Pi$ ), ( $A^2 \Sigma^+$  -  $A^2 \Sigma^+$ ), ( $X^2 \Pi$ -  $A^2 \Sigma^+$ ); AlO ( $X^2 \Sigma^+$  -  $X^2 \Sigma^+$ ), ( $A^2 \Pi$  -  $A^2 \Pi$ ), ( $X^2 \Sigma^+$  -  $A^2 \Pi$ ), ( $B^2 \Sigma^+$  -  $B^2 \Sigma^+$ ), ( $X^2 \Sigma^+$  -  $B^2 \Sigma^+$ ). *The Journal of Chemical Physics*, v. 58, n. 10, p. 4412-4429, 1973.
- [63] LIU, H. P. D.; VERHAEGEN, G. Theoretical Calculation of the Electronic States of the Molecule LiO. *Bulletin des Sociétés Chimiques Belges*, v. 81, n. 1, p. 109-124, 1972.
- [64] NEMUKHIN, A. V.; ALMLÖF, J.; HEIBERG, A. Potential curves of BO and LiO calculated with the complete active space SCF (CASSCF) method. *Chemical Physics*, v. 57, n. 1-2, p. 197-206, 1981.

- [65] BAUSCHLICHER JR, C. W.; PARTRIDGE, H.; PETTERSSON, L. G. M. Franck–Condon factors for photodetachment from  $\text{LiO}^-$ ,  $\text{NaO}^-$ , and  $\text{KO}^-$ . *The Journal of Chemical Physics*, v. 99, n. 5, p. 3654-3658, 1993.
- [66] LANGHOFF, S. R.; PARTRIDGE, H.; BAUSCHLICHER JR, C. W. Theoretical study of the spectroscopy of the alkali oxides LiO, NaO, and KO. *Chemical Physics*, v. 153, n. 1-2, p. 1-12, 1991.
- [67] PUGH, J. V. *et al.* Accessing a low-lying bound electronic state of the alkali oxides, LiO and NaO, using laser induced fluorescence. *Chemical Physics*, v. 202, n. 1, p. 129-138, 1996.
- [68] WOODWARD, J. R.; HAYDEN, J. S.; GOLE, J. L. Formation and characterization of a low-lying electronic state of the alkali monoxides  $\text{LiO} \cdots \text{CsO}$  in the red and near infrared. *Chemical Physics*, v. 134, n. 2-3, p. 395-419, 1989.
- [69] YAMADA, C.; FUJITAKE, M.; HIROTA, E. The microwave spectrum of the LiO radical. *The Journal of Chemical Physics*, v. 91, n. 1, p. 137-141, 1989.
- [70] YAMADA, C.; HIROTA, E. Infrared diode laser spectroscopy of the LiO radical. *The Journal of Chemical Physics*, v. 99, n. 11, p. 8489-8497, 1993.
- [71] LEE, E. P. F; SOLDÁN, Pavel; WRIGHT, Timothy G. High-level ab initio study of LiO ( $X^2\Pi; A^2\Sigma^+$ ) and  $\text{LiO}^+$  ( $X^3\Pi; A^3\Sigma^+$ ): the ionization energy of LiO. *Chemical Physics Letters*, v. 347, n. 4-6, p. 481-486, 2001.
- [72] VALIEV, R. R. *et al.* Photolysis of metal oxides as a source of atoms in planetary exospheres. *Planetary and Space Science*, v. 145, p. 38-48, 2017.
- [73] MINTZ, B. *et al.* Structures and thermochemistry of the alkali metal monoxide anions, monoxide radicals, and hydroxides. *The Journal of Physical Chemistry A*, v. 113, n. 34, p. 9501-9510, 2009.
- [74] LEE, E. P. F. *et al.* An ab initio study of RbO, CsO and FrO ( $X^2\Pi; A^2\Sigma^+$ ) and their cations ( $X^3\Pi; A^3\Sigma^+$ ). *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 3, n. 22, p. 4863-4869, 2001.
- [75] PARTRIDGE, H.; LANGHOFF, S. R.; BAUSCHLICHER JR, C. W. Theoretical study of the alkali and alkaline–earth monosulfides. *The Journal of Chemical Physics*, v. 88, n. 10, p. 6431-6437, 1988.
- [76] LEE, E. P. F; WRIGHT, T. G. Heavier alkali-metal monosulfides (KS, RbS, CsS, and FrS) and their cations. *The Journal of Chemical Physics*, v. 123, n. 14, p. 144309, 2005.

- [77] BREWSTER, M. A.; ZIURYS, L. M. The millimeter/sub-millimeter spectrum of the LiS radical in its  $^2\Pi_i$  ground state. *Chemical Physics Letters*, v. 349, n. 3-4, p. 249-256, 2001.
- [78] HENDAOU, H. *et al.* Electronic and vibrational spectroscopy of the low-lying states of potassium mono-sulphide KS, and comparison in the series of MS (M= Li, Na, K, Rb, Cs). *Molecular Physics*, v. 117, n. 13, p. 1653-1662, 2019.
- [79] HUA-BING, L. *et al.* Theoretical study of the spectra and radiative transition properties of  $^6\text{Li}^{32}\text{S}$ . *Acta Physica Sinica*, v. 65, n. 3, 2016.
- [80] CAO, E.; LIU, S.; SONG, Y-Z. Accurate Theoretical Study of LiS Radical and Its Singly Charged Cation and Anion in their Ground Electronic State. *Chinese Journal of Chemical Physics*, v. 30, n. 2, p. 128, 2017.
- [81] WENTINK JR, T.; SPINDLER JR, R. J. Predictions for the  $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$  system of LiO. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, v. 13, n. 6, p. 595-600, 1973.
- [82] MAHON, J. R. P. *Mecânica Quântica: desenvolvimento contemporâneo com aplicações*. LTC, 2011.
- [83] BRANSDEN, B. H.; JOACHAIN, C. J. *Physics of atoms and molecules*. Pearson Education India, 2003.
- [84] LEVINE, I. N. *Quantum chemistry*. Upper Saddle River, NJ: Pearson Prentice Hall, 2009.
- [85] HELGAKER, T.; JORGENSEN, P.; OLSEN, J. *Molecular electronic-structure theory*. John Wiley & Sons, 2014.
- [86] BORN, M.; OPPENHEIMER, R. Zur quantentheorie der molekeln. *Annalen der Physik*, v. 389, n. 20, p. 457-484, 1927.
- [87] LEFEBVRE-BRION, H.; FIELD, R. W. *The Spectra and Dynamics of Diatomic Molecules: Revised and Enlarged Edition*. Elsevier, 2004.
- [88] SZABO, A.; OSTLUND, N. S. *Modern quantum chemistry: introduction to advanced electronic structure theory*. Courier Corporation, 2012.
- [89] SCHATZ, G. C. The analytical representation of electronic potential-energy surfaces. *Reviews of Modern Physics*, v. 61, n. 3, p. 669, 1989.
- [90] COLLINS, M. A. Molecular potential-energy surfaces for chemical reaction dynamics. *Theoretical Chemistry Accounts*, v. 108, n. 6, p. 313-324, 2002.

- [91] SIMAH, D.; HARTKE, B.; WERNER, H-J. Photodissociation dynamics of H<sub>2</sub>S on new coupled ab initio potential energy surfaces. *The Journal of Chemical Physics*, v. 111, n. 10, p. 4523-4534, 1999.
- [92] ALEKSEYEV, A. B. *et al.* An ab initio study of the CH<sub>3</sub>I photodissociation. I. Potential energy surfaces. *The Journal of Chemical Physics*, v. 126, n. 23, p. 234102, 2007.
- [93] SONG, Y. Z.; VARANDAS, A. J. C. Accurate ab initio double many-body expansion potential energy surface for ground-state H<sub>2</sub>S by extrapolation to the complete basis set limit. *The Journal of Chemical Physics*, v. 130, n. 13, p. 134317, 2009.
- [94] DA SILVA, R. S.; GARRIDO, J. D.; BALLESTER, M. Y. A quasi-classical study of energy transfer in collisions of hyperthermal H atoms with SO<sub>2</sub> molecules. *The Journal of Chemical Physics*, v. 147, n. 8, p. 084308, 2017.
- [95] CAMPBELL, M. L. A systematic method for determining molecular term symbols for diatomic molecules using uncoupled-states orbital diagrams. *Journal of Chemical Education*, v. 73, n. 8, p. 749, 1996.
- [96] BALLESTER, M. Y.; VARANDAS, A. J. C. Theoretical study of the reaction OH + SO → H + SO<sub>2</sub>. *Chemical Physics Letters*, v. 433, n. 4-6, p. 279-285, 2007.
- [97] SONG, Y. Z. *et al.* A global potential energy surface for H<sub>2</sub>S<sup>+</sup>(X<sup>4</sup>A'') and quasi-classical trajectory study of the S<sup>+</sup>(<sup>4</sup>S) + H<sub>2</sub>(X<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>) reaction. *Molecular Physics*, v. 116, n. 1, p. 129-141, 2018.
- [98] ZHANG, L-L. *et al.* Accurate potential energy curve and spectroscopic properties of S<sub>2</sub>(b<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>) via extrapolation to the complete basis set limit. *Physica Scripta*, v. 90, n. 3, p. 035403, 2015.
- [99] ZHONG, L. J. *et al.* Analytical potential energy function study for the 4<sup>1</sup>Π electronic state of Na<sup>85</sup>Rb molecule. *Physica Scripta*, v. 95, n. 4, p. 045404, 2020.
- [100] BORGES JR., I.; CARIDADE, P. J. S. B.; VARANDAS, A. J. C. Potential Energy Curves for X<sup>1</sup>Σ<sup>+</sup> and A<sup>1</sup>Π States of CO: The A<sup>1</sup>Π (v' = 1 – 23)- X<sup>1</sup>Σ<sup>+</sup>(v'' = 0, 1) Transitions. *Journal of Molecular Spectroscopy*, v. 209, n. 1, p. 24-29, 2001.
- [101] VARANDAS, A. J. C.; VORONIN, A. I. Calculation of the asymptotic interaction and modelling of the potential energy curves of OH and OH<sup>+</sup>. *Chemical Physics*, v. 194, n. 1, p. 91-100, 1995.
- [102] MURRELL, J. N. *Molecular potential energy functions*. J. Wiley, 1984.

- [103] SONG, Y. Z.; VARANDAS, A. J. C. Accurate ab initio double many-body expansion potential energy surface for ground-state H<sub>2</sub>S by extrapolation to the complete basis set limit. *The Journal of Chemical Physics*, v. 130, n. 13, p. 134317, 2009.
- [104] VARANDAS, A. J. C. Energy switching approach to potential surfaces: An accurate single-valued function for the water molecule. *The Journal of Chemical Physics*, v. 105, n. 9, p. 3524-3531, 1996.
- [105] VARANDAS, A. J. C. A general approach to the potential energy functions of small polyatomic systems: Molecules and Van der Waals molecules. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, v. 120, p. 401-424, 1985.
- [106] VARANDAS, A. J. C. A new formulation of three-body dynamical correlation energy for explicit potential functions. *Chemical Physics Letters*, v. 194, n. 4-6, p. 333-340, 1992.
- [107] BAI, S.; BARBATTI, M. Divide-to-Conquer: a kinetic model for singlet oxygen photosensitization. *Journal of Chemical Theory and Computation*, v. 13, n. 11, p. 5528-5538, 2017.
- [108] SOUSA, A. S.; ASADA, E. N. Combined heuristic with fuzzy system to transmission system expansion planning. *Electric Power Systems Research*, v. 81, n. 1, p. 123-128, 2011.
- [109] MORAIS, P. A. *et al.* The urokinase plasminogen activator binding to its receptor: a quantum biochemistry description within an in/homogeneous dielectric function framework with application to uPA–uPAR peptide inhibitors. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 22, n. 6, p. 3570-3583, 2020.
- [110] CORRÊA, F. A gestão do conhecimento holística: delineamento teórico conceitual. *Perspectivas em Ciência da Informação*, v. 24, p. 122-146, 2019.
- [111] VARANDAS, A. J. C.; Intermolecular and intramolecular potentials. *Adv. Chem. Phys.*, v. 74, p. 255-338, 1988.
- [112] VARANDAS, A. J. C.; A double many-body expansion of molecular potential energy functions: I. Hartree-Fock-approximate correlation energy (HFACE) potential for the HeH<sub>2</sub> Van der Waals molecule. *Molecular Physics*, v. 53, n. 6, p. 1303-1325, 1984.
- [113] VARANDAS, A. J. C.; DA SILVA, J. D. Potential model for diatomic molecules including the united-atom limit and its use in a multiproperty fit for argon. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, v. 88, n. 7, p. 941-954, 1992.

- [114] ZEISS, G. D.; MEATH, W. J. Dispersion energy constants  $C_6(A, B)$ , dipole oscillator strength sums and refractivities for Li, N, O, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O, NO and N<sub>2</sub>O. *Molecular Physics*, v. 33, n. 4, p. 1155-1176, 1977.
- [115] THOMAS, G. F.; MEATH, W. J. Van der Waals constants for hydrogen and light alkane pair interactions. *AIChE Journal*, v. 25, n. 2, p. 352-354, 1979.
- [116] CHEN, M-K. Dispersion coefficients for 1, 2<sup>1</sup>S and 2<sup>3</sup>S helium dimers. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, v. 28, n. 18, p. 4189, 1995.
- [117] KAR, S.; HO, Y. K. Dispersion coefficients for interactions between helium atoms in Debye plasmas. *Physical Review A*, v. 81, n. 6, p. 062506, 2010.
- [118] HUTSON, Jeremy M. *et al.* The intermolecular potential energy surface for CO<sub>2</sub> – Ar: Fitting to high-resolution spectroscopy of Van der Waals complexes and second virial coefficients. *The Journal of Chemical Physics*, v. 105, n. 20, p. 9130-9140, 1996.
- [119] VARANDAS, A. J. C.; VORONIN, A. I. Towards a double many-body expansion method for multivalued potential energy surfaces: The H<sub>3</sub>, FH<sub>2</sub> and NO<sub>2</sub> systems. *Molecular Physics*, v. 85, n. 3, p. 497-526, 1995.
- [120] GOULD, T.; BUCKO, T. C<sub>6</sub> coefficients and dipole polarizabilities for all atoms and many ions in rows 1–6 of the periodic table. *Journal of Chemical Theory and Computation*, v. 12, n. 8, p. 3603-3613, 2016.
- [121] THAKKAR, A. J. Higher dispersion coefficients: accurate values for hydrogen atoms and simple estimates for other systems. *The Journal of Chemical Physics*, v. 89, n. 4, p. 2092-2098, 1988.
- [122] THAKKAR, A. J.; SMITH JR, V. H. On a representation of the long-range interatomic interaction potential. *Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics*, v. 7, n. 10, p. L321, 1974.
- [123] VARANDAS, A. J. C.; BRANDAO, J. A simple semi-empirical approach to the intermolecular potential of Van der Waals systems: I. Isotropic interactions: application to the lowest triplet state of the alkali dimers. *Molecular Physics*, v. 45, n. 4, p. 857-875, 1982.
- [124] LE ROY, R. J. Long-Range Potential Coefficients From RKR Turning Points: C<sub>6</sub> and C<sub>8</sub> for B(<sup>3</sup>Π<sub>0u</sub><sup>+</sup>) State Cl<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub>, and I<sub>2</sub>. *Canadian Journal of Physics*, v. 52, n. 3, p. 246-256, 1974.
- [125] DESCLAUX, J. P. Relativistic Dirac-Fock expectation values for atoms with Z= 1 to Z= 120. *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, v. 12, n. 4, p. 311-406, 1973.

- [126] YOUNG, D. *Computational chemistry: a practical guide for applying techniques to real world problems*. John Wiley & Sons, 2004.
- [127] LEWARS, E. *Computational chemistry. Introduction to the theory and applications of molecular and quantum mechanics*. Kluwer Academic Publishers, 2004.
- [128] HARTREE, D. R. The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and methods. In: *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*. Cambridge university press, 1928. p. 89-110.
- [129] CRAMER, C. J. *Essentials of computational chemistry: theories and models*. John Wiley & Sons, 2013.
- [130] FOCK, V. Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems. *Zeitschrift für Physik*, v. 61, n. 1-2, p. 126-148, 1930.
- [131] SLATER, J. C. Note on Hartree's method. *Physical Review*, v. 35, n. 2, p. 210, 1930.
- [132] ROOHTAAN, C. C. J. New developments in molecular orbital theory. *Reviews of Modern Physics*, v. 23, n. 2, p. 69, 1951.
- [133] HEHRE, W. J. *A guide to molecular mechanics and quantum chemical calculations*. Irvine, CA: Wavefunction, 2003.
- [134] POPLE, J. A. Nobel lecture: Quantum chemical models. *Reviews of Modern Physics*, v. 71, n. 5, p. 1267, 1999.
- [135] CREMER, D. From configuration interaction to coupled cluster theory: The quadratic configuration interaction approach. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, v. 3, n. 5, p. 482-503, 2013.
- [136] SHERRILL, C. .; SCHAEFER, H. F. *The configuration interaction method: Advances in highly correlated approaches*. *Advances in quantum chemistry*, v. 34, p. 143-269, 1999.
- [137] TOWNSEND, J.; KIRKLAND, J. K.; VOGIATZIS, K. D. Post-Hartree-Fock methods: configuration interaction, many-body perturbation theory, coupled-cluster theory. In: *Mathematical Physics in Theoretical Chemistry*. Elsevier, 2019. p. 63-117.
- [138] ROOS, B. O. The complete active space self-consistent field method and its applications in electronic structure calculations. *Advances in Chemical Physics*, v. 69, p. 399-445, 1987.
- [139] LANGHOFF, S. R.; DAVIDSON, E. R. Configuration interaction calculations on the nitrogen molecule. *International Journal of Quantum Chemistry*, v. 8, n. 1, p. 61-72, 1974.

- [140] BRUNA, P. J.; PEYERIMHOFF, S. D.; BUENKER, R. J. The ground state of the  $\text{CN}^+$  ion: a multi-reference CI study. *Chemical Physics Letters*, v. 72, n. 2, p. 278-284, 1980.
- [141] KENDALL, R. A.; DUNNING JR, T. H.; HARRISON, R. J. Electron affinities of the first-row atoms revisited. Systematic basis sets and wave functions. *The Journal of Chemical Physics*, v. 96, n. 9, p. 6796-6806, 1992.
- [142] SHERRILL, C. D.; SCHAEFER III, H. F. The configuration interaction method: Advances in highly correlated approaches. *Advances in Quantum Chemistry*, v. 34, p. 143-269, 1999.
- [143] SLATER, J. C. Atomic shielding constants. *Physical Review*, v. 36, n. 1, p. 57, 1930.
- [144] DUNNING JR, T. H. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen. *The Journal of chemical physics*, v. 90, n. 2, p. 1007-1023, 1989.
- [145] DUNNING JR, T. H.; PETERSON, K. A.; WILSON, A. K. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. X. The atoms aluminum through argon revisited. *The Journal of Chemical Physics*, v. 114, n. 21, p. 9244-9253, 2001.
- [146] BAUSCHLICHER JR, C. W.; PARTRIDGE, H. The sensitivity of B3LYP atomization energies to the basis set and a comparison of basis set requirements for CCSD(T) and B3LYP. *Chemical Physics Letters*, v. 240, n. 5-6, p. 533-540, 1995.
- [147] WERNER, H-J. *et al.* MOLPRO, version 2012.1, a package of ab initio programs. See <http://www.molpro.net>, 2012.
- [148] NEESE, F. The ORCA program system. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, v. 2, n. 1, p. 73-78, 2012.
- [149] BRENT, R. P. *Algorithms for Minimization without Derivatives*. 1973.
- [150] PRESS, W. H. *et al.* *Numerical recipes in Fortran 77: volume 1, volume 1 of Fortran numerical recipes: the art of scientific computing*. Cambridge university press, 1992.
- [151] LE ROY, R. J. LEVEL: A computer program for solving the radial Schrödinger equation for bound and quasibound levels. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, v. 186, p. 167-178, 2017.
- [152] LE ROY, R. J. RKR1: A computer program implementing the first-order RKR method for determining diatomic molecule potential energy functions. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, v. 186, p. 158-166, 2017.

- [153] ATKINS, P. W.; FRIEDMAN, R. S. *Molecular quantum mechanics*. Oxford university press, 2011.
- [154] HOLLAS, J. Michael. *Modern spectroscopy*. John Wiley & Sons, 2004.
- [155] CHATTOPADHYAYA, S.; CHATTOPADHYAY, A.; DAS, K. K. Electronic spectrum of silicon monosulfide: Configuration interaction study. *The Journal of Physical Chemistry A*, v. 106, n. 5, p. 833-841, 2002.
- [156] TOMZA, M. *et al.* Formation of ultracold SrYb molecules in an optical lattice by photoassociation spectroscopy: theoretical prospects. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 13, n. 42, p. 18893-18904, 2011.
- [157] BORNHAUSER, P. *et al.* Experimental and theoretical investigation of the vibrational band structure of the  $1^5\Pi_u - 1^5\Pi_g$  high-spin system of  $C_2$ . *The Journal of Chemical Physics*, v. 146, n. 11, p. 114309, 2017.
- [158] GHALILA, H. *et al.* Spectroscopy and metastability of  $BeO^+$ . *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, v. 41, n. 20, p. 205101, 2008.
- [159] BERNATH, P. F. *Spectra of atoms and molecules*. Oxford university press, 2020.
- [160] HARRIS, D. C.; BERTOLUCCI, M. D. *Symmetry and spectroscopy: an introduction to vibrational and electronic spectroscopy*. Courier Corporation, 1989.
- [161] LARSSON, M. Conversion formulas between radiative lifetimes and other dynamical variables for spin-allowed electronic transitions in diatomic molecules. *Astronomy and Astrophysics*, v. 128, p. 291-298, 1983.
- [162] NICHOLLS, R. W. Franck-Condon Factors to High Vibrational Quantum Numbers I:  $N_2$  and  $N_2^+$ . *Journal of Research of the National Bureau of Standards. Section A, Physics and chemistry*, v. 65, n. 5, p. 451, 1961.
- [163] SCHADEE, A. Unique definitions for the band strength and the electronic-vibrational dipole moment of diatomic molecular radiative transitions. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, v. 19, n. 4, p. 451-453, 1978.
- [164] NICHOLLS, R. W.; AMANI, M.; MANDELMAN, M. The r-centroid concept revisited. *Canadian Journal of Physics*, v. 79, n. 2-3, p. 611-622, 2001.
- [165] ÅGREN, H.; VAHTRAS, O.; MINAEV, B. Response theory and calculations of spin-orbit coupling phenomena in molecules. In: *Advances in Quantum Chemistry*. Academic Press, p. 71-162. 1996.
- [166] MARIAN, C. M. Spin-orbit coupling in molecules. *Reviews in Computational Chemistry*, v. 17, p. 99-204, 2001.

- [167] FEDOROV, D. G. *et al.* An experimental and theoretical study of the spin-orbit interaction for  $\text{CO}^+(\text{A}^2\Pi_{3/2,1/2}, v^+ = 0 - 41)$  and  $\text{O}_2^+(\text{A}^2\Pi_{3/2,1/2g}, v^+ = 0 - 38)$ . *The Journal of Chemical Physics*, v. 111, n. 14, p. 6413-6421, 1999.
- [168] VAHTRAS, O.; MINAEV, B.; ÅGREN, H. Ab initio calculations of electronic g-factors by means of multiconfiguration response theory. *Chemical Physics Letters*, v. 281, n. 1-3, p. 186-192, 1997.
- [169] RICHARDS, W. G. *et al.* *Spin-orbit coupling in molecules*. Oxford University Press, USA, 1981.
- [170] ABBICHE, K. *et al.* Accurate theoretical spectroscopy of the lowest electronic states of CP radical. *Molecular Physics*, v. 112, n. 20, p. 2633-2645, 2014.
- [171] MARIAN, C. M. Spin-orbit coupling and intersystem crossing in molecules. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, v. 2, n. 2, p. 187-203, 2012.
- [172] BARYSHNIKOV, G.; MINAEV, B.; ÅGREN, H. Theory and calculation of the phosphorescence phenomenon. *Chemical Reviews*, v. 117, n. 9, p. 6500-6537, 2017.
- [173] APPELBLAD, O. Centrifugal Distortion in the Spin-Orbit Coupling in the  $^2\Pi$  Ground State of CuO. *Physica Scripta*, v. 25, n. 2, p. 375, 1982.
- [174] MARQUES, J. M. C.; RIGANELLI, A.; VARANDAS, A. J. C. O Método das Trajetórias Clássicas: Colisões Coplanares do Tipo A+ BC. *Química Nova*, v. 26, n. 5, p. 769-778, 2003.
- [175] KARPLUS, M.; PORTER, R. N.; SHARMA, R. D. Exchange reactions with activation energy. I. Simple barrier potential for (H, H<sub>2</sub>). *The Journal of Chemical Physics*, v. 43, n. 9, p. 3259-3287, 1965.
- [176] PIRES, W. A. D. *et al.* A quasi-classical trajectory study of the OH + SO reaction: the role of ro-vibrational energy. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 16, n. 25, p. 12793-12801, 2014.
- [177] CZAKÓ, G.; BOWMAN, J. M. Quasiclassical trajectory calculations of correlated product distributions for the F + CHD<sub>3</sub> ( $v_1 = 0, 1$ ) reactions using an ab initio potential energy surface. *The Journal of Chemical Physics*, v. 131, n. 24, p. 244302, 2009.
- [178] KUDLA, K.; SCHATZ, G. C.; WAGNER, A. F. A quasiclassical trajectory study of the OH + CO reaction. *The Journal of Chemical Physics*, v. 95, n. 3, p. 1635-1647, 1991.

- [179] NAGY, T.; LENDVAY, G. Adiabatic Switching Extended To Prepare Semiclassically Quantized Rotational–Vibrational Initial States for Quasiclassical Trajectory Calculations. *The journal of Physical Chemistry Letters*, v. 8, n. 18, p. 4621-4626, 2017.
- [180] BERNSHTEIN, V.; LIM, K. F.; OREF, I. Temporal dependence of collisional energy transfer by quasiclassical trajectory calculations of the toluene-argon system. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 99, n. 13, p. 4531-4535, 1995.
- [181] THIJSEN J. *Computational Physics*. Cambridge University Press, Cambridge, second edition, 2007
- [182] HASE, W. L. *et al.*; MERCURY: a general Monte Carlo classical trajectory computer program, *QCPE#* 453. An updated version of this code is VENUS96: Hase, WL, 1996.
- [183] CELIBERTO, R. *et al.* Molecular physics of elementary processes relevant to hypersonics: Electron-molecule collisions. *The Open Plasma Physics Journal*, v. 7, n. 1, 2014.
- [184] WERNER, H-J.; KNOWLES, P. J. An efficient internally contracted multiconfiguration–reference configuration interaction method. *The Journal of Chemical Physics*, v. 89, n. 9, p. 5803-5814, 1988.
- [185] BUENKER, R. J.; PEYERIMHOFF, S. D. CI method for the study of general molecular potentials. *Theoretica Chimica Acta*, v. 12, n. 3, p. 183-199, 1968.
- [186] LOFTHUS, A.; KRUPENIE, P. H. The spectrum of molecular nitrogen. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, v. 6, n. 1, p. 113-307, 1977.
- [187] NDOME, H. *et al.* Sign reversal of the spin-orbit constant for the  $C^3\Pi_u$  state of  $N_2$ . *The Journal of Chemical Physics*, v. 129, n. 16, p. 164307, 2008.
- [188] CARROLL, P. K. The structure of the Goldstein-Kaplan bands of  $N_2$ . *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, v. 272, n. 1349, p. 270-283, 1963.
- [189] GUBERMAN, Steven L. Spectroscopy above the ionization threshold: Dissociative recombination of the ground vibrational level of  $N_2^+$ . *The Journal of Chemical Physics*, v. 137, n. 7, p. 074309, 2012.
- [190] LITTLE, D. A.; TENNYSON, J. An ab initio study of singlet and triplet Rydberg states of  $N_2$ . *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, v. 46, n. 14, p. 145102, 2013.

- [191] STEMMLE, C.; PAULUS, B.; LEGEZA, O. Analysis of electron-correlation effects in strongly correlated systems ( $N_2$  and  $N_2^+$ ) by applying the density-matrix renormalization-group method and quantum information theory. *Physical Review A*, v. 97, n. 2, p. 022505, 2018.
- [192] WERNER, H-J.; KALCHER, J.; REINSCH, E-A. Accurate ab initio calculations of radiative transition probabilities between the  $A^3\Sigma_u^+$ ,  $B^3\Pi_g$ ,  $W^3\Delta_u$ ,  $B'^3\Sigma_u^-$ , and  $C^3\Pi_u$  states of  $N_2$ . *The Journal of Chemical Physics*, v. 81, n. 5, p. 2420-2431, 1984.
- [193] ŠIMEK, M. *et al.* Observation of the  $N_2$  Herman infrared system in pulsed positive streamer induced emission at atmospheric pressure. *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 34, n. 21, p. 3185, 2001.
- [194] BICCHI, P. Energy-pooling reactions. *La Rivista del Nuovo Cimento (1978-1999)*, v. 20, n. 7, p. 1-74, 1997.
- [195] HERMAN, R. Nouvelle transition interdite de la molecule  $N_2$ . *Comptes Rendus Hebdomadaires des Séances de L'Académie des Sciences*.v. 233, n. 14, p. 738-740, 1951
- [196] PIPER, L. G. State-to-state  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  energy-pooling reactions. I. The formation of  $N_2(C^3\Pi_u)$  and the Herman infrared system. *The Journal of chemical physics*, v. 88, n. 1, p. 231-239, 1988
- [197] OTTINGER, C.; VILESOV, A. F. Laser spectroscopy of perturbed levels in  $N_2(B^3\Pi_g, v = 10)$  and the first experimental determination of the  $N_2(A'^5\Sigma_g^+)$  term energy. *The Journal of Chemical Physics*, v. 100, n. 7, p. 4862-4869, 1994.
- [198] NADLER, I.; ROSENWAKS, S. Studies of energy transfer processes in triplet states of  $N_2$ . I. Energy pooling by vibrationally selected  $N_2(A^3\Sigma_u^+, v)$  molecules. *The Journal of Chemical Physics*, v. 83, n. 8, p. 3932-3940, 1985.
- [199] PIRALI, O.; TOKARYK, D. W. Optogalvanic spectroscopy of the  $C''^5\Pi_{ui} - A'^5\Sigma_g^+$  electronic system of  $N_2$ . *The Journal of Chemical Physics*, v. 125, n. 20, p. 204308, 2006.
- [200] PIRALI, O.; TOKARYK, D. W.; VERVLOET, M. Vibrational dependence of the rotational, spin-orbit splitting, and lambda-doubling parameters in the  $C''^5\Pi_{ui}$  state of  $N_2$ . *Canadian Journal of Physics*, v. 87, n. 5, p. 601-606, 2009.
- [201] KRAUSS, M.; NEUMANN, D. B. The  $^5\Sigma_g^+$  states of  $N_2$ . *Molecular Physics*, v. 32, n. 1, p. 101-112, 1976.

- [202] CARROLL, P. K.; SAYERS, N. D. The Band Spectrum of Nitrogen: New Studies of the Triplet Systems. *Proceedings of the Physical Society*. Section A, v. 66, n. 12, p. 1138, 1953.
- [203] ČERMÁK, P. et al. Untangling the Herman-infrared spectra of nitrogen atmospheric-pressure dielectric-barrier discharge. *Plasma Sources Science and Technology*, v. 27, n. 5, p. 055009, 2018.
- [204] CARROLL, P. K.; MULLIKEN, R. S.  $^3\Pi$  Levels and Predissociations of  $N_2$  near the 12.135-eV Dissociation Limit. *The Journal of Chemical Physics*, v. 43, n. 7, p. 2170-2179, 1965.
- [205] OTTINGER, Ch; VILESOV, A. F. LIF detection of the  $A'^5\Sigma_g^+$  state of  $N_2$  in a beam and lifetime of the  $C''^5\Pi_u$ . *Chemical Physics Letters*, v. 211, n. 2-3, p. 175-178, 1993.
- [206] ANNUŠOVÁ, A. et al. Monitoring active species in an atmospheric pressure dielectric-barrier discharge: Observation of the Herman-infrared system. *Contributions to Plasma Physics*, v. 57, n. 2, p. 67-75, 2017.
- [207] BERNING, A. et al. Spin-orbit matrix elements for internally contracted multireference configuration interaction wavefunctions. *Molecular Physics*, v. 98, n. 21, p. 1823-1833, 2000.
- [208] WOON, D. E.; DUNNING JR, T. H. Calculation of the electron affinities of the second row atoms: Al-Cl. *The Journal of Chemical Physics*, v. 99, n. 5, p. 3730-3737, 1993.
- [209] MAIA, L. B.; MOURA, J. G. Detection of nitric oxide by electron paramagnetic resonance spectroscopy: spin-trapping with iron-dithiocarbamates. In: *Plant Nitric Oxide*. Humana Press, New York, NY, 2016. p. 81-102.
- [210] MOORE, C. E. *Atomic Energy Levels as Derived from the Analyses of Optical Spectra. Volume I. 1H to 23V*. National Standard Reference Data System, 1971.
- [211] CHENG, J. et al. Theoretical study of spectral parameters for the  $\gamma$  and  $\beta$  band systems of NO for atmosphere and high temperature. *Molecular Physics*, v. 115, n. 20, p. 2577-2585, 2017.
- [212] DANIELAK, J. et al. Reinvestigation of the Emission  $\gamma$  Band System ( $A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$ ) of the NO Molecule. *Journal of Molecular Spectroscopy*, v. 181, n. 2, p. 394-402, 1997.
- [213] WONG, A. et al. ExoMol line list-XXI. Nitric Oxide (NO). *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, v. 470, n. 1, p. 882-897, 2017.

- [214] MCCARTHY, M. C.; ALLINGTON, J. W.; GRIFFITH, K. S. An accurate ab initio calculation of the electron affinity of NO. *Chemical Physics Letters*, v. 289, n. 1-2, p. 156-159, 1998.
- [215] DE VIVIE, R.; PEYERIMHOFF, S. D. Theoretical spectroscopy of the NO radical. I. Potential curves and lifetimes of excited states. *The Journal of Chemical Physics*, v. 89, n. 5, p. 3028-3043, 1988.
- [216] ERSHOVA, O. V.; BESLEY, N. A. Theoretical calculations of the excited state potential energy surfaces of nitric oxide. *Chemical Physics Letters*, v. 513, n. 4-6, p. 179-183, 2011.
- [217] GIANNELLI, L.; AMOVILLI, C. Low-lying adiabatic electronic states of NO: a QMC study. *Croatica Chemica Acta*, v. 86, n. 4, p. 477-484, 2013.
- [218] HUBER, K. P.; VERVLOET, M. Rotational analysis of the  $b^4\Sigma^- \rightarrow a^4\Pi_i$  quartet system of nitric oxide. *Journal of Molecular Spectroscopy*, v. 129, n. 1, p. 1-23, 1988.
- [219] CHENG, J. *et al.* Theoretical study of the selective control of photoionization and photodissociation. *Journal of Molecular Structure*, v. 1219, p. 128603, 2020.
- [220] MICHELS, H. H. Electronic structure of excited states of selected atmospheric systems. *Advances in Chemical Physics*, v. 45, p. 225-340, 1981.
- [221] SUN, H.; NAKAMURA, H. Theoretical study of the dissociative recombination of  $\text{NO}^+$  with slow electrons. *The Journal of Chemical Physics*, v. 93, n. 9, p. 6491-6501, 1990.
- [222] DE VIVIE, R.; PEYERIMHOFF, S. D. Theoretical spectroscopy of the NO radical. II. A doubling in the ground  $X^2\Pi$  state and spin-orbit effects in the excited  $\Pi$  states. *The Journal of Chemical Physics*, v. 90, n. 7, p. 3660, 1989.
- [223] DE VIVIE, R.; VAN HEMERT, M. C.; PEYERIMHOFF, S. D. Theoretical spectroscopy of the NO radical. III. A doubling and predissociation in the  $X^2\Pi$  state. *The Journal of Chemical Physics*, v. 92, n. 6, p. 3613-3618, 1990.
- [224] MINAEV, B. F.; MURUGAN, N. A.; ÅGREN, H. Dioxygen spectra and bioactivation. *International Journal of Quantum Chemistry*, v. 113, n. 14, p. 1847-1867, 2013.
- [225] PUSTELNY, K. *et al.* In vivo spin trapping of nitric oxide from animal tumors. *Nitric Oxide*, v. 16, n. 2, p. 202-208, 2007.
- [226] SOUZA, L. A. Óxido Nítrico. *Brasil Escola*. Disponível em: <https://brasilecola.uol.com.br/quimica/oxido-nitrico.htm>. Acesso em 05 de janeiro de 2022.

- [227] VALKO, Marian *et al.* Free radicals and antioxidants in normal physiological functions and human disease. *The international journal of biochemistry & cell biology*, v. 39, n. 1, p. 44-84, 2007.
- [228] HARMAN, D. Free radical theory of ageing. *Journal of Gerontology*, v. 12, p. 257-263, 1956.
- [229] TOMINAGA, T. *et al.* Electron paramagnetic resonance (EPR) detection of nitric oxide produced during forebrain ischemia of the rat. *Journal of Cerebral Blood Flow & Metabolism*, v. 14, n. 5, p. 715-722, 1994.
- [230] ENEMARK, J. H.; FELTHAM, R. D. Principles of structure, bonding, and reactivity for metal nitrosyl complexes. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 13, n. 4, p. 339-406, 1974.
- [231] GOODMAN, B. A.; RAYNOR, J. B.; SYMONS, M. C. R. Electron spin resonance of Bis(NN-diethylthiocarbamate)nitrosyliron. *Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical*, p. 2572-2575, 1969.
- [232] VANIN, A. F.; VAN FAASSEN, E. Mononitrosyl-iron complexes with dithiocarbamate ligands: physico-chemical properties. *In: Radicals for Life*. Elsevier, p. 383-405, 2007.
- [233] DRESCHER, M. *EPR spectroscopy: applications in chemistry and biology*. New York: Springer, 2012.
- [234] HOGG, N. Detection of nitric oxide by electron paramagnetic resonance spectroscopy. *Free Radical Biology and Medicine*, v. 49, n. 2, p. 122-129, 2010.
- [235] VANIN, A. F. [29] Iron diethyldithiocarbamate as spin trap for nitric oxide detection. *Methods in enzymology*, v. 301, p. 269-279, 1999.
- [236] DONOSO, J. P.; BARBERIS, G. E. Descrição quântica de espectros de Ressonância Paramagnética Eletrônica. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, v. 19, n. 1, 1997.
- [237] NEUGEBAUER, P. *et al.* Ultra-broadband EPR spectroscopy in field and frequency domains. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 20, n. 22, p. 15528-15534, 2018.
- [238] MARDIROSSIAN, N.; HEAD-GORDON, M. Thirty years of density functional theory in computational chemistry: an overview and extensive assessment of 200 density functionals. *Molecular Physics*, v. 115, n. 19, p. 2315-2372, 2017.
- [239] SCHAFTENAAR, G.; NOORDIK, J. H. Molden: a pre-and post-processing program for molecular and electronic structures. *Journal of Computer-aided Molecular Design*, v. 14, n. 2, p. 123-134, 2000.

- [240] ALLOUCHE, A R. Gabedit A graphical user interface for computational chemistry softwares. *Journal of Computational Chemistry*, v. 32, n. 1, p. 174-182, 2011.
- [241] KNOWLES, P. J.; WERNER, H-J. An efficient second-order MC SCF method for long configuration expansions. *Chemical Physics Letters*, v. 115, n. 3, p. 259-267, 1985.
- [242] YOSHIMINE, M. Accurate potential curves and properties for the  $X^2\Pi$  and  $A^2\Sigma^+$  states of LiO. *The Journal of Chemical Physics*, v. 57, n. 3, p. 1108-1115, 1972.
- [243] RADZIEMSKI, L. J.; ENGLEMAN JR, R.; BRAULT, J. W. Fourier-transform-spectroscopy measurements in the spectra of neutral lithium,  $^6\text{Li I}$  and  $^7\text{Li I}$  (Li I). *Physical Review A*, v. 52, n. 6, p. 4462, 1995.
- [244] MARINESCU, M.; SADEGHPOUR, H. R.; DALGARNO, A. Dispersion coefficients for alkali-metal dimers. *Physical Review A*, v. 49, n. 2, p. 982, 1994.
- [245] MITROY, J.; BROMLEY, M. W. J. Higher-order  $C_n$  dispersion coefficients for the alkali-metal atoms. *Physical Review A*, v. 71, n. 4, p. 042701, 2005.
- [246] FOWLER, P. W.; SADLEJ, A. J. Correlated studies of electric properties of ionic molecules: alkali and alkaline-earth hydrides, halides and chalcogenides. *Molecular Physics*, v. 73, n. 1, p. 43-55, 1991.
- [247] BOLDYREV, A. I.; SIMONS, J.; SCHLEYER, P. R. Ab initio study of the electronic structures of lithium containing diatomic molecules and ions. *The Journal of Chemical Physics*, v. 99, n. 11, p. 8793-8804, 1993.
- [248] LANGHOFF, S. R.; BAUSCHLICHER JR., C. W.; PARTRIDGE, H. Theoretical study of the diatomic alkali and alkaline-earth oxides. *The Journal of Chemical Physics*, v. 84, n. 8, p. 4474-4480, 1986.
- [249] GROW, D. T.; PITZER, R. M. Theoretical calculation of the structure and spectra of lithium oxides. *The Journal of Chemical Physics*, v. 67, n. 9, p. 4019-4026, 1977.
- [250] ALLISON, J. N.; GODDARD III, W. A. Alkali oxide diatomics: Explanation of the change in ground state symmetry from LiO ( $^2\Pi$ ) CsiO ( $^2\Sigma^+$ ). *The Journal of Chemical Physics*, v. 77, n. 8, p. 4259-4261, 1982.
- [251] ALLEN, W. D. *et al.* The lithium superoxide radical: Symmetry breaking phenomena and potential energy surfaces. *Chemical Physics*, v. 133, n. 1, p. 11-45, 1989.
- [252] BREWER, L.; ROSENBLATT, G. M. Dissociation energies and free energy functions of gaseous monoxides. In: *Advances in high temperature chemistry*. Elsevier, 1969. p. 1-83.

- [253] HERM, R. R.; HERSCHBACH, D. R. Molecular beam kinetics: Reactions of alkali atoms with  $\text{NO}_2$  and  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ . *The Journal of Chemical Physics*, v. 52, n. 11, p. 5783-5792, 1970.
- [254] HILDENBRAND, D. L. Thermochemistry of the molecular species  $\text{LiO}$ ,  $\text{LiO}^+$ , and  $\text{Li}_2\text{O}^+$ . *The Journal of Chemical Physics*, v. 57, n. 11, p. 4556-4560, 1972.
- [255] FREUND, S. M. *et al.* Radio Frequency Spectrum of the  $X^2\Pi$  State of  $^7\text{Li}^{16}\text{O}$ . *The Journal of Chemical Physics*, v. 56, n. 4, p. 1467-1476, 1972.
- [256] WHITE, D. *et al.* Infrared spectra and the structures and thermodynamics of gaseous  $\text{LiO}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$ , and  $\text{Li}_2\text{O}_2$ . *The Journal of Chemical Physics*, v. 39, n. 10, p. 2463-2473, 1963.
- [257] HOU, S.; BERNATH, P. F. Relationship between dipole moments and harmonic vibrational frequencies in diatomic molecules. *The Journal of Physical Chemistry A*, v. 119, n. 8, p. 1435-1438, 2015.
- [258] LITTLE, A. M.; CORLETT, G. K.; ELLIS, A. M. UV absorption of  $\text{LiO}$  in a supersonic jet. *Chemical Physics Letters*, v. 286, n. 5-6, p. 439-445, 1998.
- [259] MULLIKEN, R. S. Some neglected subcases of Predissociation in Diatomic Molecules. *The Journal of Chemical Physics*, v. 33, n. 1, p. 247-252, 1960.
- [260] VALIEV, R. R. *et al.* Ab initio study of electronic states of astrophysically important molecules. *Russian Physics Journal*, v. 59, n. 4, p. 536-543, 2016.
- [261] MINAEV, B. F. *et al.* Dioxygen spectra and bioactivation. *International Journal of Quantum Chemistry*, v. 113, n. 14, p. 1847-1867, 2013.
- [262] LACKNER, F. *et al.* Spectroscopy of lithium atoms and molecules on helium nanodroplets. *The Journal of Physical Chemistry A*, v. 117, n. 46, p. 11866-11873, 2013.
- [263] VAN VLECK, J. H. On  $\sigma$ -type doubling and electron spin in the spectra of diatomic molecules. *Physical Review*, v. 33, n. 4, p. 467, 1929.
- [264] COPPER, D. L.; RICHARDS, W. Graham. Spin-orbit coupling and  $\Lambda$ -doubling in  $\text{LiO}$ . *The Journal of Chemical Physics*, v. 73, n. 7, p. 3515-3517, 1980.
- [265] DUNNING JR, T. H.; PETERSON, K. A.; WILSON, A. K. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. X. The atoms aluminum through argon revisited. *The Journal of Chemical Physics*, v. 114, n. 21, p. 9244-9253, 2001.

- [266] HENDAOU, Hamza *et al.* Electronic and vibrational spectroscopy of the low-lying states of potassium mono-sulphide KS, and comparison in the series of MS (M= Li, Na, K, Rb, Cs). *Molecular Physics*, v. 117, n. 13, p. 1653-1662, 2019.
- [267] LEE, E.P.F; WRIGHT, T. G. Spectroscopy and thermodynamics of LiS/NaS ( $X^2\Pi$  and  $A^2\Sigma^+$ ) and LiS<sup>+</sup>/NaS<sup>+</sup> ( $X^3\Sigma^-$  and  $A^3\Pi$ ). *Chemical Physics Letters*, v. 397, n. 1-3, p. 194-199, 2004.
- [268] CHUNG, K. C. *Introdução à física nuclear*. EdUERJ, 2001.
- [269] RODRIGUES, S. P. J.; SABIN, J. A.; VARANDAS, A. J. C. Single-valued double many-body expansion potential energy surface of ground-state SO<sub>2</sub>. *The Journal of Physical Chemistry A*, v. 106, n. 3, p. 556-562, 2002.
- [270] OLIVEIRA, J. P. C.; RIVELINO, R. The hyperfine structure of the lowest doublet states of the LiO<sub>2</sub> isomers: a density-functional-theory assessment. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, v. 43, n. 9, p. 095101, 2010.
- [271] PETERSON, K. A.; MITRUSHCHENKOV, A.; FRANCISCO, J. S. A theoretical study of the spectroscopic properties of the ground and first excited electronic state of HS<sub>2</sub>. *Chemical Physics*, v. 346, n. 1-3, p. 34-44, 2008.
- [272] BALLESTER, M. Y.; VARANDAS, A. J. C.; Double many-body expansion potential energy surface for ground state HSO<sub>2</sub>. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 7, n. 11, p. 2305-2317, 2005.
- [273] MARQUES, J. M. C. Dynamics Study of the H<sup>+</sup> ArO<sub>2</sub> Multichannel Reaction. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 100, n. 44, p. 17513-17522, 1996.
- [274] KILJUNEN, T. *et al.* Electronic structure and short-range recombination dynamics of S<sub>2</sub> in solid argon. *The Journal of Chemical Physics*, v. 112, n. 17, p. 7475-7483, 2000.
- [275] HIPPLER, H.; SCHRANZ, H. W.; TROE, J. Trajectory calculations of intermolecular energy transfer in sulfur dioxide-argon collisions. 1. Method and representative results. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 90, n. 23, p. 6158-6167, 1986.
- [276] BONE, R.G.A. Are there geometric isomers of the Van der Waals dimers Ar-OCS and Ar-SO<sub>2</sub>?. *Chemical Physics*, v. 178, n. 1-3, p. 255-277, 1993.
- [277] MUENTER, J. S.; DELEON, R. L.; YOKOZEKI, A. Molecular-beam studies of Van der Waals complexes of atmospheric interest. *Faraday Discussions of the Chemical Society*, v. 73, p. 63-70, 1982.

- [278] STACE, A. J.; MURRELL, J. N. A classical trajectory study of collisional energy transfer in thermal unimolecular reactions. *The Journal of Chemical Physics*, v. 68, n. 7, p. 3028-3039, 1978.
- [279] ALLEN, W. D. *et al.* The lithium superoxide radical: Symmetry breaking phenomena and potential energy surfaces. *Chemical Physics*, v. 133, n. 1, p. 11-45, 1989.
- [280] JUNGEN, Ch. The Renner-Teller effect revisited 40 years later. *Journal of Molecular Spectroscopy*, v. 363, p. 111172, 2019.
- [281] VARANDAS, A. J. C.; ZHANG, L. OH( $v$ ) + O<sub>3</sub>: Does chemical reaction dominate over non-reactive quenching?. *Chemical Physics Letters*, v. 340, n. 1-2, p. 62-70, 2001.
- [282] VARANDAS, A. J. C. Excitation function for H + O<sub>2</sub> reaction: A study of zero-point energy effects and rotational distributions in trajectory calculations. *The Journal of Chemical Physics*, v. 99, n. 2, p. 1076-1085, 1993.

## APÊNDICE A – Método de Brent

O método de Brent é um algoritmo que pode ser utilizado para encontrar as raízes de uma função combinando o método da secante e o método da bissecção [149]. Dados três pontos  $x_1$ ,  $x_2$  e  $x_3$ , o método de Brent ajusta  $x$  como uma função quadrática de  $y$ , usando a fórmula

$$x = \frac{[y - f(x_1)][y - f(x_2)]x_3}{[f(x_3) - f(x_1)][f(x_3) - f(x_2)]} + \frac{[y - f(x_2)][y - f(x_3)]x_1}{[f(x_1) - f(x_2)][f(x_1) - f(x_3)]} - \frac{[y - f(x_3)][y - f(x_1)]x_2}{[f(x_2) - f(x_3)][f(x_2) - f(x_1)]} \quad (\text{A.1})$$

As raízes são estimativas definindo  $y = 0$ , dando

$$x = x_2 + P/Q, \quad (\text{A.2})$$

onde

$$P = S[T(R - T)(x_3 - x_2) - (1 - R)(x_2 - x_1)] \quad (\text{A.3})$$

$$Q = (T - 1)(R - 1)(S - 1) \quad (\text{A.4})$$

com  $R \approx \frac{f(x_2)}{f(x_3)}$ ,  $S \approx \frac{f(x_2)}{f(x_1)}$  e  $T \approx \frac{f(x_1)}{f(x_3)}$ .

**ANEXO A – Geometria do intermediário NO – Fe(DETC)<sub>2</sub>**

C -1.488579 1.342240 -1.020085  
C 0.022922 1.206329 -0.790693  
N 0.403123 -0.023460 -0.039171  
C 0.749687 -1.240942 -0.825740  
C -0.437874 -2.186514 -1.051062  
C 0.414280 -0.038765 1.296106  
S 0.009290 1.383089 2.295229  
Fe 0.269568 -0.111924 4.162615  
N -1.367395 -0.564329 4.574353  
O -2.497389 -0.886266 4.870871  
S 0.861809 -1.472051 2.259440  
S 0.906959 1.589060 5.744180  
C 1.631472 0.241680 6.662516  
N 2.172436 0.386241 7.874716  
C 2.202517 1.714657 8.550027  
C 0.930503 2.027088 9.349752  
S 1.581547 -1.313186 5.788992  
C 2.739988 -0.780995 8.607581  
C 1.691110 -1.578051 9.395397  
H 0.396548 2.066040 -0.227423  
H 0.560178 1.171665 -1.743662  
H -1.696575 2.289657 -1.530939  
H -1.879892 0.529218 -1.639799  
H -2.023674 1.345599 -0.066064  
H 1.155281 -0.892531 -1.780424  
H 1.549117 -1.762370 -0.292132  
H -0.099128 -3.071731 -1.602209  
H -0.852808 -2.519372 -0.095341

H -1.232873 -1.709185 -1.632746

H 3.081354 1.715304 9.201944

H 1.007335 3.032976 9.778904

H 0.783090 1.318593 10.171017

H 0.051103 2.000596 8.700047

H 2.357693 2.473123 7.777950

H 3.230276 -1.426523 7.873193

H 3.511756 -0.387355 9.276288

H 2.171805 -2.435745 9.880126

H 1.220030 -0.969414 10.173127

H 0.913378 -1.958039 8.727067

## ANEXO B – Publicações

1. **Silva, R.S.**; Garrido, J.D.; Ballester, M.Y. (2017) “A quasi-classical study of energy transfer in collisions of hyperthermal H atoms with SO<sub>2</sub> molecules” *The Journal of Chemical Physics*, v. 147, n. 8, p. 084308.
2. **Silva, R.S.**; Ballester, M.Y. (2018) “ A theoretical study of energy transfer in Ar(<sup>1</sup>S) + SO<sub>2</sub> ( $\tilde{X}1A'$ ) collisions: Cross sections and rate coefficients for vibrational transitions” *The Journal of Chemical Physics*, v. 149, n. 14, p. 144309.
3. **Silva, R.S.**; Ballester, M.Y. (2019) “ Potential energy curves, turning points, Franck-Condon factors and r-centroids for the astrophysically interesting S<sub>2</sub> molecule” *Astrophysics and Space Science*, v. 364, p. 169.
4. Araújo, J.P.; Alves, M.D.; **Silva, R.S.**; Ballester, M.Y. (2019) “A comparative study of analytic representations of potential energy curves for O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, and SO in their ground electronic states” *Journal of Molecular Modeling*, v. 25, p. 198.
5. Ventura, L.R.; **Silva, R.S.**; Ballester, M.Y., Fellows, C.E. (2020) “ Revisiting <sup>12</sup>C<sup>16</sup>O first negative system: An experimental and theoretical study” *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, v. 256, p. 107312.
6. **Silva, R.S.**; Ballester, M.Y. (2020) “Infrared radiative transition probabilities for the LiS(A<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup> -X<sup>2</sup>Π)” *Chemical Physics*, v. 539, p. 110935.
7. **Silva, R.S.**; Ventura, L.R.; Fellows, C.E.; Ballester, M.Y. (2020) “A novel investigation of the N<sub>2</sub>(C<sup>3</sup>Π<sub>u</sub> – B<sup>3</sup>Π<sub>g</sub>) and N<sub>2</sub>(C<sup>7</sup>Π<sub>u</sub> – A<sup>5</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>) band systems using accurate functional forms” *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, v. 252, p. 107130.
8. **Silva, R.S.**; Ballester, M.Y. (2020) “A theoretical investigation of the SO(B<sup>3</sup>Σ<sup>-</sup> – X<sup>3</sup>Σ<sup>-</sup>) vibronic transition using accurate analytic potential energy functions” *Theoretical Chemistry Accounts*, v. 139, p. 55.
9. **Silva, R.S.**; Ballester, M.Y. (2020) “Theoretical study of the low-lying doublet and quartet electronic states of <sup>7</sup>Li<sup>16</sup>O molecule including spin-orbit coupling effect and a new limit to the adiabatic ionization energy” *Chemical Physics*, v. 545, p. 111123.
10. **Silva, R.S.**; Ballester, M.Y.; Ventura, L.R.; Fellows, C.E. (2021) “Theoretical study of the spin-orbit coupling in the X<sup>2</sup>Π state of NO” *Chemical Physics Letters*, v. 780, p. 138896.
11. **Silva, R.S.**; Ballester, M.Y. (2022) “Radiative lifetimes of the doublet states of <sup>107</sup>Ag<sup>16</sup>O: A configuration interaction study” *Chemical Physics*, v. 557, p. 111480.

12. **Silva, R.S.**; Ballester, M.Y. (2022) “Theoretical characterization of the LiSH potential energy surface” **Em preparação.**