

Descrição MRCI do estado fundamental e estados excitados de mais baixa energia do radical H₂CN

Antonio Gustavo S. de Oliveira Filho*¹ (IC), Tiago Vinícius Alves¹ (PG), Fernando Rei Ornellas¹ (PQ)
*e-mail: oliveira@iq.usp.br

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

Palavras Chave: MRCI, espectroscopia, H₂CN.

Introdução

O radical imino metileno é o principal produto da reação entre o radical metila e o nitrogênio atômico em seu estado fundamental (⁴S), conforme estudo realizado em nosso grupo [1]. Embora seu estado fundamental já tenha sido amplamente investigado, pouco se sabe sobre seus estados eletrônicos excitados e, tendo em vista o pequeno número de estudos dedicados à investigação da espectroscopia desse sistema [2,3], neste trabalho, temos como meta principal a descrição de forma acurada de novos estados eletrônicos do radical usando cálculos *ab initio* multiconfiguracionais, fornecendo assim, dados confiáveis que possam contribuir para sua caracterização experimental.

Resultados e Discussão

Neste trabalho, para a otimização de geometria do estado fundamental e dos três primeiros estados excitados, utilizamos o conjunto de bases atômicas consistentes na correlação eletrônica do tipo aug-cc-pVQZ, juntamente com a abordagem CASSCF/MRCI (*complete active space self consistent field/ multireference configuration interaction*). Numa primeira etapa, o cálculo CASSCF (14,10) nos garante que um eventual caráter multiconfiguracional desses estados seja bem descrito através da incorporação da correlação estática. Na etapa seguinte (MRCI), através de excitações simples e duplas a partir da função de onda CASSCF, introduzimos efeitos de correlação dinâmica na função de onda final. Usando, ainda, a geometria otimizada do estado fundamental X ²B₂, também foram calculadas as energias verticais para os diferentes estados eletrônicos.

Tabela 1. Geometrias de equilíbrio calculadas pela abordagem MRCI/aug-cc-pVQZ. Ângulos em ° e distâncias em Å.

	X ² B ₂	A ² B ₁	B ² A'	C ² A ₁
rCH	1,0915	1,1022	1,1173	1,1019
rCN	1,2504	1,3485	1,3012	1,2677
∠HCN	117,2	114,7	101,5	118,4
∠HCNH			110,2	

Os valores energéticos na figura 1 representam uma melhora significativa relativamente aos dados teóricos da literatura; além disso, fornecem também dados acurados a respeito de novos estados eletrônicos deste radical, ainda desconhecidos experimentalmente.

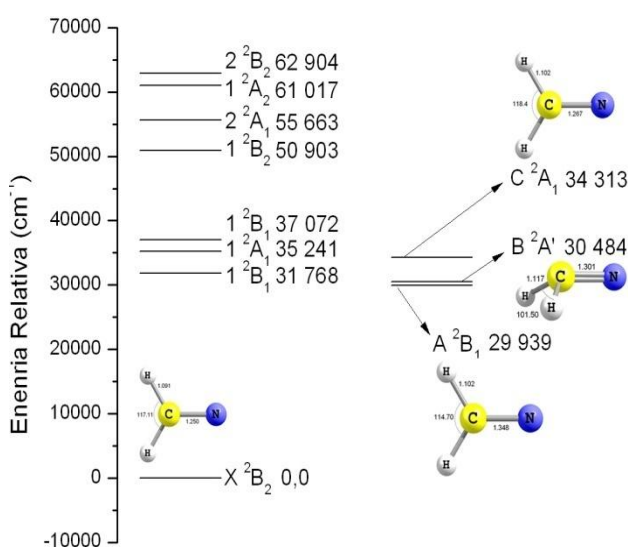


Figura 1. Diagrama energético dos estados eletrônicos do radical H₂CN na abordagem MRCI/aug-cc-pVQZ.

Conclusões

Na caracterizamos dos estados eletrônicos para o radical imino metileno: determinamos as energias de transição adiabática com maior precisão que dados anteriores da literatura; fornecemos energias verticais acuradas, identificando novas transições suscetíveis de futura investigação experimental. Esses dados deverão servir como um excelente guia para a sua atribuição experimental.

Agradecimentos

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

¹ Alves, T. V., Oliveira Filho, A. G. S., Ornellas, F. R. *Chem. Phys. Lett.* **2008**, 457, 36.

² Brinkmann, N. R., Wesolowski, S. S., Schaefer III, H. F., *J. Chem. Phys.* **2001**, 114, 3055.

³ Ogilvie, J. F., Horne, D. G., *J. Chem. Phys.* **1968**, 48, 2248.