

Ab initio MRSDCI para o Monóxido de Níquel

Marcos H. Oliveira, Marcelo A. P. Pontes, Harley P. M. Filho, Joaquim D. M. Neto & Francisco B. C. Machado

Os estados de mais baixa energia do monóxido de níquel foram investigados usando cálculos ab initio em nível MRSDCI. Para os estados $^{2,4,6}\Delta$, $^{2,4,6}\Pi$ e $^{2,4,6}\Sigma^-$ a função de onda de referência foi obtida por cálculos CASSCF. As constantes espectroscópicas do estado $^2\Pi$ são $R_e = 1.624 \text{ \AA}$, $\omega_e = 786 \text{ cm}^{-1}$, $D_0 = 2.00 \text{ eV}$ e $\mu = 1.68 \text{ D}$, o estado $^4\Delta$, 671 cm^{-1} acima do estado fundamental, apresenta as seguintes constantes espectroscópicas: $R_e = 1.728 \text{ \AA}$, $\omega_e = 663 \text{ cm}^{-1}$ e $D_0 = 1.80 \text{ eV}$. Essa pequena diferença reforça a dificuldade de uma correta interpretação do espectro.

Palavras-chave: *monóxido de níquel, constantes espectroscópicas, espaço ativo completo auto consistente (CASSCF).*

Low lying states of nickel monoxide are studied using ab initio using MRSDCI calculations. For each one of the $^{2,4,6}\Delta$, $^{2,4,6}\Pi$ and $^{2,4,6}\Sigma^-$ states the reference wavefunction has been obtained at the CASSCF level. For the $^2\Pi$ state, the calculated spectroscopic constants are $R_e = 1.624 \text{ \AA}$, $\omega_e = 786 \text{ cm}^{-1}$, $D_0 = 2.00 \text{ eV}$ and $\mu = 1.68 \text{ D}$, the $^4\Delta$ state, above 671 cm^{-1} to the fundamental, presents spectroscopic constants: $R_e = 1.728 \text{ \AA}$, $\omega_e = 663 \text{ cm}^{-1}$ and $D_0 = 1.80 \text{ eV}$. This separation reassures the difficulty in correctly attributing the lines of the experimental spectrum.

Keywords: *nickel monoxide, spectroscopic constants, complete active space self-consistent field (CASSCF).*

Introdução

Moléculas diatômicas que contém metais de transição apresentam espectros extremamente complexos, fazendo necessária uma investigação teórica para uma correta atribuição de bandas no espectro^{1,2}. Uma destas moléculas é o monóxido de níquel (NiN). Andrews, Bare e Chertihin^{3,4} analisaram o espectro obtido por pulverização dos átomos metálicos por laser em uma atmosfera de nitrogênio e relacionaram uma banda em 838,8 cm⁻¹ para o NiN, os cálculos da Teoria do Funcional da Densidade (DFT) revelaram as frequências vibracionais em 845 cm⁻¹ e 841 cm⁻¹ para os estados ²Π e ⁴Σ⁻, respectivamente. Os autores ainda indicam a distância de equilíbrio de 1,617 Å sem distinguir assimetrias dos estados. De acordo com Harrison², os principais candidatos a estado fundamental são: o ²Π com uma configuração (9σ)²(3π)⁴(1σ)⁴(4π)¹, na qual o orbital s semipreenchido encontra-se no nitrogênio, o outro é o estado ⁴Σ⁻ com uma configuração (9σ)¹(3π)⁴(1σ)⁴(4π)² e diferente da anterior pois o orbital semipreenchido está átomo metálico. Por outro lado, o níquel apresenta os estados de mais baixa energia muito próximos. Pois, o estado fundamental do níquel, o ³D encontra-se a 205 cm⁻¹ abaixo do ³F e 3410 cm⁻¹ abaixo do ¹D⁵.

Detalhes Computacionais

Neste trabalho foi aplicado um nível de tratamento multirreferencial, repetindo o procedimento de trabalhos anteriores^{6,7}. Para o níquel, foi utilizada uma base de Watcher (14s 9p 5d)⁸ aumentada por 2p, 1d e 3f conforme proposto por Bauschlicher⁹. A contração desta base pode ser representada por: (14s 11p 6d 3f)/[8s 6p 4d 1f]. Para o nitrogênio, foi empregada a base tripla-ζ de correlação consistente (cc-pVTZ) de Dunning e Woon^{10,11}. A função de onda de referência foi obtida pelo meio da otimização do espaço ativo completo auto consistente (CASSCF)¹²⁻¹⁷. Na etapa CASSCF um caroço de 10 orbitais foi usado, (1s, 2s, 2p, 3s e 3p do Ni e o 1s do N). Os 15 elétrons ativos foram distribuídos e correlacionados em 10 orbitais. Sendo assim, esta etapa pode ser chamada de CASSCF(15,10), usando-se a notação usual. Durante esta etapa, os orbitais de cada estado foram definidos separadamente, considerando cada simetria distinta.

Sobre esta função de onda foi usado o método da interação de configurações multirreferenciais com simples e duplas excitações (MRSDCI)¹⁸. Neste passo o caroço foi reduzido para 6 orbitais (1s, 2s e 2p do Ni além do 1s do N), mantidos duplamente ocupados, o espaço ativo foi constituído por 14 orbitais e mais 2 externos foram incluídos. Para os estados ²Δ, ⁴Π e ⁶Σ⁺ a etapa MRSDCI gerou um total de funções de configurações de estado (CSF) de 3735805, 2218409 e 767558, respectivamente. Além disso, correções relativísticas foram incluídas conforme proposto por Douglas e Kroll¹⁹⁻²⁷. Em todas as etapas da investigação foi utilizado o código GAMESS²⁸. As constantes espectroscópicas foram determinadas a partir da função potencial de Morse²⁹ em uma planilha em Mathcad³⁰ escrita por HPMF.

Resultados e Discussões

Na Figura 1 são apresentadas as curvas de potencial para os estados de mais baixa energia para a espécie NiN em nível MRSDCI que aponta o ²Π como estado fundamental com uma distância de equilíbrio de 1,624 Å, concordante com o R_e = 1,617 Å reportado por Andrews^{3,4}. O estado ⁴Δ se encontra 671 cm⁻¹ acima do fundamental. Os estados ²Δ e ⁴Σ⁻ tem uma distância de equilíbrio de 1,739 e 1,613 Å, suas frequências vibracionais são 786 e 663 cm⁻¹, respectivamente. Alguns dos estados investigados foram propositalmente omitidos, pois apresentam uma energia muito elevada, tendo em comparação o estado fundamental e os primeiros estados excitados, esta diferença é superior a 6000 cm⁻¹. Na Figura 1 pode-se observar que a ordem crescente de energia dos estados é a seguinte: ²Π < ⁴Δ < ²Δ < ⁴Σ⁻ < ⁶Δ.

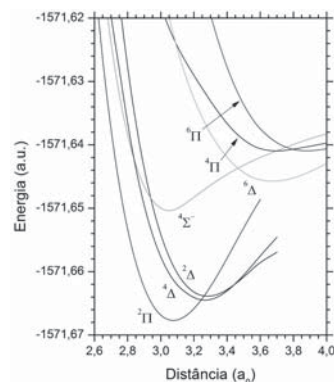


Figura 1. Curvas de energia potencial em nível MRSDCI para o NiN.

As funções de onda, em nível MRSDCI, apresentam um caráter predominantemente multiconfiguracional (acima de 60%), corroborando a dificuldade de uma interpretação acurada do espectro desta molécula. As energias de transição calculadas (T_e), reforçam uma quase degenerescência de seus canais de dissociação. Na Tabela 1 são apresentadas as constantes espectroscópicas para os quatro estados de mais baixa energia do NiN, podem ser comparadas com os dados publicados anteriormente em nível DFT. A energia de dissociação para o estado fundamental é 46 kcal/mol, enquanto que para o estado $^4\Delta$ a energia de dissociação é de 41 kcal/mol, indicando que ambos dissociam no mesmo canal.

Tabela 1. Constantes espectroscópicas em nível MRSDCI para o NiN.

| Properties /States | $^2\Pi$ | $^4\Delta$ | $^2\Delta$ | $^4\Sigma^-$ |
|--------------------------------|--------------------|------------------|------------|--------------|
| R_e (Å) | 1,624 | 1,728 | 1,739 | 1,613 |
| | 1,617 ^a | | | |
| ω_e (cm ⁻¹) | 786 | 663 | 621 | 822 |
| | 845 ^a | 841 ^a | | |
| D_e (eV) | 2,00 | 1,80 | 1,53 | 3,08 |
| T_e (cm ⁻¹) | 0 | 671 | 811 | 3753 |

^aReferência teor. (DFT) e exper.^{3,4}.

Conclusões

Foi utilizado o tratamento MRSDCI sobre uma referência CASSCF(15,10) para descrever a espécie NiN. Os quatro estados de mais baixa energia apresentaram forte caráter monoconfiguracional. Os resultados deste trabalho indicam o estado fundamental como o $^2\Pi$ 610 cm⁻¹ abaixo do estado $^4\Delta$. As constantes espectroscópicas foram comparadas com as publicadas em trabalhos experimentais.

Apoio

Os autores agradecem ao suporte financeiro da PIEPI/IFPR.

Referências

- Merer, A. J.; *Ann. Rev. Phys. Chem.* **1998**, 40, 407-438.
- Harrison, J. F.; *Chem. Rev.* **2000**, 100(2), 679-716.
- Andrews, L.; Bare, W. D.; Chertihin, G. V.; *J. Phys. Chem. A* **1997**, 101, 8417-8427.
- Andrews, L.; Citra, A.; Chertihin, G. V.; Bare, W. D.; Neurock, M.; *J. Phys. Chem. A* **1998**, 102(15), 2561-2571.
- Ralchenko, Yu.; Kramida, A. E.; J. Reader and the NIST Team (2008), NIST Atomic Spectra Database, version 3.1.5, Natl. Inst. Of Standards and Technology, Gaithersburg, MD.
- Borin, A. C.; *Chemical Physics* **2001**, 274, 99-108.
- Oliveira, M. H.; Martins Filho, H. P.; Da Motta Neto, J. D.; *Int. J. Quant. Chem.* **111** (2010) 1453.
- Wachters, A. J. H. *J. Chem. Phys.* **1970**, 52(3), 1033-1036.
- Bauschlicher, C. W.; Langhoff, S.R.; Barnes, R.A.; *J. Chem. Phys.* **1989**, 91, 2399.
- Wilson, A. K.; Woon, D.E.; Peterson, K.A.; Dunning Jr., T.H.; *J. Chem. Phys.* **1999**, 110 (16), 7667-7676.
- Woon, D. E.; Dunning, T. H., Jr.; *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 1358.
- Madagan, R. G. A. R.; Scuseria, G. E. J.; *Chem. Phys.* **1997**, 106, 1491.
- Schmidt, M. W.; Gordon, M. S.; "The Construction and Interpretation of MCSCF wavefunctions", *Ann. Rev. Phys. Chem.* **1998**, 49, 233-266.
- Roos, B. O.; "The Multiconfiguration SCF Method", in "Methods in Computational Molecular Physics", edited by Diercksen, G. H. F.; Wilson, S.; Reidel, D.; Publishing, Dordrecht, Netherlands, **1983**, pp 161-187.
- Roos, B. O.; "The Multiconfiguration SCF Method", B. O. Roos, in "Lecture Notes in Quantum Chemistry", edited by B.O.Roos, Lecture Notes in Chemistry v58, Springer-Verlag, Berlin, **1994**, pp 177-254.
- Roos, B.O.; Taylor, P.R.; *Chem. Phys.* **1980**, 48(2), 157-173.
- Siegbahn, P.E.M.; Almlöf, J.; Heiberg, A.; Roos, B.O.; *J. Chem. Phys.* **1981**, 74, 2384-2396.
- Yamamoto, N.; Vreven, T.; Robb, M.A.; Frisch, M.J.; Schlegel, H. B.; *Chem. Phys. Lett.* **1996**, 250, 373-378.
- Yamaguchi, K.; *Int. J. Quantum Chem.* **1980**, 17, 269-284.
- Douglas, M.; Kroll, N. M.; *Ann. Phys.* **1974**, 82, 89-155.
- Hess, B. A.; *Phys. Rev. A* **1986**, 33, 3742-3748.
- Jansen, G.; Hess, B. A.; *Phys. Rev. A* **1989**, 39, 6016-6017.
- Nakajima, T.; Hirao, K.; *J. Chem. Phys.* **2000**, 113, 7786-7789.

24. Nakajima, T.; Hirao, K.; Chem. Phys. Lett. 2000, 329, 511-516.
25. DeJong, W.A.; Harrison, R.J.; Dixon, D.A.; J. Chem. Phys. **2001**, 114, 48-53.
26. Wolf, A.; Reiher, M.; Hess, B. A.; J. Chem. Phys. **2002**, 117, 9215-9226.
27. Nakajima, T.; Hirao, K.; J. Chem. Phys. **2003**, 119, 4105-4111.
28. Schmidt, M. W.; Baldrige, K. K.; Boatz, J. A.; Elbert, S. T.; Jensen, J. J.; Gordon, M. S.; Koseki, S.; Matsunaga, N.; Nguyen, K. A.; Su, S.; Windus, T. L.; Dupuis M.; Montgomery, J. A.; GAMESS **2008** code.
29. Morse, P. M.; Phys. Rev. **1929**, 35, 78.
30. Mathcad Professional 2000, Mathsoft, Inc., **1999**.

Marcos H. Oliveira^{1,2*}, Marcelo A. P. Pontes³, Harley P.M. Filho⁴, Joaquim D. M. Neto⁴ & Francisco B. C. Machado²

¹Instituto Federal do Paraná, IFPR, CEP 81530-000, Fone: 55-41-3535-1809, Curitiba, PR, Brasil

²Instituto Tecnológico de Aeronáutica, ITA, CEP 12280-900, São José dos Campos, SP, Brasil

³Universidade Tecnológica Federal do Paraná, UTFPR, CEP 81280-340, Curitiba, PR, Brasil

⁴Universidade Federal do Paraná, UFPR, CEP 81531-990, Curitiba, PR, Brasil

*e-mail: marcos.oliveira@ifpr.edu.br