

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
DEPARTAMENTO DE FÍSICO-QUÍMICA

# **ESTUDO DE TRANSIÇÕES VIBRÔNICAS EM MOLÉCULAS**

WILKEN ALDAIR MISAEL

Rio de Janeiro  
2018

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
DEPARTAMENTO DE FÍSICO-QUÍMICA

# **ESTUDO DE TRANSIÇÕES VIBRÔNICAS EM MOLÉCULAS**

WILKEN ALDAIR MISAEAL

Projeto final de curso apresentado ao corpo docente do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Químico com Atribuições Tecnológicas.

ORIENTADOR: PROF. DR. ALEXANDRE BRAGA DA ROCHA

Rio de Janeiro  
2018

# ESTUDO DE TRANSIÇÕES VIBRÔNICAS EM MOLÉCULAS

**WILKEN ALDAIR MISAEL**

Projeto final de curso apresentado ao corpo docente do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Químico com Atribuições Tecnológicas.

Rio de Janeiro, 16 de junho de 2018.

Aprovado por:

---

Prof<sup>o</sup>. Dr. Alexandre Braga da Rocha (Orientador)  
Instituto de Química – UFRJ

---

Prof<sup>o</sup>. Dr. Thiago Messias Cardozo  
Instituto de Química – UFRJ

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Maria Luiza Rocco Duarte Pereira  
Instituto de Química – UFRJ

*Vanderlyle crybaby cry  
O, the water's a-rising  
Still no surprising you  
Vanderlyle crybaby cry  
Man, it's all been forgiven  
Swans are a-swimmin'  
I'll explain everything to the geeks*

## Agradecimentos

Aos meus amigos e colegas da graduação. Sem vocês, as festas na reitoria e letras, as choppadas, os aniversários, os bares, os happy hours no CAIQ, os almoços, as reclamações, as ressacas, as viagens, as alegrias, as tristezas, as *tretas* e as realizações não seriam as mesmas. Demorei muito pra perceber que nem sempre preciso ficar sozinho, e que as nossas dificuldades podem ser mais comuns do que imaginamos. O Rio de Janeiro não é para principiantes, e “químico não pode ter frescura”.

Às agências de financiamento de pesquisa, como o CNPq, que fui bolsista durante boa parte da minha graduação. Ainda há muito o que se fazer pela ciência no Brasil, um país de extrema ignorância científica e política.

Aos meus pais, por me financiarem, porque mesmo com tão pouco sempre fiz muito, muito além do esperado. E por todas as nossas diferenças que hoje me fazem ser uma pessoa que sabe *aceitar* e conviver com as diferenças.

Aos professores que tive durante toda graduação. Com vocês aprendi o que *devo* e o *que não devo fazer* como docente num futuro próximo. Sei que tive a melhor formação acadêmica possível nesses quatro anos e meio de IQ/UFRJ e a honrarei. Me lembrarei dos bons e maus momentos.

Aos meus orientadores, o Prof. Alexandre Rocha e o Prof. Ricardo Rodrigues, que, mesmo frente a perguntas repetidas e muitas vezes ridículas, de alguma forma acreditaram na minha capacidade de desenvolver os mais diversos trabalhos em nosso grupo de pesquisa.

E, é claro, aos professores da banca.

Sem vocês nada disso seria possível. Espero fazer o melhor pra conseguir o orgulho de vocês, e principalmente de mim mesmo.

Misael, Wilken Aldair.

ESTUDO DE TRANSIÇÕES VIBRÔNICAS EM MOLÉCULAS  
/Wilken Aldair Misael - Rio de Janeiro: UFRJ/IQ.

Dissertação (Projeto Final de Curso) - Universidade Federal do Rio  
de Janeiro, Centro de Ciências da Matemática e da Natureza,  
Instituto de Química / DFQ, 2018.

Orientador: Alexandre Braga da Rocha

1. Cálculos *ab initio*. 2. Princípio de Franck-Condon. 3. Força do  
oscilador óptico. 4. Transições proibidas. 5. Acoplamento vibrônico.  
I. Rocha, Alexandre Braga da II. Universidade Federal do Rio de  
Janeiro. Instituto de Química.

## **RESUMO**

### PROJETO DE CURSO

**TÍTULO:** ESTUDO DE TRANSIÇÕES VIBRÔNICAS EM MOLÉCULAS

**ALUNO:** Wilken Aldair Misael

**ORIENTADOR:** Alexandre Braga da Rocha. DFQ - Instituto de Química - UFRJ

**DATA DA DEFESA:** 16/07/2018

Uma breve revisão sobre fenômenos espectroscópicos e regras de seleção é feita no início desse trabalho. Por meio de deslocamentos ao longo das coordenadas dos modos normais, se avaliou a contribuição indutora de modos vibracionais nas intensidades de transições eletrônicas de moléculas de diferentes grupos de ponto por meio de diferentes níveis de teoria. Foram estudados sistemas orgânicos do tipo XYCZ (em que X = H, Cl ou F, Y = H, Cl ou F, Z = O ou S) de simetria  $C_{2v}$  ou  $C_s$ . A metodologia teve por base a otimização de geometria e obtenção das frequências vibracionais de cada molécula via *Density functional theory* (DFT), os estados excitados das geometrias de equilíbrio e dos deslocamentos ao longo das coordenadas dos modos normais representativos para cada caso foram obtidos se usando *Multireference Møller-Plesset method* (MRMP) e *Time-dependent density functional theory* (TDDFT). Os cálculos foram executados se usando os programas GAUSSIAN09 e GAMESS 2014. Os dados obtidos foram comparados com os previamente reportados por grupos experimentais e teóricos, e novas interpretações de forma individual e entre grupos análogos dessas moléculas foram feitas.

Autorizamos a divulgação no Repositório Institucional da UFRJ-Pantheon.

Aluno: \_\_\_\_\_ Orientador: \_\_\_\_\_

Assinatura

Assinatura

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> -	Representação esquemática do primeiro estado excitado do formaldeído, onde $h\nu \sim 4$ eV .....	20
<b>Figura 2</b> -	Espectro de perda de energia a 25 eV e $10^\circ$ de incidência para o (a) formaldeído, (b) acetaldeído e (c) acetona. Retirado de WALZL, <i>et. al.</i> , 1987.....	22
<b>Figura 3</b> -	Espectros de perda de energia a 30 eV e 100 eV em diferentes ângulos incidentes. Retirado de KATO, <i>et. al.</i> 2011	23
<b>Figura 4</b> -	Representação esquemática de transições atômicas e moleculares induzidas por diferentes radiações do espectro eletromagnético.....	29
<b>Figura 5</b> -	Ilustração do princípio de Franck-Condon, tanto para excitação eletrônica, quanto para o decaimento radiativo.....	32
<b>Figura 6</b> -	Representação esquemática do SCF no método HF.....	38
<b>Figura 7</b> -	Escala de Jacó de John Perdew de funcionais, adaptado da tese de doutorado de Fernando da Silva, “Estudo teórico de complexos de transferência de carga em solução” .....	49
<b>Figura 8</b> -	Representação esquemática do SCF no método KS.....	50
<b>Figura 9</b> -	Esquema de deslocamentos ao longo da coordenada do modo estiramento assimétrico C-Cl no $\text{Cl}_2\text{CS}$ .....	53
<b>Figura 10</b> -	Esquema de deslocamentos ao longo da coordenada do modo estiramento C-F no HFCO.....	54
<b>Figura 11</b> -	Esquema de obtenção das excitações no atual trabalho.....	55
<b>Figura 12</b> -	Contribuição para a força do oscilador óptico total por modo no caso do $\text{H}_2\text{CO}$ .....	58
<b>Figura 13</b> -	$M^2(Q)$ por deslocamento ao longo da coordenada do modo $Q_1$ em diferentes níveis de teoria no caso do $\text{H}_2\text{CO}$ .....	59
<b>Figura 14</b> -	$M^2(Q)$ por deslocamento ao longo da coordenada do modo $Q_2$ em diferentes níveis de teoria no caso do $\text{H}_2\text{CO}$ .....	60
<b>Figura 15</b> -	$M^2(Q)$ por deslocamento ao longo da coordenada do modo $Q_6$ em diferentes níveis de teoria no caso do $\text{H}_2\text{CO}$ .....	60

<b>Figura 16</b> -	Contribuição para a força do oscilador óptico total por modo no caso do $F_2CO$ .....	63
<b>Figura 17</b> -	Resultados para $M^2(Q)$ por deslocamento ao longo da coordenada do modo $Q_2$ no caso do $F_2CO$ , em dois níveis de teoria.....	64
<b>Figura 18</b> -	Resultados para $M^2(Q)$ por deslocamento ao longo da coordenada do modo $Q_3$ no caso do $F_2CO$ , em dois níveis de teoria.....	65
<b>Figura 19</b> -	Resultados para $M^2(Q)$ por deslocamento ao longo da coordenada do modo $Q_5$ no caso do $F_2CO$ , em dois níveis de teoria.....	66
<b>Figura 20</b> -	Contribuição para a força do oscilador óptico total por modo no caso do $Cl_2CO$ .....	69
<b>Figura 21</b> -	Resultados para $M^2(Q)$ por deslocamento ao longo da coordenada do modo $Q_2$ no caso do $Cl_2CO$ , em dois níveis de teoria.....	70
<b>Figura 22</b> -	Resultados para $M^2(Q)$ por deslocamento ao longo da coordenada do modo $Q_4$ no caso do $Cl_2CO$ , em dois níveis de teoria.....	71
<b>Figura 23</b> -	Resultados para $M^2(Q)$ por deslocamento ao longo da coordenada do modo $Q_6$ no caso do $Cl_2CO$ , em dois níveis de teoria.....	72
<b>Figura 24</b> -	Contribuição para a força do oscilador óptico total por modo no caso do $Cl_2CS$ .....	75
<b>Figura 25</b> -	Resultados para $M^2(Q)$ por deslocamento ao longo da coordenada do modo $Q_2$ no caso do $Cl_2CS$ , em dois níveis de teoria.....	76
<b>Figura 26</b> -	Resultados para $M^2(Q)$ por deslocamento ao longo da	77

coordenada do modo  $Q_3$  no caso do  $Cl_2CS$ , em dois níveis de teoria.....

**Figura 27** - Resultados para  $M^2(Q)$  por deslocamento ao longo da 78  
coordenada do modo  $Q_5$  no caso do  $Cl_2CS$ , em dois níveis de  
teoria.....

**Figura 28** - Contribuição para a força do oscilador óptico total por modo 81  
no caso do  $F_2CS$ .....

**Figura 29** - Resultados para  $M^2(Q)$  por deslocamento ao longo da 82  
coordenada do modo  $Q_1$  no caso do  $F_2CS$ , em dois níveis de  
teoria.....

**Figura 30** - Resultados para  $M^2(Q)$  por deslocamento ao longo da 83  
coordenada do modo  $Q_3$  no caso do  $F_2CS$ , em dois níveis de  
teoria.....

**Figura 31** - Resultados para  $M^2(Q)$  por deslocamento ao longo da 84  
coordenada do modo  $Q_5$  no caso do  $F_2CS$ , em dois níveis de  
teoria.....

**Figura 32** - Força do oscilador óptico total para as cinco moléculas do 85  
grupo de pontos  $C_{2v}$  estudadas.....

**Figura 33** - Resultados para  $M^2(Q)$  por deslocamento ao longo da 90  
coordenada do modo  $Q_1$  no caso do  $HFCO$ , em dois níveis de  
teoria.....

**Figura 34** - Resultados para  $M^2(Q)$  por deslocamento ao longo da 91  
coordenada do modo  $Q_2$  no caso do  $HFCO$ , em dois níveis de  
teoria.....

**Figura 35** - Resultados para  $M^2(Q)$  por deslocamento ao longo da 92  
coordenada do modo  $Q_3$  no caso do  $HFCO$ , em dois níveis de  
teoria.....

<b>Figura 36</b> - Resultados para $M^2(Q)$ por deslocamento ao longo da coordenada do modo $Q_4$ no caso do HFCO, em dois níveis de teoria.....	93
<b>Figura 37</b> - Resultados para $M^2(Q)$ por deslocamento ao longo da coordenada do modo $Q_5$ no caso do HFCO, em dois níveis de teoria.....	94
<b>Figura 38</b> - Resultados para $M^2(Q)$ por deslocamento ao longo da coordenada do modo $Q_6$ no caso do HFCO, em dois níveis de teoria.....	95
<b>Figura A.2</b> $M^2(Q)$ por deslocamento ao longo da coordenada do modo $Q_1$ do formaldeído (aug-cc-pVDZ/B3LYP).....	111

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1 -</b>	Funções de polarização adicionadas aos átomos usadas no projeto.....	39
<b>Tabela 2 -</b>	Resultados para os modos vibracionais do H <sub>2</sub> CO.....	56
<b>Tabela 3 -</b>	Resultados para as forças do oscilador óptico integrada para o caso do H <sub>2</sub> CO.....	57
<b>Tabela 4 -</b>	Resultados para os modos vibracionais do F <sub>2</sub> CO.....	61
<b>Tabela 5 -</b>	Resultados para as forças do oscilador óptico integrada para o caso do F <sub>2</sub> CO.....	62
<b>Tabela 6 -</b>	Resultados para os modos vibracionais do Cl <sub>2</sub> CO.....	67
<b>Tabela 7 -</b>	Resultados para as forças do oscilador óptico integrada para o caso do Cl <sub>2</sub> CO.....	68
<b>Tabela 8 -</b>	Resultados para os modos vibracionais do Cl <sub>2</sub> CS.....	73
<b>Tabela 9 -</b>	Resultados para as forças do oscilador óptico integrada para o caso do Cl <sub>2</sub> CS.....	74
<b>Tabela 10 -</b>	Resultados para os modos vibracionais do F <sub>2</sub> CS.....	76
<b>Tabela 11 -</b>	Resultados para as forças do oscilador óptico integrada para o caso do F <sub>2</sub> CS.....	77
<b>Tabela 12 -</b>	Resultados para os modos vibracionais do HFCO.....	87
<b>Tabela 13 -</b>	Resultados para as forças do oscilador óptico integrada para o caso do HFCO.....	88
<b>Tabela A.1 -</b>	Dados das geometrias de cada uma das moléculas aqui estudadas.....	98
<b>Tabela A.2.1 -</b>	Tabela do grupo de pontos C <sub>2v</sub> (extraída de HERZBERG, 1966) .....	106
<b>Tabela A.2.2.A -</b>	Exemplos de simetria resultante do produto de funções eletrônicas para moléculas do grupo de ponto C <sub>2v</sub> .....	107
<b>Tabela A.2.2.B -</b>	Exemplos de simetria resultante do produto de funções eletrônicas e vibracionais para moléculas do grupo de ponto C <sub>2v</sub> .....	108

<b>Tabela A.2.3 -</b>	Classificação dos modos normais de vibração contribuintes para a transição ${}^1A_2 \leftarrow {}^1A_1 (n \rightarrow \pi^*)$ dos compostos $X_2CZ$ de simetria $C_{2v}$ .....	109
<b>Tabela A.2.4</b>	Tabela de deslocamentos para o modo de deformação angular fora do plano ( $Q_1$ ) do formaldeído.....	110
<b>Tabela A.2.5 -</b>	Coefficientes do fit do gráfico de $M^2(Q_1)$ por deslocamento ao longo da coordenada do modo $Q_1$ do formaldeído (aug-cc-pVDZ/B3LYP).....	112
<b>Tabela A.2.6 -</b>	Classificação dos modos normais de vibração da molécula de HFCO.....	113

## LISTA DE ABREVIATURAS

ABO	-	Aproximação de Born Oppenheimer.
B3LYP	-	Do inglês Becke <i>3-term functional</i> ; Lee, Yang, Parr exchange.
CASSCF	-	Do inglês <i>Complete Active Space Self-Consistent-Field</i> .
CI	-	Do inglês <i>Configuration Interaction</i> .
CISD	-	Do inglês, <i>Singles-Doubles Configuration Interaction</i> .
CNDO	-	Do inglês <i>Complete Neglect of Differential Overlap</i> .
CSFs	-	Configurações adaptadas a simetria espacial e de spin.
DFT	-	Do inglês <i>Density Functional Theory</i> .
EELS	-	Do inglês <i>Electron Energy Loss Spectroscopy</i> .
EOM-CC	-	Do inglês <i>Equation of Motion Coupled Cluster Theory</i> .
FOO	-	Força do oscilador óptico.
GGA	-	Do inglês <i>Generalized Gradient Approximation</i> .
GMC-QDPT 2	-	Do inglês <i>General Multiconfiguration Quasi-Degenerate Second-Order Perturbation Theory</i> .
HF	-	Hartree-Fock.
HK	-	Hohenberg-Kohn.
KS	-	Kohn-Sham.
LDA	-	Do inglês <i>Local Density Approximation</i> .
MCSCF	-	Do inglês <i>Multiconfigurational Self Consistent Field</i> .
mGGA	-	Do inglês <i>Meta Generalized Gradient Approximation</i>
MPI	-	Modelo de partículas independentes.
MQDO	-	Do inglês <i>Molecular-Adapted Quantum Defect orbital</i> .
MRCI	-	Do inglês <i>Multireference Configuration Interaction</i> .
MRMP	-	Do inglês <i>Møller-Plesset Perturbation Theory</i> .
RHF	-	Do inglês <i>Restricted Hartree-Fock</i> .
SCF	-	Do inglês <i>Self Consistent Field</i> .
SVWN	-	Slater, Vosko, Wilk, Nusair.
TDA	-	Aproximação de Tamm-Dancoff.
TDDFT	-	Do inglês <i>Time-Dependent Density Functional Theory</i> .
UFF	-	Do inglês <i>Universal Force Field</i> .
UV/vis	-	Ultravioleta/visível.
XAS	-	Do inglês <i>X-ray Absorption Spectroscopy</i> .
XPS	-	Do inglês <i>X-ray Photoelectron Spectroscopy</i> .

## SIGLAS

$h$	-	Constante de Planck
$\delta_{\text{COX out of plane}}$	-	Deformação angular COX fora do plano
$\delta_{\text{COX in plane}}$	-	Deformação angular COX fora no plano
$\delta_{\text{ass COX in plane}}$	-	Deformação angular assimétrica COX no plano
$\rho$	-	Densidade eletrônica
$\nu_{\text{C-X}}$	-	Estiramento C-X
$\nu_{\text{ass}}$	-	Estiramento C-X assimétrico
$\nu$	-	Frequência
$\omega$	-	Frequência característica
$u$	-	Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )
$\sigma$	-	Orbital sigma
$\pi$	-	Orbital pi

## SUMÁRIO

<b>1. Introdução .....</b>	<b>19</b>
<b>2. Revisão bibliográfica .....</b>	<b>20</b>
2.1. Estudo do acoplamento vibrônico a nível teórico .....	20
2.2. Formaldeído ( $\text{H}_2\text{CO}$ ) .....	21
2.3. Difluoreto de carbonila ( $\text{F}_2\text{CO}$ ) .....	22
2.4. Dicloreto de carbonila ( $\text{Cl}_2\text{CO}$ ) .....	24
2.5. Dicloreto de tiocarbonila e difluoreto de tiocarbonila ( $\text{Cl}_2\text{CS}$ e $\text{F}_2\text{CS}$ ) .....	25
2.6. Fluoreto de carbonila ( $\text{HFCO}$ ) .....	26
<b>3. Objetivo .....</b>	<b>26</b>
<b>4. Fundamentos Teóricos .....</b>	<b>27</b>
4.1. Sistemas moleculares .....	27
4.2. Espectroscopia .....	29
4.2.1. Regras de seleção .....	30
4.2.2. Princípio de Franck-Condon .....	31
4.2.3. Força do oscilador óptico e acoplamento vibrônico ....	32

4.3	Funções de onda eletrônica .....	35
4.3.1.	Função Hartree-Fock .....	36
4.3.2.	Funções de base .....	38
4.3.3.	Métodos pós Hartree-Fock .....	40
4.3.3.1.	Método de interação de configurações (CI) e funções de onda multiconfiguracionais .....	41
4.4.	Teoria da perturbação .....	43
4.5.	Teoria do funcional da densidade (DFT) .....	44
4.5.1.	Funcionais de troca e correlação .....	48
4.5.2.	Teoria do funcional da densidade dependente do tempo (TDDFT) .....	50
<b>5.</b>	<b>Metodologia .....</b>	<b>52</b>
<b>6.</b>	<b>Resultados .....</b>	<b>56</b>
6.1.	Formaldeído (H <sub>2</sub> CO) .....	56
6.2.	Difluoreto de carbonila (F <sub>2</sub> CO) .....	61
6.3.	Dicloreto de carbonila (Cl <sub>2</sub> CO) .....	67
6.4.	Dicloreto de tiocarbonila (Cl <sub>2</sub> CS) .....	73
6.5.	Difluoreto de tiocarbonila (F <sub>2</sub> CS) .....	76

6.6. Fluoreto de carbonila (HFCO) .....	86
<b>7. Conclusão .....</b>	<b>96</b>
<b>8. Perspectivas futuras .....</b>	<b>97</b>
<b>9. Referências bibliográficas .....</b>	<b>99</b>
<b>Anexos .....</b>	<b>105</b>

## 1. Introdução

Os espectros de absorção e emissão de cetonas simples e moléculas análogas são discutidos na literatura há algum tempo. Boa parte desses estudos se concentraram nos estados excitados de mais baixa energia dessas moléculas (LIN, 1976; RYAN *et. al.* 1996; MOULE & SUBRAMANIAM, 1973; MOULE & SUBRAMANIAM, 1977).

O contexto em que esses derivados carbonílicos e tiocarbonílicos podem ser encontrados é extremamente variado. O formaldeído é um constituinte do meio interestelar, é emitido durante a queima de diesel, e quando acumulado na atmosfera participa do fenômeno conhecido como *smog* fotoquímico e do aumento de ozônio na troposfera. Também de interesse em química atmosférica, os haletos de carbonila são formados na fotoxidação de clorofluorcarbonos (CFCs) e estão presentes na estratosfera (OLALA *et. al.* 2002). Quanto aos haletos de tiocarbonila, estes podem ser usados como opção em processos envolvendo seus análogos carbonílicos como o fosgênio ( $\text{Cl}_2\text{CO}$ ) (GORDON, E. B., 2010), e, além disso têm sido usados como base para compreensão de fenômenos fundamentais como tunelamento em estados vibracionais (BERRIOS *et. al.* 2013). Frente a isso tudo, a compreensão dos estados excitados dessas moléculas e de seus análogos são de extrema importância e de aplicação em diversas áreas da química .

O formaldeído, molécula usada como protótipo desses estudos, tem estados excitados explorados desde a primeira metade do século passado (HERZBERG & TELLER, 1933). Desde então essa molécula foi revisitada por meio de abordagens espectroscópicas experimentais e teóricas diversas, como impacto de elétrons e fotoabsorção (VAN DIJK *et. al.* 1978; WALZL & KUPPERMANN, 1987, ROCHA & BIELSCHOWSKY, 2000).

O primeiro estado excitado do formaldeído possui distorção piramidal em relação à geometria de equilíbrio, e é resultado de uma transição eletrônica proibida por simetria  ${}^1A_2 \leftarrow {}^1A_1 (n \rightarrow \pi^*)$  promovida pela quebra de planaridade e outras distorções na molécula. Como consequência, ocorre redução da simetria molecular de  $C_{2v}$  para  $C_s$  (FIGURA 1). Um comportamento parecido foi observado para sistemas análogos (RYAN *et. al.*, 1996; BRAND *et. al.* 1965).

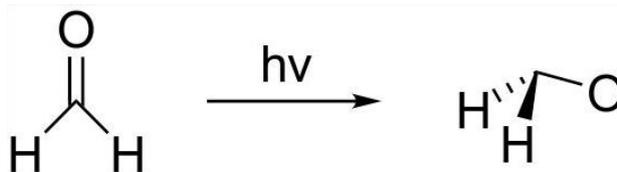


Figura 1 - Representação esquemática do primeiro estado excitado do formaldeído, onde  $h\nu \sim 4$  eV.

Do ponto de vista teórico, o estudo dos estados excitados dessas moléculas resulta numa correção da formulação do princípio de Franck Condon, mais propriamente da aproximação vertical, visto que a obtenção das intensidades de transições proibidas por dipolo é impossibilitada ao se considerar essa aproximação (HERZBERG, 1966; ROCHA & BIELSCHOWSKY, 2000).

Como apontado por Herzberg e Teller no início do século passado (HERZBERG & TELLER, 1933), essas transições ocorrem por meio do acoplamento do movimento vibracional às transições eletrônicas, fundamentando o que é conhecido como acoplamento vibrônico, tema central dos próximos capítulos.

## 2. Revisão bibliográfica

### 2.1. Estudo do acoplamento vibrônico em nível teórico

É possível obter as energias de transições proibidas por dipolo a partir da teoria de perturbação (HERZBERG & TELLER, 1933; MURRELL & POPLE, 1956; POPLE & SIDMAN, 1957) ou por meio da expansão direta do momento de dipolo de transição em função das coordenadas normais de vibração (ROCHA & BIELSCHOWSKY, 2000), metodologia a ser aplicada neste trabalho.

Dentro do método perturbativo, também conhecido como Herzberg-Teller, podem ser citados diversos trabalhos como o trabalho de Dierksen e Grimme (DIERKSEN, M. & GRIMME, S., 2004), onde foram estudadas transições permitidas e proibidas por simetria do antraceno, pentaceno, octatetraeno, pireno, estireno, azuleno e do radical fenoxil. Outras investigações espectroscópicas foram feitas a

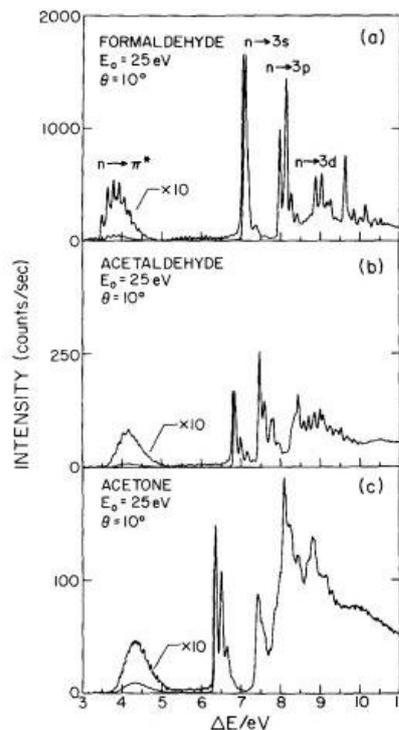
partir desse método, como em Zhao *et. al.* (ZHAO *et. al.*, 2011), onde foi obtido o espectro Raman e UV de p-aminotiofenol adsorvido em superfícies metálicas (de prata e ouro) com o propósito de ser investigada a transferência de carga nestas condições.

Se valendo da expansão direta do momento de dipolo de transição em função das coordenadas normais de vibração foram investigadas transições permitidas vibronicamente do dióxido de carbono e formaldeído (ROCHA & BIELSCHOWSKY, 2000), acetona (ROCHA & BIELSCHOWSKY, 2001), formiato de metila (ROCHA *et al.*, 2002), benzeno (BORGES *et al.*, 2003) e hexacarbonil cromo (III) (ROCHA, 2007), Entre os trabalhos mais recentes podem ser citados os de Uhl *et al.* (UHL *et al.*, 2011) onde foram obtidas as energias de transição e as forças do oscilador para a transição proibida por simetria  $s \rightarrow d$  do cátion  $\text{Cu}^+$  alocado em uma rede cristalina de fluoreto de sódio, e o trabalho de Gomes *et. al.* (GOMES *et al.*, 2015). onde foi estudada a seletividade em transições de camada interna da molécula de hexafluoreto de enxofre.

## 2.2. Formaldeído ( $\text{H}_2\text{CO}$ )

O formaldeído revela uma banda pouco intensa na região de 3,5 - 4,5 eV (FIGURA 2) , como observado por medida de impacto de elétrons por Walzl *et al.* (WALZL, K. N. *et al.*, 1987) e Van Veen *et. al.* (VAN VEEN *et. al.*, 1976), resultado da transição  ${}^1A_2 \leftarrow {}^1A_1 (n \rightarrow \pi^*)$ , proibida por dipolo.

Dos casos a serem tratados neste trabalho, o do formaldeído é o que mais foi investigado, principalmente por se tratar de um sistema pequeno, que *supostamente* implica num baixo custo computacional. Nos trabalhos de Rocha e Bielschowsky (ROCHA & BIELSCHOWSKY, 2000), Van Dijk *et. al.* (VAN DIJK *et. al.*, 1981) são reportados a obtenção dos elementos da matriz momento de dipolo de transição ao longo das coordenadas normais por cálculo direto. Em outros trabalhos, como o de Johnson e Lin (JOHNSON JR, 1975; LIN, 1976), o acoplamento vibrônico foi considerado pela teoria da perturbação dentro do formalismo desenvolvido por Herzberg e Teller (HERZBERG & TELLER, 1933).



**Figura 2** - Espectro de perda de energia a 25 eV e 10° de incidência para o (a) formaldeído, (b) acetaldeído e (c) acetona. Retirado de WALZL, *et. al.*, 1987.

A força do oscilador óptico da transição  ${}^1A_2 \leftarrow {}^1A_1$  ( $n \rightarrow \pi^*$ ) foi reportada experimentalmente por Strickler e Barnhart (STRICKLER & BARNHART, 1982) como sendo  $f = 2,40 \times 10^{-4}$ , e teoricamente por Rocha (2000) como  $f = 2,1 \times 10^{-4}$ .

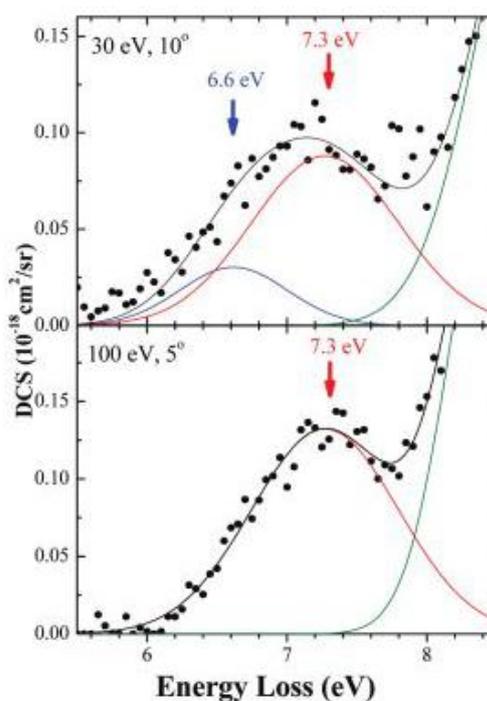
### 2.3. Difluoreto de carbonila (F<sub>2</sub>CO)

O espectro de absorção do difluoreto de carbonila possui uma rica estrutura vibrônica, e esforços experimentais e teóricos têm sido feitos há muito tempo na investigação do espectro deste composto, como será observado a seguir.

Segundo todos os trabalhos aqui revisados, as quatro primeiras transições deste composto são referentes a duas transições  $n \rightarrow \pi^*$ , uma  $n \rightarrow \sigma^*$  e uma  $\pi \rightarrow \pi^*$ . Assim como no formaldeído, ocorre quebra de simetria da molécula no estado excitado.

No trabalho de Workman e Duncan (WORKMAN & DUNCAN, 1970), o espectro na região do UV/vis foi obtido a baixas temperaturas. A primeira transição

$n \rightarrow \pi^*$  apresentou 140 transições vibrônicas formando 12 séries de progressão vibracional. Neste trabalho também foi observada a ausência de um máximo claro de absorção na região da primeira transição, e a força do oscilador óptico da primeira transição foi obtido como  $f = 1,04 \times 10^{-3}$ . Outra característica do espectro que foi apontada por esse trabalho, e mais recentemente via *Electron Energy Loss Spectroscopy* (EELS) por Kato et al. (KATO *et. al.*, 2011), foi a ausência de uma região diferenciadora entre as duas primeiras transições  $n \rightarrow \pi^*$  (FIGURA 3). Assim, dependendo da resolução do equipamento sendo usado e do tratamento de convolução dos dados obtidos, essas duas transições podem tornar-se uma só, com um máximo sendo apresentado na região da segunda transição  $n \rightarrow \pi^*$ .



**Figura 3** - Espectros de perda de energia a 30 eV e 100 eV em diferentes ângulos incidentes. Retirado de KATO, *et. al.* 2011.

As previsões teóricas para as transições  $n \rightarrow \pi^*$  consistem de uma única excitação eletrônica proibida por dipolo, de configuração  ${}^1A_2 \leftarrow {}^1A_1$  (KATO *et. al.*, 2011; GREIN, 1998).

Em alguns trabalhos, como o de Kato et al. (2011) e Grein (1998), foram obtidas inúmeras transições verticais, nos quais as forças do oscilador óptico previstas foram iguais a zero. É evidente a necessidade do tratamento dessa primeira transição no difluoreto de carbonila se considerando o acoplamento vibrônico. A questão do número de transições eletrônicas que participam da banda não será investigada nesse trabalho.

Por fim, o trabalho mais recentemente é o de Kaur et al. (KAUR, 2015) onde foram calculadas diferentes seções de choque para espalhamento de elétrons no F<sub>2</sub>CO dentro de um largo intervalo (0,5 - 5000 eV).

#### 2.4. Dicloreto de carbonila (Cl<sub>2</sub>CO)

No trabalho de Moule e Foo (MOULE & FOO, 1971), foi investigada a primeira transição  ${}^1A_2 \leftarrow {}^1A_1 (n \rightarrow \pi^*)$  do fosgênio na fase gás em condições de baixa temperatura e alta resolução. Por meio do estudo das progressões vibracionais do espectro, foi possível observar que a transição em questão envolve a passagem de um estado planar da molécula para um estado excitado com distorção piramidal em relação à geometria de equilíbrio. Além disso, a força do oscilador para essa transição foi obtida como  $f = 1,04 \times 10^{-3}$ .

Outro trabalho experimental que pode ser citado é o de Chadwick (CHADWICK, 1971), onde foi obtido o espectro de fotoelétrons em alta resolução para o fosgênio (Cl<sub>2</sub>CO) e o tiososgênio (Cl<sub>2</sub>CS).

Em nível teórico, é possível citar o trabalho de Olalla et al. (OLALLA et al., 2002), onde foram obtidas forças do oscilador óptico de transições de Ryberg a partir do procedimento *molecular-adapted quantum defect orbital* (MQDO) para o formaldeído, difluoreto de carbonila e dicloreto de carbonila. Outros trabalhos se destinaram à investigação da espectroscopia de camada interna (HITCHCOCK & URQUHART, 1992) e da dinâmica de fotodissociação do dicloreto de carbonila (EINSFELD et al., 2001; MAUL et al., 1995).

Como estes assuntos não estão dentro do escopo do atual trabalho, a discussão sobre eles não será feita.

## 2.5. Dicloreto de tiocarbonila e difluoreto de tiocarbonila ( $\text{Cl}_2\text{CS}$ e $\text{F}_2\text{CS}$ )

Como será apontado a seguir, esses compostos normalmente são estudados em conjunto, e por isso essa parte da revisão bibliográfica se destina a ambos.

No trabalho de Moule e Mehra (MOULE & MEHRA, 1970), a primeira transição  $n \rightarrow \pi^*$  do  $\text{F}_2\text{CS}$  foi assinalada como tendo uma falsa origem em 2,75 eV. A força do oscilador óptico para o  $\text{F}_2\text{CS}$  foi calculada de forma semi-empírica no trabalho de conclusão de curso de Drury (DRURY, 1972), a partir do método *Complete Neglect of Differential Overlap* (CNDO), um dos primeiros métodos semi-empíricos desenvolvidos na química quântica, sendo  $f = 9,8 \times 10^{-4}$ .

O primeiro registro de estudo espectroscópico do dicloreto de tiocarbonila data no início do século passado (HENRI, 1925), onde puderam ser observadas similaridades entre o espectro na região UV/vis do dicloreto de tiocarbonila e dicloreto de carbonila. No trabalho de Henri e Duchesne (HENRY & DUCHESNE, 1939), foi analisado o espectro na região do ultravioleta do  $\text{Cl}_2\text{CS}$ , e foi possível chegar à conclusão que o estado fundamental é planar e pertencente ao grupo de pontos  $C_{2v}$ .

Na tese de mestrado de Farnworth (Farnworth, E., 1972) foram obtidas as energias de transição e as forças do oscilador óptico para as primeiras transições  $A_2 \leftarrow A_1 (n \rightarrow \pi^*)$ ,  $A_1 \leftarrow A_1 (\pi \rightarrow \pi^*)$ ,  $B_2 \leftarrow A_1 (n \rightarrow \sigma^*)$ ,  $B_1 \leftarrow A_1 (\sigma \rightarrow \pi^*)$  a partir do método CNDO. Similar à abordagem adotada no atual trabalho, o formaldeído foi usado por Farnworth como modelo base para a análise espectroscópica do  $\text{F}_2\text{CO}$ ,  $\text{Cl}_2\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{CS}$ ,  $\text{F}_2\text{CS}$  e  $\text{Cl}_2\text{CS}$ . Porém, o foco do trabalho foi o estudo da transição  $A_1 \leftarrow A_1 (\pi \rightarrow \pi^*)$  do  $\text{Cl}_2\text{CS}$ .

Farnworth obteve a força do oscilador óptico a partir de uma expansão em série de Taylor da força do oscilador óptico em função do ângulo de deslocamento da planaridade, que gerava a seguinte expressão a ser calculada:

$$f_{\theta} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 f}{\partial \theta^2} \right) \theta^2 \quad (2.1)$$

Para o  $\text{Cl}_2\text{CS}$ , usando como ângulo de deslocamento do modo deformação angular fora do plano igual a  $32^\circ$ , o valor obtido ficou superestimado em relação ao experimental,  $1,01 \times 10^{-4}$  contra  $3,65 \times 10^{-5}$ , também medido no mesmo trabalho.

Mais recentemente, Choi e Baeck (CHOI & BAECK, 2005) estudaram alguns estados excitados de moléculas do tipo  $\text{X}_2\text{CY}$  ( $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$ ;  $\text{Y} = \text{O}, \text{S}$ ) usando *Equation of Motion Coupled Cluster Theory* (EOM-CC), obtendo frequências vibracionais e energias de excitação verticais.

## 2.6. Fluoreto de carbonila (HFCO)

Foffani *et. al.* (FOFFANI *et. al.*, 1960) e Giddings e Innes (GIDDINGS & INNES, 1962) investigaram o espectro eletrônico e assinalaram algumas bandas dessa molécula sem determinar a força do oscilador óptico.

Boa parte da literatura investigou a fotoquímica do HFCO (WEINER & ROSENFELD, 1988; GODDARD & SCHAEFER, 1990). E, por fim, no trabalho de Ishii e Hitchcock (ISHII & HITCHCOCK, 1987) foi feito um estudo quantitativo dos estados de caroço dessa molécula.

## 3. Objetivo

O projeto tem como principal objetivo a obtenção da força do oscilador óptico da primeira transição  ${}^1\text{A}_2 \leftarrow {}^1\text{A}_1$  ( $n \rightarrow \pi^*$ ), proibida por dipolo, de moléculas carboniladas e tiocarboniladas de 4 átomos a partir de deslocamentos ao longo das coordenadas dos modos normais de vibração. O formaldeído foi usado como ponto de partida para o estudo dessas transições permitidas vibronicamente, e para cada uma delas foi avaliada a contribuição dos modos normais para a força do oscilador óptico total.

O projeto também visa estudar a transição permitida por dipolo  ${}^1A'' \leftarrow {}^1A'$  ( $n \rightarrow \pi^*$ ) do fluoreto de carbonila. Foram avaliadas a contribuição vertical e as contribuições vibrônicas para a força do oscilador óptico total.

## 4. Fundamentos Teóricos

### 4.1. Sistemas moleculares

Uma função de onda é uma forma de descrever uma entidade ou sistema quanto mecânico qualquer (prótons, elétrons, átomos, moléculas etc.). Esta tem como principais dependências as coordenadas espaciais e o instante em que o sistema se encontra:

$$\psi = \psi(x, y, z, t) \quad (4.1)$$

Segundo os postulados da mecânica quântica, a partir da equação de Schrödinger é possível extrair todas informações de um sistema atômico ou molecular qualquer. Para o caso independente do tempo em um sistema de N elétrons esta é definida como:

$$\hat{H}\Psi_j(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = E\Psi_j(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \quad (4.2)$$

Uma das formas de simplificar a forma da função de onda de um problema molecular é a partir do uso da aproximação de Born Oppenheimer (ABO), aproximação que assume que a função de onda total é dada pelo produto de uma função nuclear e uma função eletrônica, que depende das coordenadas dos elétrons e parametricamente das coordenadas dos núcleos. Nesse caso, negligenciando o spin, é possível escrever:

$$\Psi_{kv}(\vec{r}, Q) = \psi_k(\vec{r}; Q)\chi_{kv}(Q) \quad (4.3)$$

onde  $r$  representa as coordenadas dos  $N$  elétrons do sistema e  $Q$  as coordenadas dos  $M$  núcleos do sistema; os índices  $k$  e  $v$  representam os diferentes estados eletrônicos e nucleares possíveis.

Usando essa forma para a função de onda de um sistema molecular é possível pelo método de separação de variáveis dividir o problema da expressão (4.2) em uma parte eletrônica e uma parte nuclear. O Hamiltoniano molecular eletrônico (em unidades atômicas) fica definido como:

$$\hat{H} = - \sum_{i=1}^N \frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_{i=1}^N \sum_{Q=1}^M \frac{Z_Q}{r_{iQ}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (4.4)$$

onde  $Z_Q$  é o número atômico do núcleo  $Q$ ,  $r_{iQ}$  a distância entre o elétron  $i$  e o núcleo  $Q$  e  $r_{ij}$  a distância entre os elétrons  $i$  e  $j$ ;  $N$  e  $M$  indicam, respectivamente, os números de elétrons e núcleos do sistema.

O primeiro termo do hamiltoniano corresponde a energia cinética dos  $N$  elétrons do sistema, o segundo corresponde a atração elétron núcleo, e o último termo corresponde a repulsão elétron elétron.

Desta forma, o problema eletrônico pode ser resolvido para diversas posições nucleares e depois o problema nuclear é resolvido no potencial gerado pelos elétrons. A solução deve levar em conta a antissimetria das funções de onda, exigidas pelo princípio de Pauli. Também é desejável que a simetria molecular seja levada em consideração na obtenção da solução.

Sobre a simetria, cada molécula pertence a um grupo de ponto e suas diferentes autofunções podem se comportar de forma diferente com respeito às várias operações de simetria desse grupo pontual. Assim, cada autofunção de um sistema pertence a uma das diferentes representações irredutíveis do grupo de ponto da molécula na posição de equilíbrio. Conseqüentemente, a resolução de um problema eletrônico é totalmente dependente da simetria molecular, presente no termo de atração núcleo-elétron da expressão (4.4).

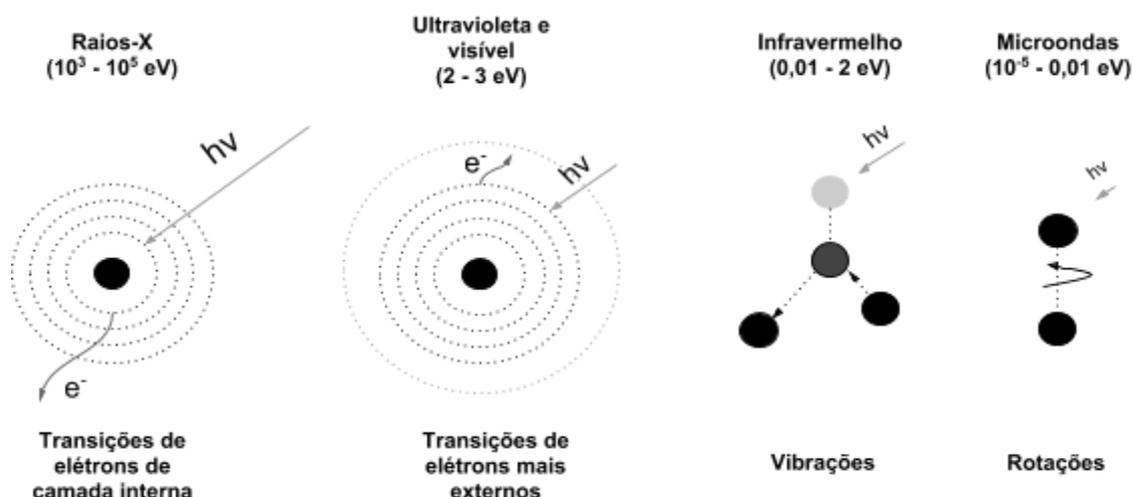
## 4.2. Espectroscopia

Uma energia de transição envolvendo dois estados genéricos  $a$  e  $b$  - que podem ser estados rotacionais, vibracionais, eletrônicos, ou até mesmo estados acoplados uns aos outros, pode ser calculada pela seguinte expressão:

$$\Delta E_{a \rightarrow b} = h\nu \quad (4.5)$$

onde  $h$  é a constante de Planck e  $\nu$  é a frequência da radiação incidente. Quando  $\Delta E > 0$  ocorreu absorção de radiação, levando o sistema a uma hipersuperfície de energia potencial superior a do estado inicial, e quando  $\Delta E < 0$  ocorre um processo de emissão de radiação, levando o sistema a estado de energia menor.

Para cada transição existe uma região no espectro eletromagnético com fótons de energia  $h\nu$ , que podem induzir cada uma dessas transições, como pode ser visto na figura a seguir:



**Figura 4** - Representação esquemática de transições atômicas e moleculares induzidas por diferentes radiações do espectro eletromagnético.

Técnicas experimentais como a espectroscopia de fotoelétrons por raios-x (XPS), espectroscopia de absorção de raios-x (XAS) e a espectroscopia de perda de

energia de elétrons se fundamentam nesse fenômeno, e a partir dessas técnicas podem ser extraídas diferentes informações estruturais de sistemas de átomos e moléculas.

#### 4.2.1. Regras de seleção

Uma transição eletrônica é acompanhada pela formação de um dipolo elétrico (HERZBERG, 1966), e a intensidade de uma transição eletrônica é proporcional ao elemento de matriz momento de dipolo de transição definido como:

$$\mathbf{M}_{ba} = \langle \Psi_b | \hat{M} | \Psi_a \rangle \quad (4.6)$$

onde  $\hat{M}$  é o operador momento de dipolo de transição, e  $a$  e  $b$  são os estados atômico ou molecular inicial e final de um sistema qualquer.

Uma transição permitida por dipolo é aquela em que o elemento de matriz momento de dipolo de transição é diferente de zero (4.7). Em teoria de grupos isso significa que o produto de três funções contém a representação irreduzível simétrica do grupo de pontos da molécula.

$$\mathbf{M}_{k0} = \langle \psi_k | \hat{M} | \psi_0 \rangle \neq 0 \quad (4.7)$$

onde  $k$  e  $0$  são os estados eletrônicos final e inicial de um sistema qualquer

A expressão (4.6) representa só a parte eletrônica do momento de dipolo de transição. A expressão completa tem que levar em consideração as funções vibracionais ( $\chi_i$ ). A partir do acoplamento do movimento vibracional ao movimento eletrônico é possível tornar uma transição permitida vibronicamente. Nesse caso, a regra de seleção se torna:

$$\mathbf{M}_{kv00} = \langle \psi_k \chi_{kv} | \hat{M} | \psi_0 \chi_{00} \rangle \neq 0 \quad (4.8)$$

onde  $k\nu$  e  $00$  são respectivamente os estados eletrônicos e vibracionais final e inicial de um sistema molecular qualquer.

(4.8) é obtido quando o produto gerado contém a representação totalmente simétrica.

Transições proibidas eletronicamente mas permitidas vibrônicas são pouco intensas e comuns em compostos carbonilados (transições  $n \rightarrow \pi^*$ ), compostos aromáticos (transições  $\pi \rightarrow \pi^*$ ) e em metais de transição (transições  $d \rightarrow d$ ).

#### 4.2.2. Princípio de Franck-Condon

É possível encontrar em diversos livros texto como o de Harris e Bertolucci (1989), a resolução da expressão (4.6), onde se negligenciando o movimento rotacional e as funções de spin, se obtém:

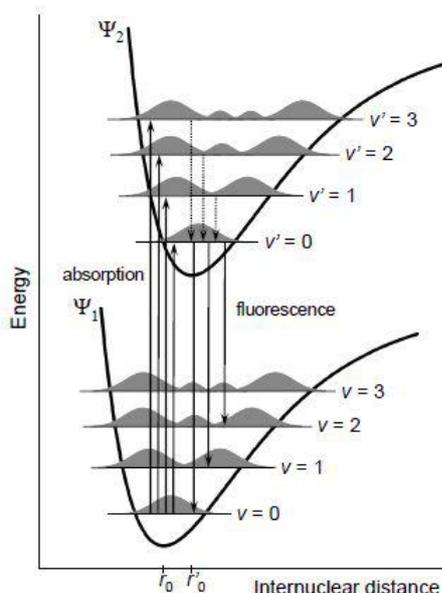
$$\mathbf{M} = S(v_k v_0) \langle \psi_k | \hat{M} | \psi_0 \rangle \quad (4.9)$$

onde o primeiro termo a direita é chamado de fator de Franck-Condon, termo que quantifica o *overlap* entre os estados vibracionais envolvidos na transição:

$$S(v_k v_0) = \langle v_k | v_0 \rangle \quad (4.10)$$

Esta expressão só pode ser obtida na forma (4.9) ao se considerar que o momento de dipolo de transição não varia significativamente com as coordenadas nucleares.

Essa formulação matemática do princípio de Franck-Condon (FRANCK, 1926; CONDON, 1926) pode ser verificada pela existência de progressões vibracionais em espectros eletrônicos de alta resolução, já que diversos estados vibracionais podem ser acessados em uma transição (FIGURA 5) e a intensidade desta estar diretamente relacionada ao quadrado do fator de Franck-Condon.



**Figura 5** - Ilustração do princípio de Franck-Condon, tanto para excitação eletrônica, quanto para o decaimento radiativo.

Dentro desse contexto a transição vertical é a mais importante porque se o momento não varia significativamente com a posição nuclear, a maior intensidade se dará na vertical, onde ocorre maior *overlap* entre as funções vibracionais.

Mais a frente neste capítulo será discutido como a partir da regra de seleção para uma transição vibrônica (4.8) se pode verificar a contribuição vertical e não vertical em uma transição eletrônica.

#### 4.2.3. Força do oscilador óptico e acoplamento vibrônico

Em processos de fotoabsorção, uma forma de se calcular a intensidade de uma transição permitida vibronicamente é por meio da expressão conhecida como a força do oscilador óptico (ROCHA, 2000):

$$f_{00 \rightarrow kv} = \frac{2}{3} \Delta E_{kv} g_k |\langle \chi_{kv} | \mathbf{M} | \chi_{00} \rangle|^2 \quad (4.11)$$

onde  $g_k$  é a degenerescência do estado eletrônico final,  $\Delta E$  a energia da transição, e  $M$  a expressão para o elemento de matriz momento de dipolo de transição, que tem a seguinte expressão:

$$\mathbf{M}(Q) = \left\langle \psi_k(\vec{r}; Q) \left| \sum_{i=1}^n \vec{r}_i \right| \psi_0(\vec{r}; Q) \right\rangle \quad (4.12)$$

Considerando o princípio de Franck-Condon, o valor total para a força do oscilador óptico envolvendo a transição do estado fundamental para o estado excitado  $k$  é obtido a partir da soma da expressão da força do oscilador para todos os níveis vibracionais do estado excitado:

$$f(E)_{0 \rightarrow k} = \sum_v f(E)_{00 \rightarrow kv} \quad (4.13)$$

Como as funções de onda vibracionais de um dado estado eletrônico formam um conjunto completo, tem-se:

$$\sum_v |\chi_v\rangle \langle \chi_v| = 1 \quad (4.14)$$

Aproximando-se a energia de excitação da expressão (4.11) pelo valor obtido na energia da transição vertical, e aplicando (4.14) em (4.11), para uma dada transição vibrônica obtém-se:

$$f_{0 \rightarrow k} = \frac{2}{3} \Delta E_k g_k \langle \chi_{00} | \mathbf{M}^2(Q) | \chi_{00} \rangle \quad (4.15)$$

Nessa expressão, a força do oscilador óptico depende apenas da função de onda vibracional do estado fundamental.

As seguintes aproximações são as mesmas adotadas por ROCHA (2000) para a obtenção da força do oscilador óptico a partir da expansão do momento de dipolo de transição em torno dos modos normais de vibração.

As funções de onda vibracionais usadas na expressão (4.15) podem ser autofunções do oscilador harmônico com mudança de coordenadas para as coordenadas de cada modo normal:

$$\xi(Q) = \left(\frac{\alpha_j}{\pi}\right)^{\frac{1}{4}} e^{-\left(\frac{\alpha_j}{2}\right)Q^2} \quad (4.16)$$

A partir do uso dessas autofunções, é possível avaliar a função de onda multidimensional como um produto de funções harmônicas individuais:

$$\chi_{00}(Q_1, Q_2, \dots, Q_j) = \prod_{L=1}^j \xi_L(Q_L) \quad (4.17)$$

Assim, para um problema envolvendo moléculas não lineares serão 3N-6 valores de  $j$  na expressão anterior que podem ser avaliadas por (4.15).

A expansão do momento de dipolo de transição em torno dos modos normais de vibração é escrita como:

$$\mathbf{M}^2(Q) = \sum_L \mathbf{M}_L^2(Q_L) \quad (4.18)$$

onde:

$$\mathbf{M}^2(Q_L) = |M(0)|^2 + \sum_j a_j(Q_L)^j \quad (4.19)$$

onde  $a_j$  são constantes numéricas.

O primeiro termo à direita na última expressão é obtido na geometria de equilíbrio e é conhecido como *termo estático*, termo responsável pela transição vertical discutida anteriormente neste trabalho. Já o termo envolvendo o somatório é conhecido como *termo dinâmico*, termo referente à contribuição dos modos vibracionais à força do oscilador óptico total, e depende dos deslocamentos em torno das coordenadas dos modos vibracionais.

Assim, se a transição é permitida por dipolo, há predominância do primeiro termo, ou até mesmo contribuição desprezível dos termos dinâmicos, gerando:

$$f_{0 \rightarrow k} = \frac{2}{3} \Delta E_k g_k |M(0)|^2 \quad (4.20)$$

Quando uma transição é apenas permitida vibronicamente, e nenhuma outra regra de seleção cancela esses termos eles são responsáveis pela intensidade de uma transição eletrônica:

$$f_{0 \rightarrow k} = \frac{2}{3} \Delta E_k g_k \langle \xi_L(Q_L) | \mathbf{M}^2(Q) | \xi_L(Q_L) \rangle \quad (4.21)$$

dessa forma, um problema de 3N-6 dimensões é reduzido para 3N-6 problemas de uma dimensão, a coordenada de deslocamento ao longo do modo normal de vibração.

### 4.3. Funções de onda eletrônica

Neste trabalho, dois níveis de teoria foram usados para obtenção das forças do oscilador óptico em cada um dos casos estudados. Contudo, é necessário revisar alguns aspectos formais das diversas funções de onda que foram usadas até a forma final gerada.

Em todos os casos, para mais detalhes, livros como “Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular”, de Morgon et. al. podem ser consultados para deduções mais detalhadas e formalismo mais geral.

#### 4.3.1. Função Hartree-Fock

A resolução da equação de Schrödinger (4.2) para um sistema de muitos corpos é complexa e requer aproximações. Uma das mais antigas, e que é base de muitos outros métodos, inclusive daqueles que serão discutidos mais à frente neste capítulo, foi desenvolvida por Douglas Hartree no fim da década de 1920.

Hartree propôs o cálculo da função de onda de um sistema de muitos corpos usando o método do campo autoconsistente (SCF) em uma função de onda teste que envolve o produto de funções de onda das coordenadas de cada elétron. Por exemplo:

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi(\vec{r}_1)\psi(\vec{r}_2) \quad (4.22)$$

Por se tratar de um produto de funções de onda de elétrons individuais esse método também é conhecido como método de partículas independentes (MPI). Contudo, como apontado por Vladimir Fock em 1930, essa função de onda não respeita o princípio de exclusão de Pauli, e a forma final da função de onda teste do método Hartree-Fock é expressa em termos de spin orbitais em um determinante de Slater ou de um antisimetrizador. No caso do uso de um determinante de Slater, tem-se:

$$\Psi_0 = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\vec{r}_1) & \chi_2(\vec{r}_1) & \dots & \chi_N(\vec{r}_1) \\ \chi_1(\vec{r}_2) & \chi_2(\vec{r}_2) & \dots & \chi_N(\vec{r}_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \chi_1(\vec{r}_N) & \chi_2(\vec{r}_N) & \dots & \chi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \quad (4.23)$$

onde o termo fora do determinante é uma constante de normalização para  $\Psi$ , e  $\chi_i$  representa um spin-orbital, que pode ser dado por:

$$\chi_i(\vec{r}_j) = \begin{cases} \Psi_i(\vec{r}_i)\alpha \\ \Psi_i(\vec{r}_i)\beta \end{cases} \quad (4.24)$$

A resolução da equação de Schrödinger, usando a aproximação de Born Oppenheimer, em nível Hartree-Fock, é feita variacionalmente a partir da resolução de integrais de um e dois elétrons (SZABO, 1996). Essa resolução é feita pelo operador de Fock, definido como:

$$\hat{F}(1) = \hat{h}(1) + \sum_i^N \hat{J}_i(1) - \hat{K}_i(1) \quad (4.25)$$

onde  $\hat{h}$  é operador de um elétron:

$$\hat{h}(1) = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \hat{\nabla}_1^2 - \sum_{Q=1}^M \frac{Z_Q e^2}{4\pi\epsilon_0 |R_Q - r_1|} \quad (4.25a)$$

e  $\mathbf{J}$  e  $\mathbf{K}$  os operadores de Coulomb e de troca, respectivamente:

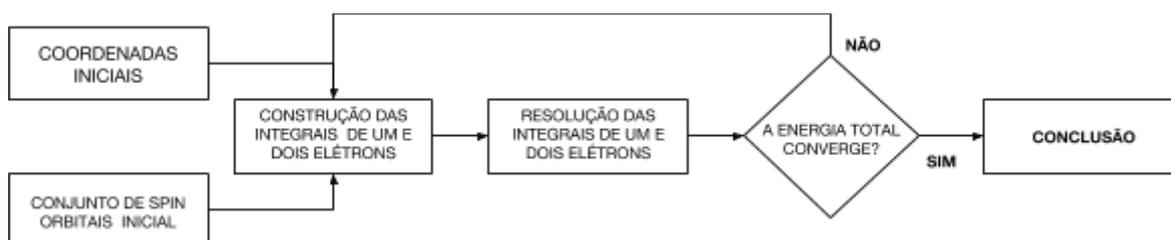
$$\hat{J}_i(1) = \left\langle \chi_i(2) \left| \frac{\hat{1}}{r_{12}} \right| \chi_i(2) \right\rangle \quad (4.25b)$$

$$\hat{K}_i(1) = \left\langle \chi_i(2) \left| \frac{\hat{1}}{r_{12}} \right| \chi_j(2) \right\rangle \quad (4.25c)$$

onde o operador  $\frac{\hat{1}}{r_{ij}}$  é definido como:

$$\frac{\hat{1}}{r_{12}} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \quad (4.25d)$$

O processo do campo autoconsistente pode ser esquematizado da seguinte forma:



**Figura 6** - Representação esquemática do SCF no método HF.

#### 4.3.2. Funções de base

Na década de 1950, Clemens Roothaan e George Hall propuseram um método no qual os orbitais moleculares em um cálculo são expressidos como uma expansão em termo de um conjunto de funções base conhecidas para cada átomo do sistema (SZABO, 1996):

$$\psi_i(\vec{r}) = \sum_{\nu=1}^k C_{\nu p} g_{\nu}(\vec{r}) \quad (4.26)$$

onde  $k$  é o número de funções do conjunto,  $g_{\nu}$  são as funções de base escolhidas e  $C_{\nu p}$  os coeficientes a serem determinados durante o cálculo. A aplicação desses orbitais no método HF geram as equações de Hartree-Fock-Roothaan.

As funções de base são introduzidas de forma a transformar um problema integro-diferencial em um problema algébrico, mais fácil de se resolver. Estas podem ser funções do tipo gaussianas, onda plana, etc.

As funções de base utilizadas neste trabalho são funções do tipo gaussianas. Uma função de base gaussiana genérica  $g$  pode ser expressa em coordenadas cartesianas como:

$$g(x, y, z) = Nx^l y^m z^n e^{-\alpha r^2} \quad (4.27)$$

onde:

$$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} \quad (4.27a)$$

e  $l$ ,  $m$ ,  $n$  são números inteiros e  $N$  é uma constante de normalização.

Ambas as gaussianas usadas no projeto são bases *correlation consistent aug-cc-pVDZ* e *aug-cc-pVTZ*. Essas gaussianas são as mais usadas e adequadas a métodos que recuperam a correlação eletrônica, e possuem funções de polarização para os elétrons de valência (termo VDZ e VTZ) e funções difusas (termo aug).

Átomo	Funções de polarização adicionadas	
	aug-cc-pVDZ	aug-cc-pVTZ
H	2s, 1p	3s, 2p, 1d
C, O, F	3s, 2p, 1d	4s, 3p, 2d, 1f
S, Cl	-	5s, 4p, 2d, 1f

**Tabela 1** - Funções de polarização adicionadas aos átomos usados no projeto.

#### 4.3.3. Métodos pós Hartree-Fock

O uso de um único determinante de Slater na função teste Hartree-Fock gera um potencial autoconsistente/efetivo para cada elétron, tornando o método Hartree-Fock deficiente na recuperação de interações instantâneas entre cada par

de elétrons. Essa energia perdida é conhecida como energia de correlação eletrônica, e é definida como:

$$E_{corr} = E_{exata} - E_{HF} \quad (4.28)$$

Por mais que essa energia represente menos de 5 % do total, ela é fundamental para a resolução de problemas espectroscópicos como os que aqui serão abordados. Por esse motivo, a escolha de métodos que descrevem melhor os sistemas estudados foi fundamental para que se obtivessem resultados confiáveis.

Os efeitos de correlação eletrônica podem ser classificados de duas formas (MORGON *et. al.*, 2007):

- Efeitos de correlação dinâmica: surgem devido ao movimento dos elétrons do sistema.
- Efeitos de correlação não dinâmica: surgem quando o estado do sistema é bem descrito com uma função de onda que possui múltiplos determinantes.

Métodos pós Hartree-Fock são usados para a obtenção de propriedades de sistemas moleculares dos mais simples até os mais complexos, que se destinam à recuperação da energia de correlação e adequação a cada problema a ser investigado. Alguns desses métodos partem da premissa de funções de onda, enquanto na teoria do funcional da densidade (DFT) a densidade eletrônica pode ser usada como um meio para obtenção das propriedades do sistema.

Os próximos tópicos deste capítulo se destinam a uma breve revisão sobre os principais níveis de teoria empregados nos cálculos de força do oscilador óptico deste trabalho. Para cada nível de teoria é feita uma revisão da construção da função de onda e da forma como os estados excitados são calculados. Para informações adicionais, livros como o de Jensen (2017) e Nelson *et. al.* (2007) podem ser consultados.

A metodologia seguida para a obtenção dos resultados a partir destes níveis de teoria se encontra no próximo capítulo e no anexo 2.

### 4.3.3.1. Método de interação de configurações (CI) e funções de onda multiconfiguracionais

Uma possível solução para a equação de Schrödinger poderia ser uma função de onda do tipo:

$$\Psi = \sum_{s=1}^n c_s \Psi_s \quad (4.29)$$

onde  $\Psi_s$  representa um determinante de Slater de uma configuração e  $c_s$  um coeficiente que representa a importância daquela configuração para a função de onda total. Ambos podem ser otimizados a partir do princípio variacional.

A partir do uso do método variacional e de uma função de onda teste (4.29) a equação de Schrödinger pode ser reduzida ao seguinte problema matricial (PILLAR, 1968; LEVINE, 1991):

$$\hat{H}c = E\hat{1}c \quad (4.30)$$

onde  $\hat{1}$  é a matriz identidade,  $c$  é a matriz ( $n \times n$ ) dos coeficientes da expansão da função de onda, e os elementos da matriz hermitiana ( $n \times n$ ) são definidos por:

$$H_{st} = \langle \Psi_s | \hat{H} | \Psi_t \rangle \quad (4.31)$$

dessa forma, a equação de Schrödinger pode ser resolvida a partir da construção dos elementos desta última matriz com funções do tipo (4.29), e, por fim, se diagonalizando da matriz hamiltoniana.

Em uma função CI elétrons podem sofrer excitações pré determinadas no *input* do cálculo, assim recuperando efeitos de correlação para uma dada base. Essa função é escrita com referência a função HF como:

$$\Psi_{Full\ CI} = C_{HF}\Psi_{HF} + \sum_{\sigma,\nu} c_{\sigma}^{\nu}\Psi_{\sigma}^{\nu} + \sum_{\left(\begin{smallmatrix} \sigma < \sigma' \\ \nu < \nu' \end{smallmatrix}\right)} c_{\sigma\sigma'}^{\nu\nu'}\Psi_{\sigma\sigma'}^{\nu\nu'} + \dots \quad (4.32)$$

onde para cada termo a direita serão promovidas excitações simples, duplas, triplas, n-ésimas, em relação a função de referência HF.

Um cálculo *full CI* recupera toda correlação eletrônica **para uma dada função de base** de um problema atômico ou molecular, e assim se tem a solução exata para o hamiltoniano molecular não relativístico dentro da aproximação de Born-Oppenheimer. Porém, o *full CI* é um método de grande custo computacional, e apenas pequenos sistemas podem ser tratados com essa abordagem.

Alternativamente, a função de onda *CI* pode ter como partida uma ou mais referências diferentes da função de onda HF, sendo estas adequadas ao problema sendo investigado. Um cálculo que parte de múltiplas referências onde serão feitas excitações simples, duplas, n-ésimas, é um cálculo do tipo *multireference configuration interaction* (MRCI). A função de onda de partida para esse método pode ser obtida a partir de uma função de onda resultado de um cálculo MCSCF (*multiconfigurational self consistent field*).

Um cálculo multiconfiguracional é um cálculo que parte de uma referência HF, onde serão otimizados os coeficientes dos orbitais bem como das configurações geradas (diferentes determinantes de Slater). A função de onda final é otimizada por meio do algoritmo do campo autoconsistente já discutido.

Todas as configurações geradas em um cálculo MCSCF devem possuir a mesma simetria espacial e de spin do estado que está sendo buscado. Por esse motivo, essas configurações são chamadas de configurações adaptadas a simetria espacial e de spin (CSFs), e podem ser obtidas por meio de operadores de criação e aniquilação no formalismo conhecido como segunda quantização. A discussão sobre esses operadores está bem escrita em livros texto (SAKURAI, 2013), e não será feita aqui.

Partindo de uma referência HF, a função de onda total obtida por meio desse método pode ser escrita como:

$$\Psi = \sum_I^M c_I \Psi_I = c_{HF} \Psi_{HF} + c_1 \Psi_1 + c_2 \Psi_2 + c_3 \Psi_3 + \dots + c_M \Psi_M \quad (4.33)$$

Na construção de funções de onda a partir de métodos que envolvem cálculo multiconfiguracional, como o *multiconfigurational self consistent field* (MCSCF) aqui usado, e o *complete active space self-consistent-field* (CASSCF), muitas vezes é feita a separação dos espaços eletrônicos nas seguintes categorias:

- Espaço inativo: duplamente ocupado;
- Espaço ativo: possui ocupação variável de elétrons: ocupação a ser determinada através de parâmetros pré determinados no *input* do cálculo;
- Espaço virtual: sempre desocupado.

Como já bem discutido no artigo de Borin e de Vasconcelhos (2015), “Dicas sobre a construção do espaço ativo em cálculos multiconfiguracionais: um estudo de casos”, os orbitais a serem incluídos no espaço ativo devem ser parecidos com aqueles das quais as propriedades estarão sendo extraídas, para que as ocupações nestes sejam otimizadas de forma a representarem de forma mais fiel o problema a ser investigado.

Por recuperar apenas os efeitos de correlação não dinâmica, a função MCSCF não é capaz de fornecer resultados quantitativamente corretos quando usada de forma isolada. A energia de correlação dinâmica é incorporada a função de onda por meio de métodos variacionais ou perturbativos.

#### 4.4. Teoria da perturbação

Métodos perturbativos partem da premissa que a resolução de um problema eletrônico problema pode ser dividido em uma parte que pode ser resolvida de forma exata ou aproximada, e uma parte que não possui solução analítica e que represente um valor esperado menor do hamiltoniano total (LEVINE, 1991). Essa premissa pode ser escrita como:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{H}_1 \quad (4.34)$$

em que  $\mathbf{H}_0$  é o operador hamiltoniano de ordem zero,  $\mathbf{H}_1$  o hamiltoniano perturbado e  $\lambda$  ( $0 \leq \lambda \leq 1$ ) o parâmetro que controla a intensidade dessa perturbação.

Para funções de partida HF a energia de correlação é recuperada somente a partir da perturbação de segunda ordem, visto que a correção de primeira ordem apenas contabiliza o potencial de interação entre os elétrons de forma duplicada (LEVINE, 1991).

A teoria de perturbação de segunda ordem foi usada nesse projeto a partir de uma função de onda não perturbada multiconfiguracional (MCSCF) no que é chamado Método multirreferencial de Møller-Plesset (MRMP) na formulação conhecida como Teoria de perturbação multiconfiguracional quase-degenerada de segunda ordem (GMC-QDPT2).

Na formulação GMC-QDPT2, múltiplos estados eletrônicos são tratados através de funções multiconfiguracionais compostas por médias entre estados. Dessa forma é possível tratar e determinar termos entre estados, tais como os momentos de dipolo de transição aqui calculados.

#### 4.5. Teoria do funcional da densidade (DFT)

A teoria do funcional da densidade, inicialmente formulada por Hohenberg e Kohn na década de 1960, e complementada por Kohn e Sham posteriormente, prova que há uma relação unívoca entre a densidade do estado fundamental e um potencial externo.

Dentro dessa teoria algumas formalidades diferentes das destacadas até aqui são assumidas. Por isso, o restante de capítulo se destina a apontar alguns dos principais aspectos da formulação dessa teoria e da sua versão dependente do tempo.

A equação de Schrödinger pode ser escrita da seguinte forma (JÚNIOR, 2017):

$$[\hat{T} + \hat{V}_e + \hat{V}_{ext}]\Psi(\vec{r}) = E\Psi(\vec{r}) \quad (4.35)$$

onde o  $\hat{V}_{ext}$  é o potencial de atração elétron-núcleo substituído por um potencial externo mais geral:

$$\hat{V}_{ext} = - \sum_{i=1}^N v(\vec{r}_i) \quad (4.36)$$

Negligenciando as funções de spin, a densidade eletrônica pode ser escrita como:

$$\rho(\vec{r}) = N \int \int \dots \int |\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)| d\vec{r}_2 d\vec{r}_3 \dots d\vec{r}_N \quad (4.37)$$

onde o número de integrais a serem resolvidas é de N-1, onde N representa o número de elétrons na vizinhança de  $\vec{r}$ .

Segundo o primeiro dos teoremas publicados por Hohenberg e Kohn em 1964, existe uma relação de unicidade entre o potencial externo  $v(\vec{r})$  e a densidade eletrônica do estado fundamental  $\rho_0(\vec{r})$ :

$$v(\vec{r}) = v_0[\rho_0(\vec{r})] \quad (4.38)$$

Por meio dessa relação de unicidade a densidade eletrônica do estado fundamental pode ser um caminho para a obtenção da função de onda desse mesmo estado:

$$\Psi_0(\vec{r}) = \Psi[\rho_0(\vec{r})] \quad (4.39)$$

Uma vantagem desse formalismo é que o mesmo substitui a necessidade de uma função de onda de  $3N$  coordenadas pode ser substituída por uma função de apenas 3 coordenadas espaciais.

Dentro dessa teoria o valor esperado de uma observável  $O$  é completamente determinada pela densidade do estado fundamental:

$$O_0 = O[\rho_0] = \langle \Psi[\rho_0] | \hat{O} | \Psi[\rho_0] \rangle \quad (4.40)$$

e a energia eletrônica do estado fundamental é um funcional da densidade:

$$E_0 = E[\rho_0] = \langle \Psi[\rho_0] | \hat{H} | \Psi[\rho_0] \rangle \quad (4.41)$$

Do segundo dos teoremas de HK, a densidade do estado fundamental  $\rho_0$  e a energia do estado fundamental  $E_0$  de um sistema exposto a um potencial externo podem ser obtidos variacionalmente:

$$E[\rho_0] \leq E[\rho'] \quad (4.42)$$

onde  $\rho'$  é uma densidade qualquer.

Usando o hamiltoniano definido anteriormente, a expressão da energia pode ser escrita como:

$$E_0 = E[\rho_0] = \langle \Psi[\rho_0] | \hat{T} + \hat{V}_e + \hat{V}_{ext} | \Psi[\rho_0] \rangle = F[\rho] + \int d^3\vec{r} \rho(\vec{r}) v(\vec{r}) \quad (4.43)$$

onde  $F[\rho]$  é um funcional universal (pois independe de  $v(\mathbf{r})$ ) e o potencial externo é escolhido de acordo com o problema a ser resolvido.

Sobre as equações de Kohn-Sham, propostas em 1965, alguns pontos merecem ser destacados.

A base do método de KS é a introdução de um sistema fictício de elétrons não interagentes de densidade próxima ou igual a densidade real do sistema. Sendo esses elétrons independentes, de forma similar ao método de HF, a função de onda do estado fundamental pode ser representada por um antissimetrizador ou por um determinante de Slater do tipo (4.23) (SILVA, 2016).

Também partir dessa consideração, tem-se a seguinte forma final para o funcional da energia dentro desse formalismo:

$$E[\rho] = T_S[\rho] + \int d^3\vec{r} \rho(\vec{r}) v(\vec{r}) + E_H + E_{XC} \quad (4.44)$$

onde  $T_S$  é a energia cinética de uma partícula,  $E_H$  é o termo clássico de repulsão elétron-elétron e  $E_{XC}$  é o funcional de troca e correlação, que possui a seguinte forma:

$$E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_S[\rho] + V_e[\rho] \int d^3\vec{r} \int d^3\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (4.45)$$

com  $T[\rho]$ :

$$T[\rho(\vec{r})] = T_S[\rho(\vec{r})] + T_C[\rho(\vec{r})] \quad (4.46)$$

onde  $T_S$  é a energia cinética de um sistema não interagente e  $T_C$  representa a contribuição da correlação.

Aplicando-se o princípio variacional a expressão do funcional de energia, é possível obter a seguinte expressão para o potencial externo:

$$v_S[\rho](\vec{r}) = v[\rho](\vec{r}) + \int d^3\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + v_{xc}[\rho](\vec{r}) \quad (4.47)$$

onde o potencial de troca e correlação é dado por:

$$v_{xc}[\rho](\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}}{\delta[\rho](\vec{r})} \quad (4.48)$$

Em paralelo com a energia de correlação (4.28), que representa uma pequena fração da energia total do sistema que não é recuperada em nível HF, o termo de troca e correlação (4.45) também possui uma pequena contribuição e não tem uma forma exata. Por consequência, o maior desafio ao se usar a DFT é escolher o funcional de troca e correlação que mais se adeque ao caso sendo investigado.

#### 4.5.1. Funcionais de troca e correlação

Como não existe uma expressão definitiva para o funcional de troca e correlação, não existe um funcional perfeito e universal. Assim, diversas abordagens como a comparação das energias totais para diferentes funcionais são empregadas na determinação de qual funcional deve ser empregado em uma determinada investigação.

Em “*Jacob’s ladder of density functional approximations for the exchange-correlation energy*”, John Perdew sistematizou um esquema do desenvolvimento de funcionais de troca e correlação no que ele chamou de escala de Jacó, que pode ser visto na figura a seguir:

<b>Paraíso da acurácia química:            Funcional de troca e correlação exato</b>	
<i>double-Híbridos</i>	$\rho(\vec{r}), x(\vec{r})^a, \tau(\vec{r})^b, \psi_i(\vec{r})^c, \psi_a(\vec{r})^d$
<i>Híbridos</i>	$\rho(\vec{r}), x(\vec{r}), \tau(\vec{r}), \psi_i(\vec{r})$
<i>metaGGA</i>	$\rho(\vec{r}), x(\vec{r}), \nabla^2 \rho(\vec{r})^e$
<i>GGA</i>	$\rho(\vec{r}), x(\vec{r})$
<i>LDA</i>	$\rho(\vec{r})$
<b>Terra:            Modelo de Hartree</b>	

**Figura 7** - Escala de Jacó de John Perdew de funcionais, adaptado da tese de doutorado de Fernando da Silva, “Estudo teórico de complexos de transferência de carga em solução”.

Legenda: a) gradiente reduzido, b) energia cinética local, c) orbitais ocupados, d) orbitais virtuais, e) laplaciano da densidade de carga.

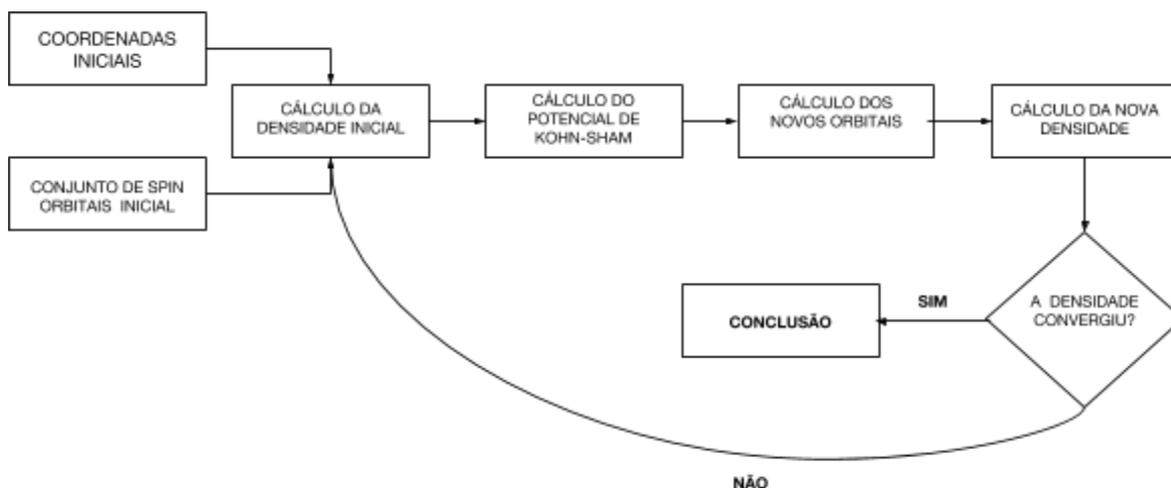
Nessa escada, a cada degrau são adicionados termos ao funcional de troca e correlação que aumentam a acurácia do cálculo.

O funcional usado neste trabalho foi o funcional híbrido B3LYP, funcional sugerido por Axel D. Becke na década de 1990. Esse funcional combina a aproximação GGA (com troca B88 e correlação LYP), LDA (SVWN) e HF, e tem a seguinte expressão:

$$E_{xc}^{B3LYP} = a_0 E_x^{HF} + (1 - a_0) E_x^{Slater} + a_x E_x^{B88} + a_c E_x^{LYP} + (1 - a_c) E_c^{VWN} \quad (4.49)$$

onde os parâmetros  $a_0$ ,  $a_x$  e  $a_c$  foram determinados de forma a se ajustar a dados experimentais, os termos com índice  $x$  termos de troca, e o termo com índice  $c$  é um termo de correlação.

Escolhido o funcional de troca e correlação, as propriedades do estado fundamental podem ser determinadas por meio de um cálculo SCF das equações de Kohn-Sham. Esquemáticamente:



**Figura 8** - Representação esquemática do SCF no método KS.

#### 4.5.2. Teoria do funcional da densidade dependente do tempo (TDDFT)

A equação de Schrödinger dependente do tempo pode ser escrita como:

$$\hat{H}(\vec{r}, t)\Psi_j(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, t) = i\frac{\partial}{\partial t}\Psi_j(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, t) \quad (4.50)$$

onde a única diferença no hamiltoniano dependente do tempo é o potencial externo depender explicitamente do tempo:

$$v(\vec{r}, t) = \sum_{j=1}^N v[\rho_0(\vec{r}, t)] \quad (4.51)$$

Quanto ao potencial de troca e correlação, na TDDFT ele é um funcional da densidade do estado inicial, que pode ou não ser o estado fundamental. Definindo como estado inicial o estado fundamental é possível usar a teoria de HK de forma que o funcional de troca e correlação seja apenas um funcional da densidade.

A dependência do potencial xc com a densidade é não local: o potencial xc em um ponto do espaço tempo  $(\mathbf{r}, t)$  depende de densidades em todos os pontos do espaço e em todos os tempos anteriores.  $\rho(\mathbf{r}', t')$  (SILVA, 2016). Assim, o potencial de troca e correlação é construído de forma a ser calculada a densidade dependente do tempo instantânea, no que é chamada aproximação adiabática:

$$v_{xc}^A(\vec{r}, t) = v_{xc}^{gs}[\rho_0](\vec{r})|_{\rho_0(\vec{r})=\rho_0(\vec{r},t)} \quad (4.52)$$

onde gs é o estado fundamental.

Como apontado por SILVA (2016), algumas das considerações mais importantes da TDDFT são:

- A excitação eletrônica é tratada como uma pequena perturbação que não provoca desvios acentuados em relação ao estado inicial (que pode ser o estado fundamental, por exemplo);
- O potencial externo é tratado como essa perturbação;
- A densidade pode ser escrita em uma série:

$$\rho(\vec{r}, t) = \rho_0(\vec{r}, t) + \rho_1(\vec{r}, t) + \rho_2(\vec{r}, t) + \dots \quad (4.53)$$

em que cada termo representa a mudança de ordem n na densidade do sistema induzida por essa perturbação;

- As energias de excitação na TDDFT são calculadas se considerando que o processo de excitação eletrônica é dinâmico quanto aos rearranjos de densidade de probabilidade durante a transição, e que a este rearranjo está associada a uma frequência característica  $\omega$ . Em outras palavras, as energias

de excitação na TDDFT são calculadas como se fossem feitas pequenas oscilações no sistema em função de uma perturbação.

- Para pequenas oscilações o termo dominante na expansão é a densidade  $\rho_1$ , conhecida como densidade resposta, que pode ser encontrada pela seguinte relação:

$$\rho_1(\vec{r}, t) = \int d^3r' \chi(\vec{r}, \vec{r}', \omega) v_1(\vec{r}', \omega) \quad (4.54)$$

onde  $\chi_s$  é a função resposta densidade-densidade definida como:

$$\chi(\vec{r}, t, \vec{r}', t') = -i\theta(t - t') \langle \Psi_0 | [\rho(\vec{r}, t - t'), \rho(\vec{r}')] | \Psi_0 \rangle \quad (4.55)$$

Essa função é uma função do tipo degrau, que responderá apenas a transição eletrônica.

A resolução deste problema é feita da forma autoconsistente apresentada anteriormente. Outras formalidades da obtenção das energias de excitação na TDDFT estão associadas a teoria de resposta linear e a aproximação de Tamm-Dancoff (TDA), e fogem do escopo deste trabalho.

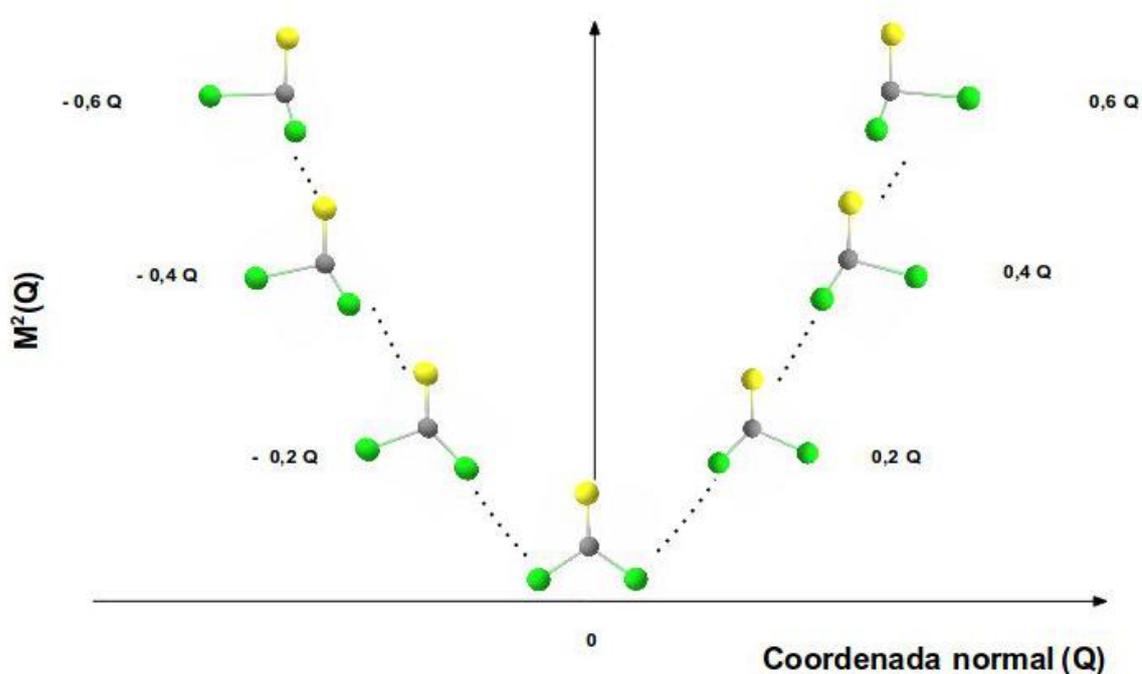
## 5. Metodologia

Para mais detalhes da metodologia empregada neste trabalho o anexo 2 deverá ser consultado. Neste anexo, a expressão (4.8) é obtida para os modos  $b_1$  e  $b_2$  de moléculas do grupo de pontos  $C_{2v}$ , mostrando que esses modos são potenciais indutores da transição permitida vibronicamente  ${}^1A_2 \leftarrow {}^1A_1 (n \rightarrow \pi^*)$ . Também neste anexo pode ser encontrada a forma como os dados gerados foram tratados, onde o caso do formaldeído é usado como exemplo. A discussão que se segue no atual capítulo é mais breve.

A obtenção das frequências vibracionais foi precedida por uma otimização de geometria no programa Avogadro em nível de mecânica molecular, com o campo de

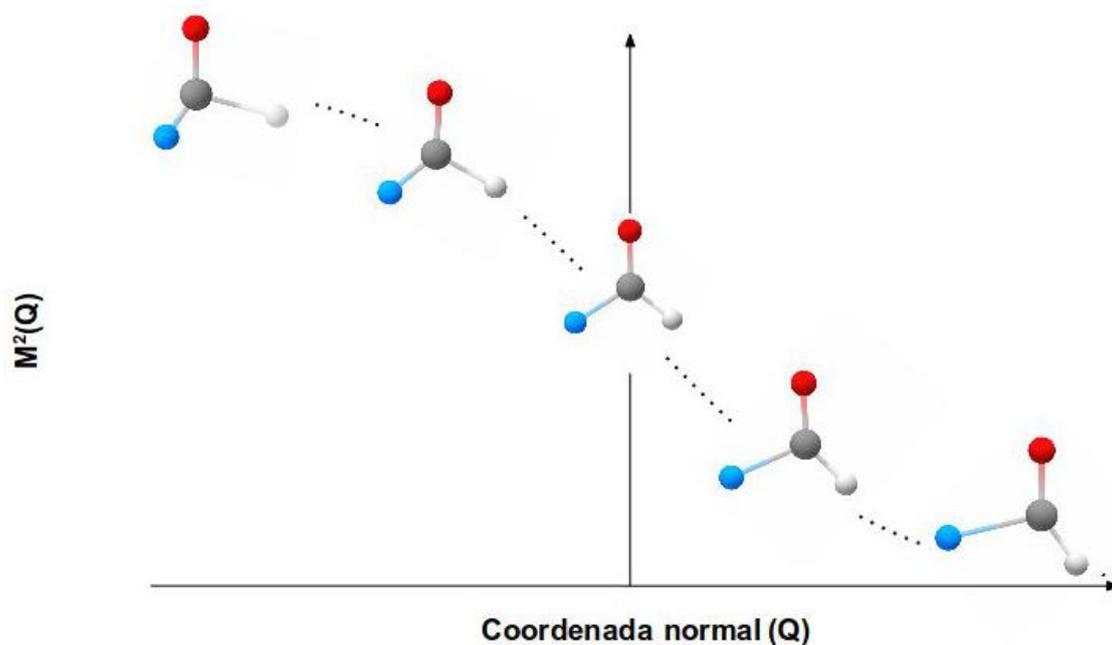
forças *UFF*, e se usando *Steepest Descent* como algoritmo de otimização. A geometria otimizada, o single point da geometria de equilíbrio e as frequências vibracionais foram obtidas em nível DFT, se usando o funcional B3LYP e a base aug-cc-pVDZ ou aug-cc-pVTZ (que será indicada ao longo dos resultados) no programa GAUSSIAN09.

Os modos  $b_1$  e  $b_2$  de moléculas do grupo de ponto  $C_{2v}$  são pares (o deslocamento em  $+Q$  é igual a  $-Q$ ), o que permite realizar os cálculos em apenas um dos ramos da coordenada normal ( $Q$ ), replicando o resultado para valores de sinal contrário. Como por exemplo no caso do modo de estiramento assimétrico C-F no  $Cl_2CS$ :



**Figura 9** - Esquema de deslocamentos ao longo da coordenada do modo estiramento assimétrico C-F no  $Cl_2CS$ .

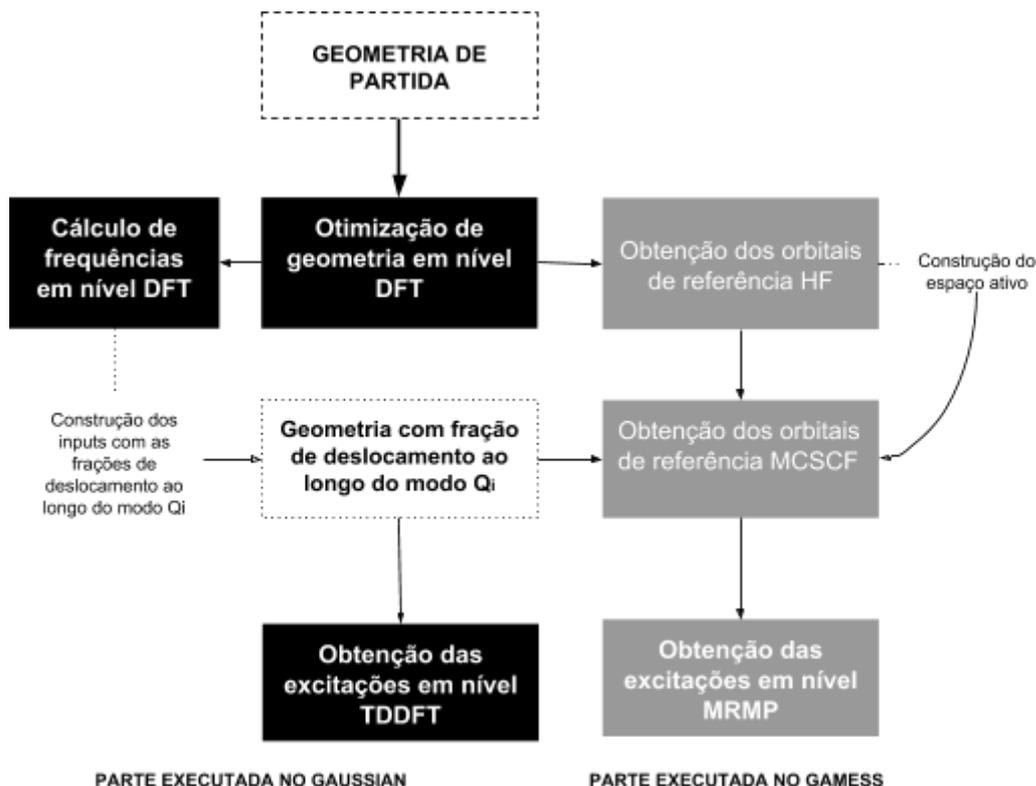
No caso do fluoreto de carbonila, molécula pertencente ao grupo de ponto  $C_s$ , como apenas o modo de deformação angular fora do plano ( $a''$ ) gera uma função do tipo par, pontos em ambos os lados de  $Q$  para os outros cinco modos vibracionais ( $a'$ ) foram feitos. Esquemáticamente para o modo estiramento C-F no HFCO se tem:



**Figura 10** - Esquema de deslocamentos ao longo da coordenada do modo estiramento C-F no HFCO.

As forças do oscilador óptico foram obtidas usando o programa GAMESS 2014, em dois níveis de teoria, TDDFT (com o uso do funcional B3LYP) e MRMP com a mesma base da otimização de geometria. Neste último caso, uma função de onda do tipo MCSCF é usada como função não perturbada.

A rotina dos cálculos realizados foi a seguinte:



**Figura 11** - Esquema de obtenção das excitações no atual trabalho.

No caso do formaldeído, onde foram calculados 8 deslocamentos ao longo de cada uma das coordenadas normais, pela rotina de cálculos apresentados na figura 11 foram feitos 8 cálculos em nível TDDFT para cada modo normal, e no caso da obtenção da força do oscilador em nível multirreferencial foram feitos no mínimo 16 cálculos **para cada modo normal**. Assim, no caso do formaldeído foram feitos no mínimo 27 cálculos em nível DFT e TDDFT e 51 cálculos para serem obtidas as excitações em nível multirreferencial.

Para o HFCO, pelos motivos apresentados no início desse capítulo, mais de 90 pontos foram calculados em nível TDDFT e em nível multiconfiguracional mais de 150 pontos foram calculados e tratados.

Dessa forma, mais de 600 cálculos foram realizados no atual trabalho, e cada um dos pontos gerados foram tratados em curvas de  $M^2(Q_i)$  por  $Q$  do próximo capítulo. Por serem sistemas pequenos, a rotina de cálculos não levava mais que duas semanas para cada um dos sistemas do grupo de ponto  $C_{2v}$  estudados. No

caso do HFCO foram necessárias quase 4 semanas para que todos os deslocamentos pudessem ser obtidos.

## 6. Resultados

### 6.1. Formaldeído (H<sub>2</sub>CO)

As frequências dos modos vibracionais que contribuem para a transição vibrônica no formaldeído podem ser vistos na tabela a seguir:

Modo, simetria	Tipo aproximado	B3LYP/aug-cc-pVDZ (cm <sup>-1</sup> )	Shimanouchi, 1972 (cm <sup>-1</sup> )
Q <sub>1</sub> (b <sub>1</sub> )	Deformação angular fora do plano ( <i>wag</i> )	2960,9689	2843,1
Q <sub>2</sub> (b <sub>2</sub> )	Deformação COH no plano ( <i>rock</i> )	1245,7437	1249,1
Q <sub>6</sub> (b <sub>2</sub> )	Estiramento assimétrico C-H	1194,0990	1167,3

**Tabela 2** - Resultados para os modos vibracionais do H<sub>2</sub>CO.

Pela concordância entre os modos obtidos e o dado experimental (a maior discrepância relativa foi de 4,074 %), a geometria de equilíbrio e os deslocamentos gerados foram usados para a obtenção da contribuição de cada modo vibracional para a força do oscilador óptico da transição  ${}^1A_2 \leftarrow {}^1A_1 (n \rightarrow \pi^*)$  do formaldeído.

No espaço ativo da função de onda multiconfiguracional foram incluídos um orbital  $\pi$ , um  $\pi^*$ , um  $n$  do oxigênio e um  $\sigma$ . Deste espaço ativo, o orbital virtual  $\pi^*$  receberia todas excitações possíveis.

Na tabela a seguir pode ser encontrada a contribuição de cada modo normal à força do oscilador óptico do formaldeído.

Referências	Modo indutor $Q_1 (b_1)$	Modo indutor $Q_2 (b_2)$	Modo indutor $Q_6 (b_2)$	FOO Total
Teoria				
Atual, TDDFT	$1,62 \times 10^{-4}$	$0,0446 \times 10^{-4}$	$0,711 \times 10^{-4}$	$2,38 \times 10^{-4}$
Atual, MRMP	$0,867 \times 10^{-4}$	$0,0452 \times 10^{-4}$	$0,222 \times 10^{-4}$	$1,13 \times 10^{-4}$
Rocha, 2000 (MRCI)	$1,48 \times 10^{-4}$	$0,40 \times 10^{-4}$	$0,24 \times 10^{-4}$	$2,1 \times 10^{-4}$
Experimento				
Strickler, 1982	$1,58 \times 10^{-4}$	$0,62 \times 10^{-4}$	$0,20 \times 10^{-4}$	$2,4 \times 10^{-4}$

**Tabela 3** - Resultados para as forças do oscilador óptico integrada para o caso do  $H_2CO$ .

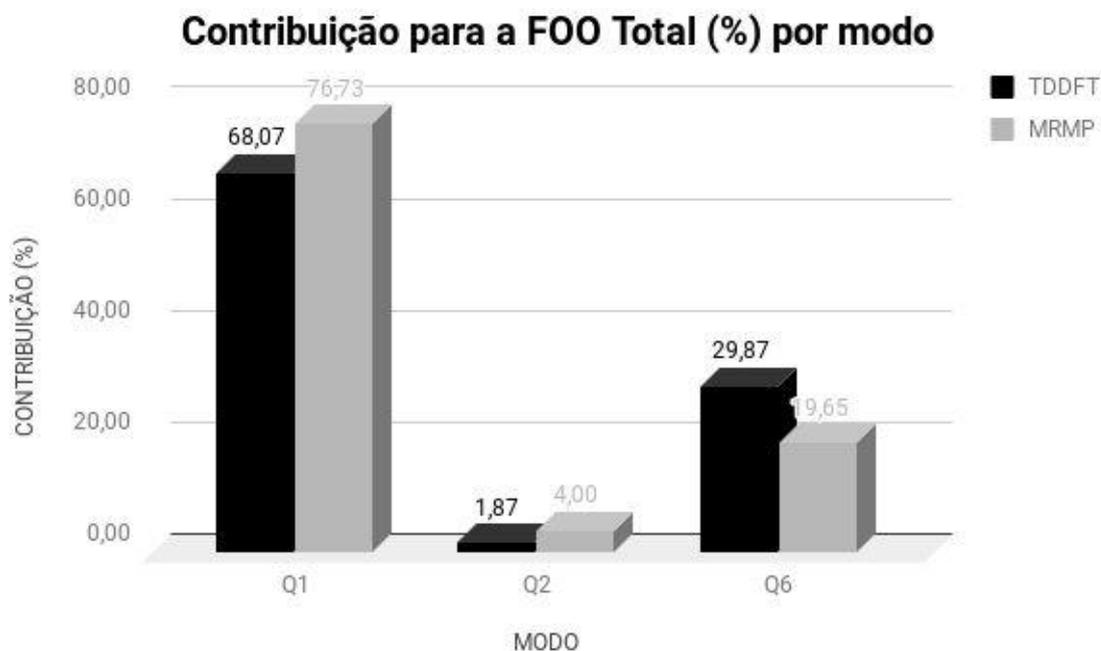
Desta última tabela é possível observar um bom acordo para a contribuição do modo indutor  $Q_1$ , que constitui a principal contribuição para a transição proibida. O modo  $Q_6$  também possui bom acordo, tendo a mesma ordem de grandeza dos dados experimentais e teóricos. Todavia, como apontado no próprio artigo de Strickler, a contribuição de cada modo indutor foi obtida de forma indireta.

Entre níveis de teoria alguns aspectos precisam ser considerados. Neste trabalho o uso da teoria do funcional da densidade dependente do tempo foi a que gerou uma força do oscilador óptico total que mais se aproximou do dado experimental e teórico, havendo pequena discrepância relativa de 0,83 % e 13,3 %, respectivamente.

Entretanto, os dados obtidos a partir do cálculo multirreferencial não são desprezíveis. O modo  $Q_6$  possui discrepância relativa de 11 % do informado experimentalmente, a ordem de grandeza da força do oscilador óptico total é a mesma do informado tanto experimentalmente quanto teoricamente, e o desvio de 52,9 % em relação ao dado experimental pode estar relacionado ao tamanho do

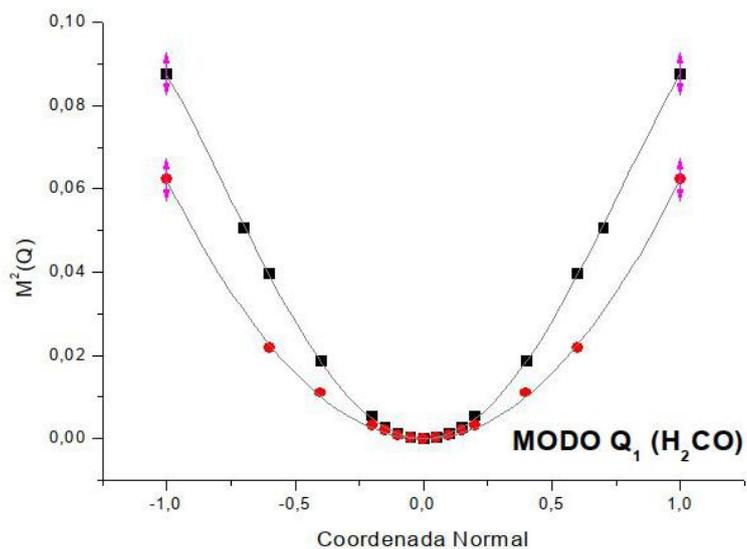
espaço ativo ou a base usada. Também convém citar que dentro da obtenção da força do oscilador óptico pelo de cálculo MRMP, os dados para os modos  $Q_2$  e  $Q_6$  supõem uma melhor descrição desses sistemas no atual trabalho, como pode ser observado na tabela 3.

As contribuições podem ser colocadas em um gráfico de barras:



**Figura 12** - Contribuição para a força do oscilador óptico total por modo no caso do  $H_2CO$ .

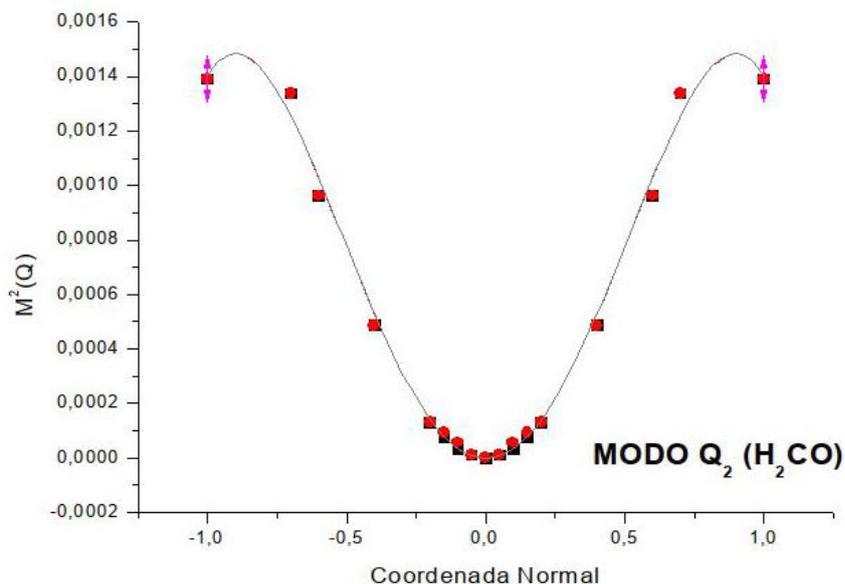
Para o modo de maior contribuição,  $Q_2$  ( $b_1$ ), as diferenças entre os valores de  $M^2(Q)$  ao longo da coordenada do modo entre níveis de teoria empregados podem ser visto a seguir:



**Figura 13** -  $M^2(Q)$  por deslocamento ao longo da coordenada do modo  $Q_1$  em diferentes níveis de teoria no caso do  $H_2CO$ .

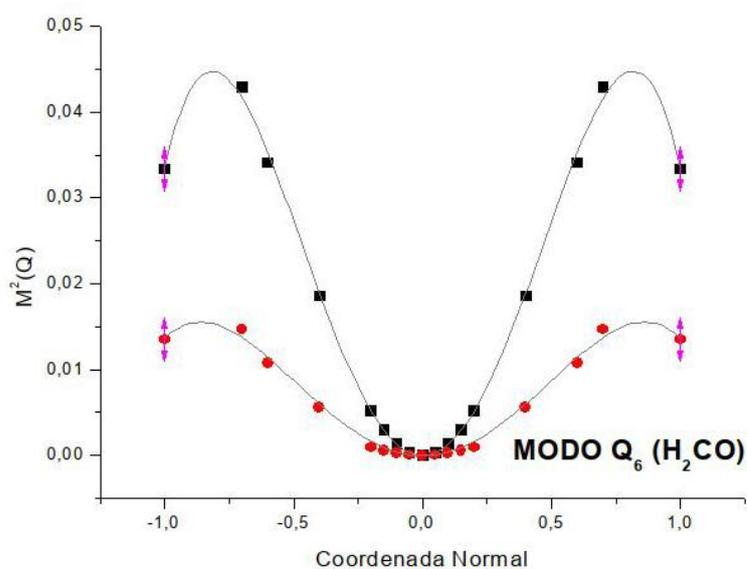
Como pode ser observado, para pequenos deslocamentos a teoria do funcional da densidade e o cálculo em nível multirreferencial possuem resultados próximos. Ao se desviar da região harmônica (sendo esta aqui referenciada como aquela próxima ao poço) os resultados começam a ter uma grande diferença entre si.

Se tratando dos modos de menor contribuição, os modos de simetria  $b_2$ , tem-se as seguintes comparações entre curvas:



**Figura 14** -  $M^2(Q)$  por deslocamento ao longo da coordenada do modo  $Q_2$  em diferentes níveis de teoria no caso do  $H_2CO$ .

Como pode ser observado em conjunto com a Tabela 3, o modo de deformação angular assimétrica no plano possuiu descrição semelhante se usando os dois níveis de teoria.



**Figura 15** -  $M^2(Q)$  por deslocamento ao longo da coordenada do modo  $Q_6$  em diferentes níveis de teoria no caso do  $H_2CO$ .

Aqui pode ser observado um aumento significativo dos valores de  $M^2(Q)$  usando a teoria do funcional da densidade dependente do tempo já em pequenos deslocamentos.

A boa concordância entre os dados experimentais e teóricos reportados na literatura com os aqui obtidos mostram que foi possível realizar uma boa descrição dos deslocamentos e das transições que contribuem para a transição  ${}^1A_2 \leftarrow {}^1A_1$  ( $n \rightarrow \pi^*$ ) do formaldeído.

Por fim, devido à maior contribuição do modo  $Q_1$  é possível concluir que o estado excitado do formaldeído possui distorção piramidal em relação a geometria de equilíbrio, como já esperado por todos os trabalhos apresentados na revisão bibliográfica, e um pequeno deslocamento em relação a uma das ligações C-H, mostrando que uma dessas ligações é enfraquecida neste estado excitado.

## 6.2. Difluoreto de carbonila ( $F_2CO$ )

As frequências dos modos vibracionais que contribuem para a transição vibrônica no difluoreto de carbonila podem ser vistos na tabela a seguir:

Modo, simetria	Tipo aproximado	B3LYP/aug-cc-pVDZ ( $cm^{-1}$ )	Shimanouchi, 1972 ( $cm^{-1}$ )
$Q_3$ ( $b_1$ )	Deformação angular fora do plano ( <i>wag</i> )	765,6145	774
$Q_2$ ( $b_2$ )	Deformação COF no plano ( <i>rock</i> )	601,4384	626
$Q_5$ ( $b_2$ )	Estiramento assimétrico C-F	1200,9968	1249

**Tabela 4** - Resultados para os modos vibracionais do  $F_2CO$ .

Mais uma vez, usando o funcional B3LYP e a base aug-cc-pVDZ foi possível obter uma geometria de equilíbrio e deslocamentos que pudessem ser usados no estudo da transição  ${}^1A_2 \leftarrow {}^1A_1 (n \rightarrow \pi^*)$ .

No espaço ativo da função de onda multiconfiguracional foram incluídos 8 orbitais preenchidos, com configuração  $3b_2^2 7a_1^2 1b_1^2 8a_1^2 1a_2^2 4b_2^2 2b_1^2 5b_2^2$ , semelhante a adotada no trabalho de Grein (1998). Dentre estes orbitais estão 2 n para cada flúor e oxigênio e um orbital  $\pi$ ; e um orbital vazio  $\pi^*$  ( $3b_1$ ), que receberia todas excitações possíveis.

Na tabela a seguir estão dispostos a contribuição de cada modo normal e a força do oscilador óptico integrada.

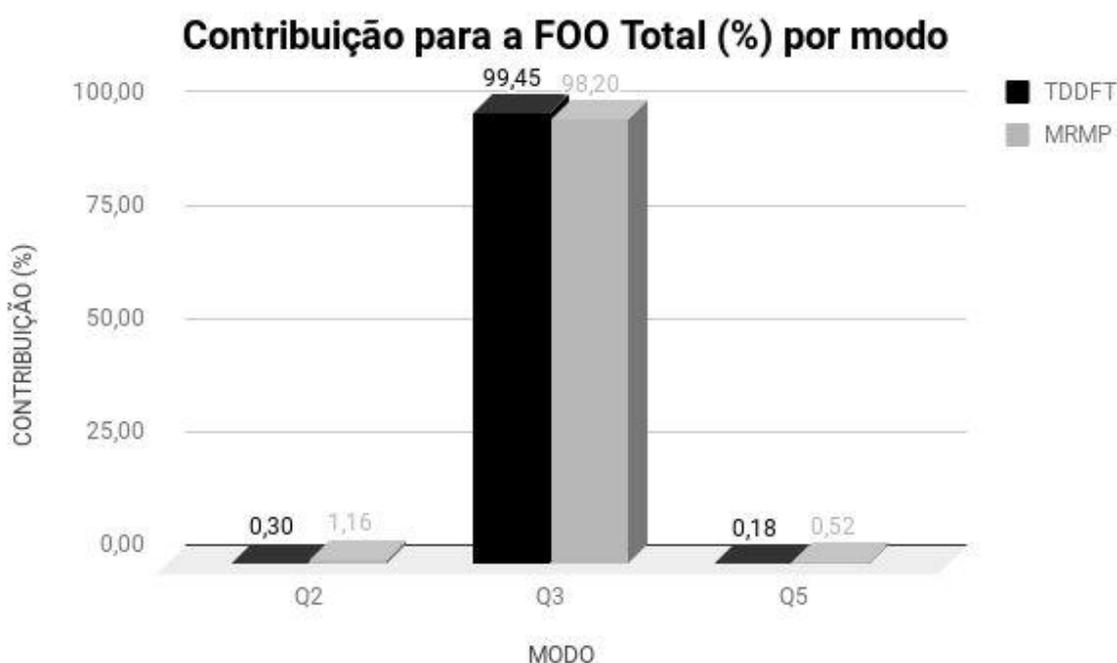
Referências	Modo indutor $Q_2 (b_2)$	Modo indutor $Q_3 (b_1)$	Modo indutor $Q_5 (b_2)$	FOO Total
Teórico				
Atual, TDDFT	$2,19 \times 10^{-6}$	$7,24 \times 10^{-4}$	$1,31 \times 10^{-6}$	$7,28 \times 10^{-4}$
Atual, MRMP	$4,51 \times 10^{-6}$	$3,81 \times 10^{-4}$	$2,01 \times 10^{-6}$	$3,88 \times 10^{-4}$
Experimental				
Workman, Duncan, 1970	-	-	-	$3,00 \times 10^{-4}$

**Tabela 5** - Resultados para as forças do oscilador óptico integrada para o caso do  $F_2CO$ .

Como não foram encontrados dados a respeito da contribuição individual dos modos normais, não é possível afirmar quais modos foram melhores descritos. Entretanto, exceto pelo modo indutor  $Q_3$ , os modos por nível de teoria apresentam entre si contribuição de mesma ordem de grandeza, o que em conjunto com o dado experimental nos leva a afirmar que os deslocamentos feitos foram suficientes para descrever a transição  ${}^1A_2 \leftarrow {}^1A_1 (n \rightarrow \pi^*)$  de forma acurada.

Entre níveis de teoria, houve uma discrepância relativa de 87,6 % do TDDFT relação ao MRMP para a força do oscilador óptico. As transições verticais, foram 6,73 eV para o nível de cálculo multirreferencial e 6,95 eV para o TDDFT, ambos dentro da faixa informada experimentalmente por Kato (2011). Por esses valores é possível concluir que ambos níveis de teoria descrevem bem as energias de transição vertical e a escolha do espaço ativo poderia descrever as transições buscadas.

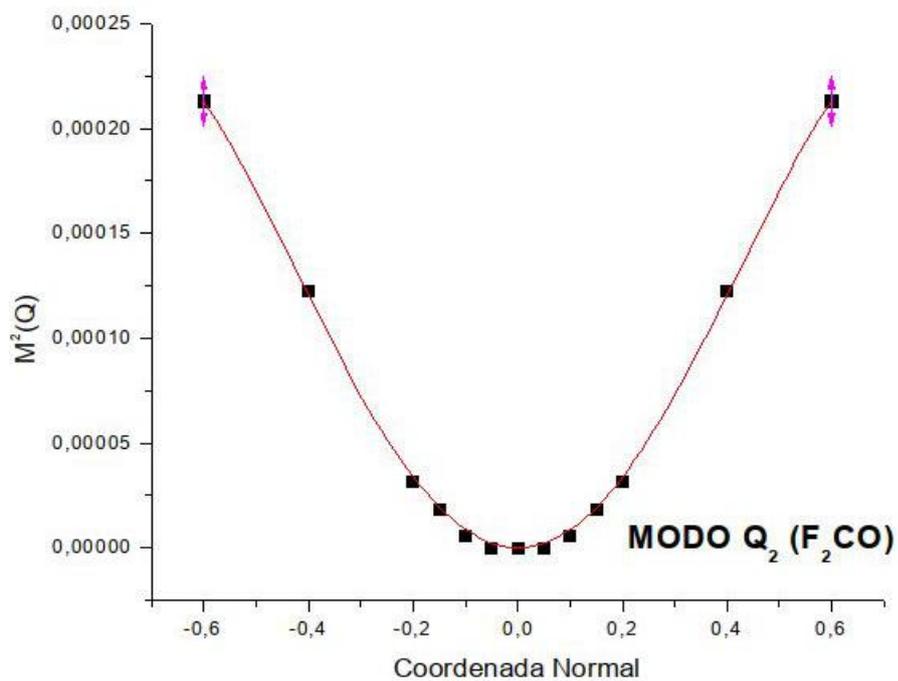
É possível plotar um gráfico de barras com as contribuições individuais para a força do oscilador óptico total:



**Figura 16** - Contribuição para a força do oscilador óptico total por modo no caso do  $F_2CO$ .

A seguir estão os resultados de  $M^2(Q)$  ao longo das coordenadas dos modos normais de vibração:

A)



B)

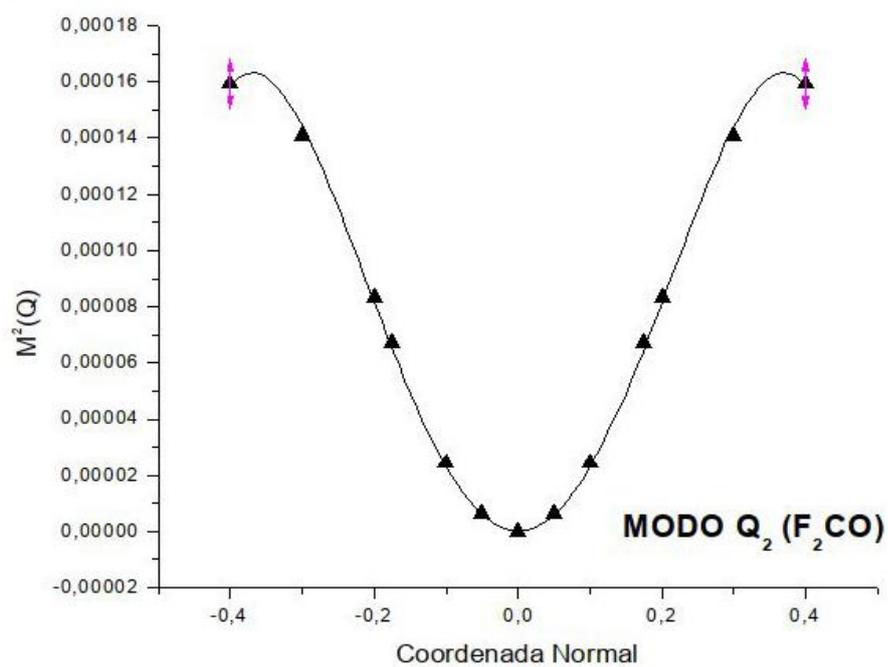
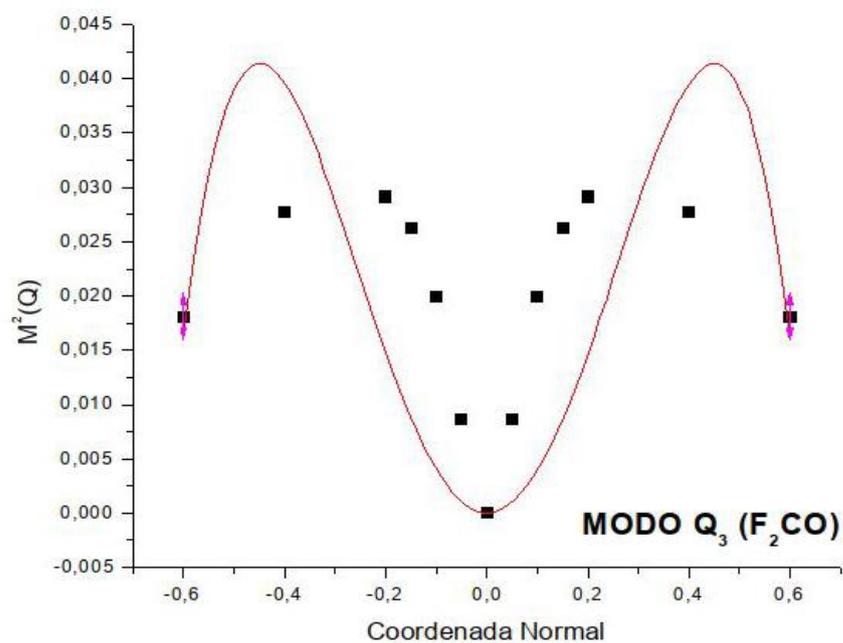


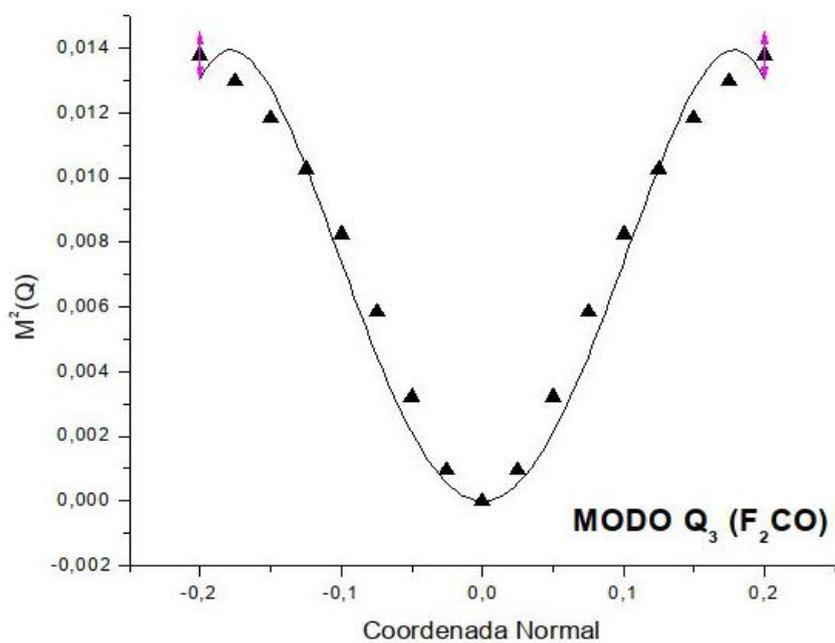
Figura 17 - Resultados para  $M^2(Q)$  por deslocamento ao longo da coordenada do modo  $Q_2$  no caso do  $F_2CO$ , em dois níveis de teoria.

A) TDDFT; B) MRMP.

A)



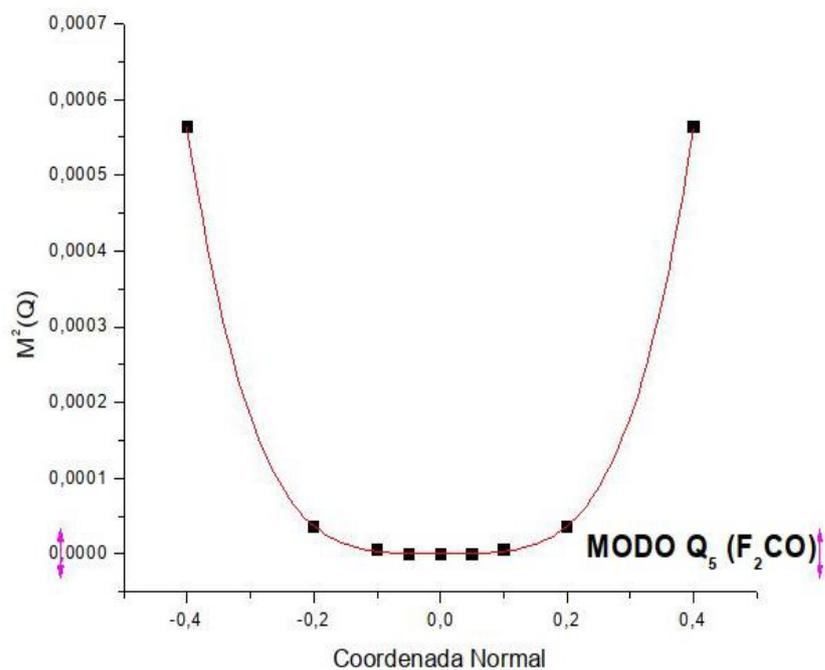
B)



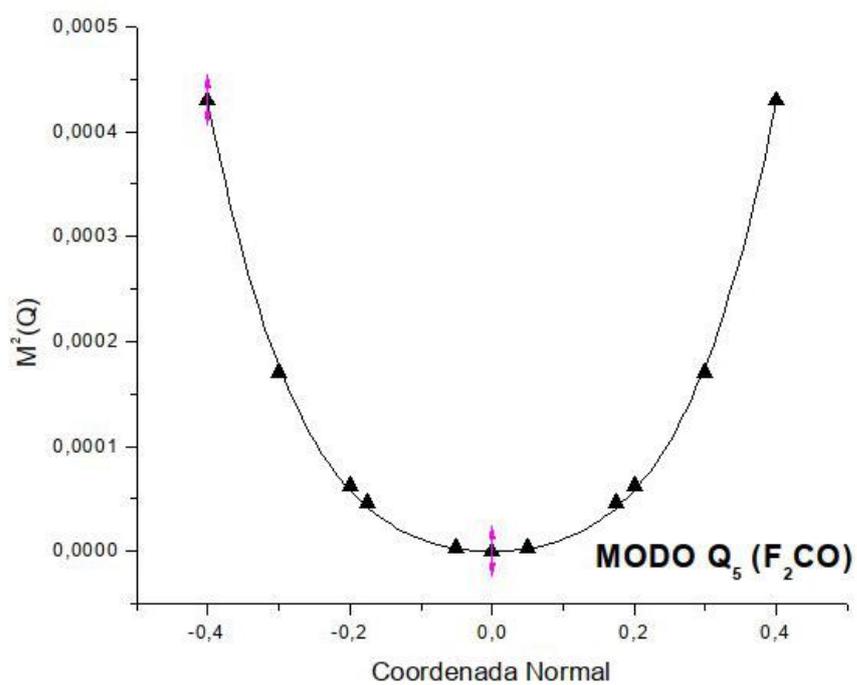
**Figura 18** - Resultados para  $M^2(Q)$  por deslocamento ao longo da coordenada do modo  $Q_3$  no caso do  $F_2CO$ , em dois níveis de teoria.

A) TDDFT; B) MRMP.

A)



B)



**Figura 19** - Resultados para  $M^2(Q)$  por deslocamento ao longo da coordenada do modo  $Q_5$  no caso do  $F_2CO$ , em dois níveis de teoria.

A) TDDFT; B) MRMP.

A diferença nos valores da força do oscilador integrado pode ser vista com mais detalhes nas figuras 17, 18 e 19, onde é possível observar uma leve superestimação da TDDFT para a força do oscilador óptico ao longo dos deslocamentos para o modo  $Q_3$  (Figura 18). Contudo, o perfil das curvas de mesmo modo são semelhantes, e para todos os modos o comportamento na região de pequenos deslocamentos é parecido, como bem visto para o modo  $Q_5$  (Figura 19).

Por fim, a distorção piramidal em relação a geometria de equilíbrio do estado excitado pode ser observada pelo modo  $b_1$  ser o principal contribuinte para a transição  ${}^1A_2 \leftarrow {}^1A_1 (n \rightarrow \pi^*)$ , como já esperado no trabalho de Workman e Duncan (1970).

### 6.3. Dicloreto de carbonila ( $Cl_2CO$ )

A partir desta seção todas as moléculas foram construídas e suas propriedades foram obtidas se usando a base aug-cc-pVTZ.

As frequências dos modos vibracionais que contribuem para a transição vibrônica no dicloreto de carbonila podem ser vistos na tabela a seguir:

Modo, simetria	Tipo aproximado	B3LYP/aug-cc-pVTZ ( $cm^{-1}$ )	Shimanouchi, 1972 ( $cm^{-1}$ )
$Q_4 (b_1)$	Deformação angular fora do plano ( <i>wag</i> )	586,3743	567
$Q_2 (b_2)$	Deformação angular assimétrica COCl no plano ( <i>rock</i> )	434,7088	440
$Q_6 (b_2)$	Estiramento assimétrico C-Cl	1866,1033	1827

**Tabela 6** - Resultados para os modos vibracionais do  $Cl_2CO$ .

A partir do uso do funcional B3LYP e da base aug-cc-pVTZ foi possível se obter uma geometria de equilíbrio e deslocamentos que pudessem ser usados no estudo da transição  ${}^1A_2 \leftarrow {}^1A_1 (n \rightarrow \pi^*)$ .

No espaço ativo da função de onda multiconfiguracional foram incluídos 9 orbitais preenchidos, com configuração  $8a_1^2 5b_2^2 6b_2^2 10a_1^2 2b_1^2 7b_2^2 3b_1^2 11a_1^2 8b_2^2$ . Dentre estes orbitais estão 3 n para cada cloro, 2 n para o oxigênio e um  $\pi$ ; e um orbital vazio  $\pi^*$  ( $4b_1$ ), que receberia todas excitações possíveis.

Os valores para a força do oscilador óptico integrada para esse caso estão dispostos a seguir:

Referências	Modo indutor $Q_2 (b_2)$	Modo indutor $Q_3 (b_1)$	Modo indutor $Q_5 (b_2)$	FOO Total
Teórico				
Atual, TDDFT	$2,94 \times 10^{-6}$	$1,19 \times 10^{-3}$	$3,58 \times 10^{-7}$	$1,19 \times 10^{-3}$
Atual, MRMP	$5,54 \times 10^{-6}$	$1,64 \times 10^{-3}$	$4,71 \times 10^{-5}$	$1,70 \times 10^{-3}$
Experimental				
Maul <i>et. al.</i> , 1995	-	-	-	$1,04 \times 10^{-3}$

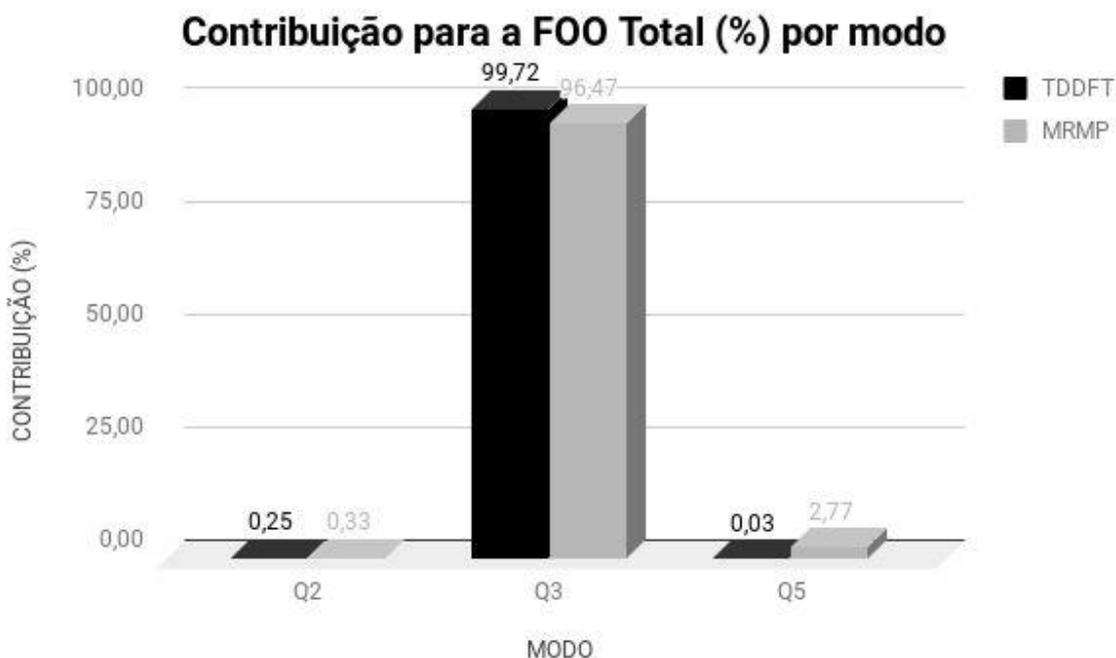
Tabela 7 - Resultados para as forças do oscilador óptico integrada para o caso do  $Cl_2CO$ .

Exceto pelo modo indutor  $Q_5$ , os modos apresentam entre si contribuição de mesma ordem de grandeza, o que em conjunto com o dado experimental nos leva a afirmar que os deslocamentos feitos foram suficientes para descrever a transição  ${}^1A_2 \leftarrow {}^1A_1 (n \rightarrow \pi^*)$  de forma acurada.

Entre níveis de teoria, houve uma discrepância relativa de 42,8 % do MRPT relação ao TDDFT para a força do oscilador óptico total. As transições verticais, foram 5,3228 eV para o nível de cálculo multiconfiguracional e 5,3357 eV para o TDDFT,

ambas dentro da energia informada experimentalmente, 5,34 eV, por Moule et. al. (1972). Por esses valores é possível concluir que ambos níveis de teoria descrevem bem as energias de transição vertical e a escolha do espaço ativo poderia descrever as transições buscadas.

A contribuição de cada modo para a força do oscilador óptico total pode ser vista a seguir:

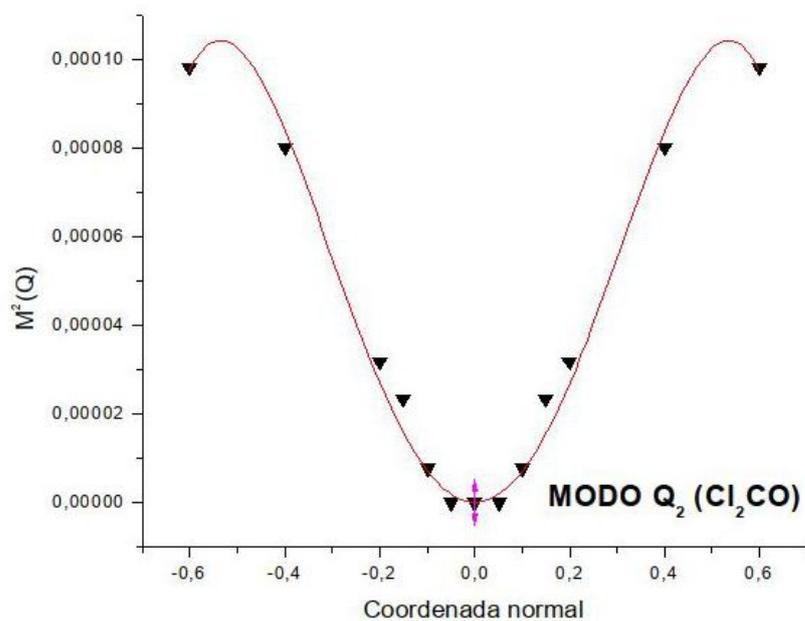


**Figura 20** - Contribuição para a força do oscilador óptico total por modo no caso do  $\text{Cl}_2\text{CO}$ .

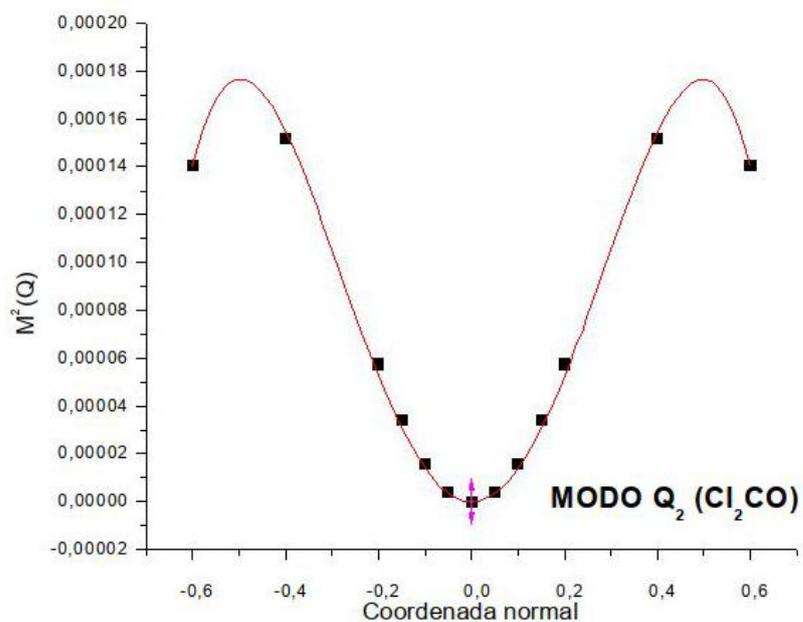
Como pode ser visto, a contribuição dos modos  $Q_2$  e  $Q_5$  é praticamente desprezível.

A seguir estão os resultados de  $M^2(Q)$  ao longo das coordenadas dos modos normais de vibração:

A)



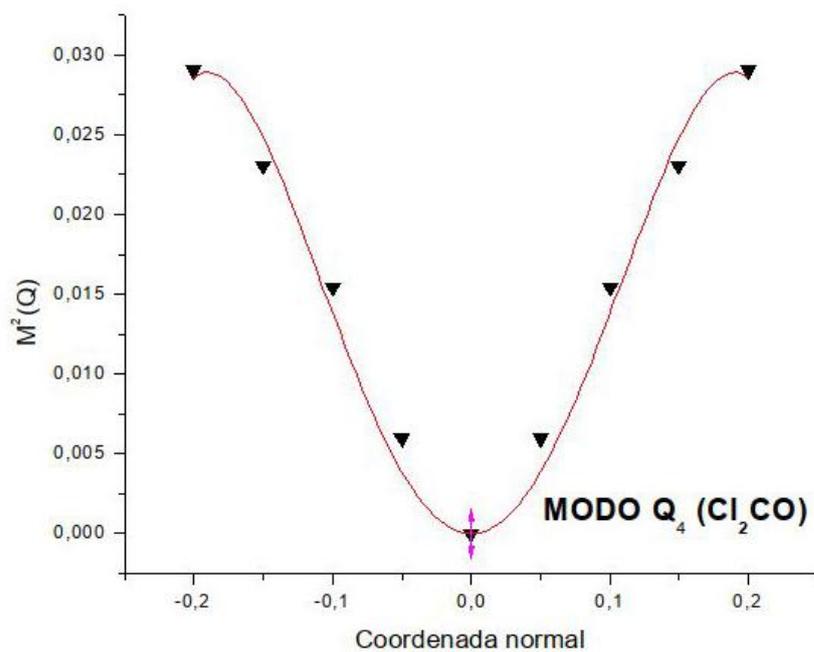
B)



**Figura 21** - Resultados para  $M^2(Q)$  por deslocamento ao longo da coordenada do modo  $Q_2$  no caso do  $Cl_2CO$ , em dois níveis de teoria.

A) TDDFT; B) MRMP.

A)



B)

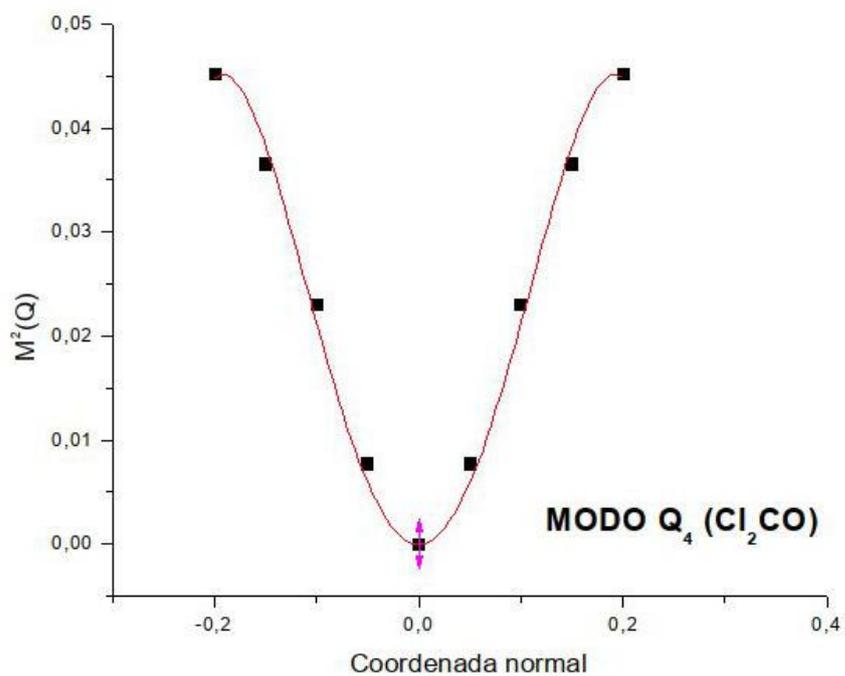
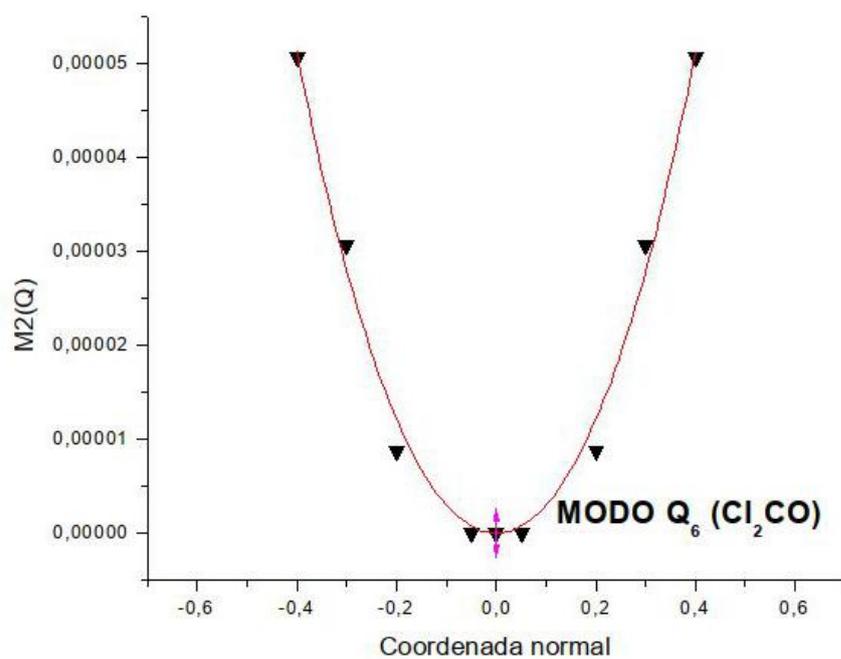


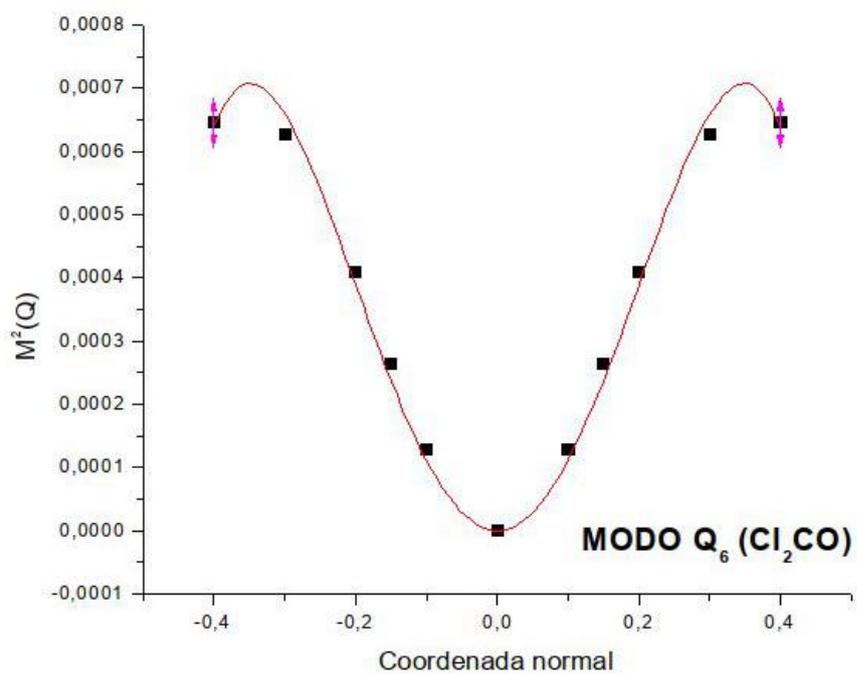
Figura 22 - Resultados para  $M^2(Q)$  por deslocamento ao longo da coordenada do modo  $Q_4$  no caso do  $Cl_2CO$ , em dois níveis de teoria.

A) TDDFT; B) MRMP.

A)



B)



**Figura 23** - Resultados para  $M^2(Q)$  por deslocamento ao longo da coordenada do modo  $Q_6$  no caso do  $Cl_2CO$ , em dois níveis de teoria.

A) TDDFT; B) MRMP.

É possível observar que para todos os modos as curvas possuem perfil semelhante entre níveis de teoria (Figura 21, Figura 22, Figura 23). Porém, há diferença nos valores da força do oscilador óptico em pequenos deslocamentos, como pode ser visto para os modos  $Q_2$  (Figura 21) e  $Q_6$  (Figura 23).

Por esses dados, é possível depreender que a contribuição do modo de simetria  $b_1$  ( $Q_3$ ) é majoritária, e, assim como no caso do difluoreto de carbonila, o estado excitado do  $Cl_2CO$  possui distorção piramidal em relação à geometria de equilíbrio.

#### 6.4. Dicloreto de tiocarbonila ( $Cl_2CS$ )

As frequências dos modos vibracionais que contribuem para a transição vibrônica no dicloreto de tiocarbonila podem ser vistos na tabela a seguir:

Modo, simetria	Tipo aproximado	B3LYP/aug-cc-pVTZ ( $cm^{-1}$ )	Shimanouchi, 1972 ( $cm^{-1}$ )
$Q_3$ ( $b_1$ )	Deformação angular fora do plano ( <i>wag</i> )	483,1956	474
$Q_2$ ( $b_2$ )	Deformação angular assimétrica C-Cl no plano ( <i>rock</i> )	302,1229	294
$Q_5$ ( $b_2$ )	Estiramento assimétrico C-Cl	754,9785	816

**Tabela 8** - Resultados para os modos vibracionais do  $Cl_2CS$ .

A partir do uso do funcional B3LYP e da base aug-cc-pVTZ foi possível obter uma geometria de equilíbrio e deslocamentos que pudessem ser usados no estudo da transição  ${}^1A_2 \leftarrow {}^1A_1$  ( $n \rightarrow \pi^*$ ) do dicloreto de tiocarbonila.

No espaço ativo da função de onda multiconfiguracional foram incluídos 12 orbitais preenchidos, com configuração  $9a_1^2 6b_2^2 10a_1^2 11a_1^2 7b_2^2 12a_1^2 3b_1^2 13a_1^2 2a_2^2 8b_2^2 4b_1^2 9b_2^2$ . Dentre estes orbitais estão 4 n para cada cloro, 3 n para o enxofre e um  $\pi$ ; e um orbital vazio  $\pi^*$  ( $5b_1$ ), que receberia todas excitações possíveis.

A obtenção dos pontos da curva de  $M^2(Q)$  por deslocamento ao longo das coordenadas dos modos normais de vibração foi feita de forma parecida com a descrita para os casos anteriores, e os resultados são discutidos a partir dos seguintes dados:

Referências	Modo indutor $Q_2 (b_2)$	Modo indutor $Q_3 (b_1)$	Modo indutor $Q_5 (b_2)$	FOO Total
Teórico				
Atual, TDDFT	$5,75 \times 10^{-6}$	$2,41 \times 10^{-4}$	$5,65 \times 10^{-6}$	$2,41 \times 10^{-4}$
Atual, MRMP	$4,00 \times 10^{-6}$	$8,26 \times 10^{-4}$	$8,44 \times 10^{-6}$	$8,26 \times 10^{-4}$
Farnworth, 1972 (CNDO)	-	$1,01 \times 10^{-4}$	-	$1,01 \times 10^{-4}$
Experimental				
Farnworth, 1972	-	-	-	$3,65 \times 10^{-5}$

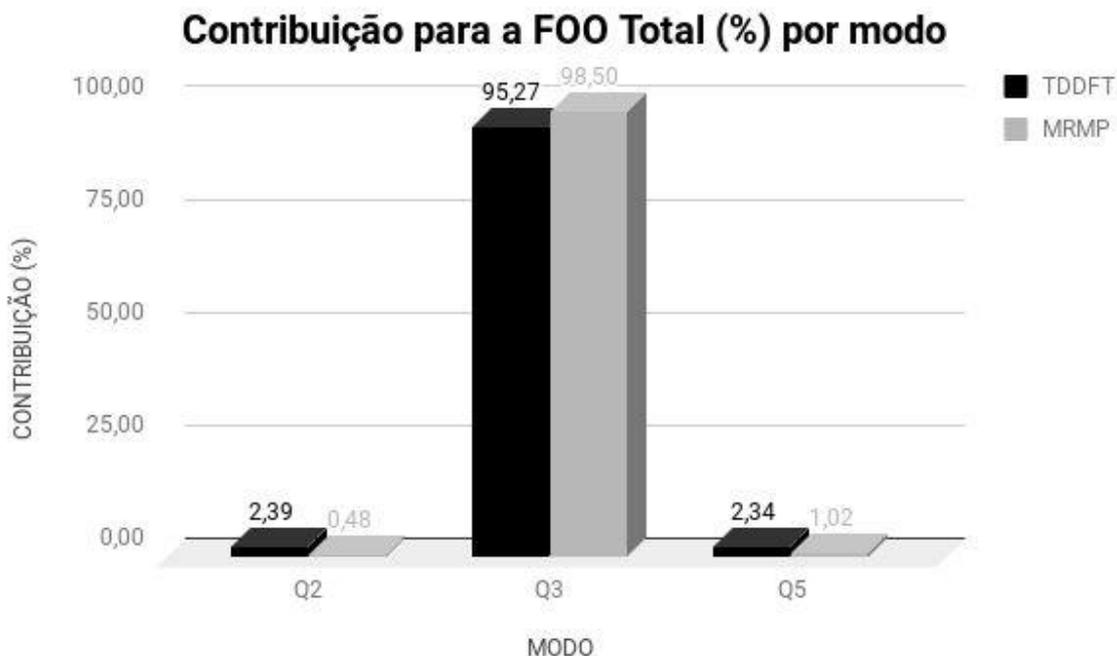
**Tabela 9** - Resultados para as forças do oscilador óptico integrada para o caso do  $Cl_2CS$ .

Sobre a energia da transição vertical, em relação ao dado experimental de Levine *et. al.* (1974), 2,69 eV, a discrepância relativa foi de 1,79 % para o TDDFT (2,7383 eV) e 0,40 % para o MRMP (2,7383). Por esses valores é possível concluir

que ambos níveis de teoria descrevem bem as energias de transição vertical e a escolha do espaço ativo poderia descrever as transições buscadas.

Entre níveis de teoria, houve discrepância relativa de mais de 70,8 % do TDDFT em relação ao MRMP.

A contribuição por modo pode ser vista a seguir:

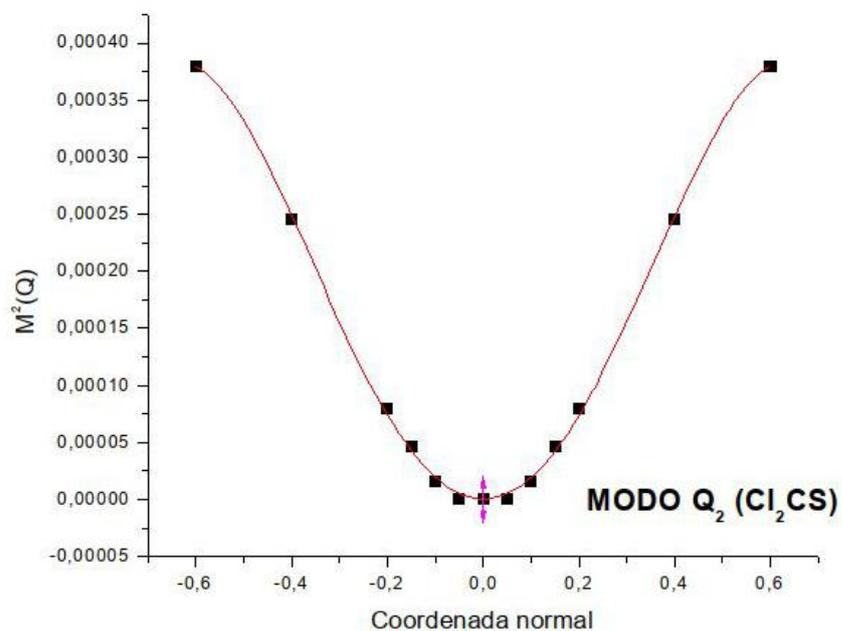


**Figura 24** - Contribuição para a força do oscilador óptico total por modo no caso do  $\text{Cl}_2\text{CS}$ .

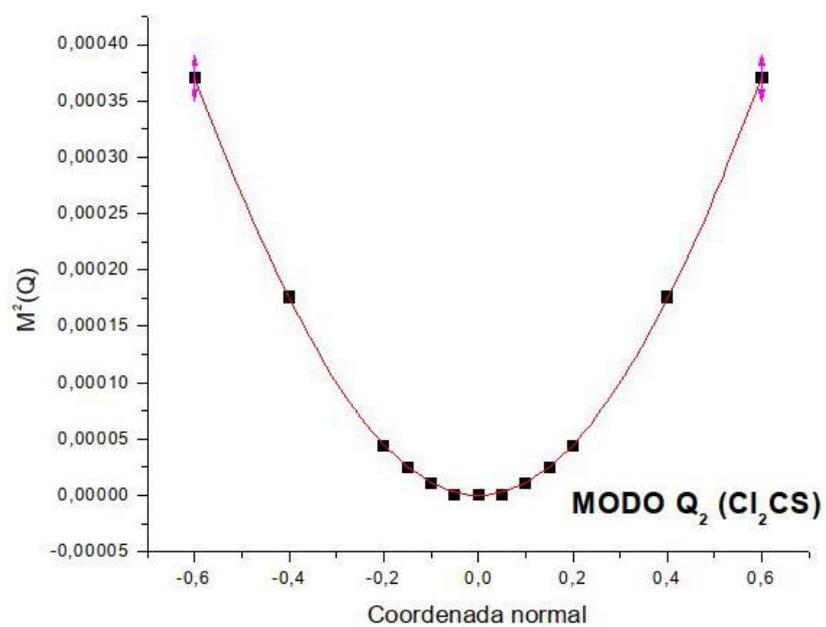
Como pode ser visto, a contribuição dos modos  $Q_2$  e  $Q_5$  é praticamente desprezível.

A seguir estão os resultados de  $M^2(Q)$  ao longo das coordenadas dos modos normais de vibração:

A)



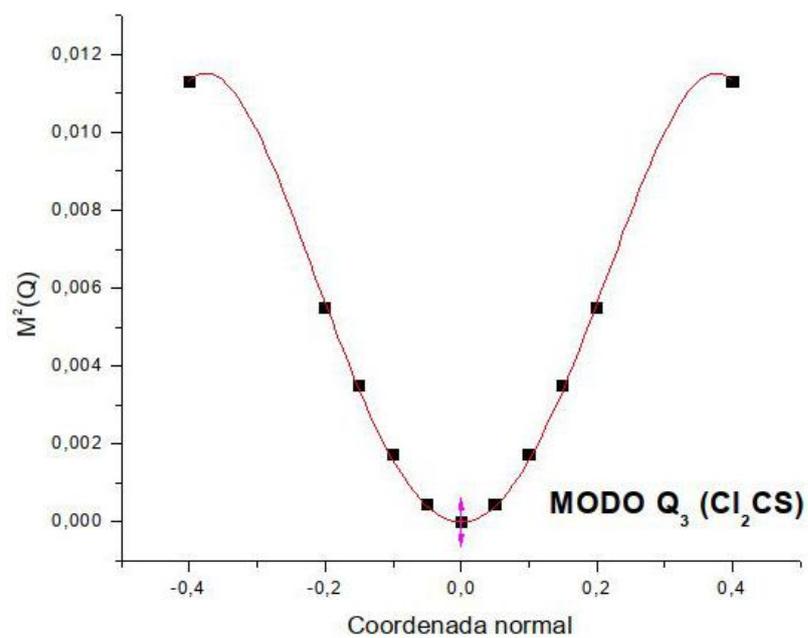
B)



**Figura 25** - Resultados para  $M^2(Q)$  por deslocamento ao longo da coordenada do modo  $Q_2$  no caso do  $Cl_2CS$ , em dois níveis de teoria.

A) TDDFT; B) MRMP.

A)



B)

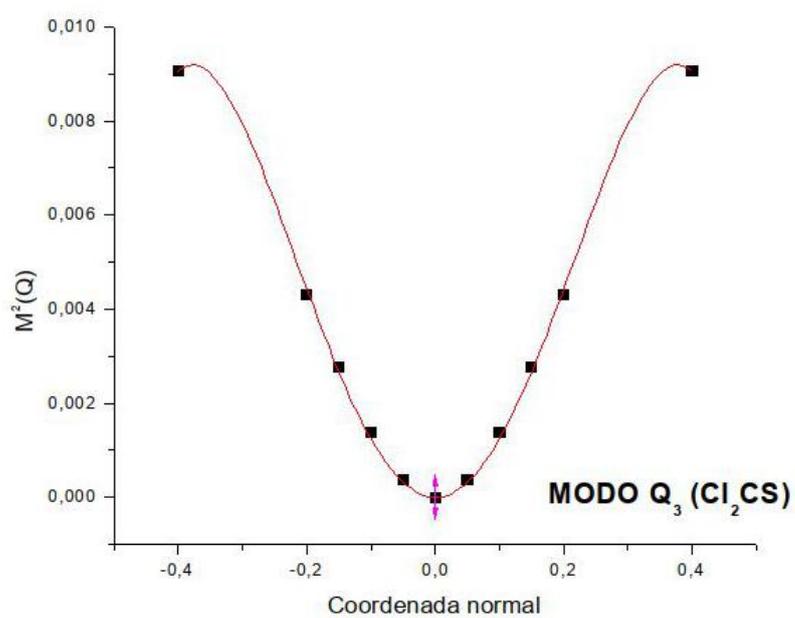
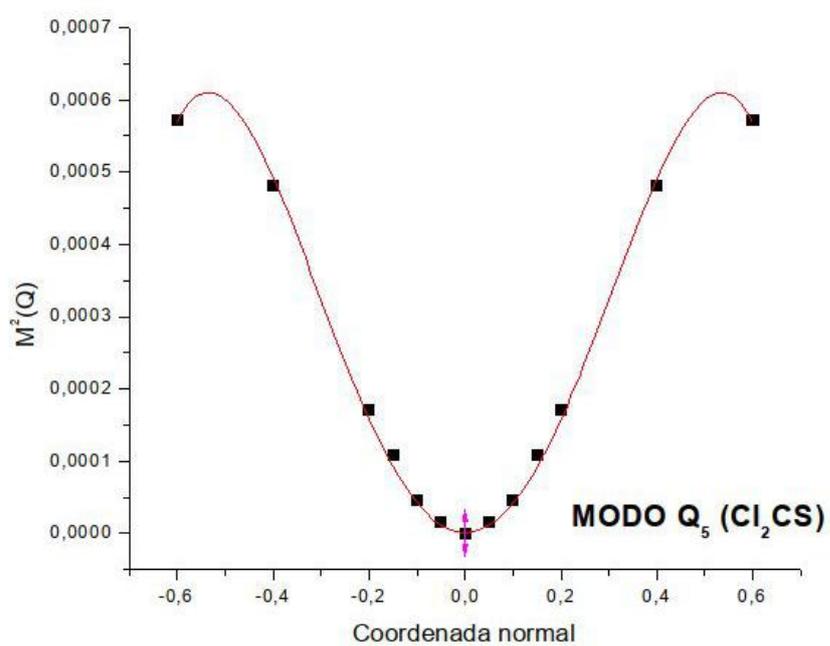


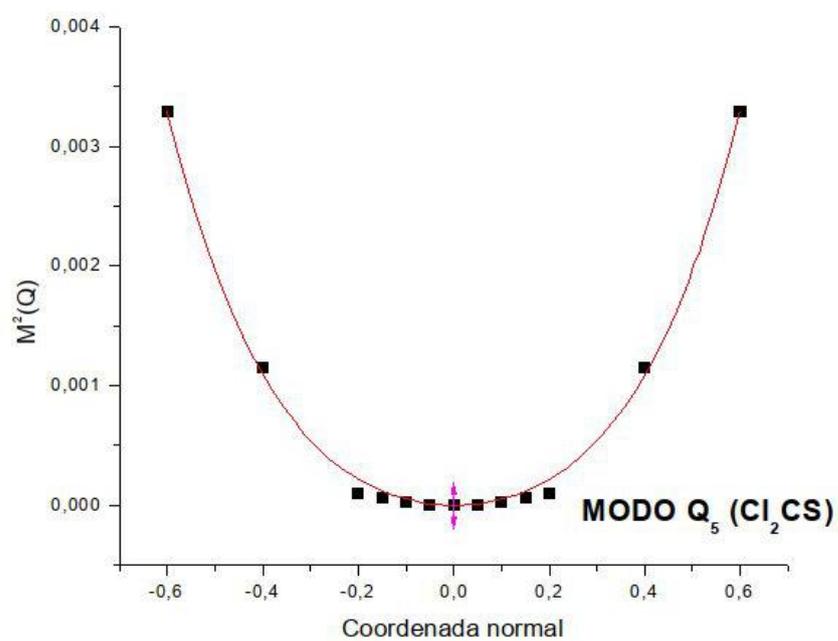
Figura 26 - Resultados para  $M^2(Q)$  por deslocamento ao longo da coordenada do modo  $Q_3$  no caso do  $Cl_2CS$ , em dois níveis de teoria.

A) TDDFT; B) MRMP.

A)



B)



**Figura 27** - Resultados para  $M^2(Q)$  por deslocamento ao longo da coordenada do modo  $Q_5$  no caso do  $Cl_2CS$ , em dois níveis de teoria.

A) TDDFT; B) MRMP.

É possível observar que para os modos  $Q_2$  (Figura 25) e  $Q_3$  (Figura 26) as curvas possuem perfil semelhante. Para o modo  $Q_5$  (Figura 27), o perfil para pequenos deslocamentos é bem mais discreto para o cálculo em nível multiconfiguracional. Outra diferença para a curva desse mesmo modo pode ser vista no valor 0,6 Q em que a curva para o TDDFT cai enquanto a curva MRMP continua crescendo.

Por esses dados, é possível depreender que a contribuição do modo de simetria  $b_1$  ( $Q_3$ ) é majoritária, e o estado excitado do  $\text{Cl}_2\text{CS}$  possui distorção piramidal em relação à geometria de equilíbrio.

### 6.5. Difluoreto de tiocarbonila ( $\text{F}_2\text{CS}$ )

As frequências dos modos vibracionais que contribuem para a transição vibrônica no difluoreto de tiocarbonila podem ser vistos na tabela a seguir:

Modo, simetria	Tipo aproximado	B3LYP/aug-cc-pVTZ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Shimanouchi, 1972 ( $\text{cm}^{-1}$ )
$Q_3$ ( $b_1$ )	Deformação angular fora do plano ( <i>wag</i> )	616,6695	622
$Q_1$ ( $b_2$ )	Deformação angular assimétrica CSF no plano ( <i>rock</i> )	410,2328	417
$Q_5$ ( $b_2$ )	Estiramento assimétrico C-F	1166,5218	1189

**Tabela 10** - Resultados para os modos vibracionais do  $\text{F}_2\text{CS}$ .

No espaço ativo da função de onda multiconfiguracional, foram incluídos 7 orbitais preenchidos, com configuração  $2b_1^2 9a_1^2 1a_2^2 5b_2^2 10a_1^2 3b_1^2 6b_2^2$ . Dentre

estes orbitais estão  $2n$  para cada flúor,  $2n$  para o enxofre e um  $\pi$ ; e um orbital vazio  $\pi^*$  ( $4b_1$ ), que receberia todas as excitações possíveis.

A obtenção dos pontos da curva de  $M^2(Q)$  por deslocamento ao longo das coordenadas dos modos normais de vibração foi feita de forma parecida com a descrita para os casos anteriores, e os resultados são discutidos a partir dos seguintes dados:

Referências	Modo indutor $Q_1 (b_2)$	Modo indutor $Q_3 (b_1)$	Modo indutor $Q_5 (b_2)$	FOO Total
Teórico				
Atual, TDDFT	$7,08 \times 10^{-6}$	$4,62 \times 10^{-4}$	$1,23 \times 10^{-4}$	$5,92 \times 10^{-4}$
Atual, MRMP	$9,87 \times 10^{-6}$	$4,54 \times 10^{-4}$	$1,22 \times 10^{-4}$	$5,8 \times 10^{-4}$
Drury, 1972 (CNDO)	-	-	-	$9,8 \times 10^{-4}$

**Tabela 11** - Resultados para as forças do oscilador óptico integrada para o caso do  $F_2CS$ .

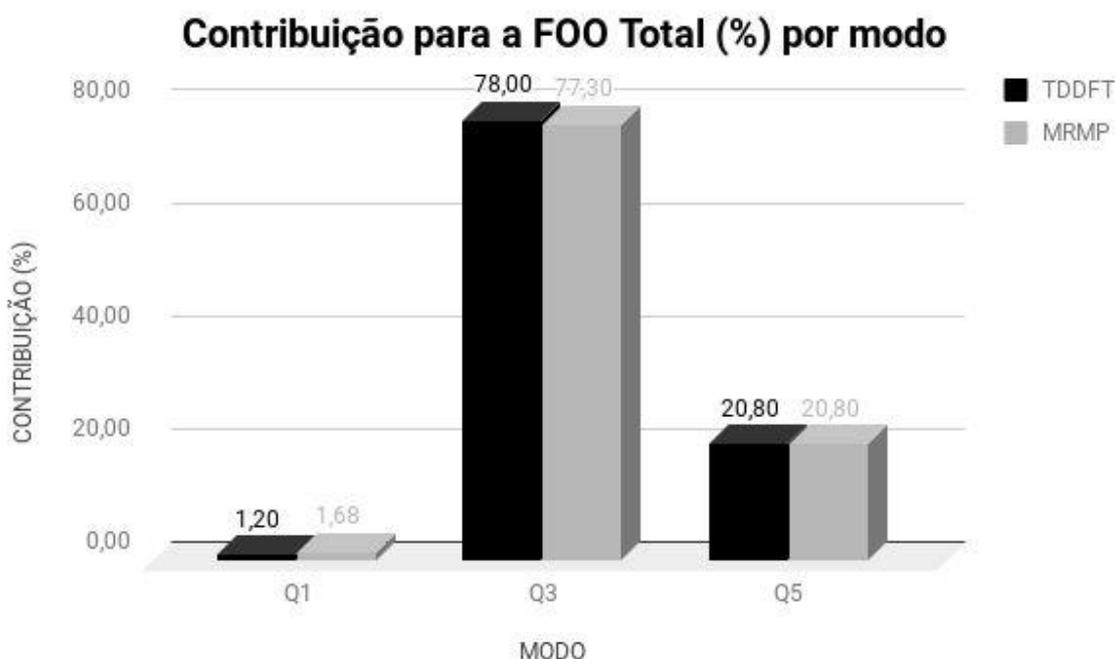
Como não foram encontrados dados a respeito da contribuição individual dos modos normais, não é possível afirmar quais modos foram melhores descritos. Todos os modos apresentaram entre si contribuição de mesma ordem de grandeza, o que em conjunto com o dado experimental nos leva a afirmar que os deslocamentos feitos foram suficientes para descrever a transição  ${}^1A_2 \leftarrow {}^1A_1$  ( $n \rightarrow \pi^*$ ) de forma acurada.

A transição vertical calculada foi 3,4973 eV para o nível de cálculo multfiguracional e 3,5553 eV para o TDDFT. O que foi encontrado na literatura a respeito dessa transição é referente a uma falsa origem da progressão vibracional dessa transição em 2,75 eV marcada por Moule e Mehra (1970). Assim, o único dado passível de comparação neste trabalho são as forças do oscilador óptico calculadas no trabalho de Drury (1972).

A diferença entre os valores aqui obtidos com esse trabalho pode estar relacionado com o nível de teoria empregado, que no caso de Drury envolveu um cálculo semi empírico e aqui foram empregados níveis de teoria *ab initio* para a obtenção dessas propriedades. Contudo, o valor da força do oscilador óptico em ambos os níveis de teoria aqui calculados são da mesma ordem de grandeza da reportada por Drury.

Assim como no caso do formaldeído, aqui pôde ser observado que o estiramento C-F possui contribuição significativa para a força do oscilador óptico total da transição  ${}^1A_2 \leftarrow {}^1A_1 (n \rightarrow \pi^*)$  do difluoreto de tiocarbonila. Mostrando que no mínimo da hipersuperfície de energia potencial do estado excitado do  $F_2CS$  além da distorção piramidal em relação ao estado fundamental planar, existe o enfraquecimento de uma das ligações C-F, como no caso do formaldeído.

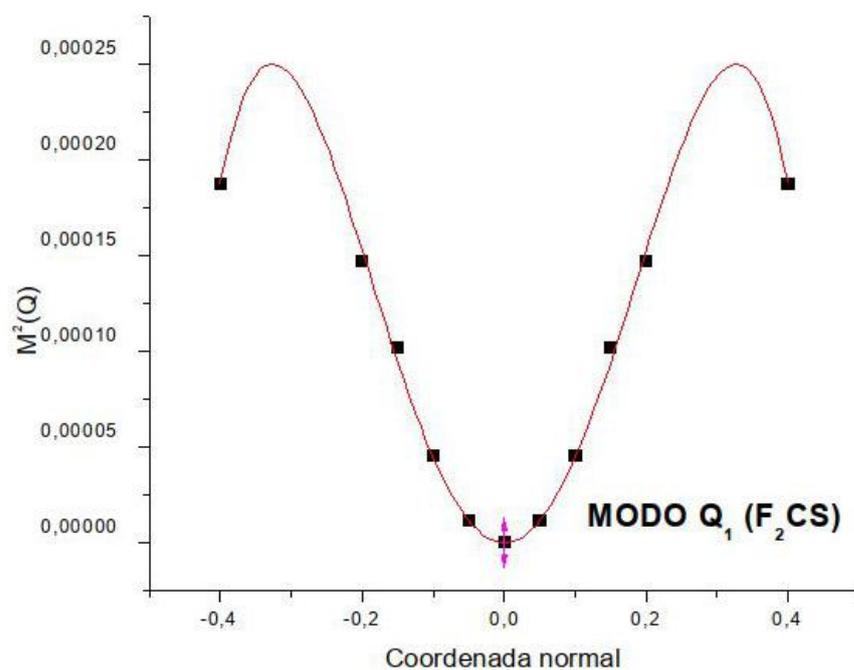
As contribuições de cada modo podem ser vistas na figura a seguir:



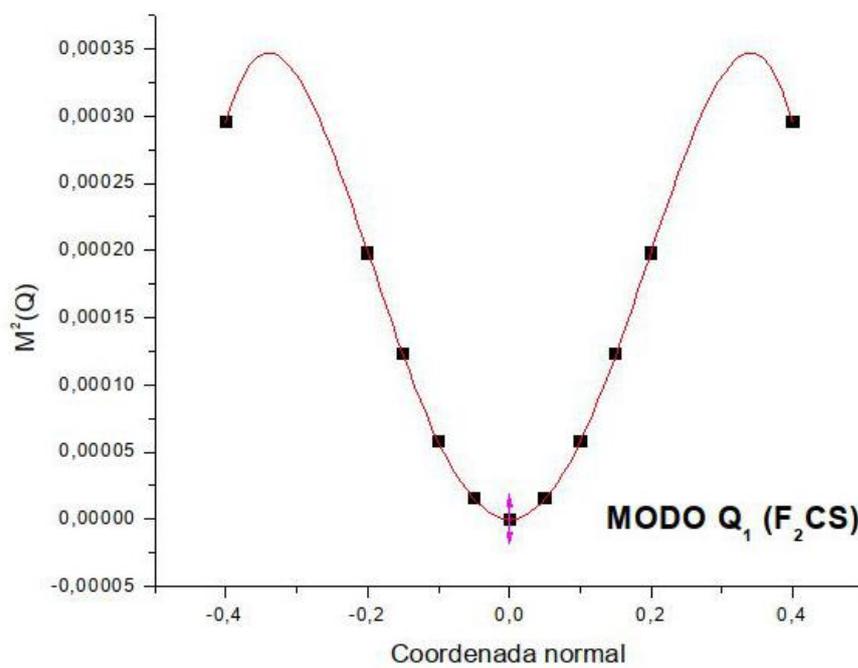
**Figura 28** - Contribuição para a força do oscilador óptico total por modo no caso do  $F_2CS$ .

A seguir estão os resultados de  $M^2(Q)$  ao longo das coordenadas dos modos normais de vibração:

A)



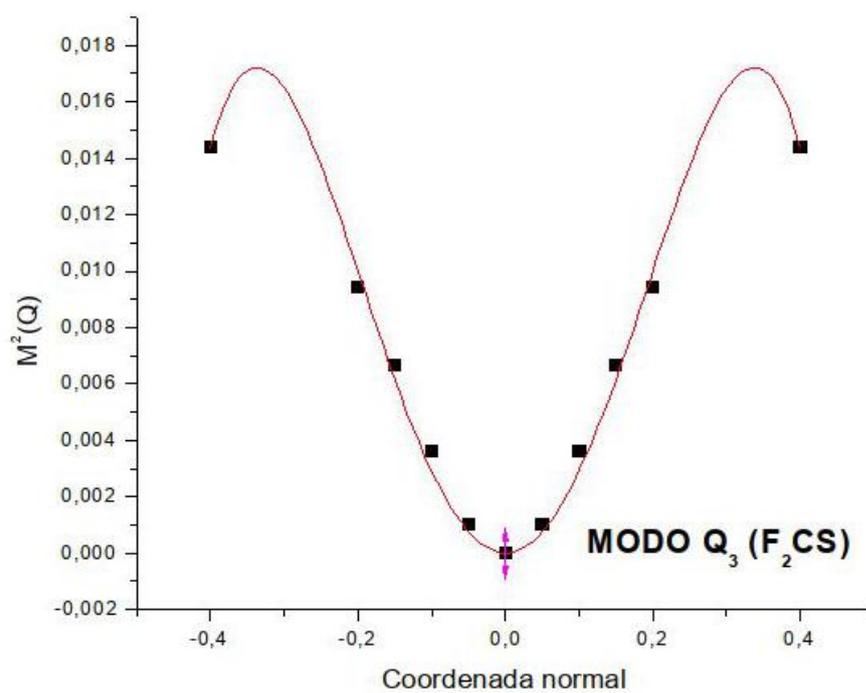
B)



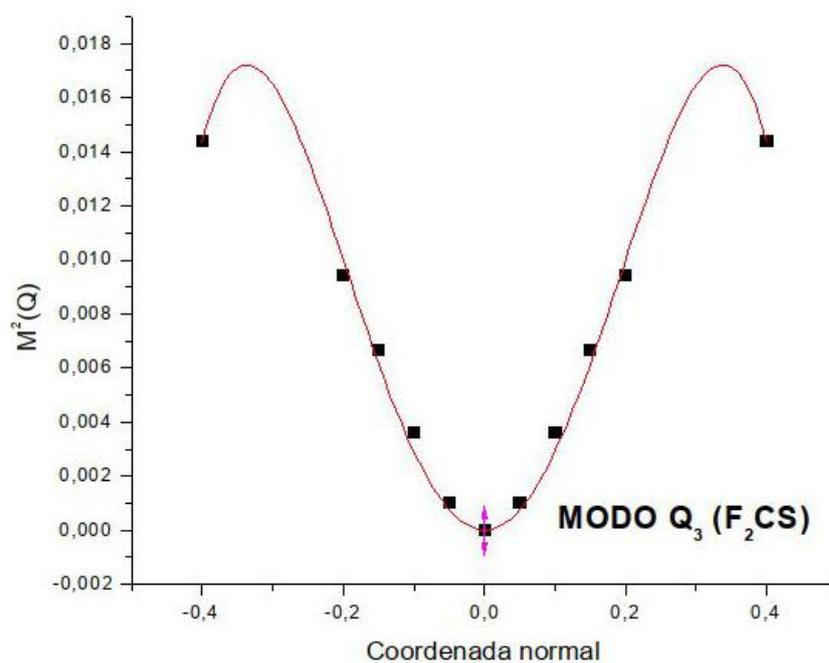
**Figura 29** - Resultados para  $M^2(Q)$  por deslocamento ao longo da coordenada do modo  $Q_1$  no caso do  $F_2CS$ , em dois níveis de teoria.

A) TDDFT; B) MRMP.

A)



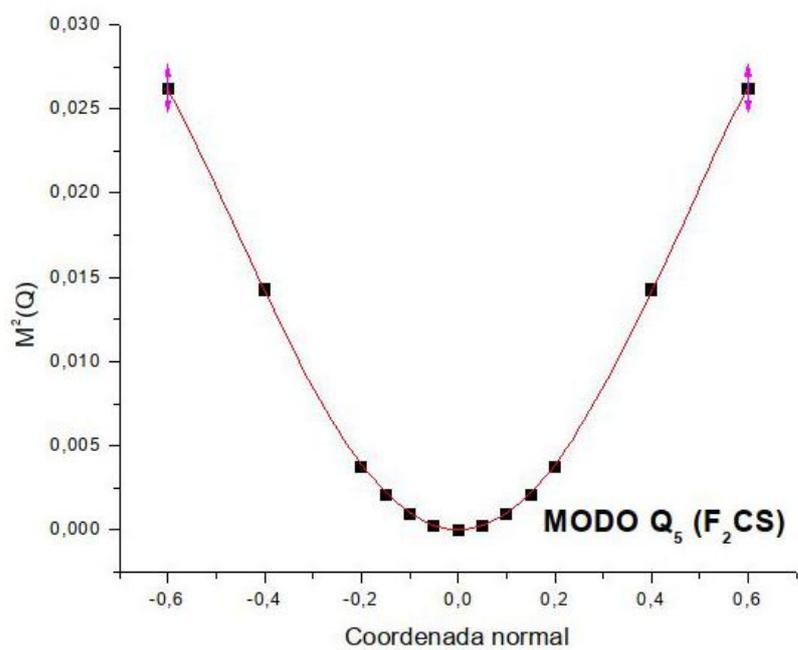
B)



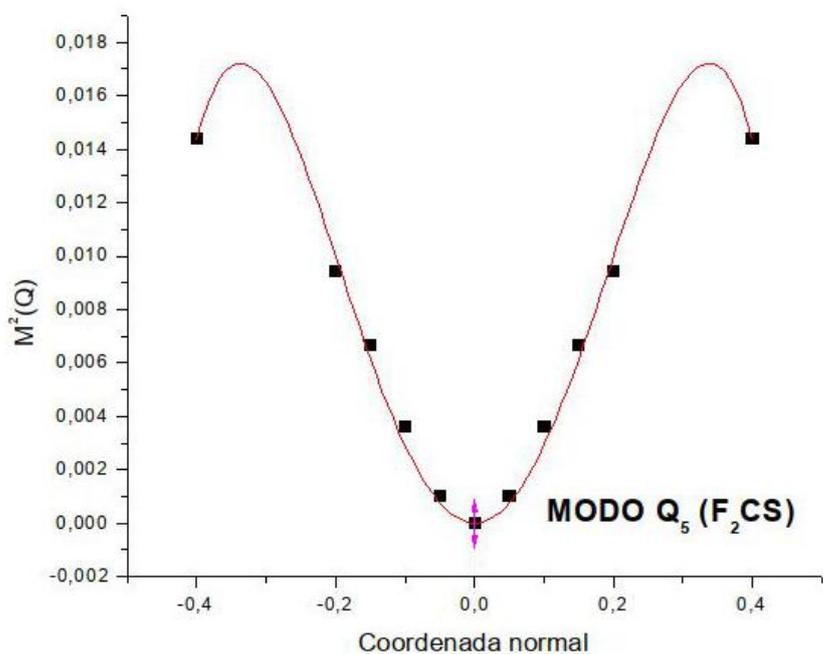
**Figura 30** - Resultados para  $M^2(Q)$  por deslocamento ao longo da coordenada do modo  $Q_3$  no caso do  $F_2CS$ , em dois níveis de teoria.

A) TDDFT; B) MRMP.

A)



B)

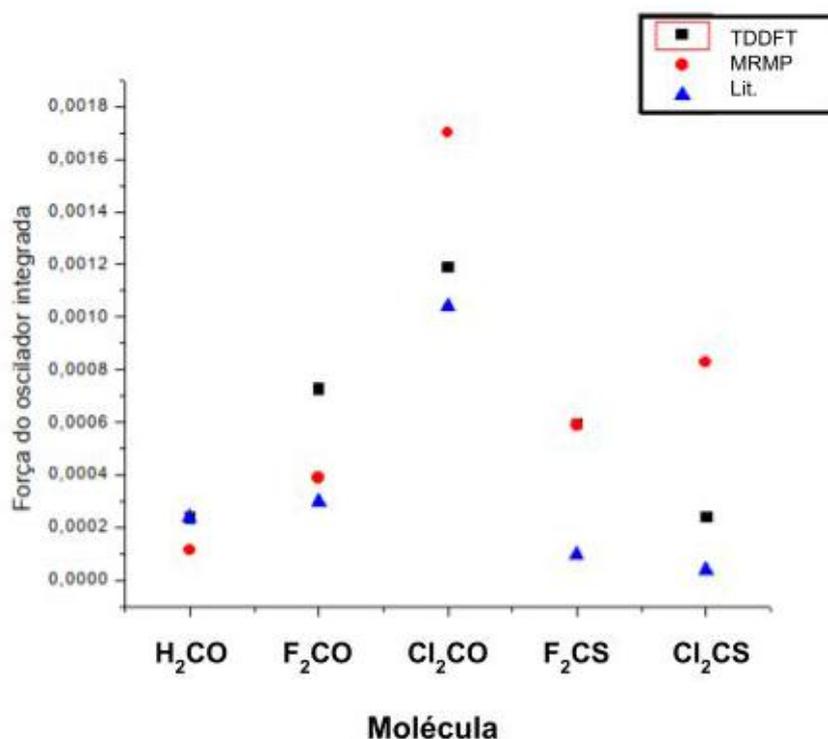


**Figura 31** - Resultados para  $M^2(Q)$  por deslocamento ao longo da coordenada do modo  $Q_5$  no caso do  $F_2CS$ , em dois níveis de teoria.

A) TDDFT; B) MRMP.

Esse trabalho se isentará da discussão a respeito das curvas obtidas para os valores de  $M^2(Q)$  por deslocamento ao longo das coordenadas dos modos normais e força do oscilador óptico por deslocamento a respeito deste caso em função da pequena discrepância relativa entre os resultados, 0,845 % do MRMP em relação ao TDDFT. O comportamento para essas curvas é muito similar.

Comparando todos 5 casos de moléculas do grupo de pontos  $C_{2v}$  aqui investigadas, tem-se:



**Figura 32** - Força do oscilador óptico integrada para as cinco moléculas do grupo de pontos  $C_{2v}$  estudadas.

Como pode ser visto nessa figura, por meio dos dados obtidos neste trabalho foi possível observar que a substituição dos átomos de hidrogênio na estrutura do formaldeído por um grupo de átomos eletronegativo como o cloro ou o flúor em seus análogos provoca um aumento na força do oscilador óptico da transição  ${}^1A_2 \leftarrow {}^1A_1$  ( $n \rightarrow \pi^*$ ) por meio da contribuição dos pares isolados desses átomos. Também pôde ser observada a existência de uma diferença apreciável tanto na energia da transição vertical quanto na força do oscilador óptico da mesma transição ao se trocar o átomo de oxigênio da ligação C=O por um átomo de enxofre.

Qualitativamente, é possível que essa observação esteja relacionada com as diferentes polarizabilidades desses átomos substituintes, já que essa propriedade influencia diretamente na distribuição de cargas na molécula e na redistribuição de cargas na mesma durante uma transição eletrônica. Com isso, a magnitude do momento de dipolo formado pode ser drasticamente aumentada ou diminuída de um análogo para outro, e o padrão observado acima pode ser justificado.

Além disso, um padrão de valores maiores que os previstos na literatura pode ser observado na Figura 33. Este pode estar relacionado à correlação que pode estar sendo perdida nos métodos usados, assim como o modelo do oscilador harmônico, usado para obtenção das frequências no trabalho, pode estar falhando para as moléculas estudadas. Fica evidente a necessidade de tratar esses casos com um modelo anarmônico.

#### **6.6. Fluoreto de carbonila (HFCO)**

As frequências dos modos vibracionais do fluoreto de carbonila estão dispostos na tabela a seguir:

Modo, simetria	Tipo aproximado	B3LYP/aug-cc-pVTZ (cm <sup>-1</sup> )	Shimanouchi, 1972 (cm <sup>-1</sup> )
Q <sub>1</sub> (a')	Deformação angular COF no plano (rock)	646,7424	670,0
Q <sub>2</sub> (a'')	Deformação angular fora do plano (wag)	1017,7869	1026,6
Q <sub>3</sub> (a')	Estiramento C-F	1036,4370	1093,2
Q <sub>4</sub> (a')	Deformação angular COH no plano (rock)	1341,3359	1374,8
Q <sub>5</sub> (a')	Estiramento C-O	1874,3644	1870,6
Q <sub>6</sub> (a')	Estiramento C-H	3105,0436	3121,2

**Tabela 12** - Resultados para os modos vibracionais do HFCO.

A partir do uso do funcional B3LYP e da base aug-cc-pVTZ foi possível se obter uma estrutura e deslocamentos que pudessem ser usados no estudo da transição  ${}^1A'' \leftarrow {}^1A'$  ( $n \rightarrow \pi^*$ ) do fluoreto de tiocarbonila.

No espaço ativo da função de onda multiconfiguracional, foram incluídos 12 orbitais preenchidos, com configuração  $8a'^2 1a''^2 9a'^2 2a''^2 10a'^2$ . Dentre estes orbitais estão 2  $n$  para o flúor e oxigênio, e um orbital  $\pi$ ; e um orbital vazio  $\pi^*$  ( $3a''$ ), que receberia todas excitações possíveis.

A obtenção dos pontos da curva de  $M^2(Q)$  por deslocamento ao longo da coordenada foi feita de forma parecida com a descrita para os casos anteriores, se diferenciando apenas pelo número de modos avaliados, e os resultados são discutidos a partir dos seguintes dados:

	Atual, TDDFT	Contribuição (%)	Atual, MRMP	Contribuição (%)
Geometria de equilíbrio	$1,80 \times 10^{-3}$	46,8 %	$1,01 \times 10^{-3}$	44,0 %
Modo, Simetria	Atual, TDDFT	Contribuição (%)	Atual, MRMP	Contribuição (%)
Q <sub>1</sub> (a')	$-7,71 \times 10^{-5}$	53,2 %	$-3,43 \times 10^{-5}$	56,0 %
Q <sub>2</sub> (a'')	$6,59 \times 10^{-4}$		$3,25 \times 10^{-4}$	
Q <sub>3</sub> (a')	$5,83 \times 10^{-4}$		$2,26 \times 10^{-4}$	
Q <sub>4</sub> (a')	$8,10 \times 10^{-5}$		$4,77 \times 10^{-5}$	
Q <sub>5</sub> (a')	$7,52 \times 10^{-4}$		$7,05 \times 10^{-4}$	
Q <sub>6</sub> (a')	$5,20 \times 10^{-5}$		$1,27 \times 10^{-5}$	
<b>FOO Total</b>	$3,85 \times 10^{-3}$		$2,86 \times 10^{-3}$	

**Tabela 13** - Resultados para as forças do oscilador óptico integrada para o caso do HFCO.

Foffani *et. al.* (1960) obteve a energia da transição vertical do HFCO como sendo 5,64 eV. Aqui foi obtido um bom acordo se usando o cálculo multirreferencial (5,61 eV) e um desvio considerável no caso do uso da TDDFT (5,84 eV). A partir desses valores é possível ver que o espaço ativo da função multiconfiguracional foi o suficiente para a extração das propriedades aqui desejadas.

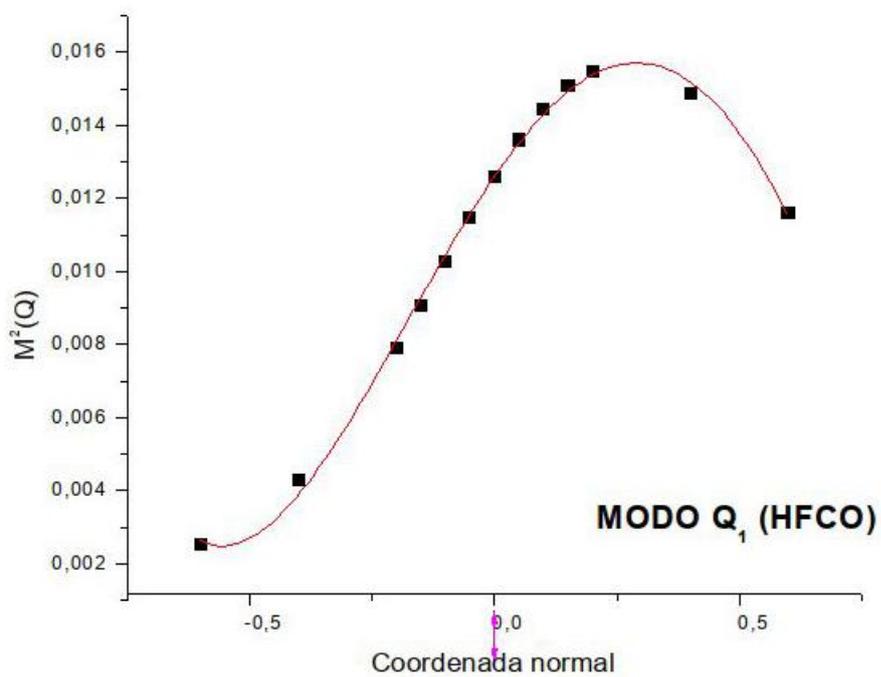
Como não foram encontrados dados para a transição  ${}^1A'' \leftarrow {}^1A'$  ( $n \rightarrow \pi^*$ ) além da energia da transição vertical, a discussão neste trabalho não será feita em relação aos valores de força de oscilador óptico obtidos, mas sim em função das contribuições dos modos. Contudo, o valor obtido para a força do oscilador óptico total está um pouco mas não muito maior que as transições proibidas aqui

calculadas, e os valores obtidos para a força do oscilador óptico total são da mesma ordem de grandeza e possuem discrepância relativa de 25,7 % do MRMP em relação ao TDDFT.

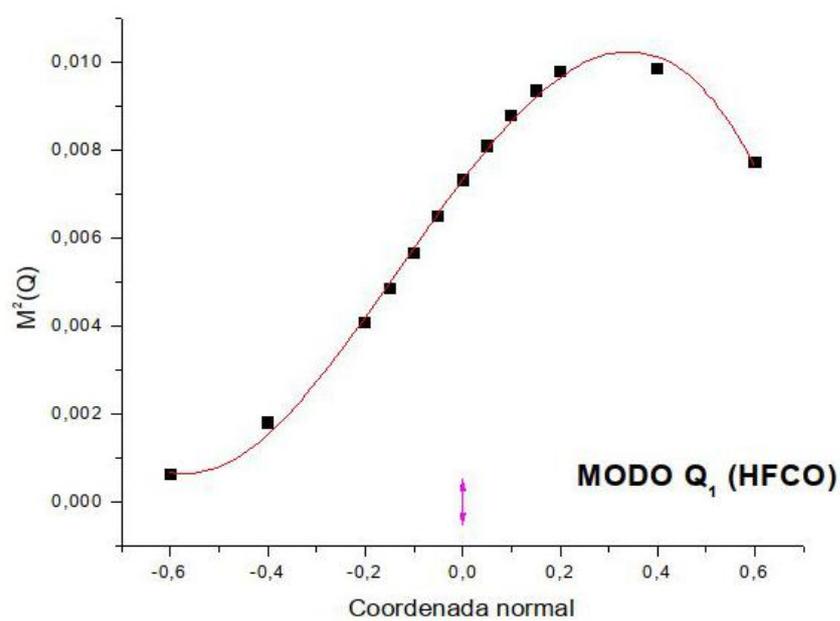
Os modos de deformação angular fora do plano ( $Q_2$ ), estiramento C-F ( $Q_3$ ) e o estiramento C-O ( $Q_5$ ) apresentaram uma contribuição significativa para a força do oscilador óptico integrada, variando apenas duas ordens de grandeza em relação à força do oscilador integrada, mostrando que todos esses três modos não são desprezíveis já que a soma destes é 50% do valor da força do oscilador óptico total em ambos níveis de teoria. A partir disso é possível afirmar que há contribuição vibrônica significativa na transição  ${}^1A'' \leftarrow {}^1A'$  ( $n \rightarrow \pi^*$ ) permitida por dipolo.

Nas figuras a seguir estão as curvas de  $M^2(Q)$  por deslocamento ao longo das coordenadas dos modos normais de vibração para cada nível de teoria:

A)



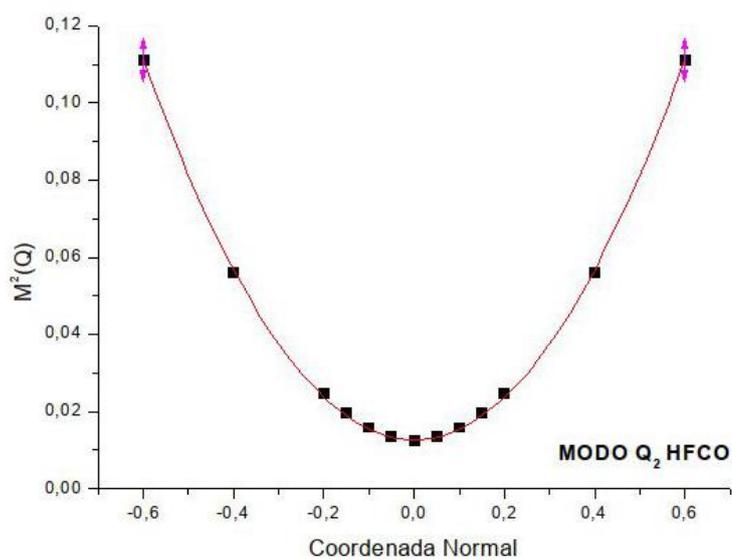
B)



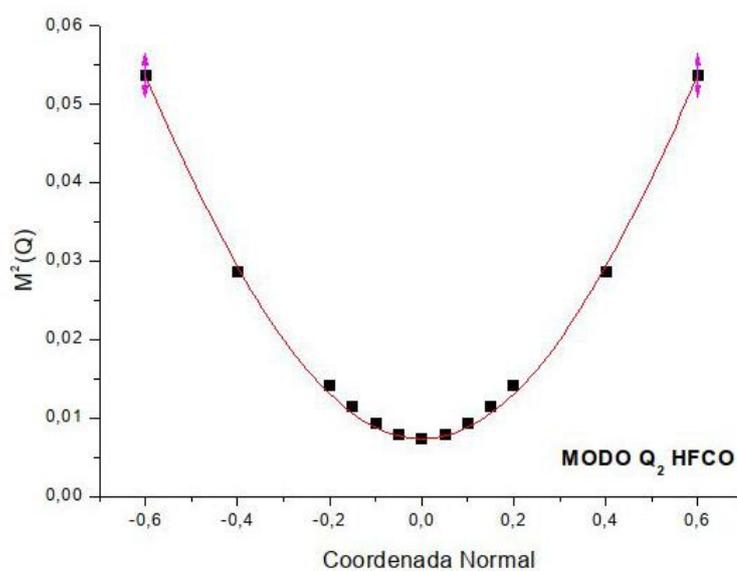
**Figura 33** - Resultados para  $M^2(Q)$  por deslocamento ao longo da coordenada do modo  $Q_1$  no caso do HFCO, em dois níveis de teoria.

A) TDDFT; B) MRMP.

A)



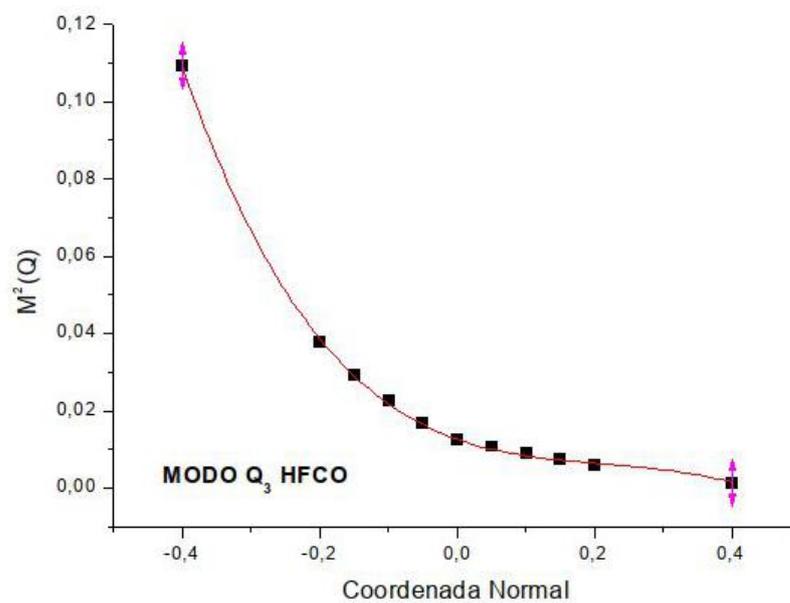
B)



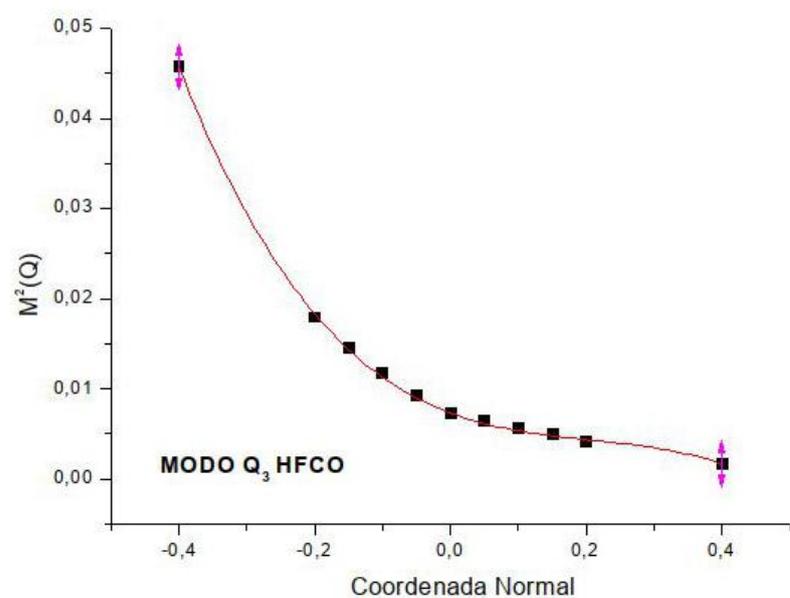
**Figura 34** - Resultados para  $M^2(Q)$  por deslocamento ao longo da coordenada do modo  $Q_2$  no caso do HFCO, em dois níveis de teoria.

A) TDDFT; B) MRMP.

A)



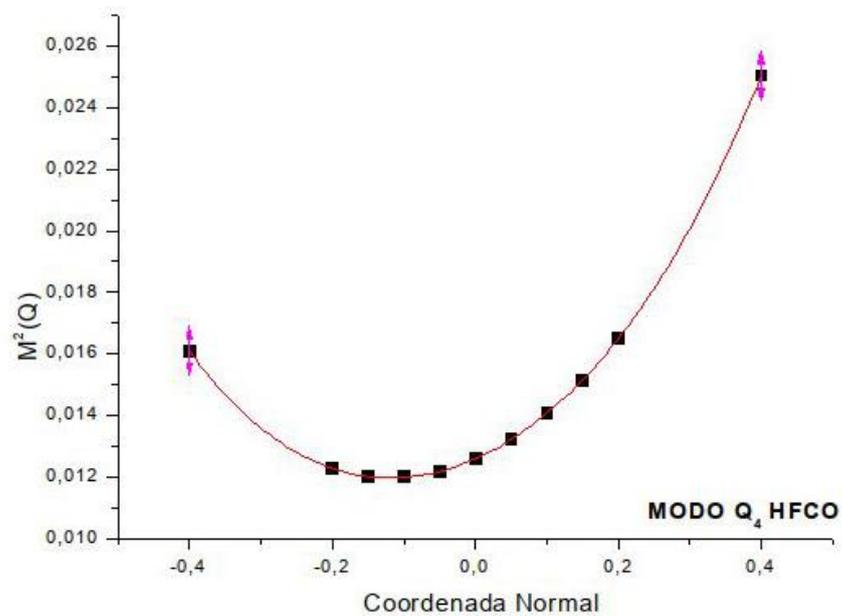
B)



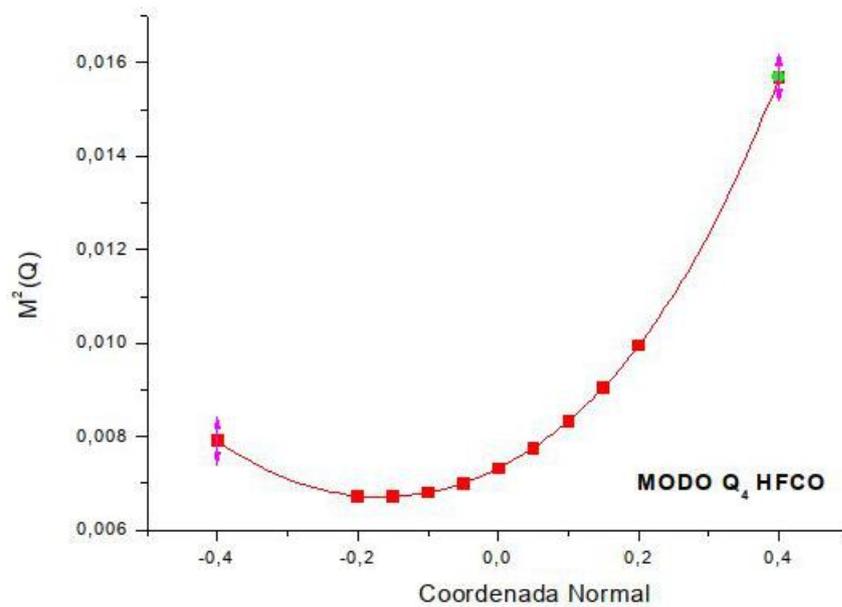
**Figura 35** - Resultados para  $M^2(Q)$  por deslocamento ao longo da coordenada do modo  $Q_3$  no caso do HFCO, em dois níveis de teoria.

A) TDDFT; B) MRMP.

A)



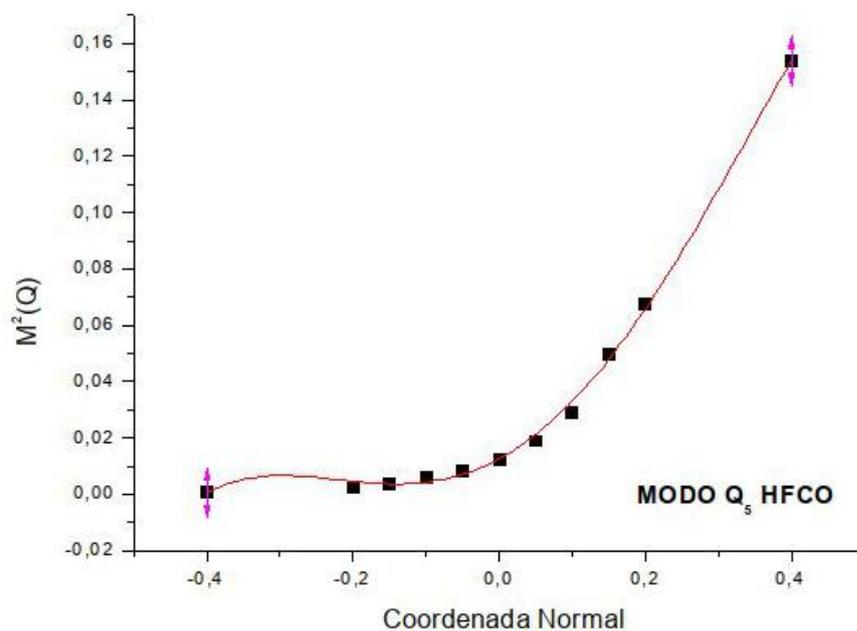
B)



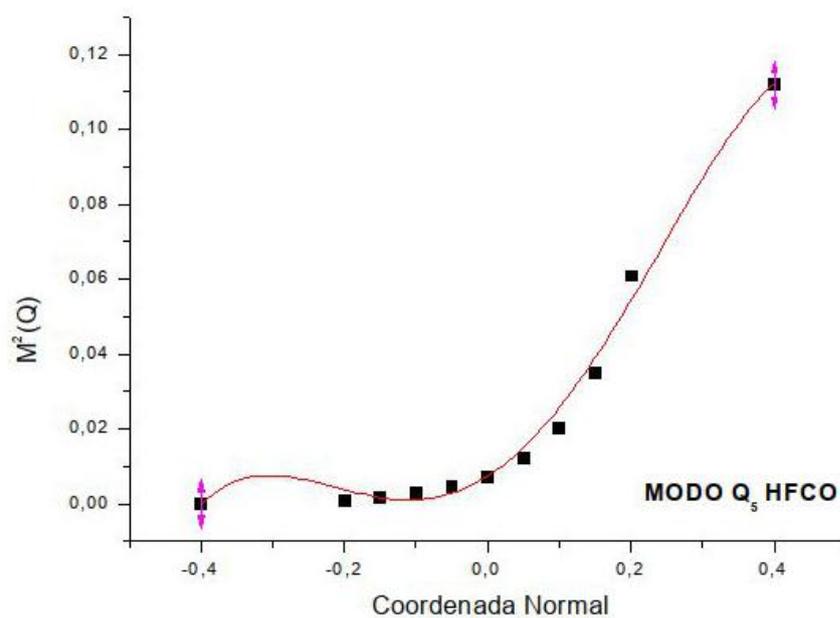
**Figura 36** - Resultados para  $M^2(Q)$  por deslocamento ao longo da coordenada do modo  $Q_4$  no caso do HFCO, em dois níveis de teoria.

A) TDDFT; B) MRMP.

A)



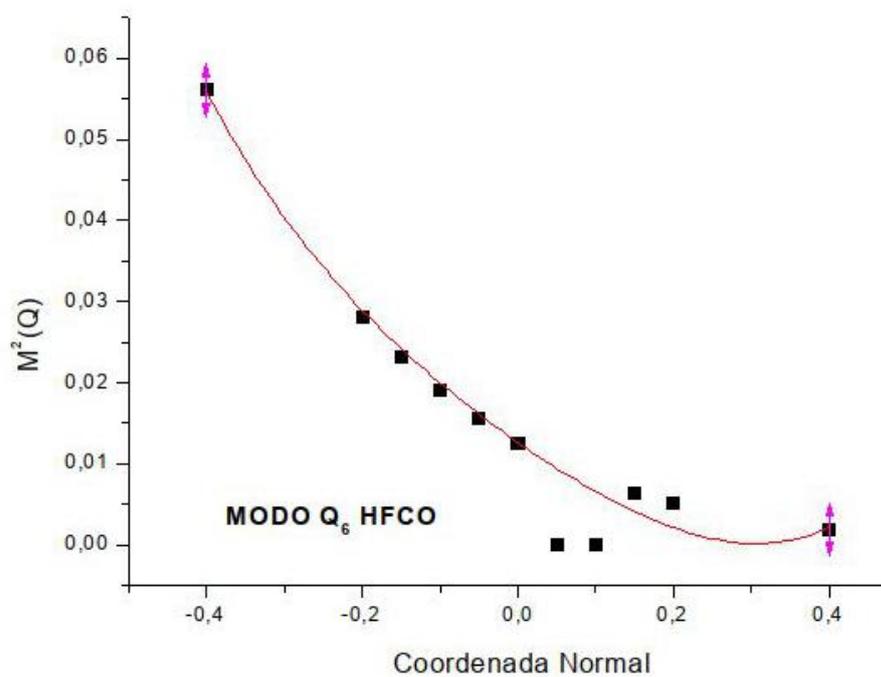
B)



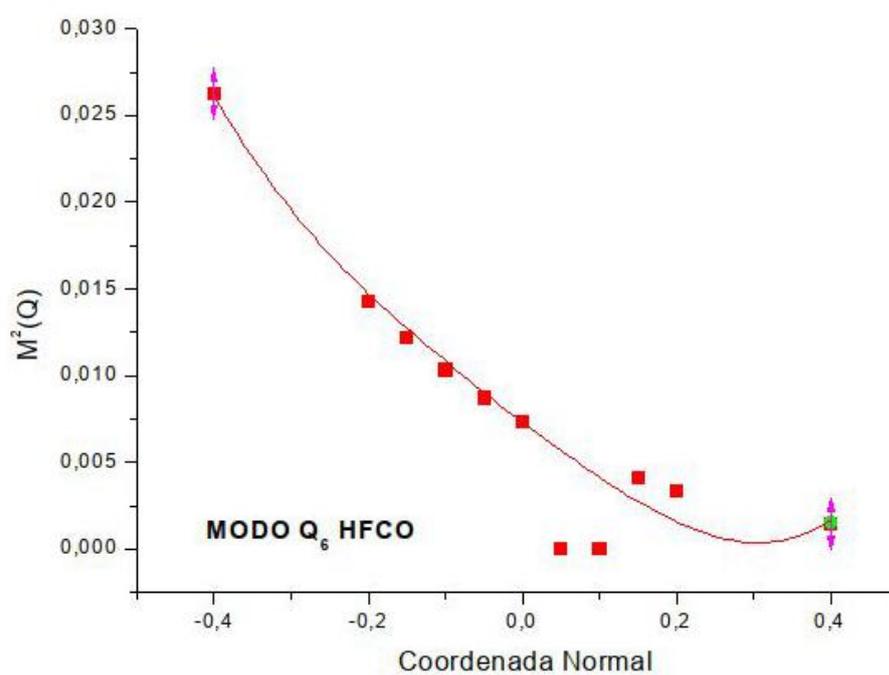
**Figura 36** - Resultados para  $M^2(Q)$  por deslocamento ao longo da coordenada do modo  $Q_5$  no caso do HFCO, em dois níveis de teoria.

A) TDDFT; B) MRMP.

A)



B)



**Figura 37** - Resultados para  $M^2(Q)$  por deslocamento ao longo da coordenada do modo  $Q_6$  no caso do HFCO, em dois níveis de teoria.

A) TDDFT; B) MRMP.

Como pode ser observado nessas figuras, o perfil das curvas entre os diferentes níveis de teoria é o mesmo ao longo de toda curva e principalmente para pequenos deslocamentos. Como já apontado no capítulo anterior, por se tratarem de diversos modos assimétricos, o perfil de  $M^2(Q)$  ao longo da coordenada normal para o caso do HFCO não é igual em ambos os lados (exceto pelo modo  $Q_3$ ) e o menor valor de  $M^2(Q)$  não é zero, já que a transição  ${}^1A'' \leftarrow {}^1A'$  ( $n \rightarrow \pi^*$ ) é permitida por simetria.

## 7. Conclusão

A partir de deslocamentos ao longo das coordenadas dos modos normais de vibração, foi possível obter os valores de força do oscilador óptico para a primeira transição  ${}^1A_2 \leftarrow {}^1A_1$  ( $n \rightarrow \pi^*$ ) em dois níveis de teoria (TDDFT e MRMP) para seis moléculas ( $H_2CO$ ,  $F_2CO$ ,  $Cl_2CO$ ,  $Cl_2CS$ ,  $F_2CS$ ).

O bom acordo com os dados (experimentais e teóricos) prévios referente às moléculas do grupo de ponto  $C_{2v}$  ( $H_2CO$ ,  $F_2CO$ ,  $Cl_2CO$ ,  $Cl_2CS$  e  $F_2CS$ ) reforça a ideia que os cálculos aqui realizados foram adequados a uma boa descrição do acoplamento vibrônico da primeira transição  $n \rightarrow \pi^*$  nestas moléculas de 4 átomos.

Nas moléculas do grupo de pontos  $C_{2v}$ , foi observada contribuição majoritária do modo de deformação angular fora do plano ( $b_1$ ), confirmando o esperado na literatura sobre o estado excitado dessas moléculas serem distorções piramidais em relação ao estado fundamental planar.

Contudo, para o formaldeído ( $H_2CO$ ) e para o difluoreto de tiocarbonila ( $F_2CS$ ) foram observadas contribuições não desprezíveis de modos de estiramento assimétrico C-X ( $b_2$ ). Para o formaldeído, houve contribuição de 29,87 % em nível TDDFT e 19,65 % em nível multirreferencial, e para o difluoreto de tiocarbonila foi observada uma contribuição de aproximadamente 21% em ambos os níveis de teoria. Isso pode ser um indicativo que o mínimo na hipersuperfície de energia potencial de ambas moléculas contém uma distorção piramidal em relação a geometria de equilíbrio planar com uma das ligações C-X enfraquecida.

Da série de moléculas estudadas, o dicloreto de carbonila ( $\text{Cl}_2\text{CO}$ ) foi a que apresentou maior força do oscilador óptico,  $f = 1,19 \times 10^{-3}$  em nível TDDFT e  $f = 1,70 \times 10^{-3}$  em nível MRMP.

Entre análogos pôde ser observado que para moléculas carboniladas a força do oscilador óptico é maior, o que pode estar relacionado com a polarizabilidade dos átomos envolvidos nas estruturas desses compostos. Também pôde ser observada uma tendência dos valores de força do oscilador óptico estarem maiores que os esperados na literatura, o que pode estar relacionado com a correlação sendo recuperada, e com o modelo harmônico sendo usado na expansão de  $M^2(Q_i)$ .

Até a data de redação deste trabalho não foram encontrados dados referentes à força do oscilador óptico da transição  ${}^1A'' \leftarrow {}^1A'$  ( $n \rightarrow \pi^*$ ) para a molécula de fluoreto de carbonila (HFCO) na literatura. Mas, do valor de energia da transição vertical reportado na literatura pôde ser observada concordância com o valor obtido, principalmente em nível MRMP onde foi observada discrepância relativa de 0,53 %. Como ambos níveis de teoria apresentaram comportamento semelhante para as curvas de  $M^2(Q)$ , é esperado que os valores aqui encontrados para a força do oscilador óptico sejam fidedignos.

No caso do fluoreto de carbonila (HFCO) foi observada uma significativa contribuição vibrônica (53,2 % para TDDFT e 56,0 % para MRMP), onde a contribuição majoritária adveio dos modos de deformação angular fora do plano ( $a''$ ), estiramento C-O ( $a'$ ) e do estiramento C-F ( $a'$ ).

Os resultados para a força do oscilador óptico total entre os níveis teóricos aplicados foram coerentes entre si, sempre mantendo a mesma ordem de grandeza. Isso indica que, dada devida consistência, a correlação eletrônica recuperada em ambos níveis de teoria foi suficiente para tratar a força do oscilador óptico nos sistemas estudados.

## 8. Perspectivas futuras

Existem algumas questões exploratórias que começaram a surgir a partir dos cálculos feitos neste projeto de pesquisa.

A primeira é a busca por uma resposta a respeito da diferença nos valores de força do oscilador óptico aqui encontrados. A polarizabilidade, propriedade apontada na discussão dos resultados, serviu como uma exposição qualitativa do que realmente pode estar acontecendo, e outras abordagens serão buscadas para que se possa chegar a uma conclusão da mudança na força do oscilador óptico promovida pela troca dos grupos da ligação  $CX_2$  e  $C=Y$ . Além disso, o uso de um modelo anarmônico pode ser o caminho para explicar a tendência observada na superestimação dos valores obtidos em relação aos experimentais.

Outros análogos podem ser estudados pela mesma metodologia aqui aplicada, entre estes:  $H_2CS$ ,  $HCICO$ ,  $HFCS$ ,  $HCICS$ ,  $FCICO$  e  $FCICS$ . O principal desafio que surgirá durante essa possível investigação está no fato que, exceto pelo tioformaldeído, todas essas moléculas são assimétricas, e todos os modos vibracionais destas moléculas deverão ser investigados.

Como mudança de abordagem, todos esses casos podem ser investigados calculando-se a força do oscilador generalizado, para que dados obtidos por impacto de elétrons possam ser usados como parâmetro de comparação e validação da possível metodologia empregada.

Em função dos dados experimentais já existentes na literatura, cálculos de seção de choque de ionização por impacto de elétrons, seção de choque de fotoionização e dos estados de caroço de todas essas moléculas podem ser feitas.

Por fim, como neste trabalho foram investigados à exaustão os estados excitados desses compostos carbonilados e tiocarbonilados, o próximo passo consiste em uma investigação detalhada do destino de cada um desses estados, e de suas possíveis aplicações.

## 9. Referências

BERRIOS, et. al. Franck-Condon fingerprinting of vibration-tunneling spectra. *The Journal of Physical Chemistry A*, v. 117, p. 7535-7541, 2013.

BORIN, C. B., DE ARAÚJO, A. V. S. Dicas sobre a construção do espaço ativo em cálculos multiconfiguracionais: um estudo de casos. **Química Nova**, v. 38, p. 738-748, 2015.

BRAND, J. C. D., CALLOMON, J. H., MOULE, D.C, TYRRELL, J., GOODWIN, T. H. The 5340 Å band system of thiocarbonyl chloride. **Trans. Faraday Soc.**, v. 61, p. 2365-2382, 1965.

CHADWICK, D. Photoelectron spectra of phosgene and thiophosgene. **Canadian Journal of Chemistry**, v. 50, p.737-746, 1972.

CHOI, H., BAECK, K. K. Theoretical study of low-lying excited states of X<sub>2</sub>CY (X = F, Cl; Y = O, S) using the equation-of-motion coupled-cluster theory **Molecular Physics**, v. 103, p. 10-20, 2005.

CONDON, E. A theory of intensity distribution in band systems. **Physical Review**, v. 28, p. 1182-1201, 1926.

CONDON, E. Nuclear motions associated with electron transitions in diatomic molecules. **Physical Review**, v. 32, p. 858-872, 1928.

DRURY, C., 1972. Trabalho de conclusão de curso (Química). Brock University, St. Catharines, 1972.

EINFELD, T., CHICHININ, A., MAUL, C., GERICKE, K. Photodissociation dynamics of phosgene: New observations by applying a three-dimensional imaging technique. **Journal of chemical physics**, v. 116, p. 2803-2810, 2002.

DA SILVA, F. **Estudo teórico de complexos de transferência de carga em solução**. Dissertação de Doutorado (Doutorado em Física), Universidade de São Paulo, São Paulo, 2016.

Dierksen M., Grimme, S. Density functional calculations of the vibronic structure of electronic absorption spectra. **J. Chem. Phys.**, v. 120, p. 3544-3553, 2004.

FARNWORTH, E. **Electronic transitions in thiocarbonyl dichloride**. Dissertação de mestrado (Mestrado em Química), McMaster University, Ontario, 1972.

FRANCK, J. Elementary processes of photochemical reactions. **Transactions of the Faraday Society**, v. 21, p. 536-542, 1926.

FOFFANI et. al. On the Electronic Spectrum of Formyl Fluoride. **Il Nuovo Cimento**, v. 16, p. 862-866, 1960.

FRISCH, M. J. et. al. **Gaussian09, Revision A.0.2**, 2016.

GORDON, E. B. **Hayes' Handbook of Pesticide Toxicology (Third Edition)**, chapter 90, p. 1915-1949, 2010.

GORDON, M. S. et. al. **Advances in electronic structure theory: GAMESS a decade later**. Elsevier, Amsterdam, 2005.

GIDDINGS JR., L. E., INNES, K. K. The electronic spectra and vibrational assignments of carbonyl chloride and formyl fluoride. **Journal of molecular spectroscopy**, v. 8, p. 328-337, 1962.

GODDARD, J. D., SCHAEFER III, H. F. Formyl fluoride photodissociation: Potential energy surface features of singlet HFCO. **J. Chem. Phys.** v. 93, p. 4907-4915, 1990.

GREIN, F. UV and photoelectron spectrum of carbonyl fluoride, F<sub>2</sub>CO. multireference configuration interaction studies in C<sub>2v</sub> symmetry. **J. Phys. Chem. A**, v. 102, p. 10869-10879, 1998.

H.A. Gomes, R.R. Oliveira, A.B. Rocha, W. Wolff, K.F. Alcantara, G.M. Sigaud, A.C.F. Santos, Strong Selectivity in Symmetry forbidden vibronic transitions in Deep Core Ionic Photofragmentation of the SF<sub>6</sub> molecule, **International Journal of Mass Spectrometry** (2015).

HARRIS, D. C., HARRIS, H., BERTOLUCCI. **Symmetry and Spectroscopy: An Introduction to Vibrational and Electronic Spectroscopy**. Dover publications, 1989.

HENRI, V. Structure des Molecules, **Hermann & Cie, Paris.**, 1925.

HENRY, V., DUCHESNE, J. Ultra-violet spectrum of thiophosgene. **Nature** v. 143, p. 28 - 29, 1939.

HERZBERG, G. **Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules**, Kreiger Publishing Co, NJ., 1966.

HERZBERG, G., TELLER, E. Schwingungsstruktur der elektronenübergänge bei mehratomigen Molekülen. **Z. Physik. Chem. (Leipzig)**, v. B21, p. 410, 1933.

HITCHCOCK, A. P., URQUHART, S. G. Inner-Shell spectroscopy of benzaldehyde, terephthalaldehyde, ethyl benzoate, terephthaloyl chloride, and phosgene: Models for core excitation of poly(ethylene terephthalate). **J. Phys. Chem.**, v. 96, p.8736-8750, 1992.

ISHI, I., HITCHCOCK, A. P. A quantitative experimental study of the core excited electronic states of formamide, formic acid, and formyl fluoride. **J. Chem. Phys.** v. 87, p. 830-839, 1987.

JENSEN, F. **Introduction to Computational Chemistry**. 3a edição, Wiley-Blackwell, New Jersey, 2017.

JOHNSON JR, W. C. Calculation of vibronic intensity of the formaldehyde  ${}^1A_2 \leftarrow {}^1A_1$  transition. **The Journal of Chemical Physics**, v. 63, p. 2144-2148, 1975.

JUNG et. al. Assignment and extraction of dynamics of a small molecule with a complex vibrational spectrum: thiophosgene. **J. Phys. Chem**, v. 110, p. 5317-5325, 2013.

JUNIOR, R. R. de Oliveira. **Hidrodesoxigenação de Ácido Acrílico catalisada por Carbeto de Molibdênio**. Dissertação de doutorado (Doutorado em Química), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2017.

KATO, H., NUNES, Y., DUFLOT D., LIMÃO-VIEIRA, P., TANAKA, H. Electronic states of F<sub>2</sub>CO as studied by electron energy-loss spectroscopy and ab Initio calculations. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 115, p. 2708-2718, 2011.

KAUR, J., MASON, N., ANTONY, B. Electron-scattering studies of carbonyl fluoride. **Physical Review A**, v. 92, p. 052702, 2015.

LEVINE, I. N., **Quantum Chemistry**, Prentice-Hall, New Jersey, 1991.

LIN, S. H. Study of vibronic, spin-orbit and vibronic-spin-orbit coupling of formaldehyde with applications to radiative and non-radiative processes. **Proc. Roy. Soc. Lond. A** v. 352 p. 57-71, 1976.

Marcus D Hanwell, Donald E Curtis, David C Lonie, Tim Vandermeersch, Eva Zurek and Geoffrey R Hutchison; **Avogadro: An advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform**. Journal of Cheminformatics, 2012.

MORGON, N. H. et. al. **Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular**. Editora livraria da física, São Paulo, 2007.

MAUL, C., HAAS, T., GERICKE, K., COMES, F. J. Spin selectivity in the ultraviolet photodissociation of phosgene. **The Journal of chemical physics**, v. 102, p. 3238-3247.

MOULE, D. C., MEHRA, A. K. The 1A<sub>2</sub>-1A<sub>1</sub> transition in thiocarbonyl difluoride at 23477.1 cm<sup>-1</sup>. **J. Molec. Spectrosc.** p. 35, v. 137, 1970.

MOULE, D. C., SUBRAMANIAM, C. R. A vibronic analysis of the electronic transition  $\tilde{a}^3A_2 \rightarrow 1A_1$ , ( $n\pi^*$ ) in thiophosgene. **Journal of Molecular Spectroscopy**, v. 48, p. 336-345, 1973.

MOULE, D. C., SUBRAMANIAM, C. R. Analysis of the 2913 Å absorption system of phosgene. **Journal of Molecular Structure**, v. 38, p. 135-140, 1977.

MOULE, D.C, FOO, P. D., Analysis of the 2913 Å absorption system of phosgene. **The Journal of Chemical Physics**, v. 55, p.1262-1268, 1972.

OLALLA, E., LAV, C., VELASCO, A.M., MART, I. Spectral intensities of Rydberg transitions in carbonyl compounds. Formaldehyde, carbonyl fluoride and phosgene. **Chemical Physics Letters**, v. 366, p. 477–484, 2002.

PERDEW, J., SCHMIDT, K. Jacob's ladder of density functional approximations for the exchange-correlation energy. **AIP Conference Proceedings**, v. 577 p. 1-20, 2001.

PILAR, F. L. **Elementary Quantum Chemistry**, McGraw-Hill, New York, 1968.

ROCHA, A. B., BIELSCHOWSKY, C. E. Vibronic coupling for H<sub>2</sub>CO and CO<sub>2</sub> **Chem. Phys.** v. 253, p. 51-57, 2000.

ROCHA, A. B. **Intensidade de transições eletrônicas em sistemas moleculares calculada dentro ou além da aproximação vertical**. Dissertação de doutorado (Doutorado em Físico-Química), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2000.

RYAN, T. A. RYAN, C., SEDDON, E. A., SEDDON K. A. **Phosgene and related carbonyl Halides**, Elsevier, 1996.

SAKURAI, J. J. **Mecânica Quântica Moderna**, 2ª edição, Bookman, Porto Alegre, 2013.

SHIMANOUCI, T. **Tables of Molecular Vibrational Frequencies, vol. 1**, National Bureau of Standards, 1972.

STRICKLER, S. J.; BARNHART, R. J. Absolute vibronic intensities in the 1A<sub>2</sub> → 1A<sub>1</sub> absorption spectrum of formaldehyde. **J. Phys. Chem**, v. 86, p. 448, 1982.

SZABO, A.; Ostlund, N. S. **Modern Quantum Chemistry : Introduction to Advanced Electronic Structure Theory**, 1a ed. Revisada, Dover Pub., Mineola, NY, 1996.

UHL, E., LEITÃO, A. A., ROCHA, A. B. Transition energies and oscillator strength calculated for d–s symmetry-forbidden electronic transition for Cu<sup>+</sup> impurities in sodium fluoride host lattice, **Chemical Physics** v. 389, p. 102-106, 2011.

VAN DIJK, J. M. F., KEMPER, M. J. H., KERP, J. H. M., BUCK, H. M., Ab initio CI calculation of the vibrational structure of  $1(n \rightarrow \pi^*)$  transition in formaldehyde. **J. Chem. Phys.** v. 69, p. 2453-2461, 1978.

VAN VEEN, E. H., VAN DIJK, W. L., BRONGERSMA, H. H. Low-energy electron-impact excitation spectra of formaldehyde, acetaldehyde and acetone. **Chemical Physics**, v. 16, p. 337-345, 1976.

WALZL, K. N., KOERTING, C. F., KUPPERMANN, A. Electron-impact spectroscopy of acetaldehyde. **J. Chem. Phys.** v. 87, p. 3796-3803, 1987.

WEINER, B. R., ROSENFELD, R. N. Photochemistry of formyl fluoride. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 92, p. 4640-4644, 1990.

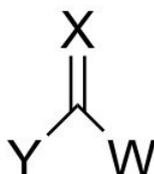
WORKMAN, G. L., DUNCAN, A. B. F. Electronic spectrum of carbonyl fluoride. **The Journal of Chemical Physics**, v. 52, p. 3204-3209, 1970.

ZHAO, Liu-Bin et. al. Photon-driven charge transfer and Herzberg-Teller vibronic coupling mechanism in surface-enhanced Raman scattering of p-aminothiophenol adsorbed on coinage metal surfaces: A density functional theory study. **The Journal of chemical physics**, v. 135, p. 134707, 2011.

## ANEXOS

### Anexo 1 - Dados

Para uma molécula do tipo YWCX:



Parâmetro (exp)	H <sub>2</sub> CO	F <sub>2</sub> CO	Cl <sub>2</sub> CO	F <sub>2</sub> CS	Cl <sub>2</sub> CS	HFCO
<b>Comprimento de Ligação (Å)</b>						
C-X	1,207	1,177	1,173	1,607	1,602	1,183
C-Y	1,114	1,328	1,761	1,325	1,743	1,101
C-W						1,361
<b>Ângulo (°)</b>						
Y-C-W	116,4	107,6	112,0	107,1	110,9	109,0
Y-C-X	121,8	126,2	124,0	126,4	124,6	128,4
W-C-X						122,6

**Tabela A.1** - Dados das geometrias de cada uma das moléculas aqui estudadas.

### Anexo 2 - Complemento à metodologia

Neste anexo, o caso do formaldeído é usado como exemplo de como foi feita a obtenção de todas as propriedades aqui estudadas, e algumas das expressões apresentadas nos fundamentos teóricos são rerepresentadas para o melhor entendimento da metodologia empregada.

Para as moléculas do grupo de pontos C<sub>2v</sub> aqui estudadas (H<sub>2</sub>CO, F<sub>2</sub>CO, Cl<sub>2</sub>CO, F<sub>2</sub>CS, Cl<sub>2</sub>CS), as matrizes de transformação para todos os movimentos

moleculares (rotacionais, vibracionais, translacionais) geram 2 modos vibracionais  $b_2$  e um modo vibracional  $b_1$ , modos de vibração que respeitam a regra de seleção (4.8). Os modos  $a_1$  não respeitam a regra de seleção (4.8) por nenhuma das componentes de momento de dipolo gerar como produto a representação totalmente simétrica  $a_1$ . Isso pode ser visto se avaliando a tabela de caracteres do grupo de pontos  $C_{2v}$  e tomando o produto das representações irreduzíveis referentes às funções eletrônicas e vibracionais, como exemplificado na tabela A.2.2 para os modos indutores da transição  ${}^1A_2 \leftarrow {}^1A_1 (n \rightarrow \pi^*)$ :

	<b>E</b>	<b>C<sub>2</sub>(z)</b>	<b>σ<sub>v</sub>(xz)</b>	<b>σ<sub>v</sub>(yz)</b>	<b>linear, rotations</b>	<b>quadratic</b>
<b>A<sub>1</sub></b>	1	1	1	1	z	x <sup>2</sup> , y <sup>2</sup> , z <sup>2</sup>
<b>A<sub>2</sub></b>	1	1	-1	-1	R <sub>z</sub>	xy
<b>B<sub>1</sub></b>	1	-1	1	-1	x, R <sub>y</sub>	xz
<b>B<sub>2</sub></b>	1	-1	-1	1	y, R <sub>x</sub>	yz

**Tabela A.2.1** - Tabela do grupo de pontos  $C_{2v}$  (extraída de HERZBERG, 1966).

Transição ${}^1A_2 \leftarrow {}^1A_1$ no grupo de pontos $C_{2v}$					
$\psi_f^*$	$A_2$	1	1	-1	-1
$M_z$	$A_1$	1	1	1	1
$\psi_i$	$A_1$	1	1	1	1
PRODUTO	$A_2$	1	1	-1	-1
$\psi_f^*$	$A_2$	1	1	-1	-1
$M_x$	$B_1$	1	-1	1	-1
$\psi_i$	$A_1$	1	1	1	1
PRODUTO	$B_2$	1	-1	-1	1
$\psi_f^*$	$A_2$	1	1	-1	-1
$M_y$	$B_2$	1	-1	-1	1
$\psi_i$	$A_1$	1	1	1	1
PRODUTO	$B_1$	1	-1	1	-1

$$M = \int \psi_f^* \hat{M} \psi_i d\tau = 0$$

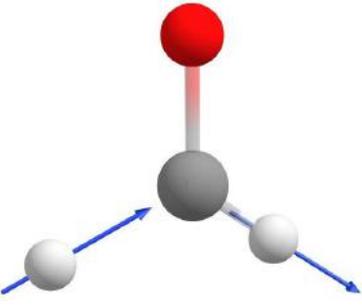
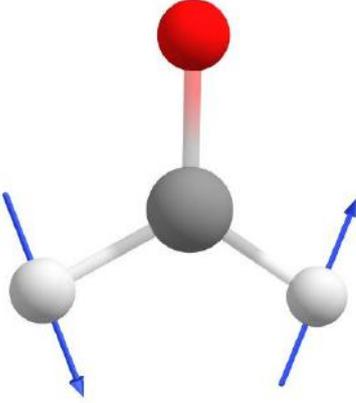
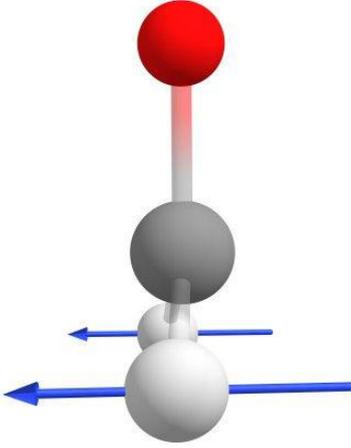
**Tabela A.2.2.A** - Exemplos de simetria resultante do produto de funções eletrônicas para moléculas do grupo de ponto  $C_{2v}$ .

Para o modo vibracional $b_2$					
$\chi_f$	$A_1$	1	1	1	1
$\psi_f$	$A_2$	1	1	-1	-1
$M_x$	$B_1$	1	-1	1	-1
$\chi_i$	$B_2$	1	-1	-1	1
$\psi_i$	$A_1$	1	1	1	1
<b>PRODUTO</b>	<b><math>A_1</math></b>	1	1	1	1
Para o modo vibracional $b_1$					
$\chi_f$	$A_1$	1	1	1	1
$\psi_f$	$A_2$	1	1	-1	-1
$M_y$	$B_2$	1	-1	-1	1
$\chi_i$	$B_1$	1	-1	1	-1
$\psi_i$	$A_1$	1	1	1	1
<b>PRODUTO</b>	<b><math>A_1</math></b>	1	1	1	1

$$M = \int \chi_f^* \psi_f^* \hat{M} \chi_i \psi_i d\tau \neq 0$$

**Tabela A.2.2.B** - Exemplos de simetria resultante do produto de funções eletrônicas e vibracionais para moléculas do grupo de ponto  $C_{2v}$ .

Os modos indutores da transição vibrônica  ${}^1A_2 \leftarrow {}^1A_1 (n \rightarrow \pi^*)$  classificados como:

Modos $b_2$		Modo $b_1$
		
$\nu_{\text{C-H ass}}$	$\delta_{\text{COH in plane}}$	$\delta_{\text{COH out of plane}}$

**Tabela A.2.3** - Classificação dos modos normais de vibração indutores da transição  ${}^1A_2 \leftarrow {}^1A_1 (n \rightarrow \pi^*)$  dos compostos  $X_2CZ$  de simetria  $C_{2v}$

Junto com o resultado das frequências, era gerado no *output* do GAUSSIAN09 um deslocamento total para cada átomo em cada modo vibracional. No caso da deformação angular fora do plano, tem-se:

Deslocamentos para o modo $Q_1$			
Coordenada/ Átomo	X	Y	Z
C	0,17	0,00	0,00
O	-0,04	0,00	0,00
H	-0,70	0,00	0,00
H	-0,70	0,00	0,00

**Tabela A.2.4** - Tabela de deslocamentos para o modo de deformação angular fora do plano ( $Q_1$ ) do formaldeído.

Assim, para cada modo podiam ser gerados *inputs* com diferentes frações desse deslocamento total, e por isso os deslocamentos aqui foram feitos ao longo das coordenadas dos modos normais.

### A.2.1. Obtenção da força do oscilador óptico integrada

A expansão do momento de dipolo (4.18) usada no projeto foi de grau 4. Aplicando essa expansão em (4.21), se tem:

$$f(E)_{0 \rightarrow k} = \frac{2}{3} \Delta E_{0 \rightarrow k} \left( \frac{\alpha}{\pi} \right)^{1/2} \int_{-\infty}^{\infty} a e^{\alpha_i Q^2} + b Q e^{\alpha_i Q^2} + c Q^2 e^{\alpha_i Q^2} + d Q^3 e^{\alpha_i Q^2} + e Q^4 e^{\alpha_i Q^2} dQ \quad (\text{A.1})$$

Usando uma tabela de integrais gaussianas e manipulando a expressão anterior, a força do oscilador óptico para todos os casos estudados fica:

$$f(E)_{0 \rightarrow k} = \frac{2}{3} \Delta E_{0 \rightarrow k} \left( a + \frac{c}{2\alpha} + \frac{3e}{4\alpha^2} \right) \quad (\text{A.2})$$

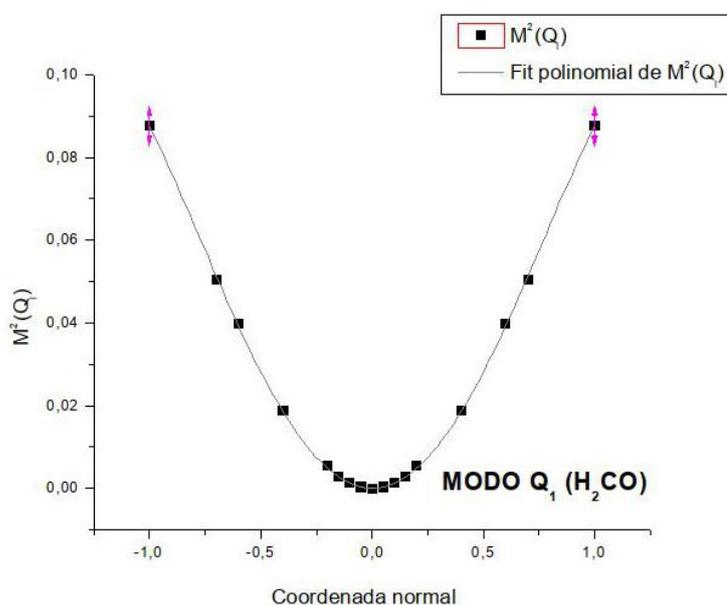
sendo 'a' o termo responsável pela **transição vertical**, 'c, e' os **termos dinâmicos** da transição, e  $\alpha$  é um termo de correção para a mudança de coordenadas, aqui o mesmo de ROCHA (2000),  $\alpha = 0,02956$  u. Onde u é o número de onda do modo vibracional em  $\text{cm}^{-1}$ .

Como o cálculo no GAMESS não dá o valor do momento de dipolo de transição de forma direta, o valor da energia da transição e a força do oscilador óptico podiam ser usados na expressão (4.20) para que o momento de dipolo de transição fosse obtido:

$$M^2(Q_i) = f(E)_{0 \rightarrow k} \frac{3}{2} \frac{1}{\Delta E} \quad (\text{A.3})$$

sendo  $\Delta E$  a energia da transição para aquele deslocamento.

Os valores de  $M^2(Q)$  eram então plotados em função da coordenada normal do modo, e um ajuste polinomial de grau quatro feito. No caso do modo  $Q_1$  do formaldeído, a deformação angular fora do plano, em nível TDDFT se obteve:



**Figura A.2** -  $M^2(Q)$  por deslocamento ao longo da coordenada do modo  $Q_1$  do formaldeído (aug-cc-pVDZ/B3LYP).

Os coeficientes do fit de grau quatro são:

Coeficientes	a	c	e
Valor	~ 0	0,12113	-0,03352

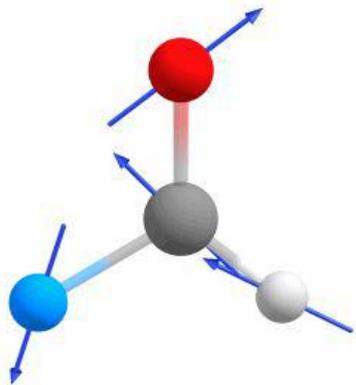
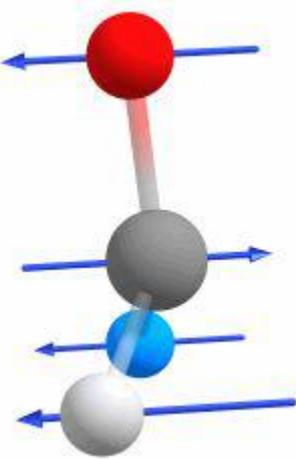
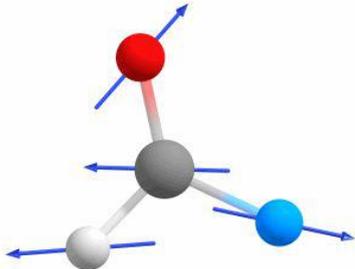
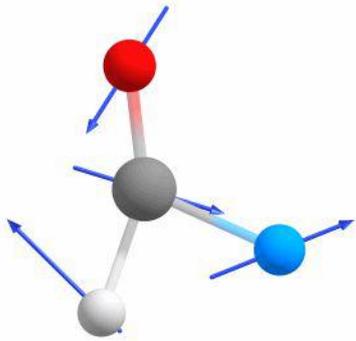
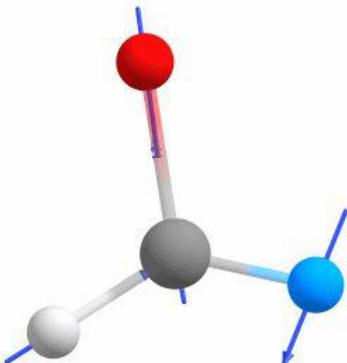
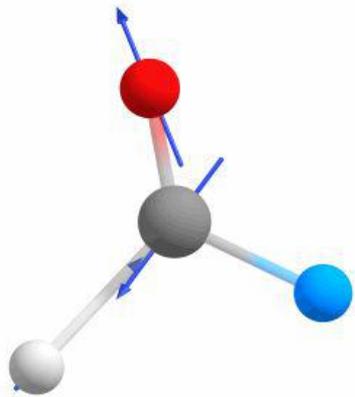
**Tabela A.2.5** - Coeficientes do fit do gráfico de  $M^2(Q_1)$  por deslocamento ao longo da coordenada do modo  $Q_1$  do formaldeído (aug-cc-pVDZ/B3LYP).

Por se tratar de uma transição proibida pela regra de seleção (4.7), o termo vertical não tem contribuição para a força do oscilador óptico. Os termos dinâmicos podem ser substituídos na expressão (5.2), e a força do oscilador integrada óptico obtida.

Por fim, pela expressão (4.13), a força do oscilador óptico total será a soma das forças do oscilador óptico integrada de cada modo.

### A.2.2. Caso do fluoreto de carbonila (HFCO)

Para o fluoreto de carbonila, molécula do grupo de pontos  $C_s$ , nenhum dos modos vibracionais anula o elemento de matriz momento de dipolo de transição (4.6). Assim, os deslocamentos ao longo de todas coordenadas dos modos vibracionais tiveram que ser estudados para a investigação da contribuição dos termos dinâmicos para a força do oscilador óptico. Estes modos são classificados como:

Modos vibracionais do HFCO e suas respectivas simetrias		
		
$\delta_{\text{COF in plane}} (A')$	$\delta_{\text{out of plane}} (A'')$	$\nu_{\text{C-F}} (A')$
		
$\delta_{\text{COH in plane}} (A')$	$\nu_{\text{C-O}} (A')$	$\nu_{\text{C-H}} (A')$

**Tabela A.2.6** - Classificação dos modos normais de vibração da molécula de HFCO.

Além disso, como apenas um dos modos vibracionais gera uma função par, o modo de deformação angular fora do plano, todos os cálculos tiveram que ser feitos para pontos em ambos os sentidos das coordenadas normais para todos os modos.

O restante da metodologia envolve todos os passos discutidos na parte anterior deste anexo.