

Artigo

Estudo Teórico dos 23 Estados Covalentes da Molécula F₂ através da Metodologia Relativística MRCI de 4 Componentes

Lima, A. R. S.; da Rocha, J. A. P.; Amador, D. H. T.; de Macedo, L. G. M.*

Rev. Virtual Quim., 2016, 8 (2), 405-416. Data de publicação na Web: 20 de março de 2016<http://rvq.sbq.org.br>**Theoretical Study of 23 Covalent States of the F₂ Molecule by Relativistic Methodology MRCI 4 Components**

Abstract: Although the ground state of F₂ is well characterized, its excited states are not well understood due to the experimental and theoretical/computational difficulties. In this work we obtained all 23 covalent states of molecular fluorine with the benchmark for the inclusion of correlation effects, the Multireference Configuration Interaction (MRCI) method, and of relativistic effects, the 4 component method by solving Dirac equation. The Dirac equation is needed to include the spin-orbit effects to obtain the 23 possible molecular covalent states variationally. This work is one of the first ones from the literature to obtain potential energy curves through 4-component MRCI method.

Keywords: F₂; Excited States; MRCI; 4-component methods; Dirac Equation.

Resumo

Apesar de estado fundamental do F₂ ser bem caracterizado, seus estados excitados são pouco compreendidos devido às dificuldades experimentais e teórico/computacional. Neste trabalho obtivemos todos os 23 estados excitados covalentes da molécula F₂ com o benchmark para inclusão dos efeitos de correlação eletrônica, o método multireferencial de interações de configurações (MRCI), e dos efeitos relativísticos, o método de 4 componentes resolvendo a equação de Dirac. A equação de Dirac se faz necessária para tratar o efeito de spin-órbita para obter os 23 estados covalentes possíveis de forma variacional. Este trabalho é um dos primeiros da literatura a gerar as curvas de energia potencial de todos os estados covalentes possíveis de uma molécula utilizando o MRCI de 4 componentes.

Palavras-chave: F₂; Estados Excitados; MRCI; Método de 4 Componentes; Equação de Dirac.

* Universidade Federal do Pará, Instituto de Ciências Biológicas, Faculdade de Biotecnologia, Campus Universitário do Guamá, Rua Augusto Correa 01, CEP 66075-110, Belém-PA, Brasil.

✉ lgm@ufpa.br

DOI: [10.5935/1984-6835.20160030](https://doi.org/10.5935/1984-6835.20160030)

Estudo Teórico dos 23 Estados Covalentes da Molécula F_2 através da Metodologia Relativística MRCI de 4 Componentes

Alan R. S. Lima,^a João Augusto P. da Rocha,^{a,b} Davi Henrique T. Amador,^a
Luiz G. M. de Macedo^{a,c,*}

^a Universidade Federal do Pará, Instituto de Ciências Exatas e Naturais, Faculdade de Química, Campus Universitário do Guamá, Rua Augusto Correa 01, CEP 66075-110, Belém-PA, Brasil.

^b Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Pará, Campus Bragança, Rua da Escola Agrícola, s/n, Vila Sinhá, CEP 68600-000, Bragança-PA, Brasil.

^c Universidade Federal do Pará, Instituto de Ciências Biológicas, Faculdade de Biotecnologia, Campus Universitário do Guamá, Rua Augusto Correa 01, CEP 66075-110, Belém-PA, Brasil.

* lgm@ufpa.br

Recebido em 20 de março de 2016. Aceito para publicação em 20 de março de 2016

1. Introdução
2. Resumo sobre a origem dos 23 estados covalentes da molécula de F_2
3. Metodologia
4. Resultados e Discussão
5. Conclusão

1. Introdução

A molécula de Flúor, além da importância histórica por ter sido estudada por cientistas como Pauling, Coulson, Pitzer e Mulliken, é importante tecnologicamente¹ e é interessante sob o ponto de vista químico por possuir uma ligação anormalmente mais fraca que os demais halogênios². O F_2 é também teste usual dos métodos de química computacional e por conseguinte tem o seu estado fundamental muito bem caracterizado³⁻²² teoricamente. É interessante observar que não obstante o interesse de seu estado fundamental, os seus estados excitados não são bem compreendidos pois

além da dificuldade teórica de incorporar os efeitos relativísticos de Spin-Órbita (SO) e de correlação eletrônica²³, há vários fatores que contribuem para a dificuldade de estudá-los experimentalmente, entre eles:

a) Quase todos os estados excitados são repulsivos²⁴⁻³¹.

b) O estado excitado que se sabe não ser repulsivo, $^1\Pi_u$, possui pequena energia de dissociação e os valores de seus parâmetros espectroscópicos diferem significativamente na literatura. Por exemplo, a distância de equilíbrio deste estado varia de 1,9Å a 2,3Å, o que é consideravelmente maior que a distância de equilíbrio do estado fundamental, 1,41Å. Portanto, o método

experimental de dupla ressonância óptica não pode ser utilizado para estudar a molécula de F₂.

c) A interação de SO é fraca, todavia não negligenciável, tornando os 23 estados covalentes excitados muito próximos entre si, o que também dificulta a caracterização experimental dos estados excitados do F₂.

d) As intensidades das transições singleto-triplete são bem mais fracas que as transições dos demais halogênios.

e) Os estados que podem ser populados através de transições permitidas por spin a partir do estado fundamental X'⁺_g são caracterizados por energias de excitação altas que somente podem ser observadas com comprimentos de onda menores que 100nm.

f) O Flúor é tóxico e é também um forte agente oxidante.

Os espectros de emissão e absorção de um fóton³²⁻³⁵ foram estudados na maioria das investigações espectroscópicas da molécula de F₂. Em particular, o espectro de emissão na região o visível (λ=422-751nm) e ultravioleta (λ≈157nm). Esta transição óptica é a utilizada em lasers de F₂, uma transição entre pares iônicos e o estado covalente ³Π_u.

Os trabalhos teóricos pioneiros sobre a estrutura eletrônica do F₂ são antigos³⁶⁻³⁸ e um resumo de resultados obtidos teoricamente no estado fundamental do F₂ pode ser observado na Tabela 1.

Tabela 1. Constantes espectroscópicas obtidas para o estado fundamental da molécula F₂

Tipo de cálculo e Referência	Base	re(Å)	Be(cm-)	α (cm-)	ω.(cm-)	ω (cm-)	De(eV)
MP4 ³	[4s3p1d]	1,434	0,863	0,0149	850	14,4	0,80
CCSD ³	[4s3p1d]	1,410	0,892	0,0127	945	12,6	2,36
POL-CI ⁴	[3s2p1d]	1,418	0,87	0,0116	946,3	10,6	1,85
TC-CI ⁵	[5s4p2d]	1,434	0,86		860,8	14,8	1,31
MR-LCCM-32 ³	[4s3p1d]	1,439					1,26
MRCL-B ⁶	[4s3p1d]						1,50
MCSCF ⁵	[4s3p1d]						1,12
MRCI ⁸	[5s4p3d2f1g]	1,417			930		1,66
MRCIS-2 ⁹	[6s4p2d1f]	1,424					1,36
MRCIS-18 ⁹	[6s4p2d1f]	1,420					1,59
MRCIS-6 ¹⁰	[5s4p2d1f]	1,417	0,881		910	10,1	1,58
CPF ¹¹	[7s5p3d3f1g]	1,405					1,43
MP4 ¹²	6-3111G(3d1f)						1,60
MP4 ¹³	6-311G(3d1f)						1,59
CCD ¹³	6-311G(3d1f)						1,08
CCSD ¹⁴	[6s5p3d2f1g]	1,390	0,919	0,0104	1019,0	9,2	
CCSD ¹⁵	cc-pCV6Z	1,386			1056,4		1,33
CCSD(T) ¹⁶	cc-pVQZ	1,413			921		1,59
CCSD(T) ¹⁷	cc-pCV6Z	1,409			955,5		1,56
(SC)SDCI ¹⁸	[5s4p3d2f1g]	1,413	0,890	0,0135	915,2	10,4	1,59
MRCPA(4) ¹⁹	STO(6s5p2d1f)	1,423			869		1,63
MRCI ²⁰	[6s5p3d2f1g]	1,412	0,891	0,0127	921,2	11,6	1,62h
Experimental ²¹		1,412	0,890	0,0138	916,6	11,2	1,66

Inicialmente, observamos que a caracterização do estado fundamental não é trivial; para se atingir uma ótima concordância com os resultados experimentais é necessário utilizar um alto nível de teoria, em geral método de Interação de Configurações Multireferencial (MRCI), o qual é utilizado com sucesso para tratar tanto a correlação “dinâmica” quanto a “não dinâmica”, ou Coupled-Cluster com excitações simples e duplas com incorporação das excitações triplas por perturbação (CCSD(T)), o qual corrige de forma eficiente a correlação dinâmica para sistemas bem caracterizados com um determinante de Slater, além de bases de grande dimensão e fortemente correlacionadas como a cc-pVQZ ou a cc-pCV6z.

Por outro lado, devido ao acoplamento de spin-órbita, a melhor metodologia capaz de tratar todos os estados possíveis é método relativístico de 4 componentes, i.e., resolvendo a estrutura eletrônica do sistema utilizando-se a equação de Dirac no lugar da equação de Schrödinger. A dificuldade reside no correto tratamento da relatividade: na literatura, e por conseguinte há pouquíssimos artigos³⁹⁻⁴³ estudando os estados excitados de moléculas através do método de 4 componentes, sendo que para o nosso conhecimento apenas o programa DIRRCI implementado nos pacotes MOLFDIR⁴⁴ e Dirac13⁴⁵ é capaz de incorporar cálculo de interação de configurações utilizando o hamiltoniano de Dirac. Recentemente, publicamos um artigo⁴⁶ sobre os estados excitados da molécula de Bromo (Br₂), onde incluímos a correlação através do método CI e estimamos a correlação dinâmica no ponto de equilíbrio R_e através do método de interação de configurações multireferencial (MRCI) de 4 componentes. Portanto, o MRCI de 4 componentes é uma metodologia adequada para o sistema F₂.

Este trabalho tem objetivos de obter as

curvas de energia potencial para os 23 estados covalentes da molécula de F₂ utilizando o estado da arte dos métodos relativísticos e de correlação eletrônica, o método MRCI de 4 componentes, e por conseguinte, os parâmetros espectroscópicos dos estados ligados e a excitação vertical no ponto de equilíbrio do estado fundamental.

2. Resumo sobre a origem dos 23 estados covalentes da molécula de F₂

A discussão que se segue nesta seção é um resumo sobre as transições eletrônicas na região do visível de moléculas halogenóides abordado em um ótimo artigo de revisão⁴⁷ escrito por Michael C. Heaven.

Os estados eletrônicos das moléculas diatômicas halogenóides foram objeto de interesse científico de Mulliken⁴⁸⁻⁵⁰ por décadas. Ele observou que uma combinação linear simples de orbitais atômicos do átomo de flúor (1s(2)2s(2)2p(5)) prediz que os orbitais moleculares de simetria σ_g , π_u , π_g^* e σ_u^* podem ser formados. Os estados moleculares do F₂ são gerados a partir da permutação dos 10 elétrons da região de valência nestes orbitais moleculares, cinco elétrons de cada orbital p de valência. Mulliken também utilizou uma notação muito útil para rotular cada estado a partir da configuração dos dígitos que representam os números de ocupação dos quatro orbitais. Logo a configuração de menor energia (σ_g)² (π_u)⁴ (π_g^*)⁴ (σ_u^*)⁰ é designada (não relativisticamente) como 2440 e a do primeiro estado excitado seria por 2431. Os oito estados não relativísticos e os 23 estados relativísticos covalentes gerados pelo efeito da relatividade estão pictoricamente esquematizados na Figura 1.

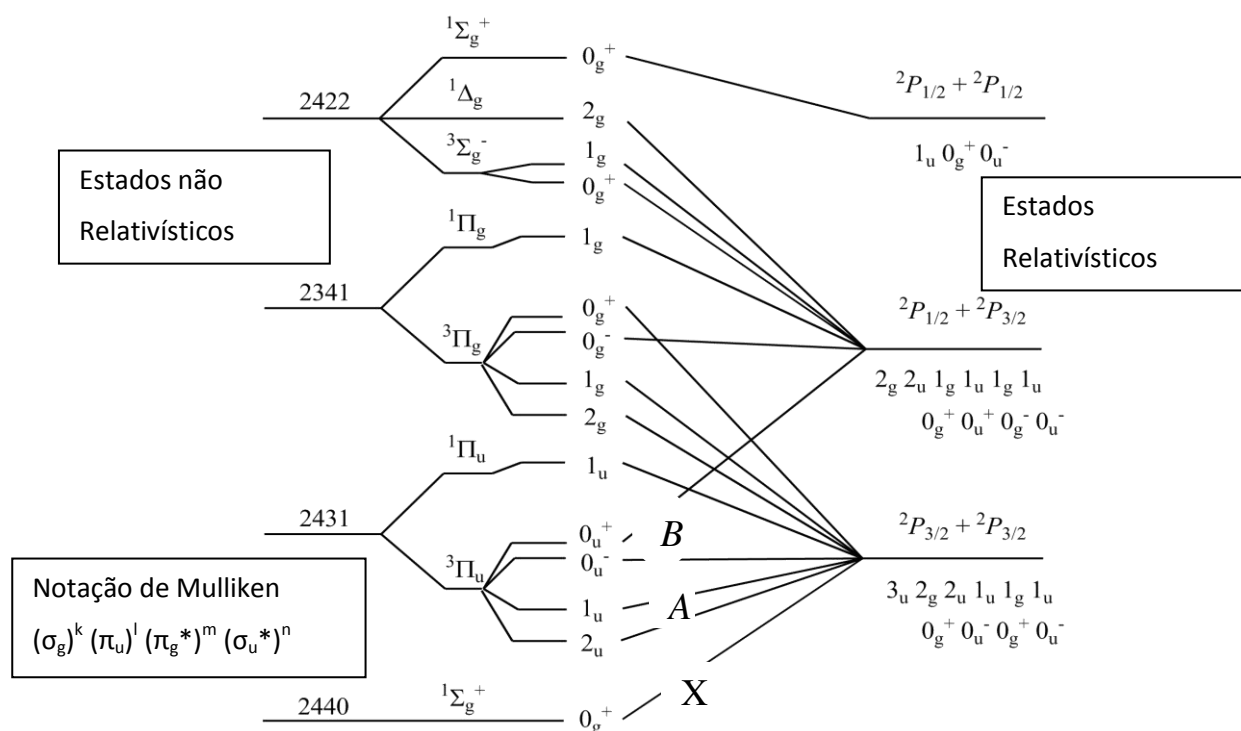


Figura 1. Diagrama de correlação entre os estados não relativísticos (esquerda) seguindo a notação de Mulliken e os estados correspondentes relativísticos covalentes [Figura adaptada da Referência 48]

A Figura 1 também mostra uma ordem qualitativa das configurações, o desdobramento dos estados moleculares devido ao acoplamento spin-órbita e a resolução de cada estado em seus componentes múltiplos (estes múltiplos são rotulados pelo número quântico Ω que representa a projeção do momento angular eletrônico no eixo internuclear⁵¹).

O lado esquerdo da Figura 1 corresponde ao caso de Hund "a", o caso não relativístico. Entretanto para os halogêneos esta aproximação é apenas válida para distâncias internucleares muito pequenas. Em distâncias do tamanho do comprimento de ligação (R_e), o acoplamento spin-órbita já é significativo. Como consequência, o spin molecular e o momento angular orbital (Σ e Λ) não são bem definidos, e $\Omega = |\Sigma + \Lambda|$ é o único número quântico com significado. Esta situação é conhecida como o caso de Hund "c".

Por sua vez, o acoplamento spin-órbita divide a configuração np^5 na configuração $^2P_{3/2}$ no estado fundamental e na configuração $^2P_{1/2}$ excitada. A separação entre estes estados aumenta com o aumento da carga nuclear e é de 404cm^{-1} para o Flúor. Mulliken também mostrou⁴⁷⁻⁴⁹ como estes estados se combinam para se formar os estados Ω relativísticos. No caso dos halogêneos, há 3 combinações possíveis os estados covalentes: $^2P_{3/2} + ^2P_{3/2}$, $^2P_{1/2} + ^2P_{3/2}$ e $^2P_{1/2} + ^2P_{1/2}$, sendo que estas combinações que acabam resultando em três canais de dissociação, são mostrados no lado direito da Figura 1. Correlação entre os estados do caso "a" e o caso "c", pode ser observada também na Figura 1 com base que Ω é válido para todas as distâncias.

É bem estabelecido na literatura que a maioria dos estados mostrados na Figura 1

Figura 1 são repulsivos. Além do estado

fundamental, os estados não repulsivos em geral se correlacionam com a configuração 2431 (${}^3\Pi_u$). Estes estados são conhecidos como $B^3\Pi(0_u^+)$, $A^3\Pi(1u)$ e $A^3\Pi(2u)$. Transições entre o estado fundamental e os estados A e B são responsáveis pelo espectro eletrônico na região do visível e próxima do infravermelho.

3. Metodologia

Todos os cálculos realizados neste trabalho foram efetuados no programa relativístico de 4 componentes MOLFDIR⁴³, o qual pode ser obtido gratuitamente via internet, de forma semelhante descrita em trabalhos anteriores^{39,41,46}. O núcleo de Flúor foi representado por uma distribuição de carga gaussiana⁵² com o valor de expoente de $5.3546911034 \times 10^{08}$. O conjunto de base utilizado foi o aug-cc-pvtz desenvolvida por Dunning e recontraída de forma geral em ambiente relativístico, sendo o valor da velocidade da luz adotado 137,0359895 a.u.

Inicialmente os orbitais de referência para o cálculo multirefencial foram calculados em 50 distâncias diferentes, utilizando o método Dirac-Hartree-Fock seguido de um cálculo de interação de configuração "Open-Shell" COSCI (Complete Open Shell Configuration Interaction), onde um "full CI" foi realizado no espaço ativo dos orbitais 2p, i.e., 10 elétrons nos 12 spin orbitais σ_g , π_u , π_g , σ_u (σ_g^k , π_u^l , π_g^m , σ_u^n com $k + l + m + n = 10$). Os orbitais COSCI foram então utilizados como referência para o cálculo MRCI. Os parâmetros espectroscópicos calculados (R_e ,

ω_e , $\omega_e x_e$, D_0 e B_e) foram obtidos através do programa Vibrot presente no pacote do programa Molcas 7.4.

Ainda referente ao cálculo multiferencial, correções de altas ordens também foram estimadas através de correção de Davidson⁵³, denotado no trabalho como MRCISD + Q. Essas correções de altas ordens no cálculo MRCI são importantes para inferir a magnitude do (possível) problema de *size extensivity*.

Por fim, o espaço ativo multirefencial contém os espinores 2s no RAS1, os espinores 3p no RAS2 (conforme já mencionado) e 100 orbitais virtuais no RAS3.

4. Resultados e Discussão

Um resumo dos resultados pode ser observado na Figura 2, onde são mostradas as curvas de energia potencial dos 23 estados covalentes obtidos neste trabalho.

Primeiramente, pode-se observar que as curvas se dissociam nos 3 canais de dissociação previstos (em ordem crescente de energia): ${}^2P_{3/2} + {}^2P_{3/2}$, ${}^2P_{1/2} + {}^2P_{3/2}$ e ${}^2P_{1/2} + {}^2P_{1/2}$. Também se observa que a estrutura eletrônica dos estados excitados da molécula de F_2 é complexa com vários cruzamentos de estados, alguns estados fracamente ligados e a maioria dos estados sendo repulsivos.

Na Tabela 2 apresentamos os resultados das constantes espectroscópicas experimentais e os teóricos obtidos pelo cálculo MRCI + Q de 4 componentes para os estados covalentes não repulsivos.

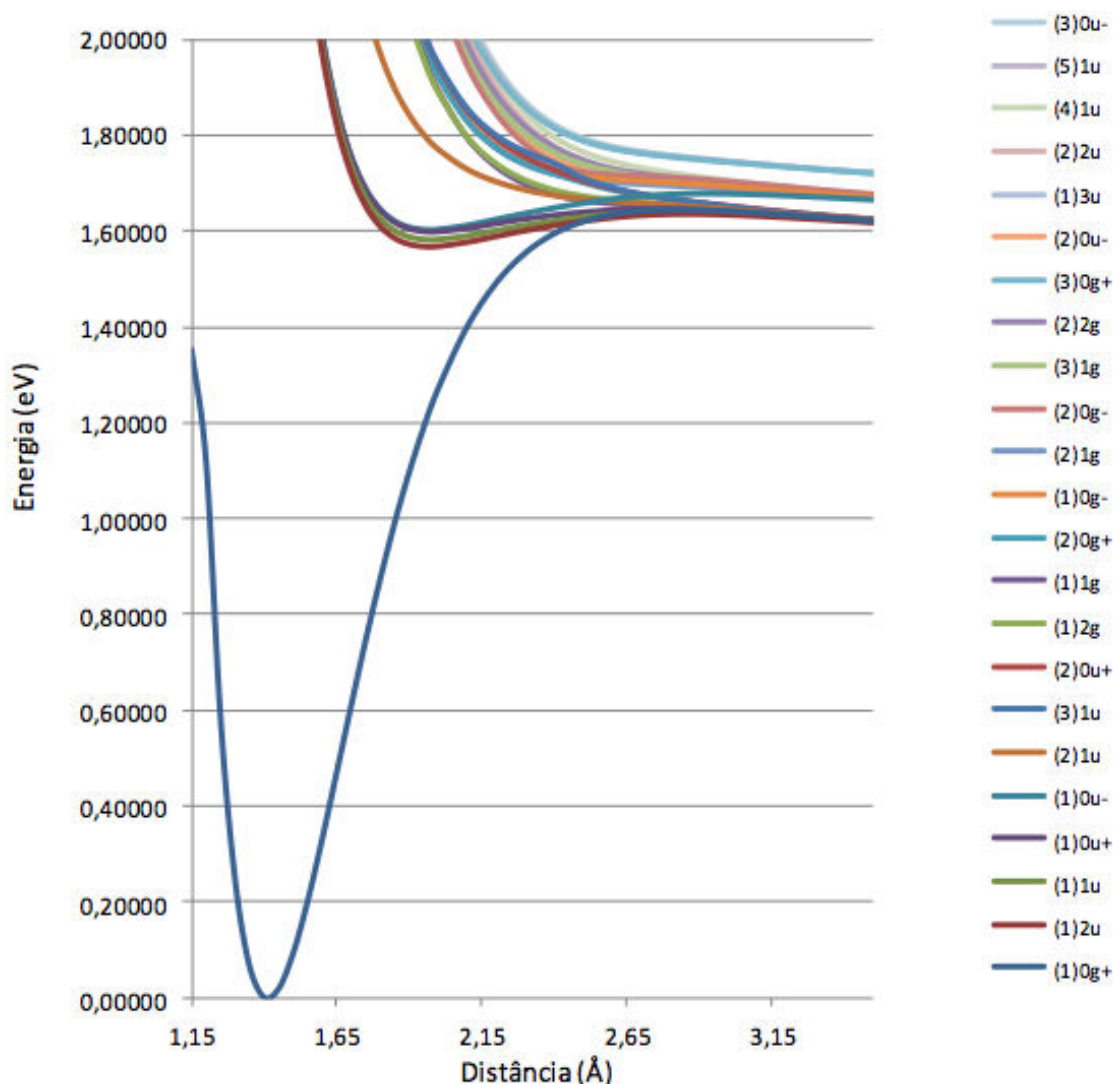


Figura 2. As curvas de energia potencial para os 23 estados covalentes da molécula de F_2

Inicialmente, comparando os resultados referentes ao estado fundamental observamos uma concordância razoável entre os dados experimentais e teóricos: Diferença de $0,03\text{\AA}$ na distancia de ligação (R_e), $0,05\text{ eV}$ para energia de dissociação (D_e) e cerca de 200cm^{-1} para a frequência de vibração da ligação (ω_e). Estes resultados provavelmente podem ser melhorados com a utilização de uma base de melhor qualidade; entretanto, não foi possível realizar os cálculos com uma base maior que a triple zeta por ser impraticável com os recursos computacionais disponíveis. Em geral, o custo computacional de um cálculo de 4 componentes é cerca de uma a duas ordens de grandeza mais custoso sob o ponto de

vista computacional que o correspondente não relativístico, o que resultaria talvez em anos de cálculo utilizando uma base quadrupla zeta!

Infelizmente não encontramos dados adicionais na literatura para comparação com nossos resultados teóricos para constantes espectroscópicas dos estados apresentados na Tabela 2 uma vez que os resultados da literatura⁵⁴ se referem ao estado não relativístico $^3\Pi_u$ e uma comparação direta com os quatro estados relativísticos ($(1)2_u, (1)1u, (1)0_u^-, (2)0_g^+$) com origem neste estado não é adequado. Ainda, é interessante ressaltar que o estado $(3)1_u$ deve ser ligado e

valor de constante de dissociação D_0 muito pequena (0,048eV), o que dificulta sua observação experimental.

Na Tabela 3 apresentamos os valores de excitação vertical para os 23 estados

covalentes. Observamos que a inclusão da correção de Davidson em geral aumenta os valores de excitação vertical. Em relação aos valores disponíveis na literatura, há também uma concordância razoável.

Tabela 2. Valores das constantes espectroscópicas experimentais e teóricas

Experimental ²¹	(1)0 _g ⁺	(1)2 _u	(1)1 _u	(1)0 _u ⁻	(2)0 _g ⁺	(2)0 _u ⁺	(3) 1 _u
$R_e(\text{Å})$	1,41						
$D_e(\text{eV})$	1,60						
$\omega_e(\text{cm}^{-1})$	917						
$\omega_e x_e(\text{cm}^{-1})$	11,2						
$B_e(\text{cm}^{-1})$	0,890						
Resultados teóricos (4-comp., MRCISD+Q , aug-ccpVTZ)							
(Este Trabalho)							
$R_e(\text{Å})$	1,44	2,05	2,08	2,06	2,40	2,40	2,40
$D_e(\text{eV})$	1,55	0,37	0,06	0,227	0,129	0,304	0,048
$\omega_e(\text{cm}^{-1})$	1134	253	227	224	401	374	421
$\omega_e x_e(\text{cm}^{-1})$	-68,8	-21,2	0,0	-52,9	0,0	0,0	0,0
$B_e(\text{cm}^{-1})$	0,653	0,434	406	0,423	0,299	0,301	0,296

Tabela 3. Energia de excitação vertical (eV) calculados relativisticamente para distância de equilíbrio no estado fundamental experimental comparado com os da literatura

Estados Λ - Σ não relativísticos	Estados Ω relativísticos	MRCISD	MRCISD+Q	Configuração Dominante ⁴¹	Teor. ⁵⁵	Exp. ^{36,56}
¹ Σ_g^+	X: (1)0 _g ⁺	0,00	0,00	2440	0,00	
³ π_u	A': (1)2 _u	3,34	3,29		3,55	3,2
	A: (1)1 _u	3,42	3,38			
	B': (1)0 _u ⁻	3,52	3,47	2431		
	B: (1)0 _u ⁺	3,52	3,47			
¹ π_u	B'': (2)1 _u	4,70	4,69	2431	4,77	4,4
	(1)2 _g	7,04	7,02	2341	7,03	6,5 – 7,5
³ π_g	α : (1)1 _g	7,10	7,09			
	α' : (2)0 _g ⁺	7,17	7,16			
	(1)0 _g ⁻	7,17	7,16			
¹ π_g	(2)1 _g	7,78	7,80	2341	7,48	
³ Σ_u^+	(2)0 _u ⁻	10,28	10,35	1441	7,64	
	(3)1 _u	7,57	7,65			
³ Σ_g^-	(3)0 _g ⁺	9,49	9,55	2422	8,66	

	(3) 1_g	8,47	8,45		
$^1\Delta_g$	(2) 2_g	9,06	9,09	2422	9,32
$^1\Sigma_g^+$	(4) 0_g^+	7,57	7,65	2422	9,62
$^1\Sigma_u^-$	(3) 0_u^-	10,62	10,69	2332	10,58
$^3\Delta_u$	(1) 3_u	10,32	10,38	2332	10,69
	b' : (2) 2_u	10,46	10,53		
	(4) 1_u	10,54	10,62		
$^3\Sigma_u^+$	c : (5) 1_u	10,60	10,67	2332	10,76
	(4) 0_u^-	8,45	8,43		

5. Conclusão

Este trabalho teve por objetivo obter as curvas de energia potencial para os 23 estados covalentes da molécula de Flúor utilizando o hamiltoniano de Dirac para descrever corretamente o efeito de Spin-Órbita e o método MRCI para descrever os fenômenos de correlação dinâmica e não dinâmica. Apresentamos a excitação vertical para todos os 22 estados excitados covalentes em nível MRCI e MRCI+Q com método de 4 componentes. Nossos resultados sugerem valores para constantes espectroscópicas para estados excitados relativísticos não reportados na literatura.

Referências Bibliográficas

- ¹ Delyagina, I. A.; Kokh, D. B.; Pravilov, A. M. Study of the covalent and triplet ionic-pairing states of the fluorine molecule with the MRDCI method. *Optics and Spectroscopy* **2003**, *94*, 170. [CrossRef]
- ² Forslund, L. E.; Kaltsoyannis, N. Why is the F₂ bond so weak? A bond energy decomposition analysis. *New Journal of Chemistry* **2003**, *27*, 1108. [CrossRef]
- ³ Laidig, W. D.; Saxe, P.; Bartlett, R. J. The description of N₂ and F₂ potential energy surfaces using multireference coupled cluster

theory. *Journal Chemical Physics* **1987**, *86*, 887. [CrossRef]

⁴ Cartwright, D. C.; Hay, P. J. Theoretical Studies of the Valence Electronic States and the $^1\Pi_u \leftarrow X^1\Sigma_g^+$ absorption-Spectrum of The F₂ Molecule. *Journal Chemical Physics* **1979**, *70*, 3191. [CrossRef]

⁵ Jonsson, B.; Roos, B.O.; Taylor, P. R. MCSCF-CL Calculations of the Ground-State Potential Curves Of LiH, Li₂, And F₂. *Journal Chemical Physics* **1981**, *74*, 4566. [CrossRef]

⁶ Sychrovsky, V.; Carsky, P.; Lischka, H. B-k approximation applied to the multireference configuration interaction method. *International Journal of Quantum Chemistry* **2000**, *76*, 185. [CrossRef]

⁷ Krishna, M. V. R. ; Jordan, K. D.. An extended-valence MCSCF procedure: determination of the dissociation energies of C₂, N₂, O₂ and F₂. *Chemical physics* **1987**, *115*, 405. [CrossRef]

⁸ Langhoff, S. R.; Bauschlicher, C.W. Accurate ab initio calculations for the ground-states of N₂, O₂ and F₂. *Chemical Physics Letters* **1987**, *135*, 543. [CrossRef]

⁹ Jankowski, K.; Becherer, R.; Scharf, P.; Schiffer, H.; Ahlrichs, R. The impact of higher polarization basis functions on molecular *ab initio* results .1. the ground states of F₂. *Journal Chemical Physics* **1985**, *82*, 1413. [CrossRef]

- ¹⁰ Blomberg, M. R. A.; Siegban, P. E. M. The ground-state potential curve for F₂. *Chemical Physics Letters* **1981**, *81*, 4. [CrossRef]
- ¹¹ Ahlrichs, R.; Scharf, P.; Jankowski, K. The impact of higher polarization basis functions on molecular AB initio results II. The ground states of CO, N₂, O₂, and F₂ *Chemical physics* **1985**, *98*, 381. [CrossRef]
- ¹² Binkley, J. S.; Frisch, M. J. *ab initio* determination of bond dissociation energies: The first-row diatomics CO, N₂, NO, O₂, and F₂ *International Journal of Quantum Chemistry* **1983**, *17*, 331. [CrossRef]
- ¹³ Raghavachari, K. An augmented coupled cluster method and its application to the 1st - row homonuclear diatomics. *Journal Chemical Physics* **1985**, *82*, 4607. [CrossRef]
- ¹⁴ Hampel, C.; Peterson, K. A.; Werner, H. J. A comparison of the efficiency and accuracy of the quadratic configuration-interaction (QCISD). *Chemical Physics Letters* **1992**, *190*, 1. [CrossRef]
- ¹⁵ Peterson, K. A.; Wilson, A. K.; Woon, D. E.; Dunning, T. H. Benchmark calculations correlated molecular wave functions .12. Core correlation effects on the homonuclear diatomic molecules B₂-F₂. *Theoretical Chemistry Accounts* **1997**, *97*, 251. [CrossRef]
- ¹⁶ Watts, J. D.; Bartlett, R. J. A coupled-cluster study of inversion symmetry-breaking in the F₂⁺ molecular ion. *Journal Chemical Physics* **1991**, *95*, 6652. [CrossRef]
- ¹⁷ Sanchez-Marin, J.; Nebotgil, I.; Maynau, D.; Malrieu, J. P. Totally dressed SDCl calculations - an application to HF and F₂. *Theoretica Chimica Acta* **1995**, *92*, 241. [CrossRef]
- ¹⁸ Tanaka, K.; Mochizuki, Y. A CSF-based multi-reference coupled pair approximation - III. An application to F₂, As₂ and As₂⁺. *Theoretical Chemistry Accounts* **1997**, *98*, 165. [CrossRef]
- ¹⁹ Angeli, C.; Cimiraaglia, R.; Malrieu, J. P. On a mixed Moller-Plesset Epstein partition of the Hamiltonian to be used in multireference perturbation configuration interaction. *Chemical Physics Letters* **2000**, *317*, 472. [CrossRef]
- ²⁰ Peterson, K. A.; Kendall, R. A.; Dunning, T. H. Benchmark calculations with correlated molecular wave functions. III. Configuration interaction calculations on first row homonuclear diatomics. *Journal Chemical Physics* **1993**, *99*, 9790. [CrossRef]
- ²¹ Huber, K. P.; Herzberg, G.; *Molecular spectra and molecular structure. IV. Constants of diatomic molecules*, Van Nostrand Reinhold: New York, 1979. [CrossRef]
- ²² Werner, H. J.; Knowles, P. J. A comparison of variational and nonvariational internally contracted multiconfiguration-reference configuration-interaction calculations. *Theoretica Chimica Acta* **1990**, *78*, 175. [CrossRef]
- ²³ Bytautas, L.; Matsunaga, N.; Nagata, T.; Gordon, M.S.; Ruedenberg, K. Accurate *ab initio* potential energy curve of F₂. II. Core-valence correlations, relativistic contributions, and long-range interactions. *The Journal of Chemical Physics* **2007**, *127*, 204301. [CrossRef]
- ²⁴ Meyer, W.; Rosmus, P. PNO-CL and CEPA studies of electron correlation effects .3. Spectroscopic constants and dipole-moment functions for ground-states of first-row and second-row diatomic hydrides. *Journal Chemical Physics* **1975**, *63*, 2356. [CrossRef]
- ²⁵ Ahlrichs, R.; Lischka, H.; Stammmler, V.; Kutzelnigg, W. PNO-Cl (pair natural-orbital configuration interaction) and CEPA-PNO (coupled electron pair approximation with pair natural orbitals) calculations of molecular systems. III. The molecules MgH₂, AlH₃, SiH₄, PH₃ (planar and pyramidal), H₂S, HCl, and the Ar atom *Journal Chemical Physics* **1975**, *62*, 1225. [CrossRef]
- ²⁶ Langhoff, S. R.; Darisim, E. R. AB-INITIO Calculation of spin dipole-dipole parameters for methylene. *International Journal of Quantum Chemistry* **1973**, *7*, 759. [CrossRef]

- ²⁷ Roos, B. New method for large-scale CI calculations. *Chemical Physics Letters* **1972**, *15*, 153. [CrossRef]
- ²⁸ Bender, C. F.; Davidson, E. R. Studies in configuration interaction – first-row diatomic hydrides. *Physical Review* **1969**, *183*, 23. [CrossRef]
- ²⁹ Gerchgor, Z.; Shavitt, I. An application of perturbation theory ideas in Configuration Interaction calculations. *International Journal of Quantum Chemistry* **1968**, *2*, 751. [CrossRef]
- ³⁰ Ahlrichs, R.; Lischka, H.; Zurawski, B.; Kutzelnigg, W. PNO-CI (Pair Natural-Orbital Configuration Interaction) and CEPA-PNO (Coupled electron pair approximation with pair natural orbitals) Calculations of molecular systems .4. Molecules N₂, F₂, C₂H₂, C₂H₄, and C₂H₆. *Journal Chemical Physics* **1975**, *63*, 4685. [CrossRef]
- ³¹ Ahlrichs, R.; Lischka, H.; Zurawski, B.; Kutzelnigg, W. PNO-CI (pair natural orbital configuration interaction) and CEPA-PNO (coupled electron pair approximation with pair natural orbitals) calculations of molecular systems. II. The molecules BeH₂, BH, BH₃, CH₄, CH⁻³, NH₃ (planar and pyramidal), H₂O, OH⁺³, HF and the Ne atom. *Journal Chemical Physics* **1975**, *63*, 4685. [CrossRef]
- ³² Buenker, R. J.; Peyerimhoff, S. D. Energy extrapolation in CI Calculations. *Theoretica Chimica Acta* **1975**, *39*, 217. [CrossRef]
- ³³ Bender, C. F.; Davidson, E. R. Natural orbital based energy calculation for helium hydride and lithium hydride. *Journal Chemical Physics* **1975**, *70*, 2675. [CrossRef]
- ³⁴ Thunemann, K. H.; Romelt, J.; Peyerimhoff, S. D.; Buenker, R. J. Study of convergence in iterative natural orbital procedures. structure of the PtH molecule: Fully relativistic configuration Interaction calculations of the ground and excited states. *The Journal Chemical Physics* **1993**, *99*, 6704. [CrossRef]
- ⁴³ Fleig, T.; Edvardsson, D.; Banks, S. T.; Eland, J. H. D. A theoretical and experimental study of the double photoionisation of molecular bromine and a new double ionization mechanism. *Chemical physics* **2008**, *343*, 270. [CrossRef]
- ⁴⁴ Visscher, L.; Visser, O.; Aerts, P. J. C.; Merenga, H.; Nieupoort, W. C. Relativistic Quantum Chemistry: The MOLDIR program package. *Computer Physics Communications* **1994**, *81*, 120. [CrossRef]
- ³⁵ Buenker, R. J.; Peyerimhoff, S. D. CI method for study of general molecular potentials. *Theoretica Chimica Acta* **1968**, *12*, 183. [CrossRef]
- ³⁶ Ellis, D. J.; Banyard, K. E.; Tait, A. D.; Dixon, M. Potential-energy curves and spectroscopic constants for some diatomic systems. *Journal of Physics B-Atomic Molecular and Optical Physics* **1973**, *6*, L233. [CrossRef]
- ³⁷ Hijikata, K. On the Fluorine Molecule. Part I. The Pilot Calculation. *Journal Chemical Physics* **1961**, *34*, 221. [CrossRef]
- ³⁸ Golab, J. T.; Theis, B. S.; Yeager, D. L.; Nichols, J. A. The Ionization potentials of F₂: A comparison of multiconfigurational electron propagator (MCEP) with other large scale methods using the same basis set. *Journal Chemical Physics* **1986**, *84*, 284. [CrossRef]
- ³⁹ De jong, W. A.; Visscher, L.; Nieuwpoort, W. C. Relativistic and correlated calculations on the ground, excited and ionized states of Iodine. *Journal Chemical Physics* **1997**, *107*, 9046. [CrossRef]
- ⁴⁰ Souza, C.; De jong, W. A.; Broer, R.; Nieuwpoort, W. C. Theoretical characterization of the low-lying excited states of the CuCl molecule. *Journal Chemical Physics* **1997**, *106*, 7162. [CrossRef]
- ⁴¹ De Macedo, L. G.; De Jong, W. A. Fully relativistic calculations on the potential energy surfaces of the lowest 23 states of molecular chlorine. *Journal Chemical Physics* **2008**, *128*, 4101. [CrossRef]
- ⁴² Visscher, L.; Saue, T.; Nieuwpoort, W. C.; Faegri Jr, K.; Gropen, O. The electronic

- ⁴⁵ Visscher, L.; Jensen, H. J. Aa.; Bast, R.; Saue, T.; Bakken, V.; Dyall, K. G.; Dubillard, S.; Ekström, U.; Eliav, E.; Enevoldsen, T.; Faßhauer, E.; Fleig, T.; Fossgaard, O.; Gomes, A. S. P.; Helgaker, T.; Lærdahl, J. K.; Lee, Y. S.; Henriksson, J.; Illiaš, M.; Jacob, Ch. R.; Knecht, S.; Komorovský, S.; Kullie, O.; Larsen, C. V.; Nataraj, H. S.; Norman, P.; Olejniczak, G.; Olsen, J.; Park, Y. C.; Pedersen, J. K.; Pernpointner, M.; Ruud, K.; Sałek, P.; Schimmelpfennig, B.; Sikkema, J.; Thorvaldsen, A. J.; Thyssen, J.; van Stralen, J.; Villaume, S.; Visser, O.; Winther, T.; Yamamoto, S. DIRAC, a relativistic ab initio electronic structure program, Release DIRAC13 (2013) Disponível em: <<http://www.diracprogram.org>>. Acessado em: 22 Outubro 2014.
- ⁴⁶ Gomes, J. D. S.; Gargano, R.; Martins, J. B. L.; De Macedo, L. G. M. Relativistic Four-Component Potential Energy Curves for the Lowest 23 Covalent States of Molecular Bromine (Br₂). *Journal of Physical Chemistry A* **2014**, *118*, 5818. [CrossRef]
- ⁴⁷ Heaven, M. C.. Fluorescence Decay Dynamics of the Halogens and Interhalogens. *Chemical Society Reviews* **1986**, *15*, 405. [CrossRef]
- ⁴⁸ Mulliken, R. S. The halogen molecules and their spectra. J-J-like coupling. Molecular ionization potentials. *Physical Review* **1934**, *46*, 549. [CrossRef]
- ⁴⁹ Mulliken, R. S. Halogen molecule spectra. II. Interval relations and relative intensities in the long Wave-length spectra. *Physical Review* **1940**, *57*, 500. [CrossRef]
- ⁵⁰ Mulliken, R. S. Iodine Revisited. *Journal Chemical Physics* **1971**, *55*, 288. [CrossRef]
- ⁵¹ Herzberg, G.; *Molecular Spectra and Molecular Structure. Volume I: Spectra of Diatomic Molecules*, Krieger Publishing Company: Malabar, 1989.
- ⁵² Visscher, L.; Dyall, K. G. Dirac-Fock atomic electronic structure calculations using different nuclear charge distributions. *Atomic Data and Nuclear Data Tables* **1997**, *67*, 207. [CrossRef]
- ⁵³ Langhoff, S. R.; Elbert, S. T.; Davidson, E. R. Configuration interaction study of spin dipole-dipole parameters for formaldehyde and methylene. *International Journal of Quantum Chemistry* **1974**, *8*, 61. [CrossRef]
- ⁵⁴ Cartwright, D. C.; Hay, P. J. Theoretical studies of the valence electronic states and the $1\Pi_u \leftarrow X1\Sigma_g^+$ absorption spectrum of the F₂ Molecule. *Journal of Chemical Physics* **1979**, *70*, 3191. [CrossRef]
- ⁵⁵ Cartwright, D. C.; Hay, P. J. Potential energy curves and spectral properties for electronic states of F₂ and F₂⁺. *Chemical Physics* **1987**, *114*, 305. [CrossRef]
- ⁵⁶ Hoshiba, K.; Fujita, Y.; Kano, S. S.; Takamura, T. Experimental-observation of the F₂ VUV laser levels. *Journal of Physics B-Atomic Molecular and Optical Physics* **1985**, *18*, L875. [CrossRef]