

# Novos estados eletrônicos excitados do radical CNN: uma descrição MRCI

Tiago Vinícius Alves\*<sup>1</sup> (PG), Yuri Alexandre Aoto<sup>1</sup> (PG), Fernando Rei Ornellas<sup>1</sup> (PQ)

\*e-mail: tiagovini@iq.usp.br

Instituto de Química, Universidade de São Paulo, Caixa Postal 26077, São Paulo, SP, 05513-970, Brasil

Palavras Chave: diazocarbene, MRCI, espectroscopia.

## Introdução

O radical CNN é um importante intermediário em mecanismos envolvidos nos processos de combustão e em reações de atmosferas ricas em nitrogênio e hidrocarbonetos, podendo ser gerado a partir do diazometano ( $\text{H}_2\text{CNN}$ ). Apesar de ter sido investigado tanto experimental como teoricamente, esses estudos ficaram, entretanto, limitados a um pequeno número de estados tripleto eletronicamente excitados (dois estados  $^3\Pi$  e um estado  $^3\Sigma^-$ ). [1,2] Neste trabalho, temos como objetivo a descrição acurada de novos estados eletrônicos para o radical CNN utilizando cálculos *ab initio* altamente correlacionados.

## Resultados e Discussão

A geometria para o estado fundamental ( $X\ ^3\Sigma^-$ ) foi otimizada utilizando a abordagem CASSCF/MRCI (*complete active space self consistent field/ multireference configuration interaction*). Numa primeira etapa foi realizado o cálculo CASSCF (14,12) com o espaço ativo constituído pelos elétrons e orbitais de valência dos átomos, com o objetivo de introduzir correlação estática. Em seguida, para se incluir os efeitos de correlação dinâmica, foram realizados cálculos MRCI, utilizando as funções de onda CASSCF como referência. Nestes cálculos, foi utilizado o conjunto de bases atômicas consistentes na correlação eletrônica do tipo aug-cc-pVnZ ( $n = \text{D, T}$ ). Para a geometria otimizada do estado  $X\ ^3\Sigma^-$  foram calculadas as energias verticais para os diferentes estados eletrônicos.

Pela análise da figura 1, pode-se observar a existência de quatro novos estados eletrônicos excitados de simetria  $^3\Delta$  e  $^3\Sigma^+$  não descritos em estudos anteriores. Além disso, os valores das transições entre os estados investigados neste estudo apresentam-se em boa concordância com os resultados obtidos previamente.

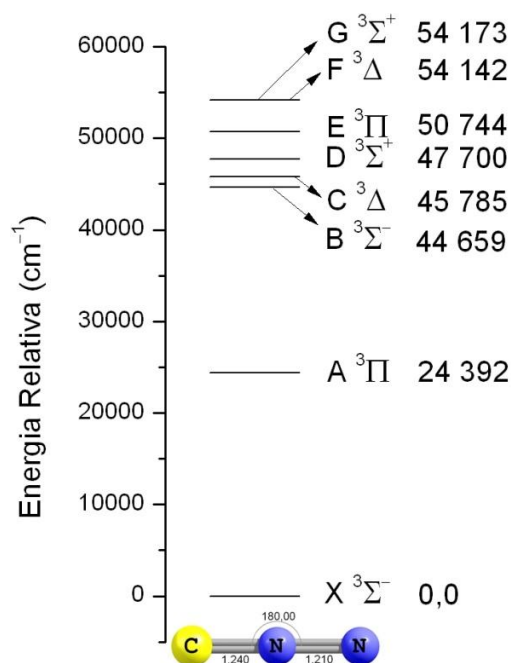


Figura 1. Diagrama energético dos estados eletrônicos do radical CNN na abordagem MRCI/aug-cc-pVTZ

## Conclusões

Neste estudo foram caracterizados oito estados eletrônicos de mais baixa energia para o radical diazocarbene (CNN), incluindo estados ainda não conhecidos experimentalmente de simetrias  $^3\Delta$  e  $^3\Sigma^+$ . Esperamos e confiamos que este estudo sirva como um guia para futuras caracterizações experimentais dos novos estados descritos neste trabalho através de técnicas espectroscópicas apropriadas, já que, apesar das transições eletrônicas entre o estado fundamental e os novos estados caracterizados serem proibidas, estes são acessíveis a partir do primeiro estado eletrônico excitado ( $A\ ^3\Pi$ ).

## Agradecimentos

À FAPESP (T.V.A. e F.R.O.) e ao CNPq (T.V.A., Y.A.A. e F.R.O.).

<sup>1</sup> Bise, R. T., Hoops, A. A., Choi, H. Neumark, D. M. *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 4179.

<sup>2</sup> Yamaguchi, Y., Schaefer III, H. F., *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 9536.