

Mateus Augusto Martins de Paiva

**Estudo *Ab initio* da formação e destruição da  
molécula SiS e sua Relevância Astroquímica**

Belo Horizonte - MG

2019

Mateus Augusto Martins de Paiva

**Estudo *Ab initio* da formação e destruição da molécula  
SiS e sua Relevância Astroquímica**

Dissertação de mestrado apresentada como  
parte do requisito para obtenção do título de  
mestre em Química.

CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS

Dissertação de Mestrado

Orientador: Prof. Dr. Breno Rodrigues Lamaghère Galvão

Belo Horizonte - MG

2019

Mateus Augusto Martins de Paiva

**Estudo *Ab initio* da formação e destruição da molécula  
SiS e sua Relevância Astroquímica**

Dissertação de mestrado apresentada como  
parte do requisito para obtenção do título de  
mestre em Química.

Trabalho aprovado. Belo Horizonte - MG, 5 de agosto de 2019:

---

**Prof. Dr. Breno Rodrigues Lamaghère  
Galvão**  
Orientador

---

**Prof. Dr. Vinícius Cândido Mota**  
Convidado 1

---

**Prof. Dr. Luis Argel Poveda Calviño**  
Convidado 2

Belo Horizonte - MG  
2019

# Agradecimentos

Primeiro agradeço muito ao meu orientador Breno, por toda a paciência e orientação para a resolução dos problemas e principalmente por ter me oferecido a oportunidade de trabalhar com este problema de astroquímica, que até então era uma área que tinha interesse de trabalhar mas não sabia como. Agradeço também ao pesquisador Bertrand LeFloch da universidade de Grenoble pela consultoria na parte de astroquímica e por sugerir este problema no Workshop em Física Molecular e Espectroscopia de 2016.

Agradeço a minha família pelo apoio dado durante este período, principalmente a minha mãe Fatima e meu pai Pedro. Agradeço muito a minha namorada Nathany pelo apoio tanto no lado emocional quanto no técnico na discussão informal de problemas.

Agradeço também aos meus amigos do CEFET e do campus VI, principalmente pelo ambiente tranquilo e favorável de trabalho do laboratório QuiTREM.

Por fim, agradeço as agências de fomento pela bolsa de mestrado e pela estrutura necessária de trabalho provenientes do CEFET-MG, FAPEMIG e CNPq.

*A coragem de fazer perguntas profundas  
requer uma flexibilidade cada vez maior  
para aceitar as respostas.  
(Brian Greene, Universo Elegante)*

# Resumo

A astroquímica ainda é uma ciência interdisciplinar de vanguarda, sendo que os meios e a estrutura para seu desenvolvimento apareceram no final do século XX. Por tal motivo, ainda há muitos problemas em aberto para serem resolvidos e estudados. A astroquímica tem como principal objetivo estudar a química do meio cósmico, propondo caminhos de reação e explicações para formação de certas moléculas, de forma experimental ou não.

Diversos astrônomos já fizeram observações das moléculas isoladas OSi e SiS em certas regiões do espaço, contudo nenhuma observação espacial foi feita para molécula OSiS, mesmo com evidências de que ela seja um elo entre OSi e SiS. A molécula de OSi já foi bem estudada e sua origem e formação é bem entendida. Contudo a molécula de SiS recebeu menos atenção, sua formação no ambiente interestelar ainda é um assunto de debate.

Assim, neste trabalho foi proposto um caminho de reação possível para a relação destas moléculas, através de cálculos de primeiros princípios. Pelo estudo da superfície de energia potencial da molécula de OSiS, descobriu-se que a molécula de SiS é facilmente convertida para a molécula de OSi, em colisões com oxigênio, porém a conversão de OSi para SiS não acontece. Descobriu-se também que a reação de OSi + S leva a formação da molécula estável OSiS em seu estado singlete passando por uma região de cruzamento de estados singlete e tripleto, além disso também é previsto que outros isômeros podem ser formados por esta via, tais como OSiS cíclica e SOSi.

Foi descoberto que a molécula SiS pode ser formada através de reações entre silício atômico com a molécula hidrosulfeto (HS) e ácido sulfídrico (H<sub>2</sub>S). Na reação com HS a molécula de SiS é facilmente formada, enquanto com H<sub>2</sub>S a reação acontece com troca de estados de spin. Ambas reações são exotérmicas. Também foi proposto caminho de reação de diversas outras moléculas e isômeros que apresentam relação com silício, enxofre e hidrogênio.

**Palavras-chaves:** OSiS, SiS, SiO, H<sub>2</sub>S, HS, Astroquímica, MRCI, Interestelar.

# Abstract

Astrochemistry is still an interdisciplinary vanguard science. The means and framework for its development did not appear until the late twentieth century. For this reason, there are still many open problems to be solved and studied. Astrochemistry has as main objective to study the chemistry of the cosmic environment, proposing reaction mechanism and explanations for the formation of certain molecules, experimentally or not.

Several astronomers have already made observations of the isolated OSi and SiS molecules in certain space regions, but no observations have been made for the OSiS molecule, even though there is evidence that it is a link between OSi and SiS. The OSi molecule has already been well studied and its origin of formation is well understood. However the SiS received less attention and its formation in the interstellar environment is still subject of debate.

The aim of this work is to propose a possible reaction path for the relationship of these molecules, through *ab initio* calculations. By studying the potential energy surface of the OSiS molecule, it has been discovered that the SiS molecule is easily converted to OSi, in collisions with oxygen, but the conversion of OSi to SiS does not occur. It has also been found that the reaction of OSi + S leads to the formation of the stable molecule OSiS in its singlet state through a crossing region of singlet and triplet states, in addition it is envisaged that other isomers can also be formed by this route, such as cyclic OSiS and SOSi.

It has been found that the SiS molecule can be formed by reactions between atomic silicon with hydrosulphide molecule (HS) and hydrogen sulfide (H<sub>2</sub>S). In the reaction with HS the SiS molecule is easily formed, but with H<sub>2</sub>S the reaction happens with exchange of spin states. Both reactions are exothermic. The reaction paths for several other molecules and isomers that are related to silicon, sulfur and hydrogen has also been proposed.

**Key-words:** OSiS, SiS, SiO, H<sub>2</sub>S, HS, Astrochemistry, MRCI, Interstellar.

# Lista de ilustrações

Figura 1 – Exemplo de diferentes configurações eletrônicas, onde cada configuração representa um determinante de Slater no espaço ativo (JENSEN, 2017) .	16
Figura 2 – Caminho de dissociação linear para a molécula OSiS, lado esquerdo separação do oxigênio e lado direito separação do enxofre. Em tons de vermelho estão representados os estados tripletos de simetrias $A_1, B_1, B_2, A_2$ e em tom escuro representa as mesmas simetrias para estado singlete. As energias estão a nível MRCI(Q)/AV(T+d)Z . . . . .	27
Figura 3 – Perfil de energia potencial para a dissociação da molécula OSiS. As energias estão a nível MRCI(Q)/CBS, as linhas pontilhadas representam o caminho dos estados tripletos e a contínua para o estado singlete . .	28
Figura 4 – Ponto a ponto do ataque no estado fundamental de um átomo de enxofre na molécula OSi, com os graus de liberdade otimizados a cada ponto. Em escala de cinza, cálculos sem efeitos de correlação dinâmica eletrônica, em tom mais escuro cálculos com efeitos de correlação dinâmica . . . .	29
Figura 5 – Cálculo da magnitude do acoplamento spin-orbita em relação ao perfil da superfície de energia potencial do tripleto A' e A'' com o singlete. Ambos estão com suas distâncias fixas otimizadas e com o ângulo sendo variado. Cálculo a nível MRCI(Q)/AV(T+d)Z . . . . .	30
Figura 6 – Perfil de energia potencial para os diferentes isômeros e estados de transição. Energias com nível de cálculo MRCI(Q)/CBS com correção ZPE . . . . .	31
Figura 7 – Superfície de energia potencial em 2D para OSiS ( $^1\Sigma^+$ ) . . . . .	33
Figura 8 – Superfície de energia potencial em 3D para OSiS ( $^1\Sigma^+$ ) . . . . .	33
Figura 9 – Aproximação do átomo Si na molécula HS (imagem à esquerda) com o afastamento da molécula SiS do átomo H (imagem à direita). Cálculo a nível MRCI(Q)-F12/VQZ-F12 com simetria $C_s$ . Multiplicidade quadrupletto (tons de vermelho) e dupletto (tons de cinza e preto). . . .	36
Figura 10 – Caminho de reação proposto para Si+SH. Mínimos da superfície de energia potencial estão representados assim como os estados de transição (TS) entre eles. Energias a nível MRCI(Q)-F12/VQZ-F12. . . . .	37
Figura 11 – Caminho de reação proposto para o estado tripleto. Mínimos da superfície de energia potencial estão representados assim como as barreiras energéticas entre eles, ou seja, os estados de transição (TS). Energias a nível MRCI(Q)-F12/VQZ-F12. . . . .	38

Figura 12 – Caminho de reação proposto para o estado singlete. Mínimos da superfície de energia potencial estão representados assim como os estados de transição (TS). Energias a nível MRCI(Q)-F12/VQZ-F12. . . . .	40
Figura 13 – Caminho de reação proposto para os estados singlete e tripleto. Mínimos da superfície de energia potencial estão representados assim como as barreiras energéticas entre eles e os mínimos de cruzamento de estados (MSX). Energias a nível MRCI(Q)-F12/VQZ-F12. . . . .	42

# Lista de tabelas

Tabela 1 – Composição das bases de Dunning em termos de funções de base . . .	19
Tabela 2 – Propriedades dos pontos estacionários da superfície de energia potencial singlete e tripleto. <sup>a</sup> . . . . .	32
Tabela 3 – Energia e frequência vibracional dos pontos estacionários da superfície de energia potencial. Energia dada em $\text{kJ.mol}^{-1}$ e frequência ( $\omega$ ) em $\text{cm}^{-1}$ . . . . .	37
Tabela 4 – Propriedades dos pontos estacionários da superfície de energia potencial singlete e tripleto. Energias dadas em $\text{kJ.mol}^{-1}$ e frequências em $\text{cm}^{-1}$	44

# Lista de abreviaturas e siglas

HF	Hartree-Fock
MP	Moller-Plesset
DFT	<i>Density Functional Theory</i>
CC	<i>Coupled Cluster</i>
SCF	<i>Self-Consistent Field</i>
MCSCF	<i>Multi-Configurational Self-Consistent Field</i>
CASSCF	<i>Complete Active Space Self-Consistent Field</i>
CAS	<i>Complete Active Space</i>
cc-pVQZ	<i>Correlation-Consistent Polarized Valence Quadruple Zeta</i>
aug-cc-pVQZ	<i>Augment Correlation-Consistent Polarized Valence Quadruple Zeta</i>
AVQZ	<i>Augment Correlation-Consistent Polarized Valence Quadruple Zeta</i>
AV(Q+d)Z	<i>Augment Correlation-Consistent Polarized Valence Quadruple Zeta with function tight d</i>
CBS	<i>Complete Basis Set</i>
USTE	<i>Uniform Singlet Triplet pair Extrapolation</i>
ZPE	<i>Zero Point Energy</i>
MSX	<i>Minimum on Seam of Crossing</i>
TS	<i>Transition State</i>
SO	<i>Spin-Orbit</i>
MRCI	<i>Multi-Reference Configuration Interaction</i>
MRCI(Q)	<i>Multi-Reference Configuration Interaction with Davidson correction</i>

# Sumário

1	INTRODUÇÃO . . . . .	1
2	OBJETIVOS . . . . .	3
I	REVISÃO TEÓRICA . . . . .	4
3	HARTREE-FOCK . . . . .	5
3.1	Notação de Dirac . . . . .	5
3.2	A aproximação de Born-Oppenheimer . . . . .	6
3.3	Antissimetria da Função de onda e Determinante de Slater . . . . .	7
3.4	Método Variacional . . . . .	9
3.5	Aproximação Hartree-Fock para camada fechada . . . . .	10
3.6	Aproximação do conjunto de bases . . . . .	13
4	CAMPO AUTOCONSISTENTE MULTICONFIGURACIONAL . . . . .	15
4.1	Espaço Ativo Completo do Campo Autoconsistente . . . . .	16
5	O MÉTODO <i>CONFIGURATION INTERACTION</i> . . . . .	17
6	BASES DE DUNNING . . . . .	19
II	METODOLOGIA . . . . .	21
7	EXTRAPOLAÇÃO PARA A BASE COMPLETA . . . . .	22
8	MÉTODOS <i>AB INITIO</i> EMPREGADOS . . . . .	24
III	RESULTADOS E DISCUSSÃO . . . . .	26
9	DISSOCIAÇÃO LINEAR DO OSIS ( $^1\Sigma^+$ ) . . . . .	27
10	PERFIL DA SUPERFÍCIE DE ENERGIA POTENCIAL . . . . .	28
11	SUPERFÍCIE DE ENERGIA POTENCIAL OSIS . . . . .	33
12	FORMAÇÃO DA MOLÉCULA SIS . . . . .	35
12.1	Formação através do Hidrossulfeto . . . . .	35

<b>12.2</b>	<b>Formação através do Ácido Sulfídrico . . . . .</b>	<b>38</b>
12.2.1	Estado Tripleto . . . . .	38
12.2.2	Estado Singlete . . . . .	40
12.2.3	Cruzamento singlete/triplete . . . . .	42
	<b>REFERÊNCIAS . . . . .</b>	<b>46</b>
	<b>APÊNDICE A – PUBLICAÇÃO NA MONTHLY NOTICES OF THE ROYAL ASTRONOMICAL SOCIETY . . . . .</b>	<b>51</b>

# 1 Introdução

As bases da astroquímica remontam do início do século XIX com a descoberta da radiação de infravermelho por William Herschel e a invenção do espectroscópio estelar por Joseph von Fraunhofer. Desde então os astrônomos combinam as observações astronômicas com o estudo da espectroscopia com a finalidade de entender cada vez mais o espaço e a composição do cosmo (ROWAN-ROBINSON, 2013; FRAUNHOFER, 1823).

Diversas linhas espectrais foram obtidas desde então nos mais variados ambientes do cosmo, porém até 1960 pouquíssimas moléculas tinham sido detectadas. Com o desenvolvimento de telescópios milimétricos espaciais, além de novas tecnologias astronômicas, mais de 200 moléculas já foram detectadas no ambiente interestelar, desde moléculas mais simples com 2 e 3 átomos até moléculas de 70 átomos como é o caso do fulereno C<sub>70</sub> (WIESENFELD; OOMENS; CHEUNG, 2018).

Dentre a vasta gama de moléculas já detectadas, destacamos as moléculas SiS observada pela primeira vez por Morris et al. (1975) e a molécula SiO observada por Wilson et al. (1971), ambas na década de 70, na vanguarda das descobertas da astroquímica.

A molécula SiS já foi observada em diversos ambientes do meio interestelar, tais como envelope de estrelas evoluídas (CERNICCHARO; GUELIN; KAHANE, 2000), regiões de formação estelar de alta massa (DICKINSON; KUIPER, 1981), região KL da nebulosa de Orion (ZIURYYS, 1988; TERCERO et al., 2011) e recentemente pela primeira vez foi observada em uma região de formação de sistema solar (PODIO et al., 2017). Porém faltam mais trabalhos para ajudar a explicar como ocorre a formação de SiS em tais regiões do espaço.

Como mostrado nos trabalhos de Semenov et al. (2018) e Phuong et al. (2018), as moléculas de HS e H<sub>2</sub>S já foram detectadas nas regiões de formação de estrelas. Além disso, foi mostrado teoricamente que existe uma relação química entre SiS e HS como produto de reação entre SiS<sub>2</sub> e hidrogênio atômico (SKOUTERIS et al., 2018). No trabalho de Rosi et al. (2018) foi mostrado teoricamente que existem cenários possíveis para formação de SiS a partir de reações com HSi e S<sub>2</sub> e enxofre atômico, contudo, nenhum trabalho até então mostrou se existe relação para a formação do SiS com H<sub>2</sub>S e HS como reagente.

Somado a essas informações temos o trabalho de Oba et al. (2018) que reporta a primeira medida experimental da reação de dessorção em grãos no meio interestelar para as reações de conversão de H<sub>2</sub>S para HS e o inverso, com hidrogênio atômico. Assim, acreditamos que exista uma relação ainda não estudada entre H<sub>2</sub>S e HS para a explicação da formação da molécula SiS.

Por outro lado, a molécula SiO vem sendo observada por várias fontes independentes como em regiões de formação molecular da nebulosa de Orion (DICKINSON, 1972)(SCHILKE; WALMSLEY; MARTIN-PINTADO, 2001; PRIETO et al., 2017) e também na mesma região denominada KL, na qual foi observada a molécula de SiS (CHO et al., 2005). Estes estudos mostraram que, similarmente a SiO, a molécula de SiS também é produzida em regiões de choque e formação de estrelas (DECIN et al., 2018).

Observações em certas regiões de choque do meio interestelar, mostram que as moléculas de SiS e SiO apresentam distribuições de velocidade diferentes, o que nos leva a crer que possuem origens distintas (PODIO et al., 2017; CODELLA et al., 2012). A origem da molécula de SiO já foi bastante estudada e entendida, contudo para a molécula de SiS ainda faltam pesquisas e estudos para a sua compreensão, e por isto não se sabe ao certo por quais espécies passa sua formação (GUSDORF et al., 2008; GUILLET; FORÊTS; JONES, 2011).

Através dos trabalhos de Esplugues et al. (2013) sobre o limite máximo de densidade da região KL da nebulosa de Orion e o resultados de Tercero et al. (2011), podemos estimar a abundância relativa das moléculas de SiS e OSiS é de  $N(\text{SiS})/N(\text{OSiS}) \geq 22$ . Tal estimativa confirma que tais moléculas podem estar relacionadas entre si em um caminho de reação comum.

A molécula de OSiS já foi investigada teoricamente neste contexto, contudo, nenhuma atenção foi dada pelo seu caminho de reação ou dissociação (KRUGER, 2003; WANG; ZHANG; LIU, 2005). Um outro fato a se destacar em relação ao caminho de reação, é que canais de dissociação do OSiS( $^1\Sigma^+$ ) levam a átomos em seu primeiro estado excitado,  $\text{O}(^1\text{D}) + \text{SiS}(^1\Sigma^+)$  ou  $\text{S}(^1\text{D}) + \text{SiO}(^1\Sigma^+)$ , enquanto a reação de formação com os átomos em seu estado fundamental,  $\text{O}(^3\text{P})$  ou  $\text{S}(^3\text{P})$ , levaria a estado tripleto energético do OSiS. Como reações do meio interestelar se processam através do seu estado fundamental, devido as condições do meio, é esperado que o caminho de reação contenha um cruzamento de estados de spin.

## 2 Objetivos

Este trabalho tem como objetivo geral elucidar novos mecanismos de formação e destruição da molécula SiS e OSiS. Neste contexto, explorou-se tanto a reação  $\text{SiS} + \text{O} \rightarrow \text{S} + \text{SiO}$  quanto as reações  $\text{HS} + \text{Si}$  e  $\text{H}_2\text{S} + \text{Si}$ . A existência da molécula OSiS como um intermediário desta reação foi uma pista para a relação entre as espécies SiS e SiO. Além disso, OSiS possui grande interesse astronômico por nunca ter sido observada no meio interestelar, porém já foi formada em fase gasosa por Thorwirth et al. (2011) com um significativo momento dipolo de ( $\mu_a = 1.47D$ ) (SCHNÖCKEL, 1980; LEFÈVRE et al., 1998; ESPLUGUES et al., 2013).

Os objetivos específicos são:

- Catalogar as moléculas estáveis que tem relação com as reações estudadas;
- Explorar a superfície de energia potencial em busca de novas moléculas e barreiras energéticas;
- Calcular o acoplamento spin-orbita das regiões de cruzamento de estados eletrônicos;
- Extrapolar para o limite da base completa os cálculos com resultados mais relevantes para o objetivo geral.

Parte I

Revisão Teórica

## 3 Hartree-Fock

Antes de aprofundar nos métodos pós Hartree-Fock (HF) utilizados neste trabalho, é necessário contextualizar as características nas quais o método HF se apoia e que é utilizada como base para diversos outros métodos *Ab initio*.

### 3.1 Notação de Dirac

A notação de Dirac criada pelo físico britânico P. A. M. Dirac também é conhecida como notação bra-ket. O nome desta notação vem da palavra inglesa *bracket*, a qual em tradução para o português significa colchetes, pois esta notação utiliza colchetes e barras para simplificar a escrita de várias equações. Assim trata com o mesmo formalismo vetores, funções e operadores matemáticos (SZABO; OSTLUND, 1989).

A notação consiste da parte bra simbolizada por  $\langle |$  e a parte ket pelo símbolo  $| \rangle$ . As equações a seguir, exemplificam a utilidade desta notação como forma de simplificar a escrita de integrais de produtos internos e operadores (SZABO; OSTLUND, 1989).

$$\int a^*(x)b(x)dx = \langle a|b \rangle \quad (3.1)$$

$$\int a^*(x)Ob(x)dx = \langle a|O|b \rangle \quad (3.2)$$

Na qual:  $O$  é um operador genérico aplicado a  $b(x)$ ;  
 $a^*(x)$  é o conjugado de  $a(x)$ .

Vale considerar duas propriedades de produto interno que se aplicam a esta notação. A primeira diz que a permutação das funções é igual ao conjugados das mesmas, como é mostrado na equação a seguir (SAKURAI, 1994; AXLER, 2014).

$$\langle a|b \rangle = \langle b|a \rangle^* \quad (3.3)$$

A segunda é sobre a norma ao quadrado ser sempre positiva:

$$\langle a|a \rangle \geq 0 \quad (3.4)$$

Essas regras são importantes para interpretação probabilística da teoria quântica. A ortogonalidade de dois vetores  $|\alpha\rangle$  e  $|\beta\rangle$  é definida da seguinte forma (SAKURAI, 1994):

$$\langle \alpha|\beta \rangle = 0 \quad (3.5)$$

$$\langle \beta|\alpha \rangle = 0 \quad (3.6)$$

## 3.2 A aproximação de Born-Oppenheimer

A aproximação de Born-Oppenheimer é de fundamental importância para a química quântica, pois com ela a dinâmica dos elétrons é dependente parametricamente das coordenadas nucleares. Essa aproximação aparece pela primeira vez em um artigo publicado em 1927, em que o então aluno de doutorado Julius Robert Oppenheimer junto com Max Born, investigou os estados de energia nos níveis eletrônicos, vibracionais e rotacionais de uma molécula com cálculos quânticos usando a aproximação recém desenvolvida (BORN; OPPENHEIMER, 1927).

Para exemplificar e explicar a aproximação de Born-Oppenheimer, primeiro deve-se descrever um Hamiltoniano de um problema eletrônico genérico:

$$\widehat{H} = \sum_{A=1}^M -\frac{\hbar^2}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{AB}} \quad (3.7)$$

Na qual,  $M_A$  e  $m_e$  são as massas dos núcleos e dos elétrons, respectivamente.  $M$  simboliza o número de núcleos e  $N$  o número de elétrons.  $\epsilon_0$  é a constante de permissividade do vácuo,  $\hbar$  é a constante de Plank dividida por  $2\pi$  e  $e$  é a carga do elétron.  $r_{iA}$  refere-se a distância elétron-núcleo,  $r_{ij}$  distância elétron-elétron,  $r_{AB}$  distância núcleo-núcleo,  $Z_A$  e  $Z_B$  número atômico do núcleo.  $\nabla^2$  simboliza a segunda diferenciação parcial nas três coordenadas cartesianas.

O Hamiltoniano acima pode ser representado em unidades atômicas (SHERRILL, 2005):

$$\widehat{H} = \sum_{A=1}^M -\frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (3.8)$$

que por sua vez, pode ser rescrita de forma mais compacta, deixando em evidência qual conjunto de coordenadas é dependente, nucleares ( $R$ ) e/ou eletrônicas ( $r$ ) (SHERRILL, 2005).

$$\widehat{H} = T_n(R) + T_e(r) + V_{ne}(R, r) + V_{ee}(r) + V_{nn}(R) \quad (3.9)$$

Na equação acima,  $T_n$  representa a energia cinética dos núcleos,  $T_e$  a energia cinética dos elétrons,  $V_{ne}$  energia potencial atrativa elétron-núcleo,  $V_{ee}$  energia potencial repulsiva elétron-elétron e  $V_{nn}$  energia potencial repulsiva núcleo-núcleo. Os termos da equação 3.9 se equivalem em ordem aos termos da equação 3.8

Essa aproximação qualitativamente consiste na retirada do primeiro termo da equação anterior, termo este que representa o somatório da energia cinética dos núcleos. Assim, é possível assumir núcleos fixos e resolver o problema eletrônico independentemente (ATIKNS; PAULA, 2006).

Tal aproximação vem do fato que o núcleo possui massa muito superior a massa dos elétrons, e, por essa razão, se move vagarosamente em relação aos elétrons. Assim esta aproximação é útil e válida em diversas situações devido ao erro ínfimo que acarreta, pois se considerarmos como exemplo a molécula de hidrogênio, que apresenta núcleo com menor diferença de massa em relação ao elétron, a cada um picômetro de movimento dos núcleos em relação a um referencial fixo os elétrons irão movimentar um nanômetro em relação ao mesmo referencial (ATIKNS; PAULA, 2006).

Nesta aproximação a repulsão núcleo-núcleo fica constante, uma vez que os núcleos são considerados fixos no espaço tornando o último termo da equação 3.9 constante, e portanto, parametrizável a distância. O Hamiltoniano da equação 3.8 aplicado a aproximação de Born-Oppenheimer se transforma no Hamiltoniano eletrônico, como mostrado a seguir (SZABO; OSTLUND, 1989):

$$\widehat{H}_{el} = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (3.10)$$

Na solução da equação de Schrödinger para o Hamiltoniano eletrônico obtêm-se como resultado a energia eletrônica do sistema, para tal resultado, a função de onda, assim como o Hamiltoniano, terá carácter eletrônico, ou seja, também estará em função dos termos eletrônicos. Deste modo a função de onda eletrônica é dependente explicitamente das coordenadas eletrônicas ( $\mathbf{r}$ ), mas dependente parametricamente das coordenadas nucleares ( $\mathbf{R}$ ). Como pode ser visto nas equações a seguir, tem-se a energia de um sistema utilizando a aproximação de Born-Oppenheimer (SZABO; OSTLUND, 1989).

$$H_{el}\psi_{el} = E_{el}\psi_{el} \quad (3.11)$$

$$E_{Total} = E_{el} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (3.12)$$

### 3.3 Antissimetria da Função de onda e Determinante de Slater

Além de especificar as coordenadas dos elétrons, é necessário também especificar o seu estado de spin. Para isso, é adicionado uma função extra que define se o elétron em questão é spin *up* ou *down*. O operador Hamiltoniano não faz referência ao spin, porém é necessário fazer a função de onda dependente do spin para que seja satisfeito, o que é chamado de princípio da antissimetria, e reproduzir corretamente as observações experimentais dentro de uma abordagem não relativística (SZABO; OSTLUND, 1989; PAULI, 1925).

O princípio da antissimetria resumidamente diz que uma função de onda de muitos elétrons deve ser antissimétrica em relação a troca de coordenadas espaciais e de spin simultaneamente entre dois elétrons (SZABO; OSTLUND, 1989; PAULI, 1925). Ou seja:

$$\psi(x_1, \dots, x_a, \dots, x_b, \dots, x_N) = -\psi(x_1, \dots, x_b, \dots, x_a, \dots, x_N) \quad (3.13)$$

Para adicionar antissimetria à função de onda é utilizado o determinante de Slater. Para entender como funciona o determinante de Slater, vamos considerar a seguinte situação: Temos um sistema com dois elétrons ( $x_1$  e  $x_2$ ) que ocupam dois spin orbitais  $\chi_a$  e  $\chi_b$  (função de onda separável para cada elétron e que consideram tanto as coordenadas de posição espacial quanto o estado de *spin*). Assim temos duas situações possíveis de ocupação devido a indistinguibilidade dos elétrons (SZABO; OSTLUND, 1989):

$$\psi_{12}(x_1, x_2) = \chi_a(x_1)\chi_b(x_2) \quad (3.14)$$

ou

$$\psi_{21}(x_1, x_2) = \chi_a(x_2)\chi_b(x_1) \quad (3.15)$$

É possível representar estes dois estados através de uma combinação linear que expresse a antissimetria da função de onda.

$$\psi(x_1, x_2) = 2^{-1/2} [\chi_a(x_1)\chi_b(x_2) - \chi_a(x_2)\chi_b(x_1)] \quad (3.16)$$

A constante que aparece na equação acima, é o fator de normalização. O sinal de menos representa a antissimetria da função de onda pela troca de coordenadas dos elétrons. Como consequência direta, pode-se notar que se os elétrons estiverem no mesmo spin orbital, a função de onda se anula e este evento tem possibilidade nula de acontecer, o que está de acordo com o princípio de exclusão de Pauli. (SZABO; OSTLUND, 1989)

A representação direta da equação 3.16 se torna trabalhosa demais quando se tem um sistema com muitos elétrons, uma forma prática de representá-la é na forma de determinantes, como pode ser visto a seguir:

$$\psi(x_1, x_2) = 2^{-1/2} \begin{vmatrix} \chi_a(x_1) & \chi_b(x_1) \\ \chi_a(x_2) & \chi_b(x_2) \end{vmatrix} \quad (3.17)$$

Essa forma de representação por determinante é conhecida como determinante de Slater, e pode ser generalizada para a forma de N elétrons:

$$\psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = (N!^{-1/2}) \begin{vmatrix} \chi_a(x_1) & \chi_b(x_1) & \dots & \chi_z(x_1) \\ \chi_a(x_2) & \chi_b(x_2) & \dots & \chi_z(x_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \chi_a(x_N) & \chi_b(x_N) & \dots & \chi_z(x_N) \end{vmatrix} \quad (3.18)$$

O determinante de Slater constitui de um fator de normalização ( $N!^{-1/2}$ ) multiplicado pelo determinante de uma matriz com as linhas representando os elétrons e as colunas

os spin orbitais. Deste modo, trocando os elétrons de coordenadas na matriz, o sinal do determinante também muda, respeitando assim o princípio da antissimetria da função de onda. Do mesmo modo, se houver dois elétrons ocupando o mesmo spin-orbital, o determinante tem como resultado zero, respeitando o resultado disto ocorrer pelo princípio de exclusão de Pauli (SZABO; OSTLUND, 1989).

Como será visto depois, um único determinante de Slater como uma função de onda tentativa, implica na negligenciação da correlação eletrônica, o que equivale dizer, a repulsão elétron-elétron é apenas incluída como um efeito médio (JENSEN, 2017).

### 3.4 Método Variacional

O método variacional é utilizado para conseguir soluções aproximadas de problemas de autovalor, como estamos interessados em soluções da equação de Schrödinger independente do tempo, temos:

$$\widehat{H}\psi = E\psi \quad (3.19)$$

Na qual,  $\widehat{H}$  é o Hamiltoniano e  $\psi$  é a função de onda correspondente ao autovalor energia ( $E$ ). Como cada função de onda corresponde a um autovalor de energia, podemos dizer que existe um conjunto de soluções. Tal conjunto está representado a seguir em ordem crescente de energia (SZABO; OSTLUND, 1989).

$$\widehat{H}\psi_x = E_x\psi_x \quad x = 0, 1, 2, 3... \quad (3.20)$$

$$E_0 \leq E_1 \leq E_2 \leq E_3 \leq ... \quad (3.21)$$

O princípio variacional diz que dada uma função de onda aproximada que satisfaz as mesmas condições de contorno do problema real, o valor esperado da energia é sempre maior ou igual a energia exata. Tal afirmação pode ser mostrada nas equações abaixo, utilizando notação de Dirac (SZABO; OSTLUND, 1989).

$$\langle \psi | \psi \rangle = 1 \quad (3.22)$$

$$\langle \psi | \widehat{H} | \psi \rangle \geq E_0 \quad (3.23)$$

A igualdade só acontece quando a função de onda aproximada ( $\psi$ ) é idêntica a exata ( $\varphi$ ).

### 3.5 Aproximação Hartree-Fock para camada fechada

Para resolver a equação de Schrödinger, o método HF parte de uma aproximação para os spin orbitais de um determinante de Slater a fim de minimizar a energia pelo método variacional. Tal processo começa com a construção do Hamiltoniano dentro da aproximação de Born–Oppenheimer (JENSEN, 2017; HARTREE, 1928; SLATER, 1928):

$$\widehat{H} = \widehat{H}_{el} + V_{nn} = T_e + V_{ne} + V_{ee} + V_{nn} \quad (3.24)$$

Seguindo o raciocínio, temos que a energia do método HF dada por (LEVINE, 2013; HARTREE, 1928; SLATER, 1928):

$$E_{HF} = \langle D | \widehat{H}_{el} + V_{nn} | D \rangle \quad (3.25)$$

Na qual,  $D$  representa a função de onda antissimétrica pelo determinante de Slater. Como dito,  $V_{nn}$  não envolve coordenadas eletrônicas e  $D$  é normalizado, temos que:

$$\langle D | V_{nn} | D \rangle = V_{nn} \langle D | D \rangle = V_{nn} \quad (3.26)$$

O Hamiltoniano eletrônico é dividido em operadores de um elétron ( $\widehat{h}$ ) e o operadores de dois elétrons ( $\widehat{g}_{ij}$ ), como pode ser visto a seguir (LEVINE, 2013; SLATER, 1928)

$$\widehat{H}_{el} = \sum_i^{N_{elec}} \widehat{h} + \sum_i^{N_{elec}} \sum_{j>i}^{N_{elec}} \widehat{g}_{ij} \quad (3.27)$$

$$\widehat{h} = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{iA}} \quad (3.28)$$

$$\widehat{g}_{ij} = \frac{1}{r_{ij}} \quad (3.29)$$

Na qual, o operador de um elétron representa a energia cinética do elétron e sua interação com os núcleos, enquanto o operador de dois elétrons representa apenas a interação elétron-elétron. Utilizando as regras de Condon–Slater, o Hamiltoniano aplicado a função de onda do determinante de Slater tem a seguinte forma (LEVINE, 2013; SLATER, 1928):

$$\langle D | \widehat{H} | D \rangle = E_{HF} \equiv 2 \sum_{i=1}^{n/2} h_{ii} + \sum_{i=1}^{n/2} \sum_{j=1}^{n/2} (2J_{ij} - K_{ij}) + V_{nn} \quad (3.30)$$

Onde:

$$h_{ii} \equiv \langle \chi_i(1) | \widehat{h}(1) | \chi_i(1) \rangle \equiv \langle \chi_i(1) | -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{iA}} | \chi_i(1) \rangle \quad (3.31)$$

$$J_{ij} \equiv \langle \chi_i(1) \chi_j(2) | 1/r_{12} | \chi_i(1) \chi_j(2) \rangle \quad (3.32)$$

$$K_{ij} \equiv \langle \chi_i(1) \chi_j(2) | 1/r_{12} | \chi_j(1) \chi_i(2) \rangle \quad (3.33)$$

Na equação 3.30 a energia HF foi mostrada como a soma do valor esperado dos operadores de um e dois elétrons além da soma da interação núcleo-núcleo. Nas equações

3.32 e 3.33 é mostrado separadamente as integrais de coulomb( $J_{ij}$ ) e de troca( $K_{ij}$ ) (LEVINE, 2013).

Fazendo um análogo clássico, as integrais de coulomb representam interação elétron-elétron do tipo repulsão eletrostática, já as integrais de troca não possuem um análogo clássico, estão presentes como argumento matemático para representar o carácter de antissimetria da função de onda (LEVINE, 2013).

Realizado a derivação da equação que minimiza a energia de um único determinante (a derivação pode ser encontrada na seção 3.2.2 do livro Szabo e Ostlund (1989)), chegamos na equação a seguir:

$$\hat{F}(1)\chi_i(1) = \varepsilon_i\chi_i(1) \quad (3.34)$$

Na qual,  $\varepsilon_i$  é a energia do spin-orbital  $i$  e  $\hat{F}$  o operador de Fock. O operador de Fock é a soma dos operadores de um elétron e dois elétrons aplicados por orbital, como pode ser visto a seguir (LEVINE, 2013; FOCK, 1930; SLATER, 1928).

$$\hat{F}(1) = \hat{h}(1) + \sum_{j=1}^{n/2} [2\hat{J}_j(1) - \hat{K}_j(1)] \quad (3.35)$$

Em que os operadores são definidos como:

$$\hat{J}_j(1)\chi_i(1) \equiv \chi_i \int |\chi_j(2)|^2 \frac{1}{r_{12}} dv_2 \quad (3.36)$$

$$\hat{K}_j(1)\chi_i(1) \equiv \chi_j(1) \int \frac{\chi_i(2)\chi_j^*(2)}{r_{12}} dv_2 \quad (3.37)$$

O operador coulomb ( $\hat{J}_j(1)$ ) retrata a interação potencial entre o elétron 1 e a densidade eletrônica associada ao outro elétron ( $|\chi_j(2)|^2$ ). O número 2 multiplicando o operador coulomb na equação 3.35, faz alusão ao fato que existe dois elétrons em cada orbital espacial. O operador de troca ( $\hat{K}_j(1)$ ) não possui analogia clássica mas assim como a integral de troca, ele surge da necessidade de antissimetria na função de onda (LEVINE, 2013).

O verdadeiro operador Hamiltoniano e a função de onda envolvem as coordenadas de todos os  $n$  elétrons, porém o operador de Fock opera elétron por elétron, como pode ser visto na eq 3.34. É possível ver pelas equações 3.34, 3.36 e 3.37 que tal operador depende de suas próprias autofunções, na qual não são conhecidas inicialmente, por isso são utilizadas funções tentativas inicialmente no método e a aproximação de HF deve ser resolvida por processo iterativo (LEVINE, 2013).

Para obter a expressão da energia orbital, é multiplicado o spin-orbital conjugado em ambos os lados da equação 3.34 e integrado em todo espaço. Como a função de onda é normalizada, é obtido a seguinte equação (LEVINE, 2013; SLATER, 1928):

$$\varepsilon_i = \langle \chi_i(1) | \hat{F}(1) | \chi_i(1) \rangle \quad (3.38)$$

Podemos expandir a equação anterior para:

$$\varepsilon_i = \langle \chi_i(1) | \hat{h}(1) | \chi_i(1) \rangle + \sum_j [2 \langle \chi_i(1) | \hat{J}_j(1) | \chi_i(1) \rangle - \langle \chi_i(1) | \hat{K}_j | \chi_i(1) \rangle] \quad (3.39)$$

$$\varepsilon_i = h_{ii} + \sum_{j=1}^{n/2} (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (3.40)$$

Como a energia da equação anterior nos dá a energia de um orbital, podemos realizar a soma para todos os orbitais através da equação a seguir.

$$\sum_{i=1}^{n/2} \varepsilon_i = \sum_{i=1}^{n/2} h_{ii} + \sum_{i=1}^{n/2} \sum_{j=1}^{n/2} (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (3.41)$$

Manipulando a equação acima para que fique em relação a  $\sum_i h_{ii}$  e substituindo na equação 3.30, obtemos que a energia HF é (LEVINE, 2013; SLATER, 1928):

$$E_{HF} = 2 \sum_{i=1}^{n/2} \varepsilon_i - \sum_{i=1}^{n/2} \sum_{j=1}^{n/2} (2J_{ij} - K_{ij}) + V_{nn} \quad (3.42)$$

Desde que haja dois elétrons por orbital molecular, a quantidade  $2 \sum_i \varepsilon_i$  é a soma das energias orbitais. A subtração do segundo termo evita a contagem dupla da repulsão intereletrônica (LEVINE, 2013).

Como visto, a energia total não é simplesmente a soma das energias orbitais, o operador de Fock contém termos que descrevem a repulsão a todos os elétrons, tais termos apenas contam a repulsão como uma tendência média, por isto é dito que o método HF é uma aproximação de um campo médio (JENSEN, 2017).

### 3.6 Aproximação do conjunto de bases

Em 1951 Roothaan propôs uma nova forma de encarar os orbitais no cálculo HF, sua proposta consistiu em expandir os orbitais em um conjunto de funções de base ( $\phi$ ) por uma combinação linear (LEVINE, 2013).

$$\chi_i = \sum_{s=1}^b c_{si} \phi_s \quad (3.43)$$

Para um orbital molecular ser representado em termos de função de base, a mesma deve ter um conjunto completo, o que significa um conjunto infinito de funções de base ( $b = \infty$ ). Na prática isso não ocorre, então é trabalhado com um conjunto finito de acordo com a necessidade de cada cálculo, na qual  $b$  é grande o suficiente e  $\phi_s$  é bem escolhido (LEVINE, 2013).

Esta nova abordagem, atualmente é amplamente utilizada em todos os métodos de primeiros princípios que descrevem uma função de onda, pois se mostrou bastante útil na implementação e flexibilidade para diferentes tipos de orbitais moleculares.

Substituindo assim o orbital molecular da equação 3.34 por um conjunto de funções de base, obtemos (LEVINE, 2013):

$$\boxed{\sum_s c_{si} \hat{F} \phi_s = \varepsilon_i \sum_s c_{si} \phi_s} \quad (3.44)$$

multiplicado-se pelo conjugado da função de base ( $\phi_r^*$ ) e integrando, a equação acima leva à:

$$\sum_s c_{si} \langle \phi_r | \hat{F} | \phi_s \rangle = \varepsilon_i \sum_s c_{si} \langle \phi_r | \phi_s \rangle \quad (3.45)$$

$$\sum_s c_{si} (F_{rs} - \varepsilon_i S_{rs}) = 0 \quad r = 1, 2, \dots, b \quad (3.46)$$

onde:

$$F_{rs} \equiv \langle \phi_r | \hat{F} | \phi_s \rangle, \quad S_{rs} \equiv \langle \phi_r | \phi_s \rangle \quad (3.47)$$

Assim temos um conjunto de  $b$  equações lineares homogêneas com coeficientes desconhecidos  $c_{si}$  na equação 3.46. A solução não trivial desta equação é (LEVINE, 2013):

$$\boxed{\det(F_{rs} - \varepsilon_i S_{rs}) = 0} \quad (3.48)$$

A equação 3.46 é conhecida como Hartree-Fock-Roothaan, a sua solução são as raízes da equação secular acima que fornecem as energias orbitais  $\varepsilon_i$ . A resolução é feita via processo iterativo, já que as integrais  $F_{rs}$  dependem dos orbitais e estes por sua vez dependem dos coeficientes desconhecidos  $c_{si}$ . (LEVINE, 2013)

O processo iterativo começa com o chute inicial dos coeficientes  $c_{si}$  que geram uma tentativa para os orbitais moleculares. Esse conjunto inicial de orbitais moleculares é usado para computar o operador de Fock mostrado na equação 3.35, que por sua vez, é usado para o cálculo dos elementos da matriz 3.47. É alcançada a solução inicial da equação secular 3.48, as energias orbitais obtidas ( $\varepsilon_i$ ) são utilizadas resolver a equação 3.46 e deste modo melhorar o conjunto de coeficientes. Melhorando os coeficientes, consequentemente é aperfeiçoado a descrição dos orbitais moleculares, com o novo conjunto de orbitais moleculares é calculado novamente o operador de Fock e o processo recomeça, o ciclo dura até que a energia HF não varie mais dentro de um parâmetro de variação predefinido. Esse procedimento iterativo descrito é resumidamente o processo do campo auto-consistente ou sua sigla em inglês SCF (LEVINE, 2013).

A forma mais eficiente de resolver as equações de Roothaan é utilizando métodos de álgebra matricial. Para transformar a equação 3.44 em sua forma matricial é utilizado a regra da multiplicação de matrizes que leva a seguinte equação (LEVINE, 2013):

$$\boxed{FC = SC\varepsilon} \quad (3.49)$$

Na qual  $F, C$  e  $S$  são matrizes quadradas de ordem  $b$  com elementos  $F_{rs} = \langle \phi_r | \hat{F} | \phi_s \rangle$ ,  $S_{rs} = \langle \phi_r | \phi_s \rangle$  e  $c_{si}$ , respectivamente.  $\varepsilon$  é uma matriz diagonal cujo os elementos são as energias orbitais  $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_b$  (LEVINE, 2013).

## 4 Campo Autoconsistente Multiconfiguracional

O método Hartree-Fock foi uma revolução para a química computacional, pois possibilitou gerar soluções para a equação Schrödinger com até  $\pm 99\%$  da energia total, através de conjuntos de bases grande o suficiente. Porém este  $\pm 1\%$  restante (correspondente a energia de correlação) é muito importante para descrição de fenômenos químicos. Mesmo métodos *ab initio* que surgiram após o HF, como por exemplo teoria de perturbação de Moller-Plesset (MP), Teoria do Funcional da Densidade (DFT) e *Coupled-Cluster* (CC), não conseguem a descrição precisa o suficiente para processos químicos tais como o estudo da fotoquímica, quebra e formação de ligações, estruturas de ressonância e cálculos de estados excitados. Em comum, todos esses métodos utilizam apenas uma configuração eletrônica como referência, o que é de certa forma uma limitação dependo do caso (BORIN; ARAUJO, 2015; JENSEN, 2017).

Os métodos multiconfiguracionais é uma possível solução para essa deficiência na descrição de processos químicos mais complexos. Este método usa vários determinantes de Slater para a descrição de uma função de onda, introduzindo assim os efeitos de correlação eletrônica estática, proveniente da presença de configurações degeneradas ou quase degeneradas. Como resultado disso temos geometrias mais bem descritas não apenas na geometria de equilíbrio (BORIN; ARAUJO, 2015).

Os métodos de única referência eletrônica utilizam como base para o cálculo os orbitais gerados pelo campo autoconsistente, para os métodos multiconfiguracionais o SCF muda um pouco e passa a se chamar Campo Autoconsistente Multiconfiguracional ou sua sigla em inglês MCSCF. No MCSCF o processo de otimização não acontece apenas com os coeficientes da expansão dos spin-orbitais, mas também os coeficientes de cada determinante (SZABO; OSTLUND, 1989).

Neste método multiconfiguracional temos basicamente 3 espaços de orbitais, o espaço ativo que é preenchido com orbitais de ocupação eletrônica menor ou igual a dois e maior ou igual a zero, o espaço virtual é caracterizado por orbitais com ocupação eletrônica igual a zero e por fim o espaço inativo que representa os elétrons de caroço com ocupação eletrônica igual a dois. A construção do espaço ativo é a etapa mais importante, pois se o espaço ativo não estiver bem descrito ou construído da forma correta, o cálculo perde toda a representatividade no resultado. (BORIN; ARAUJO, 2015)

## 4.1 Espaço Ativo Completo do Campo Autoconsistente

Uma abordagem muito utilizada do MCSCF é o Espaço Ativo Completo do Campo Autoconsistente mais conhecido pela sua sigla em inglês CASSCF, na qual a principal diferença deste método reside na escolha de um conjunto de orbitais moleculares com o qual será construído todas as configurações possíveis, ao invés de escolher um conjunto de configurações e a partir dele construir o espaço ativo. (BORIN; ARAUJO, 2015)

Para cálculos do tipo MCSCF é possível incluir apenas os orbitais de valência no espaço ativo, o que é conhecido como *Full-valence-CASSCF*. Apesar de ser muito custoso computacionalmente o *Full-valence-CASSCF* produz estruturas otimizadas mais fiéis à realidade, pois quando não se utiliza todos os elétrons de valência no espaço ativo o método tende a superestimar alguns tipos ligações. A figura a seguir tem como finalidade exemplificar três diferentes configurações eletrônicas para os orbital da molécula de acetileno.(JENSEN, 2017)

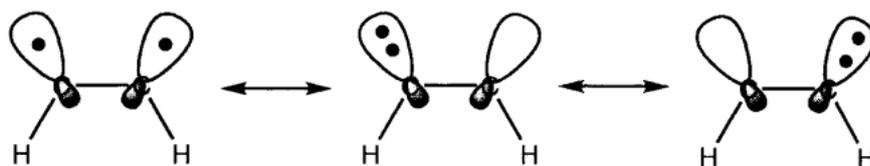


Figura 1 – Exemplo de diferentes configurações eletrônicas, onde cada configuração representa um determinante de Slater no espaço ativo (JENSEN, 2017)

## 5 O Método *Configuration Interaction*

Este método é um dos mais antigos e de simples entendimento dos métodos baseados no princípio variacional, ao mesmo tempo é um dos métodos mais custosos computacionalmente falando (JENSEN, 2017).

A função de onda é construída através de uma combinação linear de determinantes de Slater expandidos em coeficientes, sendo que o primeiro termo da expressão é o de referência, na qual deve ser a menor energia gerada por um método anterior e os outros termos são excitações crescentes deste termo original. A função de onda referência pode ser tanto proveniente do CASSCF quanto do SCF. Este é a descrição simplória do que é conhecido como *Multi-Reference Configuration Interaction* (MRCI) quando a função referência é proveniente do CASSCF ou *Configuration Interaction* (CI) quando é proveniente do SCF. (JENSEN, 2017)

As excitações podem ser simples (S), duplas (D), triplas (T) e assim por diante, se tivermos uma função de onda composta de combinações lineares com todas as excitações possíveis, temos *Full CI*, e que seria o limite do método CI. Isto é descrito pela equação a seguir.

$$\Psi_{CI} = a_0\Phi_{SCF} + \sum_S a_S\Phi_S + \sum_D a_D\Phi_D + \sum_T a_T\Phi_T + \dots = \sum_{i=0} a_i\Phi_i \quad (5.1)$$

O próximo passo é a otimização dos coeficientes de configuração pelo método variacional. Se os determinantes iniciais forem construídos em uma base completa, a função de onda CI otimizada será exata e a energia obtida seria equivalente a energia real, do ponto de vista teórico. Porém esta otimização envolve matrizes muito grandes, o que por consequência demanda um esforço computacional gigantesco, e de fato só é factível para sistemas muito pequenos. Por tal motivo, geralmente a expressão da equação 5.1 é truncada no terceiro termo, restringindo assim a função para excitações simples e duplas. (GONCALVES, 2018)

O método MCSCF introduz efeitos de correlação eletrônica não dinâmica ou estática ao sistema. Com o cálculo CI temos agora os efeitos de correlação dinâmica adicionados ao sistema. Deste modo, energias obtidas pelo método MRCI truncado alia tanto o conceito de espaço ativo quanto a correlação dinâmica dos elétrons.

O método *Full CI* possui a propriedade *size consistency*, ou seja, a energia de um sistema qualquer com N átomos separados para além do limite assintótico, é a mesma de um sistema com a energia do mesmo átomo isolado multiplicado N vezes. Porém, quando se realiza o truncamento dos termos do método CI temos a perda dessa propriedade, isto leva ao que é chamado problema da *size inconsistency* (SZABO; OSTLUND, 1989). A

perda dessa propriedade obriga os cálculos nos limites assintóticos serem feitos com todos os átomos, o que em alguns casos gera problemas de convergência.

## 6 Bases de Dunning

O uso de métodos pós-HF exigem um conjunto de bases otimizadas para esses tipos de cálculos. Este conjunto de base deve ser calibrado para reproduzir não apenas os espaços ativos, mas também o espaço virtual com o intuito de descrever as excitações consideradas pelo método e assim obter a maior parte de energia de correlação (GALVAO, 2012).

Um conjunto de bases que é vastamente utilizada e atende a necessidade deste nível de cálculo foi proposto por Dunning em 1989. Este tipo de conjunto de bases separa os orbitais em dois conjuntos, o primeiro conjunto de bases teria como objetivo definir uma representação precisa dos orbitais Hartree-Fock e o segundo conjunto entraria para maximizar a energia de correlação. Assim Dunning mostrou uma forma eficiente na descrição da correlação de um sistema sem aumentar em demasia o custo computacional (GONCALVES, 2018; DUNNING, 1989).

Estas funções de bases também são conhecidas como *correlation consistent*, este nome se refere ao fato que as bases são projetadas de tal forma que as funções que contribuem com quantidades parecidas de energia de correlação são incluídas no mesmo estágio, independente do tipo de função. Isso significa que se a redução de energia na terceira função tipo d for similar a segunda função tipo f e a primeira do tipo g, a adição de funções de polarização deve portanto ser feita na ordem 3d2f1g. Há diferentes tamanhos de bases de Dunning, na qual diferem basicamente na quantidade de funções contraídas que são adicionadas a cada momento angular máximo, explicitado pelo conjunto de base, o que é normalmente chamado de *double*, *triple* e *quadruple zeta*. Isto pode ser exemplificado na tabela a seguir, que mostra diferentes composições das bases de Dunning. Vale ressaltar que o nome destas bases é *correlation consistent polarized Valence*, seguindo do número *zeta* correspondente, ou o seu acrônimo cc-pVDZ, cc-pVTZ, cc-pVQZ para as bases *double*, *triple* e *quadruple zeta*, respectivamente (JENSEN, 2017; DUNNING, 1989).

Tabela 1 – Composição das bases de Dunning em termos de funções de base

Bases	H-He		Li-Be		Na-Ar	
	Contraída	Expandida	Contraída	Expandida	Contraída	Expandida
cc-pVDZ	2s1p	4s	3s2p1d	9s4p	4s3p2d	12s8p
cc-pVTZ	3s2p1d	5s	4s3p2d1f	10s5p	5s4p3d1f	15s9p
cc-pVQZ	4s3p2d1f	6s	5s4p3d2f1g	12s6p	6s5p4d2f1g	16s11p

Note que a cada aumento no número zeta é adicionado um novo tipo de função de polarização de ordem maior. Alguns trabalhos indicam que para sistemas na segunda

linha das tabela periódica a performance é consideravelmente melhorada pela adição de uma função extra do tipo *tight d* (JR; PETERSON; WILSON, 2001). Isto é necessário por ser uma correção de um erro inerente a este tipo de função de base.

Além da correlação eletrônica, a base de Dunning pode considerar também com maior precisão as interações de longa distância, através da adição de funções difusas otimizadas, na qual levam o termo *augmented* quando adicionadas. Deste modo, estas funções de Dunning “aumentadas” levam o nome de *augmented correlation-consistent polarized valence basis set*, ou seu acrônimo *aug-cc-pVXZ*, ou até mesmo como forma reduzida do acrônimo como *AVXZ*, onde o X representa a quantidade de funções *zeta*. Quando tais funções tem a adição de função do tipo *tight d*, como é o caso deste trabalho, o acrônimo se torna *AV(X+d)Z* (GONCALVES, 2018).

Parte II

Metodologia

## 7 Extrapolação para a base completa

Assim como no método CI, se forem realizadas todas as excitações possíveis através do método *Full* CI chegaríamos ao limite do método, podemos fazer o mesmo com a base de Dunning, pois elas são construídas de modo a convergir sistematicamente a um limite de base completa. Deste modo, se tivéssemos um conjunto de bases com infinito número *zeta* teríamos um conjunto de base completa (CBS do inglês *Complete Basis Set*), e desta forma uma energia exata no *Full* CI. Porém isto não é possível computacionalmente e o máximo que podemos chegar é quando extrapolamos a base.

A extrapolação para a base completa é uma técnica bastante útil para contornarmos o problema do custo computacional, e ela se baseia no fato de que com o aumento da base teríamos a diminuição da energia até o valor exato. Partindo de uma analogia, a extrapolação seria como uma função exponencial  $y = e^{-x}$ , que a medida que o número das abscissas( $x$ ) aumenta, o valor de  $y$  tende a zero. Continuando a analogia no plano cartesiano  $xy$ , o valor das ordenadas ( $y$ ) seria a diferença entre o valor calculado e o valor real, contudo só tende a este valor real quando o valor de  $x$  for infinito. Desta forma, o desafio para a extrapolação para a base completa se dá em achar qual é a função que descreve o aumento das bases para o limite da energia que respeite o princípio variacional.

Dos diversos modelos de extrapolação que existem, neste trabalho foi escolhido o protocolo de Karton e Martin (2006) para a energia CASSCF e o método *Uniform Singlet-Triplet Pair Extrapolation* (USTE) proposto por Varandas (2007) para a energia de correlação dinâmica.

A extrapolação de Karton e Martin (2006) é uma extrapolação da energia HF que garante resultados muito bons mesmos com bases pequenas na extrapolação. A energia CBS será dada pela seguinte equação

$$E_X^{CAS}(R) = E_\infty^{CAS}(R) + \frac{B}{X^{5.34}} \quad (7.1)$$

Na qual, X representa o número cardinal da base, no caso deste trabalho será 3 ou 4 para AV(T+d)Z e AV(Q+d)Z, respectivamente, pois para métodos pós-HF multiconfiguracionais é indicado utilizar um número cardinal a mais na extrapolação. A energia CBS está representada por  $E_\infty^{CAS}$ , ou seja, quando X tende a infinito. A variável  $R$  é um vetor que representa a geometria da molécula. B é uma parâmetro de ajuste da curva que depende das energias obtidas por métodos *ab initio*.

De acordo com método USTE, a extrapolação da correlação dinâmica é dada pela seguinte equação:

$$E_X^{dc} = E_\infty^{dc} + \frac{A_3}{(X - 3/8)^3} + \frac{A_5^{(0)} + cA_3^n}{(X - 3/8)^5} \quad (7.2)$$

Na qual, o processo de ajuste da curva nos dá a energia CBS ( $E_\infty^{dc}$ ) e o parâmetro de ajuste  $A_3$ . Já os parâmetros  $A_5^{(0)}$ ,  $c$  e  $n$  são independentes do sistema e constantes para métodos pós-HF. Os valores para o método MRCI são  $A_5^{(0)} = 0.0037685459E_h$ ,  $c = -1.17847713E_h^{1-(n)}$  e  $n = 1.25$  (VARANDAS, 2007).

Para energia MRCI/CBS, basta somar a energia da correlação dinâmica extrapolada com a energia obtida  $E_\infty^{CAS}$  na equação 7.1. O método USTE além de possuir baixa variação dos resultados, ainda leva em conta as discrepâncias na convergência de excitações simples e duplas (GONCALVES, 2018).

## 8 Métodos *ab initio* Empregados

Para o cálculo das geometrias de equilíbrio das moléculas, foi utilizado o método CASSCF com o conjunto de base de Dunning AV(Q+d)Z, as quais foram baseadas no artigo experimental de Thorwirth et al. (2011) para o mínimo global (OSiS) e de Liu et al. (2013) para as demais estruturas. A partir desse ponto de partida, foram feitas outras combinações de geometrias possíveis a serem otimizadas tanto para o estado singlete quanto para o estado tripleto. O espaço ativo utilizado foi *full-valence*, que constituiu de 16 elétrons em 12 orbitais.

Para os cálculos da formação da molécula SiS foi utilizado o mesmo método CASSCF e conjunto de base AV(Q+d)Z. Para reações com HS foram calculados os estados duplete e quadruplete, enquanto para reação com H<sub>2</sub>S foram calculados os estados singlete e tripleto. Assim como para os cálculos derivados da moléculas OSiS, foi utilizado todos os orbitais de valência como espaço ativo, sendo 11 elétrons em 9 orbitais para os cálculos com HS e Si e 12 elétrons em 10 orbitais para os cálculos com H<sub>2</sub>S e Si.

Para confirmação das estruturas que foram obtidas pela otimização sejam estruturas de mínimo, após cada cálculo de otimização CASSCF/AV(Q+d)Z foi realizado o cálculo da matriz Hessiana. A partir deste cálculo obtemos as informações de frequência vibracional e da energia de ponto zero (ZPE do inglês *Zero point energy*) do sistema em questão.

Para melhorar a acurácia do cálculo da energia, realizou-se o método MRCI com correção de Davidson nas estruturas já otimizadas a nível CASSCF/AV(Q+d)Z. Em seguida, para os estados estacionários de interesse relacionados com a moléculas OSiS, a base foi extrapolada para o limite de base completa (CBS) através da energias obtidas com os conjuntos de base AV(T+d)Z e AV(Q+d)Z. Desta forma, a energia final de cada estrutura é obtida a nível MRCI(Q)/CBS e com correção da energia de ponto zero (ZPE).

Para as moléculas relacionadas com as reações HS+Si e H<sub>2</sub>S+Si, o refinamento da energia foi realizado com mesma metodologia, contudo ao invés de extrapolar para a base completa foi realizado os cálculos de correlação explícita (F12).

Para o cálculo de dissociação linear da molécula OSiS foi utilizado a simetria  $C_{2v}$ , nos demais cálculos com o angulo relaxado ou não linear, os cálculos foram realizados com simetria  $C_S$ . Os mínimos provenientes das reações H<sub>2</sub>S + Si e HS + Si foram realizados os cálculos sem simetria.

O cálculo de dissociação linear dos átomos de oxigênio da molécula OSiS foi realizado com passos de 0,1 angstrom, a coordenada de distância silício-enxofre foi re-otimizada a cada passo em relação a simetria  $A_1$  estado singlete (estado fundamental), enquanto o

ângulo formado entre os três átomos foi mantido fixo a 180 graus. O mesmo foi realizado com o átomo de enxofre. Utilizou-se mesma metodologia para a criação da superfície de energia potencial, com a diferença que não houve re-otimização para a coordenada interatômica, pois varreu-se todos os pontos de interesse ao redor do mínimo.

Como previsto na introdução deste trabalho, em determinado momento do caminho reacional haveria um cruzamento de estados singleto e tripleto, por tal motivo, estimou-se qualitativamente a probabilidade de transição entre este cruzamento de estados através de cálculos do acoplamento spin-orbita (SO). Para tal, a matriz completa spin-orbita foi calculada com o operador Breit-Pauli (BERNING et al., 2000). O Hamiltoniano eletrônico dos autoestados de spin, chamados de  $|S\rangle$ ,  $|T, 1\rangle$ ,  $|T, 0\rangle$  e  $|T - 1\rangle$ , são usados para construir a matriz de representação total do Hamiltoniano ( $H_{el} + H_{SO}$ ). Assim a probabilidade de transição eletrônica singleto tripleto dependerá da magnitude do termo  $V_{SO}$ , que está definido na equação a seguir.

$$V_{SO}^2 = \sum_{M_S=-1}^1 = |\langle T, M_S | H_{SO} | S \rangle|^2 \quad (8.1)$$

Os pontos que ocorrem cruzamentos da superfície de energia potencial singleto-tripletto foram confirmados e encontrados utilizando rotina implementada no software MOLPRO. Todos os métodos utilizados neste trabalho estão implementados no programa de cálculos *ab initio* MOLPRO (WERNER et al., 2012).

## Parte III

### Resultados e Discussão

## 9 Dissociação Linear do OSiS ( $^1\Sigma^+$ )

O resultado da dissociação linear otimizada para diatômica com simetria  $A_1$  da molécula OSiS ( $^1\Sigma^+$ ) é apresentado na figura a seguir:

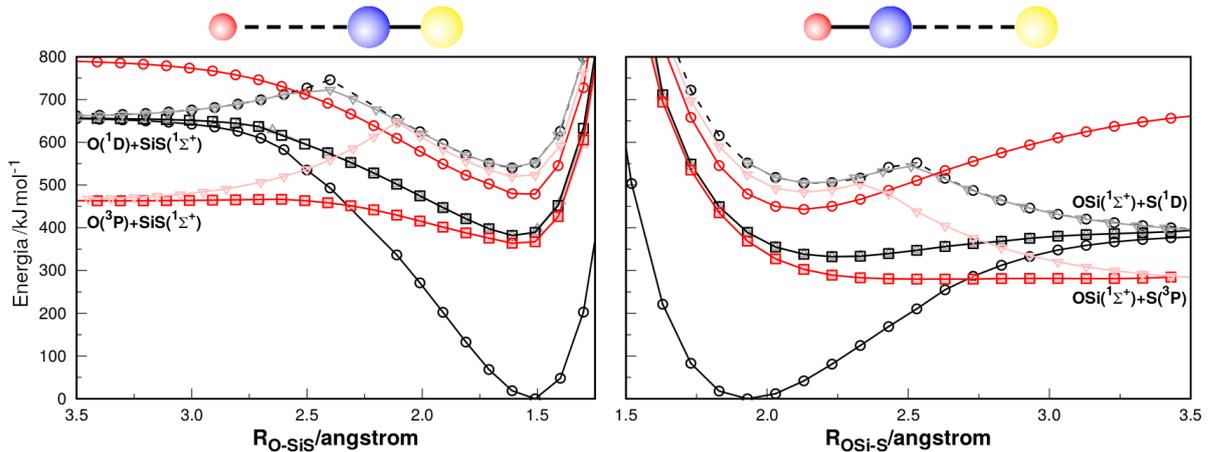


Figura 2 – Caminho de dissociação linear para a molécula OSiS, lado esquerdo separação do oxigênio e lado direito separação do enxofre. Em tons de vermelho estão representados os estados tripletos de simetrias  $A_1, B_1, B_2, A_2$  e em tom escuro representa as mesmas simetrias para estado singlete. As energias estão a nível MRCI(Q)/AV(T+d)Z

Desta figura 2 podemos tirar dois fatos importantes para o entendimento inicial do caminho de reação da molécula OSiS. Primeiramente, o caminho de dissociação de mínima energia pode ocorrer de forma linear e sem barreiras energéticas, em seguida, verifica-se a confirmação do cruzamento de estados singlete e tripleto a medida que a dissociação acontece tanto para o enxofre quanto para o oxigênio.

Na Figura 2 vemos que o estado singlete tem cinco estados eletrônicos correlacionados que são degenerados no limite assintótico, dentre eles dois estados continuam degenerados na aproximação dos átomos para a ligação química. Desde que estes estados não sejam repulsivos, é de se esperar que contribuem positivamente para a reação de troca  $\text{SiS} + \text{O} \rightarrow \text{S} + \text{SiO}$ .

## 10 Perfil da Superfície de Energia Potencial

Como descrito na metodologia, foram otimizadas estruturas conhecidas e desconhecidas até então na literatura, portanto foram encontradas as principais estruturas mais estáveis e os estados de transição relevantes tanto para o estado singleto quanto para o tripleto. Dito isto, inicialmente será discutida as estruturas mais relevantes que ajudam a explicar o caminho de reação que é o objetivo principal deste trabalho, logo após será mostrado outras possíveis rotas de transformação da molécula.

Na figura abaixo é mostrado o perfil do caminho de reação observada na Figura 2, desta vez com os resultados otimizados em todos os graus de liberdade no limite da base completa.

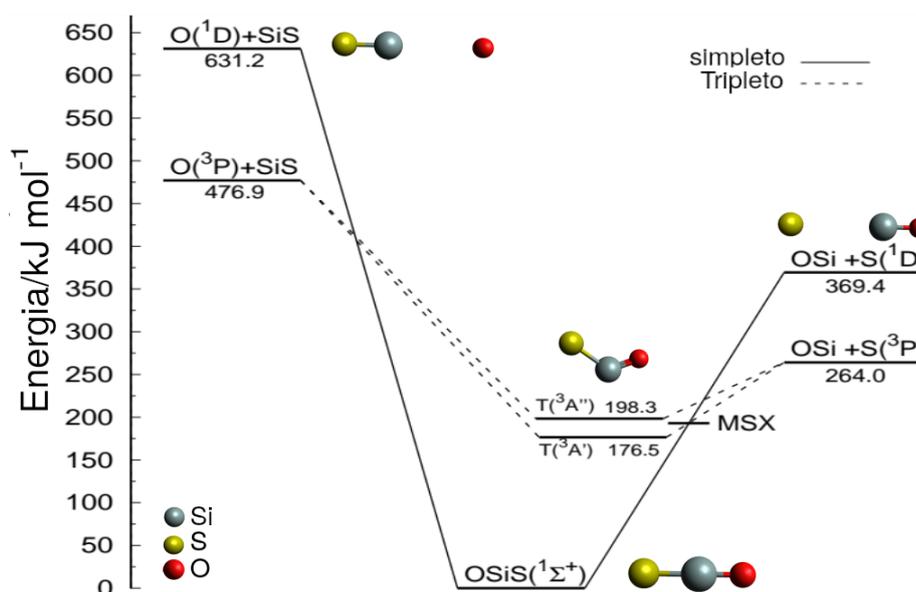


Figura 3 – Perfil de energia potencial para a dissociação da molécula OSiS. As energias estão a nível MRCI(Q)/CBS, as linhas pontilhadas representam o caminho dos estados tripletos e a contínua para o estado singleto

Na figura acima, é visto que a molécula de SiS é facilmente convertida em OSi sem nenhuma barreira energética, através de reações com oxigênio atômico no estado fundamental ( $^3P$ ). É possível ver que há um cruzamento de estados singleto e tripleto para a formação da molécula estável OSiS( $^1\Sigma^+$ ), esta região de cruzamento está simbolizada pela sigla MSX (*Minimum on Seam of Crossing*, termo que significa o ponto de menor energia na linha de cruzamento de estados). Caso uma transição não ocorra, é formada a molécula angular em seu estado tripleto de maior estabilidade, simbolizada por T( $^3A'$ ). O estado tripleto é caracterizado nesta molécula como sendo angular e com dois estados de simetria  $C_s$  bem próximos energeticamente e similares geometricamente. Do ponto de vista

astroquímico, em regiões de choque, este caminho de reação prevê uma fácil destruição de moléculas SiS na presença de oxigênio atômico em fase gasosa.

Estudando o caminho inverso de reação, com o choque de SiO e enxofre em estado fundamental temos a seguinte figura.

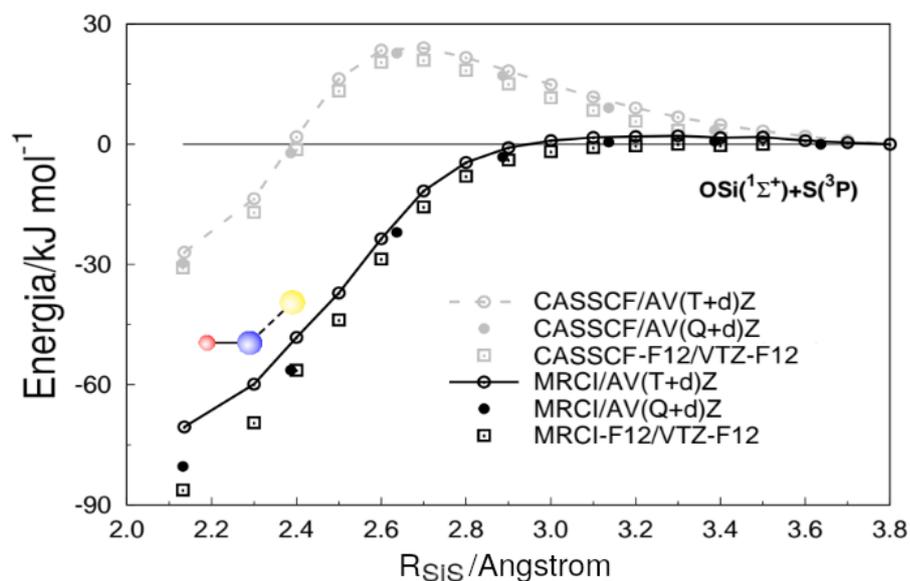


Figura 4 – Ponto a ponto do ataque no estado fundamental de um átomo de enxofre na molécula OSi, com os graus de liberdade otimizados a cada ponto. Em escala de cinza, cálculos sem efeitos de correlação dinâmica eletrônica, em tom mais escuro cálculos com efeitos de correlação dinâmica

Como visto na figura acima, o caminho de energia mínima representado para o choque em estado tripleto não ocorre de maneira linear, em contraste ao estado singleto que a reação ocorre linearmente. Uma barreira por volta de  $20\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  pode ser encontrada dependendo do nível de cálculo utilizado, como por exemplo o método CASSCF mostra essa barreira energética, porém ao introduzir efeitos de correlação dinâmica eletrônica esta barreira desaparece por completo. Assim, tal reação descrita pela Figura 4 é altamente provável de ocorrer de forma atrativa pela superfície de energia potencial.

Apesar de sem barreira energética, a reação  $\text{SiO}(^1\Sigma^+) + \text{S}(^3P) \rightarrow \text{SiS}(^1\Sigma^+) + \text{O}(^3P)$  é bastante endotérmica e por tal razão não é provável que aconteça, a menos que, ao invés de resultar na expulsão do átomo oxigênio, o processo ocorra via cruzamento de spin para formar  $\text{OSiS}(^1\Sigma^+)$ . A molécula angular OSiS em tripleto é de certa forma não estável, se comparada a seu estado singleto, e como temos a interseção de estados nesta região é provável que a reação se estabilize no seu estado singleto OSiS, reduzindo seu estado tripleto a um intermediário neste caso específico. Como estas espécies geradas necessitam liberar a energia potencial quando se transformam em uma espécie mais estável, e no meio interestelar o choque de três corpos é bastante improvável pela natureza diluída do ambiente, é provável que tais reações descritas se estabilizem por emissão espontânea de

radiação ou libere a energia na superfície de um grão como forma de energia térmica, o que é as formas possíveis de liberação de energia neste ambiente.

Com o intuito de estudar o quão provável seria a transição de estados tripleto-singlete na molécula de OSiS, foi realizado o cálculo do acoplamento spin-orbita(SO) em torno do mínimo energético, variando o ângulo da ligação do tripleto em ambos os estados de simetria, o resultado deste cálculo está mostrado na figura a seguir.

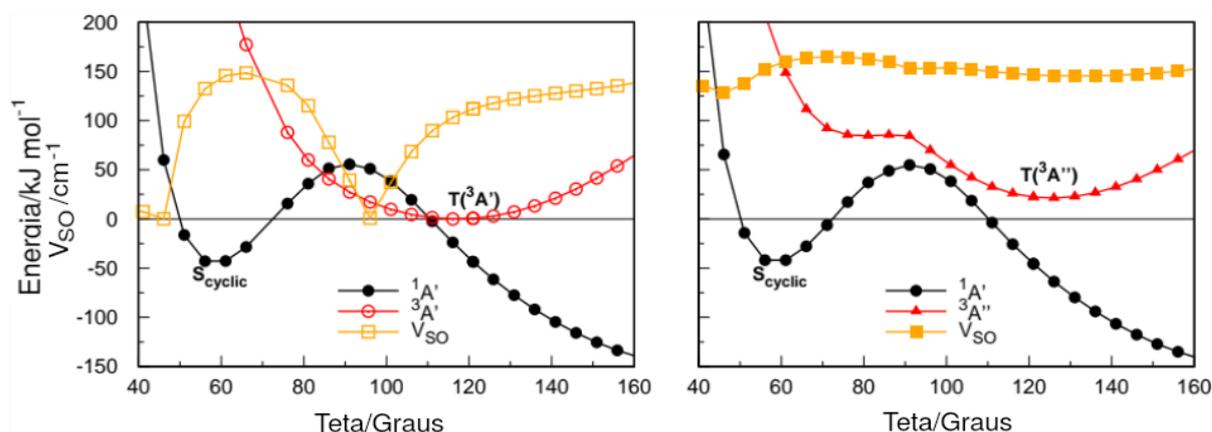


Figura 5 – Cálculo da magnitude do acoplamento spin-orbita em relação ao perfil da superfície de energia potencial do tripleto A' e A'' com o singlete. Ambos estão com suas distâncias fixas otimizadas e com o ângulo sendo variado. Cálculo a nível MRCI(Q)/AV(T+d)Z

A figura acima mostra que é muito provável que ocorra o cruzamento entre estados tripleto e singlete devido à proximidade ao mínimo energético do estado tripleto  ${}^3A'$ , este cruzamento acontece a apenas  $3 \text{ kJ mol}^{-1}$  acima do mínimo energético, sendo que a energia de ponto zero para este mínimo é calculada em  $11 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Além disso, também é mostrado que o termo de acoplamento spin-orbita ( $V_{SO}$ ) tem valor considerável no cruzamento perto do mínimo  $T({}^3A')$ , o que indica uma grande chance de troca de estados de spin no cruzamento. O tripleto A'' tem um valor ainda maior devido a existência de mais termos  $\langle T, M_S | H_{SO} | S \rangle$  que não se cancelam, contudo não há cruzamento da energia dos perfis singlete e tripleto.

Até então podemos tirar algumas conclusões sobre o caminho de reação desse sistema, dependendo do ambiente interestelar a reação pode acontecer de forma direta com o ataque de átomos de oxigênio a SiS ou de forma inversa com o ataque de átomos de enxofre a molécula de OSi. De forma direta foi mostrado que a reação ocorre sem barreira energética e que leva a expulsão do átomo de enxofre. Na reação inversa é improvável que ocorra a expulsão do átomo de oxigênio, contudo a reação leva a um intermediário OSiS tripleto que possui mínimo muito próximo ao cruzamento de superfícies potenciais, tão próximo que apenas sua energia de ponto zero já suficiente para ser convertido a singlete e assim na molécula de OSiS em seu estado mais estável. Por fim, ocorrerá a estabilização

por emissão radioativa ou outra forma de dissipação da energia, como por exemplo, pela superfície de um grão de poeira estelar que esteja em contato.

Até o momento foi discutido o caminho de reação principal da reação onde liga os reagentes aos seus principais produtos, mas existe também uma rota alternativa de reação. Tal rota é possível de ocorrer quando não há estabilização da molécula OSiS singlete e conseqüentemente leva a um caminho de reação de ciclização e formação de isômeros geométricos, como pode ser visto na figura a seguir.

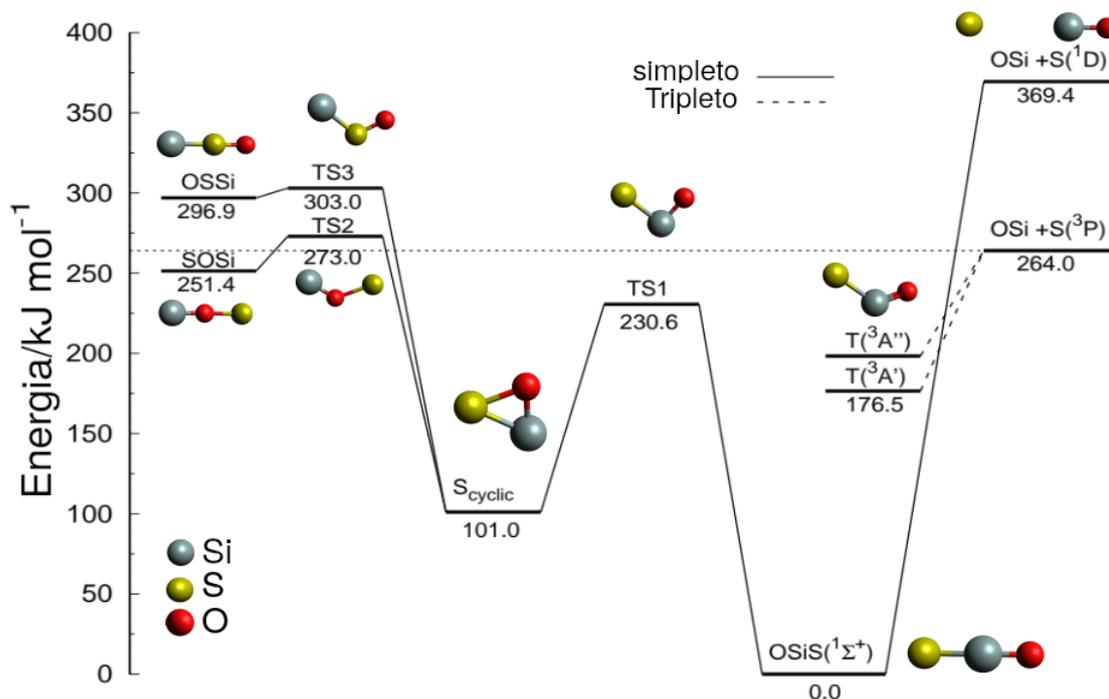
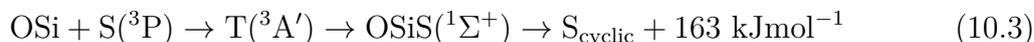
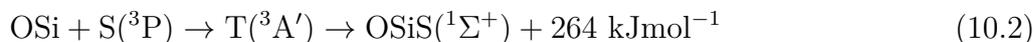
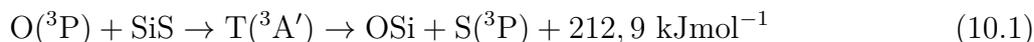


Figura 6 – Perfil de energia potencial para os diferentes isômeros e estados de transição. Energias com nível de cálculo MRCI(Q)/CBS com correção ZPE

Como mostrado acima, 3 isômeros geométricos da molécula OSiS podem ser alcançados, sendo estes as moléculas OSSi e SOSi ligadas pela molécula cíclica. E por sua vez cada uma dessas novas moléculas aqui apresentadas possui um estados de transição próprio, contrastando com fato que os outros caminhos de reação até então estudados não apresentavam barreira energética.

Do ponto de vista termodinâmico, as moléculas localizadas abaixo da linha pontilhada horizontal da figura 6 tem chance de serem formadas por apresentarem energia de ligação positivas. Destas a mais plausível de formação, depois da OSiS linear, é a molécula cíclica, pois apresenta uma diferença de energia potencial de 163.0 kJ mol<sup>-1</sup> da molécula original e tem uma energia de isomerização de 129.6 kJ mol<sup>-1</sup> passando pela molécula OSiS (¹Σ<sup>+</sup>), deste modo bem mais estável quando se comparada com SOSi. Por isso, este trabalho prevê que esta estrutura cíclica (que ainda não foi observada experimentalmente) pode ser obtida empiricamente ou ainda observada no meio interestelar.

Com as informações obtidas neste trabalho, podemos conjecturar as seguintes reações possíveis para este sistema.



No final de cada uma das reações acima está o valor do seu poço potencial, ou seja, a diferença entre a energia obtida dos reagentes menos a energia dos produtos. Cada uma dessas reações representa um cenário que pode ocorrer no meio interestelar obedecendo a seguinte lógica: as equações 10.1 e 10.2 são as mais plausíveis de acontecer, seguida pela equação 10.3.

Os parâmetros e dados ligados à geometria e energia das moléculas por este trabalho estudadas, podem ser encontradas na tabela a seguir.

Tabela 2 – Propriedades dos pontos estacionários da superfície de energia potencial singlete e tripleto.<sup>a</sup>

	$R_{\text{OSi}}$	$R_{\text{SiS}}$	$R_{\text{OS}}$	$E^b$	$E(\text{ZPE})^b$	$E(\text{CBS})$	$\omega_1$	$\omega_2$	$\omega_3$	$\omega_4$
$\text{OSiS}({}^1\Sigma^+)$	1.516	1.930	3.446	0.0	0.0	0	606	1279	2471	2527
$\text{T}({}^3\text{A}')$	1.526	2.131	3.201	202.3	172.5	176.5	220	503	1194	-
$\text{T}({}^3\text{A}'')$	1.537	2.170	3.273	223.3	193.4	198.3	257	465	1156	-
$\text{S}_{\text{cyclic}}$	1.652	2.134	1.877	128.2	98.5	101.0	437	531	948	-
$\text{SOSi}$	1.518	3.346	1.828	270.0	264.7	251.4	340	1226	2207	2223
$\text{OSSi}$	3.426	1.931	1.494	298.3	295.8	296.9	614	1129	2360	2365
$\text{TS1}$	1.566	2.137	2.587	252.2	219.4	230.6	474	742 <i>i</i>	915	-
$\text{TS2}$	1.523	3.116	1.994	298.0	267.5	273.0	343 <i>i</i>	447	1346	-
$\text{TS3}$	2.962	2.044	1.527	332.5	300.7	303.0	172 <i>i</i>	579	986	-
$\text{S}({}^3\text{P}) + \text{SiO}$	1.529			282.3	248.4	264.0	1211	-	-	-
$\text{S}({}^1\text{D}) + \text{SiO}$	1.520			394.7	360.8	369.4	1211	-	-	-
$\text{SiS} + \text{O}({}^3\text{P})$		1.959		477.9	441.0	476.9	716	-	-	-
$\text{SiS} + \text{O}({}^1\text{D})$		1.944		662.2	625.3	631.2	716	-	-	-

<sup>a</sup> Energias dadas em kJ/mol, frequências ( $\omega$ ) em  $\text{cm}^{-1}$  e comprimentos de ligações em angstroms.

<sup>b</sup> Usando o conjunto de bases AV(Q+d)Z

# 11 Superfície de Energia Potencial OSiS

Com o objetivo de exemplificar melhor a superfície de energia potencial (PES) da molécula OSiS ( $^1\Sigma^+$ ) aqui estudada e comparar com os dados otimizados, foi construída uma PES restrita a geometria linear através de 12330 cálculos pontuais em seu estado fundamental, a nível CASSCF/AV(Q+d)Z. A seguir está mostrado a PES em 2D e 3D, respectivamente.

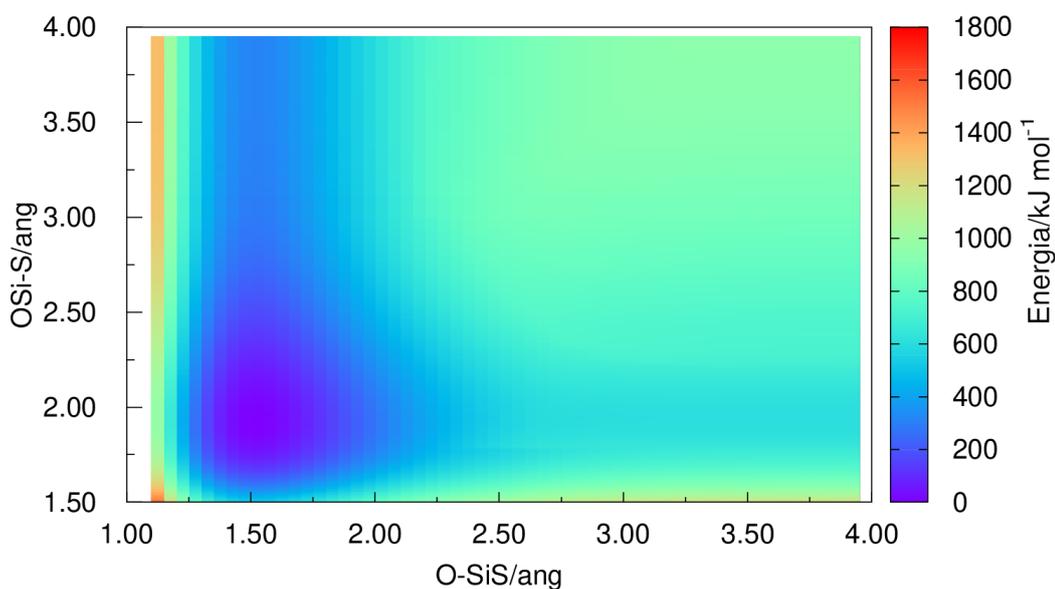


Figura 7 – Superfície de energia potencial em 2D para OSiS ( $^1\Sigma^+$ )

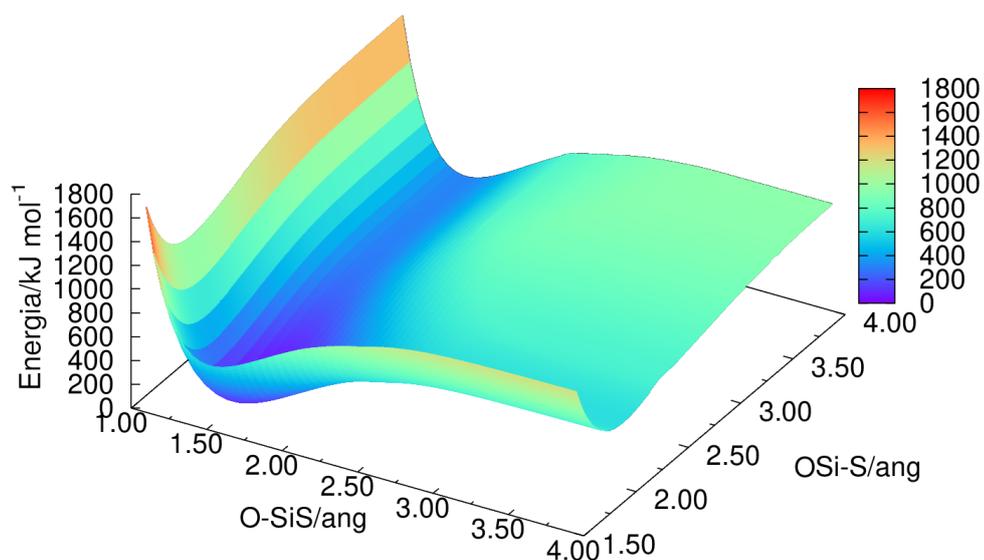


Figura 8 – Superfície de energia potencial em 3D para OSiS ( $^1\Sigma^+$ )

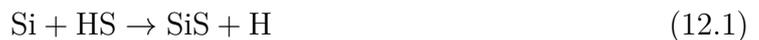
As duas figuras mostradas anteriormente confirmam os dados até então apresentados, como pode ser visto a geometria linear possui um único mínimo localizado por volta de 1.5 e 1.9 angstrom, assim como relatado na Tabela 2. O caminho de reação com menor energia se localiza nesta geometria de equilíbrio e não apresenta barreiras energéticas, como pode ser notado, a dissociação do átomo de enxofre é favorecida em face da dissociação do átomo de oxigênio, confirmando o que é mostrado na figura 3.

Tais superfícies são úteis para varrer todas as possibilidades de caminho de reação possíveis e descobrir algum mínimo local que passou despercebido pela otimização. Porém a utilidade mais importante da construção de PES é como material para cálculos de dinâmica molecular.

## 12 Formação da molécula SiS

É esperado que este trabalho ajude a explicar as origens das moléculas a base de silício e mais especificamente o caminho de reação para a formação do monóxido de silício pela destruição do monossulfeto de silício. Contudo, foi mostrado que a molécula de SiS é facilmente convertida na molécula de SiO, o que explica o fato da abundância média de SiO ser maior que a de SiS, porém não é explicado como SiS é formado e nem o aumento da abundância de SiS em certas regiões (PODIO et al., 2017; ROSI et al., 2018).

Os resultados a seguir são da investigação da formação da molécula SiS através das seguintes reações:



Reações com silício atômico são esperadas pela sua certa abundância nas nuvens moleculares, especialmente na região KL da nebulosa de Orion que apresenta abundância de silício cerca de 3,4 maior que o normalmente encontrado (HAAS; HOLLENBACH; ERICKSON, 1985).

### 12.1 Formação através do Hidrossulfeto

Para estudar a reação entre a molécula de hidrossulfeto com silício atômico (reação 12.1) foi realizado uma dissociação da molécula HSSi na sua geometria mais estável. Desta forma, temos uma ideia do caminho de reação da formação e destruição das moléculas e átomos presentes nessa reação, visto que a dissociação foi realizada com todos os graus de liberdade relaxados, ou seja, não fixos e reotimizados a cada ponto em relação ao estado fundamental. Além disso, o cálculo abordou os estados de multiplicidade de spin mais estáveis a essa configuração reacional. Tal dissociação está representada na figura a seguir:

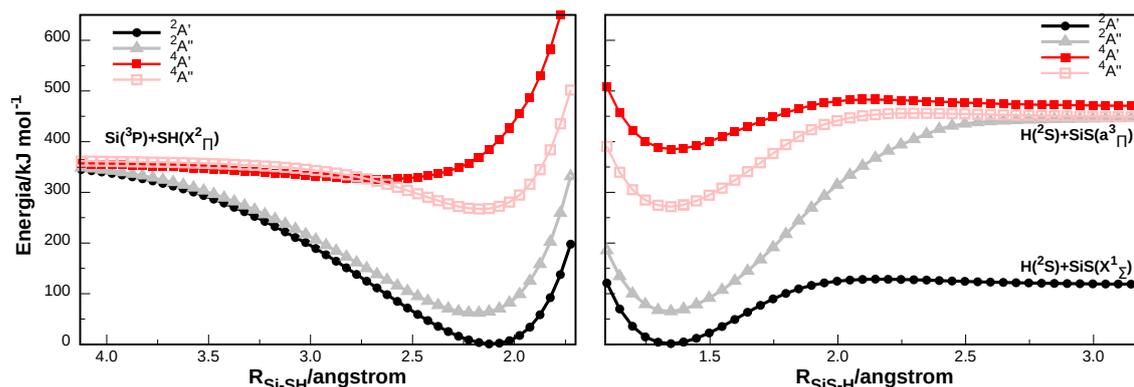


Figura 9 – Aproximação do átomo Si na molécula HS (imagem à esquerda) com o afastamento da molécula SiS do átomo H (imagem à direita). Cálculo a nível MRCI(Q)-F12/VQZ-F12 com simetria  $C_S$ . Multiplicidade quadrupletto (tons de vermelho) e dupletto (tons de cinza e preto).

Como mostrado na figura acima, o caminho de reação para formação da molécula SiS via HS e Si é extremamente favorável do ponto termodinâmico, com uma exotermicidade de aproximadamente  $220\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  ou  $52\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ . O caminho de reação se mostra sem barreiras e sem a necessidade de troca de configuração de spin, uma vez que não ocorre cruzamento com a superfície de menor energia.

Na imagem à esquerda da Figura 9 temos todos os estados degenerados no limite assintótico, porém com a aproximação do átomo de silício em seu estado fundamental tripleto, temos o desdobramento desses estados em dupletto e quadrupletto. O estado dupletto é o que possui maior emparelhamento de elétrons, e por tal motivo menor multiplicidade de spin, neste estado o emparelhamento de elétron é o que propicia a formação da ligação resultando em um trímico HSSi, o que justifica sua menor energia. Por outro lado, o estado quadrupletto, como esperado pela sua natureza, tem pouco ou nenhum carácter de ligação neste caso.

Na imagem à direita da Figura 9 temos que a saída da molécula SiS pode se dar em seu estado tripleto ou em seu estado singleto. Em seu estado singleto é visto que a dissociação ocorre com diferença energética consideravelmente baixa, o que é muito favorável para a formação de SiS. Em seu estado tripleto temos uma diferença energética muito grande que deixa o caminho de reação como endotérmico quando comparado com os reagentes da imagem à esquerda. Deste modo, o SiS é formado em seu estado singleto mais estável e o átomo de hidrogênio sai com um elétron em seu estado dupletto.

Contudo este não é o único caminho possível de reação com a molécula de hidrossulfeto, pois após chegar ao mínimo energético da Figura 9, o hidrogênio pode migrar para o átomo de silício e assim formar um mínimo mais estável quando comparado as energias potenciais. Os dois caminhos de reação descritos nessa seção estão resumidos no esquema da figura a seguir.

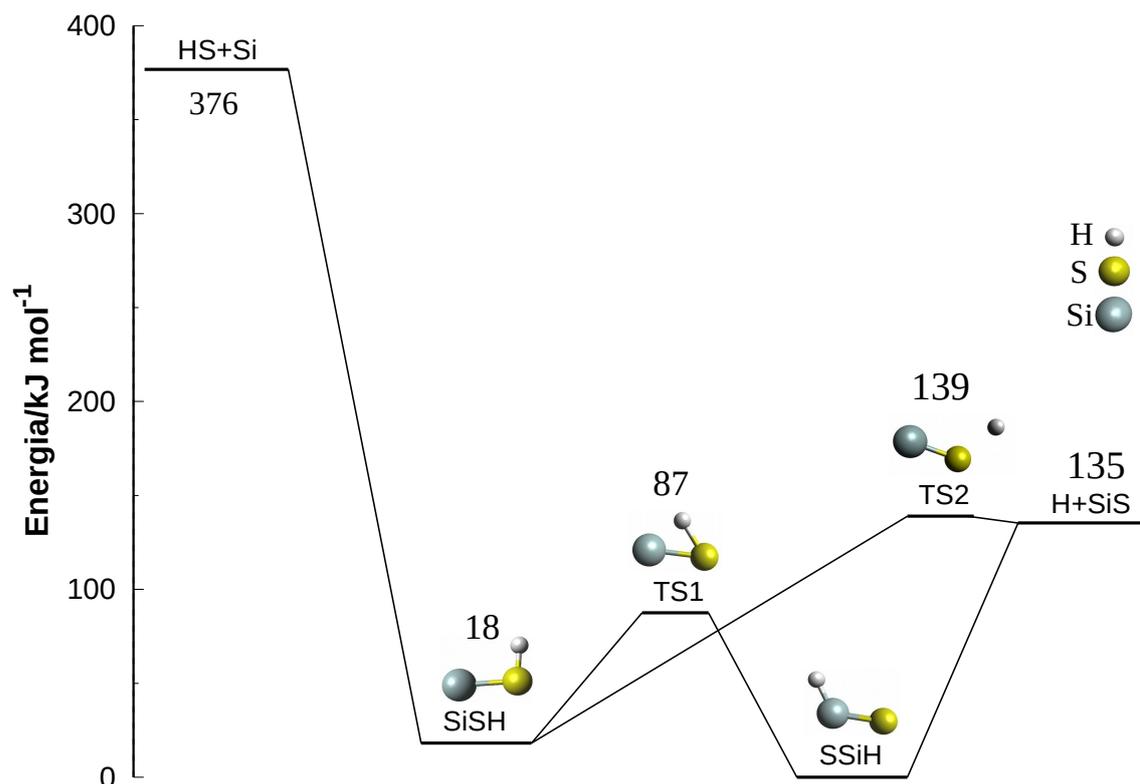


Figura 10 – Caminho de reação proposto para Si+SH. Mínimos da superfície de energia potencial estão representados assim como os estados de transição (TS) entre eles. Energias a nível MRCI(Q)-F12/VQZ-F12.

Assim, após uma aproximação angular do silício atômico temos dois caminhos possíveis para a formação da molécula SiS, uma com a saída direta do hidrogênio, e outra que através de um pequeno estado de transição alcança o mínimo global SSiH  $16\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  mais baixo que o mínimo SiSH. Por sua vez, a molécula SiS também é formada com a saída do átomo de hidrogênio da molécula SSiH de forma angular e sem barreira energética.

A tabela a seguir apresenta os dados de energias em nível MRCI e com correção de ZPE, além dos dados de frequência vibracional das moléculas e dos estados apresentados nesta seção.

Tabela 3 – Energia e frequência vibracional dos pontos estacionários da superfície de energia potencial. Energia dada em  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  e frequência ( $\omega$ ) em  $\text{cm}^{-1}$

	E	E(ZPE)	$\omega_1$	$\omega_2$	$\omega_3$
SiSH	18.2	18.4	496	614	2524
TS1	87.5	79.2	570	1206i	1638
TS2	138.9	123.6	348	680	1228i
SSiH	0.0	0.0	690	702	2200
Si + HS	376.7	370.8	2600	-	-
SiS + H	135.4	118.2	724	-	-

## 12.2 Formação através do Ácido Sulfídrico

Para a formação através do ácido sulfídrico (reação 12.2) o caminho de reação se torna mais complexo. Por tal motivo, os estados singletos e tripleto serão primeiramente abordados separadamente e só depois serão unificados.

Na procura por mínimos locais e globais para a reação com ácido sulfídrico, foram encontrados diversas moléculas e estados de transição definidos nas seções a seguir. Vale antes ressaltar que foram calculados todas as possibilidades para esse tipo de reação, porém apenas as mostradas a seguir obtiveram energia abaixo do assintótico  $\text{H}_2\text{S} + \text{Si}$ , e por tal razão são moléculas ou estados factíveis e de interesse no contexto deste trabalho.

### 12.2.1 Estado Tripleto

Na Figura a seguir temos os principais mínimos e estados de transição encontrados para o estado tripleto da reação  $\text{H}_2\text{S} + \text{Si}$ .

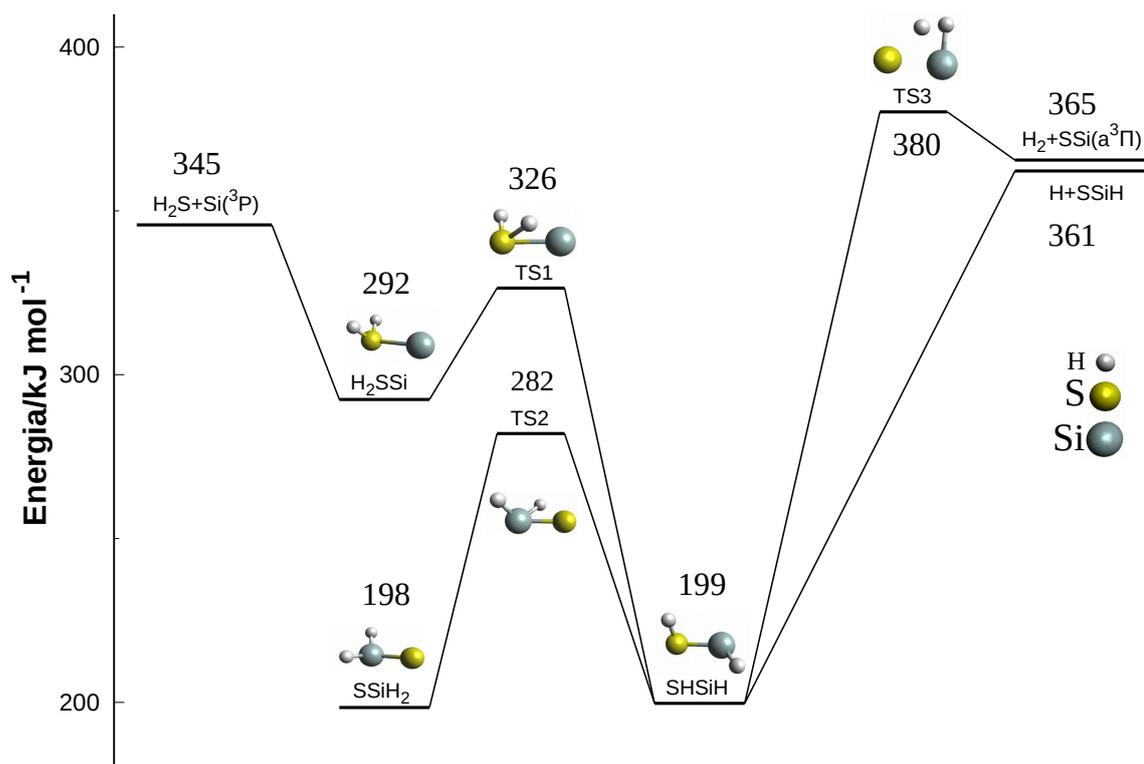


Figura 11 – Caminho de reação proposto para o estado tripleto. Mínimos da superfície de energia potencial estão representados assim como as barreiras energéticas entre eles, ou seja, os estados de transição (TS). Energias a nível MRCI(Q)-F12/VQZ-F12.

Na figura 11 é mostrado que a aproximação do silício, em seu estado fundamental tripleto, à molécula de ácido sulfídrico pode gerar 3 mínimos bem definidos através de dois

estados de transição. Todavia não é possível formar a molécula de SiS através do estado tripleto, pois a saída do hidrogênio molecular ou atômico não se mostrada favorável de acontecer pelo seu caráter endotérmico.

Assim sendo, pelo estado tripleto podemos concluir que é favorável a formação dos isômeros SHSiH, SSiH<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>SSi. O isômero SSiH<sub>2</sub> se mostra a mais estável energeticamente, com uma diferença energética de 147 kJ.mol<sup>-1</sup> do reagentes H<sub>2</sub>S + Si. Neste contexto é notável que os átomos de hidrogênios tem maior afinidade de ligação com o átomo de silício, quando comparado a diferença energética entre as moléculas de SSiH<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>SSi, que é de 95kJ.mol<sup>-1</sup>. Nesta figura também é entendido que os átomos de hidrogênios juntos e ligados ao átomos de silício tem efeito estabilizante quase equivalente quanto a eles separados na molécula de SHSiH.

Essa maior estabilização dos átomos de hidrogênios quando ligados aos átomos de silício pode ser explicada quando comparada sua distribuição eletrônica. Como o silício tem dois elétrons a menos que o enxofre (3s<sup>2</sup> 3p<sup>4</sup>), levando em consideração apenas a sua ligação entre Si-H e S-H no estado tripleto, os elétrons dos hidrogênios ocupam orbitais de uma camada superior quando ligados apenas no enxofre, por sua vez quando ligados ao silício os elétrons dos hidrogênios ajudam a preencher o orbital 3p.

## 12.2.2 Estado Singlete

Na Figura a seguir temos os principais mínimos e estados de transição encontrados para o estado singlete da reação  $\text{H}_2\text{S} + \text{Si}$ , onde o silício atômico se encontra no seu estado excitado.

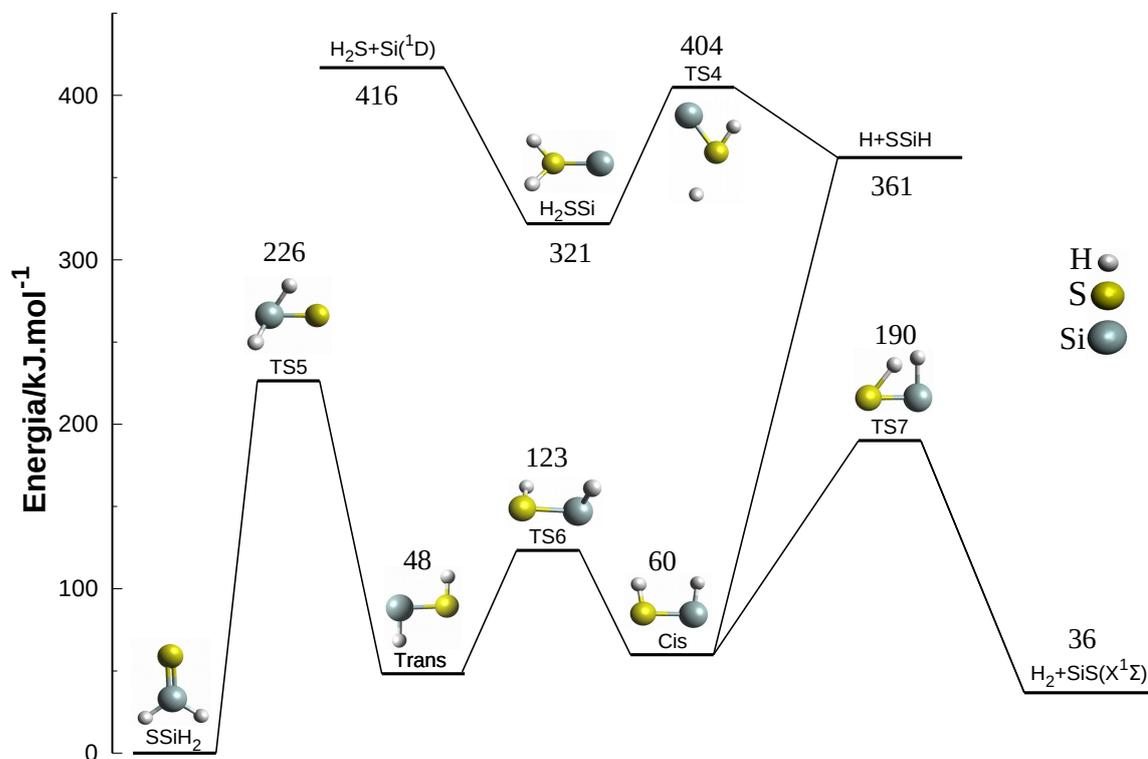


Figura 12 – Caminho de reação proposto para o estado singlete. Mínimos da superfície de energia potencial estão representados assim como os estados de transição (TS). Energias a nível MRCI(Q)-F12/VQZ-F12.

Da Figura acima podemos ver uma clara divisão entre dois caminhos de reação, um superior com a reação entre silício atômico e ácido sulfídrico, e outro inferior que contém os principais mínimos da superfície de energia potencial, assim como o mínimo global  $\text{SSiH}_2$  e a molécula foco desta seção  $\text{SiS}$ .

A ligação entre  $\text{H} + \text{SSiH}$  e a molécula Cis se dá sem barreira e com alta diferença energética ( $301\text{kJ.mol}^{-1}$ ). Uma vez neste caminho pode ocorrer a isomerização para a molécula Trans e em seguida para o mínimo global, ou seguir facilmente para a formação da molécula  $\text{SiS}$ . Na seção anterior deste trabalho foi mostrado que a molécula  $\text{SSiH}$  é estável e provável de formação, porém não temos evidências que esta molécula exista no meio interestelar tempo suficiente para realizar a reação.

Por tais motivos, a molécula  $\text{SiS}$  e os mínimos da Figura 12 podem ser formados pela reação do  $\text{Si} + \text{H}_2\text{S}$  em estado singlete e da reação  $\text{SSiH} + \text{H}$  com hidrogênio atômico, contudo não é provável que ocorra, já que no primeiro caso a reação precisa ocorrer no

estado excitado e no segundo não é confirmado que SSiH exista tempo suficiente para reagir.

No estado singlete é visto, assim como no estado tripleto, uma tendência de estabilização das moléculas com hidrogênios ligados ao átomo de silício em relação ao átomo de enxofre. Esta relação se mostra ainda mais importante pois define o mínimo global SSiH<sub>2</sub> a 416kJ.mol<sup>-1</sup> das moléculas iniciais H<sub>2</sub>S+Si e a 321kJ.mol<sup>-1</sup> do seu análogo H<sub>2</sub>SSi. A geometria de saída dos hidrogênios para formação da molécula de interesse SiS com uma menor barreira energética também se mostra mais favorável pelo seu deslocamentos para o átomo de silício, como pode ser visto no TS7.

No caso do singlete podemos justificar a estabilização da ligação entre Si-H e S-H da mesma forma, pois ao interagir as nuvens eletrônicas dos hidrogênios com o átomo de silício temos uma ocupação de orbitais de menor energia em relação ao átomo de enxofre.

### 12.2.3 Cruzamento singlete/triplete

Visto que nem o estado singlete e nem o tripleto por si só é capaz de gerar a molécula SiS, então a formação desta molécula só pode ocorrer através de cruzamentos de estados. Iniciando no tripleto com o ataque do silício em seu estado fundamental e terminando com a formação do SiS em seu estado singlete.

Nos cálculos realizados foram encontrados dois mínimos de cruzamento de estados que estão mostrados a seguir junto com o esquema do singlete e tripleto.

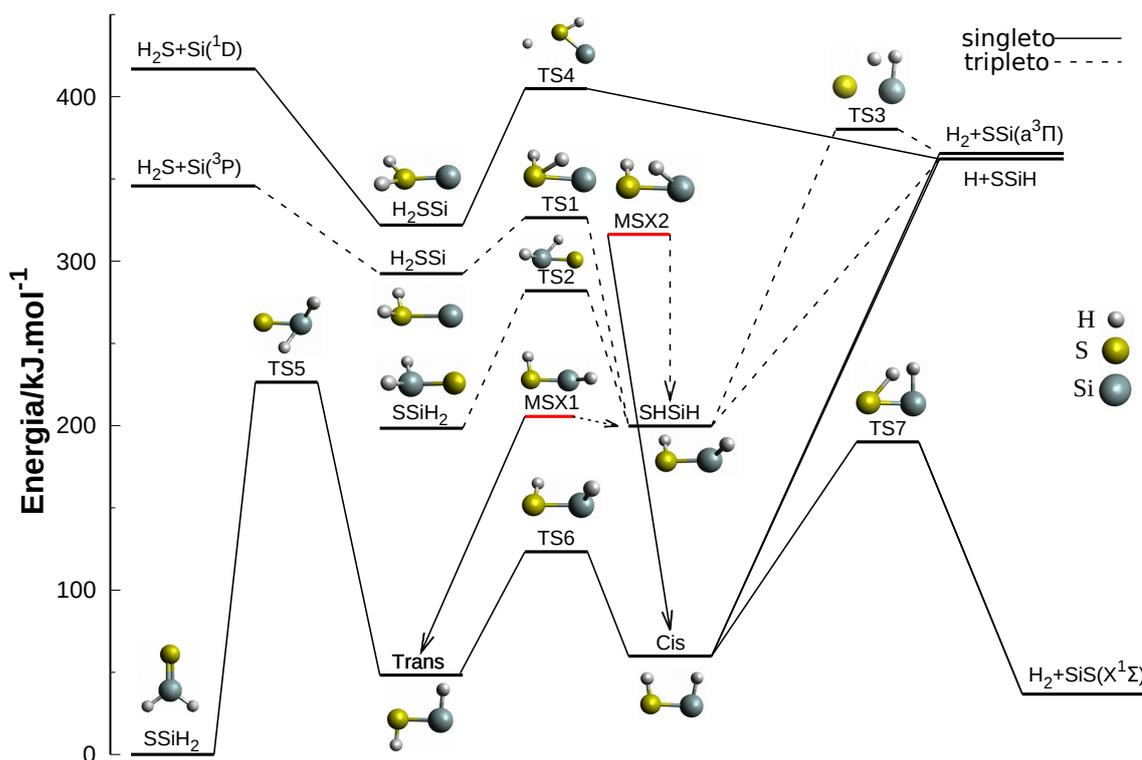


Figura 13 – Caminho de reação proposto para os estados singlete e tripleto. Mínimos da superfície de energia potencial estão representados assim como as barreiras energéticas entre eles e os mínimos de cruzamento de estados (MSX). Energias a nível MRCI(Q)-F12/VQZ-F12.

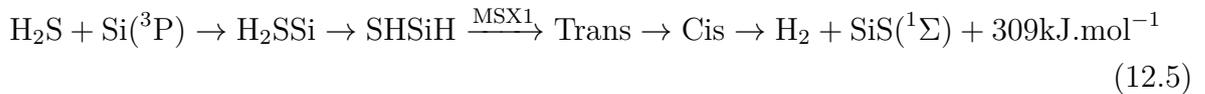
Na figura acima é nítido que o estado tripleto ocupa o espaço que existia entre os dois caminhos de reação do estado singlete. Para formação do SiS é esperado que ocorra uma mudança de estados de tripleto para singlete logo após a primeira barreira energética TS1, essa transição pode ocorrer no MSX2 que levaria a molécula Cis ou no MSX1 que levaria a molécula Trans. Ambas alternativas se mostram favoráveis para mudança de estado e como estão em sequência se não acontecer no MSX2 pode ocorrer no MSX1.

Vale ressaltar também a proximidade do MSX1 com o mínimo tripleto SHSiH, apenas  $6\text{kJ.mol}^{-1}$ , onde apenas a energia de ponto zero do mínimo SHSiH ( $42\text{kJ.mol}^{-1}$ ) já é mais que suficiente para alcançar o MSX1.

Utilizado do raciocínio de que o acoplamento spin-orbita (SO) é proporcional a probabilidade de mudança de estados tripleto-singlete, foi realizado o cálculo do acoplamento para os dois pontos de mínimo de cruzamentos de estados. O cálculo do acoplamento SO mostrou que ambos os MSX apresentam probabilidade de cruzamento, sendo que o MSX1 tem magnitude do acoplamento de  $46\text{cm}^{-1}$  e o MSX2 tem  $71\text{cm}^{-1}$ . A correlação entre a probabilidade de transição de estados singlete-triplete com a magnitude do acoplamento spin-orbita pode ser dada pela equação Landau-Zenner (GALVAO et al., 2013; LANDAU, 1932; ZENER, 1932):

$$P_{LZ} = 1 - \exp\left(\frac{-2\pi V_{SO}^2}{\hbar|\Delta Fv|}\right) \quad (12.3)$$

na qual  $V_{SO}^2$  é a magnitude do acoplamento e  $|\Delta Fv|$  é o módulo da diferença da taxa de variação entre as duas superfícies singlete-triplete multiplicada pela velocidade. Sendo assim podemos supor que os caminhos de reação mais favoráveis de acontecer termodinamicamente são:



Como pode-se ver nas reações acima, a formação da molécula SiS a partir de  $\text{H}_2$  e SiS é extremamente favorável de acontecer quando se passa por algum dos MSX encontrados neste trabalho. Além disso a molécula  $\text{SSiH}_2$  é tão estável quanto  $\text{SiS} + \text{H}_2$ , fato este que pode ajudar a indicar regiões de formação de SiS se for detectado  $\text{SSiH}_2$ .

A tabela abaixo mostra os resultados de energia e frequência vibracional para todos os mínimos, estados de transição, cruzamento de estados e limites assintóticos encontrados e apresentados, tanto no estado singlete quanto no estado tripleto.

Tabela 4 – Propriedades dos pontos estacionários da superfície de energia potencial singlete e tripleto. Energias dadas em  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  e frequências em  $\text{cm}^{-1}$

	E	E(ZPE)	$\omega_1$	$\omega_2$	$\omega_3$	$\omega_4$	$\omega_5$	$\omega_6$
Estruturas Tripleto								
SHSiH( $^3X$ )	199.7	195.0	351	516	621	703	2292	2613
H <sub>2</sub> SSi( $^3X$ )	292.4	289.9	178	446	450	1179	2588	2606
SSiH <sub>2</sub> ( $^3X$ )	198.4	195.4	519	539	768	970	2283	2300
TS1	326.4	313.1	345	526	754i	780	1438	2558
TS2	282.0	269.7	554	643	671	1349i	1690	2264
TS3	380.2	365.4	404	641	847	1554i	1634	1872
Estruturas singlete								
Cis	59.8	56.0	496	501	687	851	2159	2555
Trans	48.2	46.1	520	596	675	941	2161	2633
H <sub>2</sub> SSi	321.9	317.0	234	441	584	1310	2140	2346
SSiH <sub>2</sub>	0.0	0.0	667	707	732	1093	2337	2343
TS4	404.9	381.2	314	341	526	549	1244i	2193
TS5	226.4	214.2	541	572	775	1640i	1760	2194
TS6	123.3	115.2	400	617	657i	683	2314	2505
TS7	190.1	178.1	588	974	999	1571	1601i	1737
Cruzamento de superfície tripleto-singlete								
MSX1	205.5	-	-	-	-	-	-	-
MSX2	316.3	-	-	-	-	-	-	-
Limites assintóticos								
H <sub>2</sub> +SiS( $^1\Sigma$ )	36.7	19.2	724	4226	-	-	-	-
H <sub>2</sub> +SiS( $^3\Pi$ )	365.5	346.5	482	4226	-	-	-	-
H <sub>2</sub> S+Si( $^3P$ )	345.7	337.1	1182	2613	2637	-	-	-
H <sub>2</sub> S+Si( $^1D$ )	416.8	408.2	1182	2613	2637	-	-	-
HSiS +H	361.9	336.6	690	702	2200	-	-	-

# Conclusão

Neste trabalho foi explorado o caminho de reação para reações relacionadas a molécula de OSiS, que possui interesse astroquímico por explicar algumas detecções em diferentes regiões do espaço interestelar. Para tal, foi explorado a superfície de energia potencial desta molécula e de outras derivadas em vários estados eletrônicos, utilizando métodos de primeiros princípios dos mais precisos.

Também foi mostrado que a molécula SiS é facilmente convertida a SiO quando aproximada por átomos de oxigênio, e que a molécula de OSiS ( $^1\Sigma^+$ ) pode ser formada pela reação entre SiO ( $^1\Sigma^+$ ) e S ( $^3P$ ), apesar da proibição de spin. O caminho de reação para outros isômeros também foi previsto, como é o caso da molécula angular  $S_{cyclic}$ . Deste modo, vários dados pertinentes para a astroquímica foram gerados, o que amplia o assunto e abre para novas possibilidades de estudos sobre o tema, tanto do ponto de vista teórico quanto experimental.

Em adicional a estes resultados, a formação da molécula SiS também foi mostrada como possível, através da reação com hidrosulfeto e ácido sulfídrico. A construção do caminho de reação para a molécula SiS foi de vital importância, pois além de explicar como a molécula é formada também auxilia na compreensão da abundância média observada no espaço e concede bases mais firmes para discutir a formação da molécula OSiS.

Devido à relevância acadêmica dos dados aqui discutidos, parte desse trabalho encontra-se publicado na revista *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society* (MNRAS), de grande impacto na área de astronomia. A versão final do artigo está reproduzida no apêndice deste trabalho (PAIVA; LEFLOCH; GALVÃO, 2018).

# Referências

- ATIKNS, P.; PAULA, J. de. *Physical Chemistry*. 8th ed. ed. New York: W. H. Freeman and company, 2006. Citado 2 vezes nas páginas 6 e 7.
- AXLER, S. *Linear Algebra Done Right*. [S.l.]: Springer, 2014. Citado na página 5.
- BERNING, A. et al. Spin-orbit matrix elements for internally contracted multireference configuration interaction wavefunctions. *Molecular Physics*, Taylor & Francis, v. 98, n. 21, p. 1823–1833, 2000. Citado na página 25.
- BORIN, A. C.; ARAUJO, A. V. S. de. Dicas sobre a construção do espaço ativo em calculos multiconfiguracionais: um estudo de casos. *Quimica Nova*, Quimica Nova, v. 38, n. 5, p. 738–748, 2015. Citado 2 vezes nas páginas 15 e 16.
- BORN, M.; OPPENHEIMER, R. Zur quantentheorie der molekeln. *Annalen der Physik*, Wiley Online Library, v. 389, n. 20, p. 457–484, 1927. Citado na página 6.
- CERNICHARO, J.; GUELIN, M.; KAHANE, C. A  $\lambda 2$  mm molecular line survey of the c-star envelope irc+ 10216. *Astronomy and Astrophysics Supplement Series*, EDP Sciences, v. 142, n. 2, p. 181–215, 2000. Citado na página 1.
- CHO, S.-H. et al. First detection of  $28\text{Si}18\text{o}$  maser and thermal emission from orion kl. *The Astrophysical Journal*, IOP Publishing, v. 622, n. 1, p. 390, 2005. Citado na página 2.
- CODELLA, C. et al. The herschel and iram chess spectral surveys of the protostellar shock l1157-b1: Fossil deuteration. *The Astrophysical Journal Letters*, IOP Publishing, v. 757, n. 1, p. L9, 2012. Citado na página 2.
- DECIN, L. et al. Alma spectral line and imaging survey of a low and a high mass-loss rate agb star between 335 and 362 ghz. *Astronomy & Astrophysics*, EDP Sciences, v. 615, p. A28, 2018. Citado na página 2.
- DICKINSON, D.; KUIPER, E. R. Interstellar silicon sulfide. *The Astrophysical Journal*, v. 247, p. 112–115, 1981. Citado na página 1.
- DICKINSON, D. F. Detection of silicon monoxide at 87 ghz. *The Astrophysical Journal*, v. 175, p. L43, 1972. Citado na página 2.
- DUNNING, T. H. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. i. the atoms boron through neon and hydrogen. *The Journal of chemical physics*, AIP, v. 90, n. 2, p. 1007–1023, 1989. Citado na página 19.
- ESPLUGUES, G. et al. A line confusion-limited millimeter survey of orion kl-iii. sulfur oxide species. *Astronomy & Astrophysics*, EDP Sciences, v. 556, p. A143, 2013. Citado 2 vezes nas páginas 2 e 3.
- FOCK, V. Näherungsmethode zur lösung des quantenmechanischen mehrkörperproblems. *Zeitschrift für Physik*, Springer, v. 61, n. 1-2, p. 126–148, 1930. Citado na página 11.

- FRAUNHOFER, J. V. Denkschriften der koniglichen akademie der wissenschaften zu munchen 5 (1814–1815) 193.; j. fraunhofer. *Ann. Phys.(Leipzig)*, v. 74, p. 337, 1823. Citado na página 1.
- GALVAO, B. et al. Electronic quenching of n (2d) by n<sub>2</sub>: theoretical predictions, comparison with experimental rate constants, and impact on atmospheric modeling. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, ACS Publications, v. 4, n. 14, p. 2292–2297, 2013. Citado na página 43.
- GALVAO, B. R. L. *Potential energy surfaces and dynamics of atmospheric reactions*. Tese (Doutorado) — Universidade de Coimbra, <https://estudogeral.sib.uc.pt/handle/10316/23335>, 2012. Citado na página 19.
- GONCALVES, C. E. M. *Estudos ab initio de alta precisão aplicados a pequenas moléculas*. Tese (Doutorado) — UFMG, <http://www.bibliotecadigital.ufmg.br/dspace/handle/1843/SFSA-AY8RRF>, 2018. Citado 4 vezes nas páginas 17, 19, 20 e 23.
- GUILLET, V.; FORÊTS, G. P. D.; JONES, A. Shocks in dense clouds-iii. dust processing and feedback effects in c-type shocks. *Astronomy & Astrophysics*, EDP Sciences, v. 527, p. A123, 2011. Citado na página 2.
- GUSDORF, A. et al. Sio line emission from c-type shock waves: interstellar jets and outflows. *Astronomy & Astrophysics*, EDP Sciences, v. 482, n. 3, p. 809–829, 2008. Citado na página 2.
- HAAS, M.; HOLLENBACH, D.; ERICKSON, E. Detection of [sill](34.8 micron) emission in orion-kl: A measurement of the silicon abundance in dense interstellar gas. *NASA Technical Reports (NTRS)*, 1985. Citado na página 35.
- HARTREE, D. R. The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. part i. theory and methods. In: CAMBRIDGE UNIVERSITY PRESS. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*. [S.l.], 1928. v. 24, n. 1, p. 89–110. Citado na página 10.
- JENSEN, F. *Introduction to computational chemistry*. [S.l.]: John wiley & sons, 2017. Citado 8 vezes nas páginas 7, 9, 10, 12, 15, 16, 17 e 19.
- JR, T. H. D.; 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*, AIP, v. 114, n. 21, p. 9244–9253, 2001. Citado na página 20.
- KARTON, A.; MARTIN, J. M. Comment on:“estimating the hartree–fock limit from finite basis set calculations”[jensen f (2005) theor chem acc 113: 267]. *Theoretical Chemistry Accounts*, Springer, v. 115, n. 4, p. 330–333, 2006. Citado na página 22.
- KRUGER, T. An ab initio study of the silicon- oxygen- sulfur oligomers (sios) n (n 6). *The Journal of Physical Chemistry A*, ACS Publications, v. 107, n. 32, p. 6259–6263, 2003. Citado na página 2.
- LANDAU, L. Zur theorie der energieubertragung i. *Z. Sowjetunion*, v. 1, p. 88–95, 1932. Citado na página 43.

- LEFÈVRE, V. et al. Gas-phase generation of silicon oxysulfide by flash vacuum thermolysis. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, Taylor & Francis, v. 140, n. 1, p. 73–77, 1998. Citado na página 3.
- LEVINE, I. N. *Quantum chemistry*. 7th. ed. New York: Person, 2013. Citado 5 vezes nas páginas 10, 11, 12, 13 e 14.
- LIU, Y.-t. et al. Theoretical studies on structure, isomerization, and stability of [si, o, s]. *Chemical Research in Chinese Universities*, Springer, v. 29, n. 2, p. 351–354, 2013. Citado na página 24.
- MORRIS, M. et al. Detection of interstellar sis and a study of the irc+ 10216 molecular envelope. *The Astrophysical Journal*, v. 199, p. L47–L51, 1975. Citado na página 1.
- OBA, Y. et al. An infrared measurement of chemical desorption from interstellar ice analogues. *Nature Astronomy*, Nature Publishing Group, v. 2, n. 3, p. 228, 2018. Citado na página 1.
- PAIVA, M.; LEFLOCH, B.; GALVÃO, B. Accurate theoretical predictions on the mechanisms of osis formation and its dissociation channels. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, Oxford University Press, v. 481, n. 2, p. 1858–1861, 2018. Citado na página 45.
- PAULI, W. Über den zusammenhang des abschlusses der elektronengruppen im atom mit der komplexstruktur der spektren. *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei*, Springer, v. 31, n. 1, p. 765–783, 1925. Citado na página 7.
- PHUONG, N. et al. First detection of h<sub>2</sub>s in a protoplanetary disk. the dense gg tau a ring. *arXiv preprint arXiv:1808.00652*, 2018. Citado na página 1.
- PODIO, L. et al. Silicon-bearing molecules in the shock l1157-b1: first detection of sis around a sun-like protostar. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society: Letters*, Oxford University Press, v. 470, n. 1, p. L16–L20, 2017. Citado 3 vezes nas páginas 1, 2 e 35.
- PRIETO, L. V. et al. The millimeter iram-30 m line survey toward ik tauri. *Astronomy & Astrophysics*, EDP Sciences, v. 597, p. A25, 2017. Citado na página 2.
- ROSI, M. et al. Possible scenarios for sis formation in the interstellar medium: Electronic structure calculations of the potential energy surfaces for the reactions of the sih radical with atomic sulphur and s<sub>2</sub>. *Chemical Physics Letters*, Elsevier, v. 695, p. 87–93, 2018. Citado 2 vezes nas páginas 1 e 35.
- ROWAN-ROBINSON, M. *Night vision: exploring the infrared universe*. [S.l.]: Cambridge University Press, 2013. Citado na página 1.
- SAKURAI, J. J. *Modern Quantum Mechanics*. Rev. New York: Addison-wesley publishing company, 1994. Citado na página 5.
- SCHILKE, P.; WALMSLEY, C.; MARTIN-PINTADO, J. Observations of sio towards photon dominated regions. *Astronomy & Astrophysics*, EDP Sciences, v. 372, n. 1, p. 291–301, 2001. Citado na página 2.

- SCHNÖCKEL, H. Matrix isolation of osis: Ir spectroscopic evidence for the si s double bond. *Angewandte Chemie International Edition in English*, Wiley Online Library, v. 19, n. 4, p. 323–324, 1980. Citado na página 3.
- SEMENOV, D. et al. Chemistry in disks-xi. sulfur-bearing species as tracers of protoplanetary disk physics and chemistry: the dm tau case. *Astronomy & Astrophysics*, EDP Sciences, v. 617, p. A28, 2018. Citado na página 1.
- SHERRILL, C. D. The born-oppenheimer approximation. <http://vergil.chemistry.gatech.edu/notes/bo/bo.pdf>, 2005. Citado na página 6.
- SKOUTERIS, D. et al. A theoretical investigation of the reaction h+ sis 2 and implications for the chemistry of silicon in the interstellar medium. In: SPRINGER. *International Conference on Computational Science and Its Applications*. [S.l.], 2018. p. 719–729. Citado na página 1.
- SLATER, J. C. The self consistent field and the structure of atoms. *Physical Review*, APS, v. 32, n. 3, p. 339, 1928. Citado 3 vezes nas páginas 10, 11 e 12.
- SZABO, A.; OSTLUND, N. S. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. New York: McGraw-Hill, 1989. Citado 7 vezes nas páginas 5, 7, 8, 9, 11, 15 e 17.
- TERCERO, B. et al. A line-confusion limited millimeter survey of orion kl-ii. silicon-bearing species. *Astronomy & Astrophysics*, EDP Sciences, v. 528, p. A26, 2011. Citado 2 vezes nas páginas 1 e 2.
- THORWIRTH, S. et al. Silicon oxysulfide, osis: Rotational spectrum, quantum-chemical calculations, and equilibrium structure. *The journal of physical chemistry letters*, ACS Publications, v. 2, n. 11, p. 1228–1231, 2011. Citado 2 vezes nas páginas 3 e 24.
- VARANDAS, A. Extrapolating to the one-electron basis-set limit in electronic structure calculations. *The Journal of chemical physics*, AIP, v. 126, n. 24, p. 244105, 2007. Citado 2 vezes nas páginas 22 e 23.
- WANG, R.; ZHANG, D.; LIU, C. Theoretical study of silicon–oxygen–sulfur oligomers (sios) n (n= 1–6). *Chemical physics letters*, Elsevier, v. 404, n. 4–6, p. 237–243, 2005. Citado na página 2.
- WERNER, H.-J. et al. Molpro: a general-purpose quantum chemistry program package. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, Wiley Online Library, v. 2, n. 2, p. 242–253, 2012. Citado na página 25.
- WIESENFELD, L.; OOMENS, J.; CHEUNG, A. S. Theory, experiment, and simulations in laboratory astrochemistry. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Royal Society of Chemistry, v. 20, n. 8, p. 5341–5343, 2018. Citado na página 1.
- WILSON, R. et al. Discovery of interstellar silicon monoxide. *The Astrophysical Journal*, v. 167, p. L97, 1971. Citado na página 1.
- ZENER, C. Non-adiabatic crossing of energy levels. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, The Royal Society London, v. 137, n. 833, p. 696–702, 1932. Citado na página 43.

---

ZIURYS, L. S. Evidence for 'outflow' chemistry. *The Astrophysical Journal*, v. 324, p. 544–552, 1988. Citado na página 1.

# APÊNDICE A – Publicação na Monthly Notices of the Royal Astronomical Society

# Accurate theoretical predictions on the mechanisms of OSiS formation and its dissociation channels

M. A. M. Paiva,<sup>1</sup> B. Lefloch<sup>2</sup> and B. R. L. Galvão<sup>1</sup>★

<sup>1</sup>*Departamento de Química, Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, CEFET-MG Av. Amazonas 5253, 30421-169, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brazil*

<sup>2</sup>*Univ. Grenoble Alpes, CNRS, IPAG, F-38000 Grenoble, France*

Accepted 2018 August 27. Received 2018 August 20; in original form 2018 June 11

## ABSTRACT

Multireference configuration interaction calculations are performed to investigate the potential energy surface of the S+SiO and O+SiS reactions, which are of astrochemical relevance. Several singlet and triplet electronic states are calculated in order to explore the reaction paths. It is shown that although collisions with ground-state reactants do not lead to the OSiS molecule adiabatically, the probabilities for such a spin-forbidden process are high. It is also predicted that SiS is easily converted to SiO. Spin orbit couplings and other properties are also calculated and several electronic states are explored.

**Key words:** astrochemistry – molecular data – ISM: molecules.

## 1 INTRODUCTION

Since its first detection by Morris et al. (1975), SiS was successfully observed towards the envelope of evolved stars (Cernicharo et al. 2000) and high-mass star-forming regions like Sgr B2 (Dickinson & Kuiper 1981) and Orion KL (Ziurys 1988, 1991; Tercero et al. 2011). Recently, it was detected for the first time in a solar-type star-forming region by Podio et al. (2017). All studies of star-forming regions showed that, similar to the well-studied SiO molecule, SiS is also produced in shock regions.

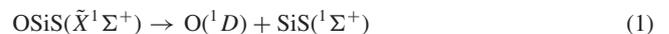
There is strong observational evidence that in quiescent clouds most of silicon is trapped into the dust grains cores and only a few per cent may be stored in the mantles or in gas phase in the form of Si or Si<sup>+</sup> (Gusdorf et al. 2008b). Under strong shock conditions ( $V_s > 25 \text{ km s}^{-1}$ ) silicon is released in the gas phase in the form of atomic Si and/or SiO, as a result of grain sputtering and/or grain-grain shattering. Silicon is subsequently converted into SiO through reactions of Si with O<sub>2</sub> and OH (Gusdorf et al. 2008a; Guillet et al. 2011). On the contrary, despite its relevance for astrochemical studies, the origin of SiS still remains strongly debated.

Detailed observations of the shock region L1157-B1 at high angular resolution with the IRAM interferometer show that the spatial and velocity distributions of SiO and SiS are different, leading to conclude that both molecules are of chemically different origin.

Currently, the origin and the evolution of SiS in shocks is not understood and the reactions considered in the existing chemical networks such as KIDA<sup>1</sup> are not confirmed experimentally (Wakelam et al. 2015).

In this work, we explore the reaction  $\text{SiS} + \text{O} \rightarrow \text{S} + \text{SiO}$  and its reverse, which may provide a clue to the source of SiS and its eventual relation to SiO. The formation of stable OSiS, which is also of astrophysical relevance (Schnöckel 1980; Lefèvre et al. 1998; Thorwirth et al. 2011; Esplugues et al. 2013), is analysed. This species was first observed in gas phase by Thorwirth et al. (2011) and shows a significant dipole moment ( $\mu_a = 1.47D$ ). Although it was not observed in the interstellar medium, Esplugues et al. (2013) have provided an upper limit for its column density in Orion KL. Together with the results of Tercero et al. (2010) the abundance ratio between SiS and OSiS has been estimated as  $N(\text{SiS})/N(\text{OSiS}) \geq 22$ .

Although OSiS has been investigated theoretically in the context of silicon–oxygen–sulfur oligomers (Krüger 2003; Wang et al. 2005), no attention has been paid to its formation/dissociation. The spin-allowed channels would yield atoms in their first excited states:



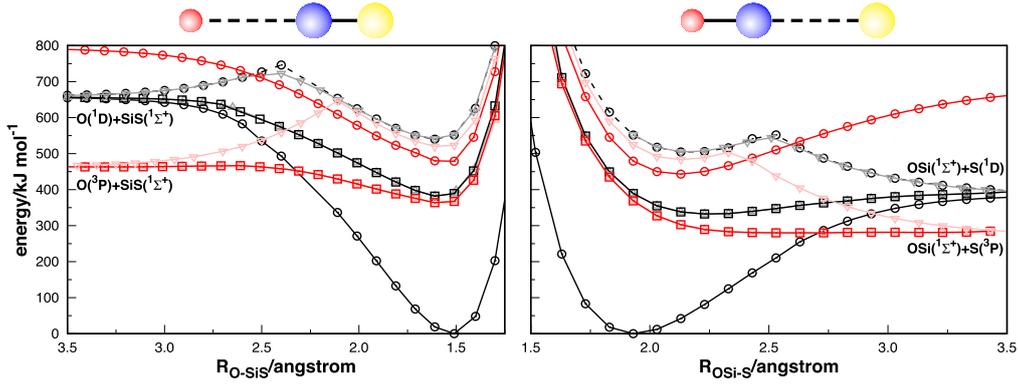
while the inverse reaction with ground-state atoms O(<sup>3</sup>P) or S(<sup>3</sup>P), would necessarily lead to an energetic triplet state of OSiS, and thus a singlet/triplet crossing must be present in the dissociation path. Such possibilities are analysed in this work.

## 2 AB INITIO METHODS

The energy calculations here reported used the state-averaged complete active space self-consistent field (CASSCF) method as reference, considering the two lowest electronic states of each calculated symmetry. The full-valence active space consisting of 16 electrons in 12 orbitals was employed, with the aug-cc-pV(X+d)Z (or simply AV(X+d)Z) basis set (Dunning et al. 2001). Geometries were optimized at this level of theory for the lowest electronic state of each

★ E-mail: brenogalvao@gmail.com

<sup>1</sup><http://kida.obs.u-bordeaux1.fr/>



**Figure 1.** Optimized linear path for atom–diatom collisions leading to OSiS. Singlet states are shown in black/grey while triplet ones are in red/pink. The geometries optimized for the singlet ground state are employed in the calculation of all curves. Energies are at the MRCI/AV( $T + d$ )Z level.

calculation. Vibrational frequencies and zero-point energy (ZPE) corrections are also at the CASSCF level. To improve the energy values, each point was refined with multireference configuration interaction method including Davidson correction MRCI(Q) (Werner & Knowles 1988a,b). We have employed the MOLPRO (Werner et al. 2015) package in all calculations.

For obtaining higher accuracy, the final minima and transition states reported were optimized at AV(Q+d)Z level and the MRCI energies were extrapolated to the complete basis set (CBS). The CASSCF energies were extrapolated with the Karton and Martin protocol (Jensen 2005; Karton & Martin 2006; Varandas 2007)

$$E_X^{CAS}(\mathbf{R}) = E_\infty^{CAS}(\mathbf{R}) + B/X^{5.34}, \quad (3)$$

where  $X$  represents the basis sets cardinal number [ $X = 3, 4$  for AV(T+d)Z and AV(Q+d)Z, while the CBS limit is represented by  $X = \infty$ ]. The variable  $\mathbf{R}$  is a vector representing the three interatomic distances, while  $E_\infty^{CAS}$  and  $B$  are parameters to be determined by fitting the equation the *ab initio* results.

The extrapolation of the dynamical correlation (*dc*) was performed according to the USTE method (Varandas 2007), in which the *dc* energy of both basis sets are fitted to

$$E_X^{dc} = E_\infty^{dc} + \frac{A_3}{(X - 3/8)^3} + \frac{A_5^{(0)} + cA_3^n}{(X - 3/8)^5}, \quad (4)$$

where the fitting process provides  $E_\infty^{dc}$  and  $A_3$ . The parameters  $A_5^{(0)}$ ,  $c$ , and  $n$  are system-independent and constant for a given post-HF method (Varandas 2007). Their values for MRCI method are  $A_5^{(0)} = 0.0037685459 E_h$ ,  $c = -1.17847713 E_h^{1-n}$ , and  $n = 1.25$  (Varandas 2007).

The probabilities of singlet–triplet transitions are discussed in terms of the magnitude of the spin-orbit coupling (SOC). For this purpose, the full spin-orbit matrix was calculated with the Breit–Pauli operator (Berning et al. 2000) as implemented in MOLPRO (Werner et al. 2015). The spin-free electronic Hamiltonian eigenstates, labelled  $|S\rangle$ ,  $|T, 1\rangle$ ,  $|T, 0\rangle$ , and  $|T, -1\rangle$ , are used to build the total Hamiltonian matrix representation ( $H_{el} + H_{SO}$ ). The singlet–triplet spin-orbit transition probabilities will depend on the magnitude of the  $V_{SO}$  term, which is defined as

$$V_{SO}^2 = \sum_{M_S=-1}^1 |\langle T, M_S | H_{SO} | S \rangle|^2. \quad (5)$$

### 3 RESULTS AND DISCUSSION

#### 3.1 Linear dissociation of OSiS( $^1\Sigma^+$ )

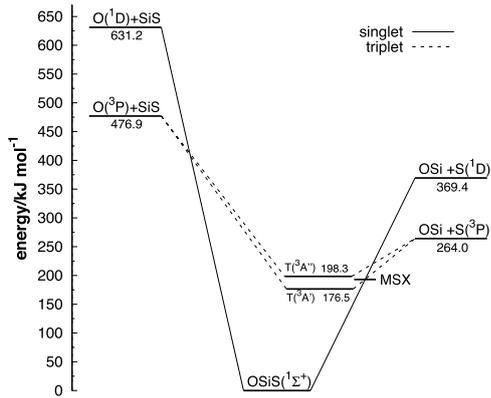
The minimum energy path for reactions (1) and (2) were calculated for the ground singlet state by separating an atom from OSiS by steps of 0.1 Å, while optimizing the remaining diatomic bond distance and valence angle. At the optimized geometries, several excited states were also calculated and plotted in Fig. 1. This procedure confirmed that the minimum energy path for the OSiS( $^1\Sigma^+$ ) dissociation occurs via linear configurations, and the calculation of all other states were performed at the resulting linear geometry using symmetry (under the  $C_{2v}$  point group).

As seen, the adiabatic dissociation to the singlet products occurs without a reaction barrier, and after energy refinement with CBS extrapolations and ZPE corrections, it shows a well depth of 369.4 kJ mol $^{-1}$  to the dissociation to S( $^1D$ ) + SiO( $^1\Sigma^+$ ). Five electronic states must correlate to this asymptotic channel, and it is seen that the first two excited states are degenerate. Since they are not repulsive, they may contribute to O( $^1D$ ) + SiS( $^1\Sigma^+$ )  $\rightarrow$  SiO( $^1\Sigma^+$ ) + S( $^1D$ ) exchange reaction.

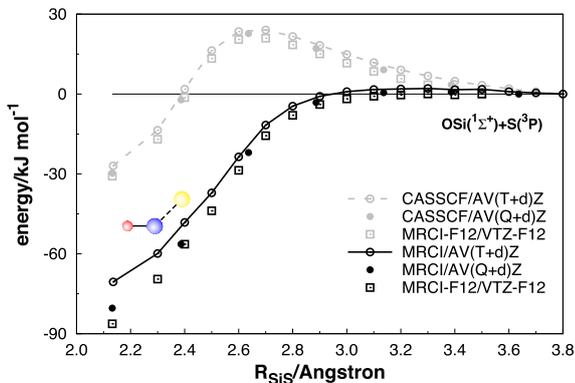
Crossings between singlet and triplet states are observed during dissociation of OSiS, which could be anticipated, since O and S atoms have triplet ground states. It must be emphasized that Fig. 1 is fixed for linear geometries, following the singlet state minimum energy path. However, the minimum on the crossing seam and collisions in the triplet state follow different paths. The most important features regarding these collisions are shown more accurately in Fig. 2, using fully optimized geometries and MRCI(Q)/CBS energies. To assess the accuracy of our calculations we compare the experimental value for S( $^3P$ ) to S( $^1D$ ) excitation of 110.5 kJ mol $^{-1}$  with the difference between singlet and triplet dissociated channels, here calculated as 105.4 kJ mol $^{-1}$ . The comparison shows chemical accuracy, and supports the other results obtained in this work using the same methodology.

#### 3.2 Triplet states

If one is interested in collisions between ground-state reactants, the triplet states must be considered. From Fig. 2 it is readily seen that SiS is easily converted to SiO via reactions with atomic oxygen in its ground state. Our calculations show that this reaction proceeds without any reaction barrier. From an astrophysical point of view, this reaction provides an easy destruction route of SiS in shock regions, when atomic oxygen is released in the gas phase.

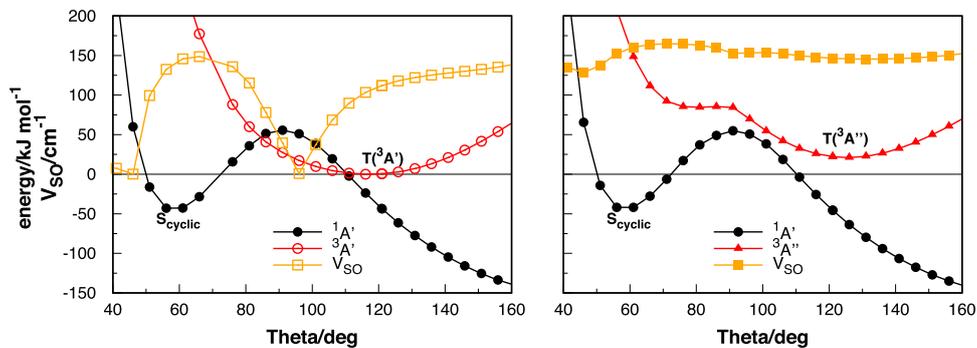


**Figure 2.** Potential energy profile at the MRCI(Q)/CBS level of theory, including ZPE corrections. The solid lines connecting the structures correspond to the singlet state paths, while the dashed ones are triplet.



**Figure 3.** Attack of a ground state S atom into SiO in the ground triplet state ( ${}^3A'$ ). CASSCF calculations with different basis are shown in grey, while MRCI are in black. The valence angle and SiO bond length are optimized at each point.

Three electronic states correlate to  $S({}^3P) + SiO({}^1\Sigma^+)$ , being the  ${}^3A'$  the lowest one. Performing a minimum energy path for this collision (Fig. 3), we observe that it does not occur via linear geometries as the singlet one. It is also seen that the CASSCF approach predicts a small barrier of about  $\sim 20$  kJ mol $^{-1}$  for reaction, while inclusion of dynamic correlation effects (with MRCI calculations) and large basis sets tend to remove the barrier. Fig. 3 shows the results with three different basis set. Using the AV(Q + d) Z basis a barrier of



**Figure 4.** MRCI/AV(T+d)Z bending of the triplet minima ( ${}^3A'$  in the left-hand panel and  ${}^3A''$  in the right-hand panel) with SiS and SiO bond lengths fixed for the corresponding triplet minimum. Energies are given in kJ mol $^{-1}$  relative to  $T({}^3A')$ , while the spin orbit coupling is given in cm $^{-1}$ .

$\sim 1$  kJ mol $^{-1}$  is predicted to exist, which lies below chemical precision and also less than the expected accuracy of our calculations. Therefore, this collision is likely to occur on a purely attractive potential energy surface (PES).

After a collision takes place in the  ${}^3A'$  sheet, a potential well of 87 kJ mol $^{-1}$  is achieved [here denoted  $T({}^3A')$ ], with a bond angle of 121°. Collisions in the  ${}^3A''$  sheet are also attractive, achieving a shallower minimum 66 kJ mol $^{-1}$  and a bond angle of 123° [named  $T({}^3A'')$ ].

Although these minima are likely to be achieved barrierlessly, an exchange reaction towards O + SiS is very endothermic and unlikely to happen. However, if a triplet OSiS molecule is produced from these collisions it could go through an intersystem crossing (ISC) to achieve the singlet minimum OSiS( ${}^1\Sigma^+$ ). In any case, this species would be unstable, and must give off energy to generate a stable molecule. Since three-body collisions are nearly absent in the interstellar medium, this mechanism could occur via radiative stabilization (spontaneous emission), or else at the surface of a dust grain.

Our calculations show that this ISC is very likely to occur, because the singlet and triplet states lie very energetically close in regions close to the triplet minima, as shown in Fig. 4. From this graph it can be seen that there is a surface crossing between the  ${}^1A'$  and  ${}^3A'$  states occurring less than 3 kJ mol $^{-1}$  above the  $T({}^3A')$  minimum, while the ZPE for this state amounts to 11 kJ mol $^{-1}$ . This figure also displays the SOC term ( $V_{SO}$ ), which is seen to have an appreciable magnitude at the crossing geometry. From the right-hand panel of Fig. 4, it is seen that the bending of  $T({}^3A'')$  does not lead to a singlet–triplet crossing, but the magnitude of  $V_{SO}$  is much larger, due to the existence of more non-vanishing  $\langle T, M_S | H_{SO} | S \rangle$  terms.

After a possible ISC, the system will experience a high energy gradient towards formation of OSiS( ${}^1\Sigma^+$ ). Fig. 4 also shows that there is another singlet minimum occurring for cyclic geometries. This and other structures will be discussed in the next section.

### 3.3 OSSi, SOSi, and other stationary structures

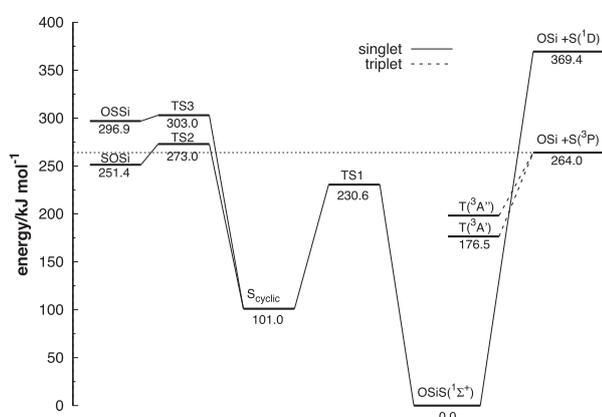
The singlet PES shows three linear isomers (OSiS, OSSi, and SOSi), and a cyclic one (denoted as  $S_{cyclic}$ ). Their geometric parameters, energies and vibrational frequencies are given in Table 1, while their connections are given in Fig. 5. It can be seen that all isomers are connected to the cyclic one, but the linear ones are not connected among themselves. It can also be seen in Fig. 5 that the  $S_{cyclic}$  and linear SOSi isomers lie below the dissociation limit and thus have positive binding energies. Among the two,  $S_{cyclic}$  has a deeper potential well (163.0 kJ mol $^{-1}$ ), and larger isomerization barriers

**Table 1.** Properties of the stationary points of singlet and triplet PESs.<sup>a</sup>

	$R_{\text{OSi}}$	$R_{\text{SiS}}$	$R_{\text{OS}}$	$E^b$	$E(\text{ZPE})^b$	$E(\text{CBS})$	$\omega_1$	$\omega_2$	$\omega_3$	$\omega_4$
OSiS( $^1\Sigma^+$ )	1.516	1.930	3.446	0.0	0.0	0	606	1279	2471	2527
T( $^3A'$ )	1.526	2.131	3.201	202.3	172.5	176.5	220	503	1194	–
T( $^3A''$ )	1.537	2.170	3.273	223.3	193.4	198.3	257	465	1156	–
S <sub>cyclic</sub>	1.652	2.134	1.877	128.2	98.5	101.0	437	531	948	–
SOSi	1.518	3.346	1.828	270.0	264.7	251.4	340	1226	2207	2223
OSSi	3.426	1.931	1.494	298.3	295.8	296.9	614	1129	2360	2365
TS1	1.566	2.137	2.587	252.2	219.4	230.6	474	742 <i>i</i>	915	–
TS2	1.523	3.116	1.994	298.0	267.5	273.0	343 <i>i</i>	447	1346	–
TS3	2.962	2.044	1.527	332.5	300.7	303.0	172 <i>i</i>	579	986	–
S( $^3P$ ) + SiO	1.529			282.3	248.4	264.0	1211	–	–	–
S( $^1D$ ) + SiO	1.520			394.7	360.8	369.4	1211	–	–	–
SiS + O( $^3P$ )		1.959		477.9	441.0	476.9	716	–	–	–
SiS + O( $^1D$ )		1.944		662.2	625.3	631.2	716	–	–	–

Notes. <sup>a</sup>Energies are given in  $\text{kJ mol}^{-1}$ , frequencies ( $\omega$ ) in  $\text{cm}^{-1}$ , and bond lengths in Angstroms.

<sup>b</sup>Using the AV(Q+d)Z basis set.



**Figure 5.** Energy diagram for different isomers and transition states at the MRCI(Q)/CBS level, including ZPE corrections. The dotted line shows the energy of the lowest lying dissociation channel.

(129.6  $\text{kJ mol}^{-1}$  towards the global OSiS minimum), and therefore is expected to be more stable. We predict that this structure may also be experimentally obtained. In the triplet states, all linear structures turned out to be transition states leading to the bent triplet minima T( $^3A'$ ) and T( $^3A''$ ).

## 4 CONCLUSIONS

The potential energy landscape of the OSiS molecule has been explored in depth for several electronic states and using state-of-the-art ab initio methods, proving accurate energetics and mechanism for possible reactions. Among the results, we have calculated that SiS is easily converted to SiO via reactions with atomic oxygen. It is also shown that the formation of OSiS( $^1\Sigma^+$ ) from S( $^3P$ ) + SiO( $^1\Sigma^+$ ) collisions may happen under astrochemical conditions, in spite of its spin-forbidden nature. Hence, the detection of OSiS in the interstellar medium with some estimate of its abundance, would bring some useful constraints to this scenario. Several other potential energy features are highlighted and presented.

## ACKNOWLEDGEMENTS

The authors would like to thank CAPES, FAPEMIG, and CNPq for the financial support. This work is a collaboration research project

with members of the Rede Mineira de Química (RQ-MG) supported by FAPEMIG (Project: CEX-RED-00010-14).

## REFERENCES

- Berning A., Schweizer M., Werner H.-J., Knowles P. J., Palmieri P., 2000, *Mol. Phys.*, 98, 1823
- Cernicharo J., Guélin M., Kahane C., 2000, *A&AS*, 142, 181
- Dickinson D. F., Kuiper E. N. R., 1981, *ApJ*, 247, 112
- Dunning T. H., Peterson K. A., Wilson A. K., 2001, *J. Chem. Phys.*, 114, 9244
- Esplugues G. B., Tercero B., Cernicharo J., Goicoechea J. R., Palau A., Marcelino N., Bell T. A., 2013, *A&A*, 556, A143
- Guillet V., des Forêts G. P., Jones A. P., 2011, *A&A*, 527, A123
- Gusdorf A., Cabrit S., Flower D. R., des Forêts G. P., 2008a, *A&A*, 482, 809
- Gusdorf A., des Forêts G. P., Cabrit S., Flower D. R., 2008b, *A&A*, 490, 695
- Jensen F., 2005, *Theor. Chem. Acc.*, 113, 267
- Karton A., Martin J. M. L., 2006, *Theor. Chem. Acc.*, 115, 330
- Krüger T., 2003, *J. Phys. Chem. A*, 107, 6259
- Lefèvre V., Levillain J., Ripoll J. L., Bailleux S., Bogey M., Wojnowski W., 1998, *Phosphorus Sulfur*, 140, 73
- Morris M., Gilmore W., Palmer P., Turner B. E., Zuckerman B., 1975, *ApJ*, 199, L47
- Podio L. et al., 2017, *MNRAS*, 470, L16
- Schnöckel H., 1980, *Angew. Chem.*, 19, 323
- Tercero B., Cernicharo J., Pardo J. R., Goicoechea J. R., 2010, *A&A*, 517, A96
- Tercero B., Vincent L., Cernicharo J., Viti S., Marcelino N., 2011, *A&A*, 528, A26
- Thorwirth S., Mück L. A., Gauss J., Tamassia F., Lattanzi V., McCarthy M. C., 2011, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2, 1228
- Varandas A. J. C., 2007, *J. Chem. Phys.*, 126, 244105
- Wakelam V. et al., 2015, *ApJS*, 217, 20
- Wang R., Zhang D., Liu C., 2005, *Chem. Phys. Lett.*, 404, 237
- Werner H.-J., Knowles P. J., 1988a, *J. Chem. Phys.*, 89, 5803
- Werner H.-J., Knowles P. J., 1988b, *Chem. Phys. Lett.*, 145, 514
- Werner H.-J. et al., 2015, MOLPRO, version 2015.1, a package of ab initio programs
- Ziurys L. M., 1988, *ApJ*, 324, 544
- Ziurys L. M., 1991, *ApJ*, 379, 260

This paper has been typeset from a  $\text{\TeX}/\text{\LaTeX}$  file prepared by the author.