

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
CENTRO DE CIÊNCIAS MATEMÁTICAS E DA NATUREZA - CCMN
INSTITUTO DE QUÍMICA - IQ
DEPARTAMENTO DE FÍSICO-QUÍMICA

Estudo teórico das propriedades fotoquímicas das silolas

Letícia Rodrigues Chaparro Corrêa

Rio de Janeiro

2016

Letícia Rodrigues Chaparro Corrêa

Estudo teórico das propriedades fotoquímicas das silolas

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como requisito parcial para obtenção do diploma de Químico com Atribuições Tecnológicas.

Orientador: Thiago Messias Cardozo.

Rio de Janeiro
2016

Estudo teórico das propriedades fotoquímicas das silolas

Letícia Rodrigues Chaparro Corrêa

Orientador: Thiago Messias Cardozo.

Projeto final submetido ao corpo docente do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro (IQ/UFRJ), como parte dos requisitos necessários à obtenção do diploma de Químico com Atribuições Tecnológicas.

Aprovado por:

Dr. Thiago Messias Cardozo (*Orientador*)
Instituto de Química – UFRJ

Dr. Alexandre Braga da Rocha (*Membro da Banca*)
Instituto de Química - UFRJ

Msc. Antônio Cláudio Pinheiro Barbosa (*Membro da Banca*)
Instituto Militar de Engenharia - IME

Agradecimentos

Aos meus pais, Rosângela e Henrique, por todo amor e dedicação, por sempre acreditarem em mim e me incentivarem. Pela compreensão e apoio quando tive que sair de casa e pelos momentos que não pude estar junto. A minha irmã Milena, pelas risadas, brigas e pelo imenso carinho. A minha dindinha Natália por ser minha segunda mãe e meu exemplo de vida.

Ao meu orientador, Thiago Messias Cardoso, pelas discussões que me proporcionaram tamanho crescimento e desenvolvimento do projeto nessa nova área de pesquisa, por todo apoio e paciência. Por ser mais que orientador, também um grande exemplo de professor que gostaria de seguir.

A todos os meus amigos da graduação, principalmente Diego Seixas e Vinicius Grilo por todos os momentos maravilhosos e também os difíceis que dividimos, por cada matéria que estudamos e passamos juntos, por todas as reclamações, por convivemos mais do que com nossas famílias, por todas as risadas que compartilhamos, por nossas discussões de vida e científica. Aos meus amigos do laboratório, principalmente a Livia Crespo, Fernanda Oliveira, Alline Viana, Haryadylla Sindra, Vanessa Santos e Geisa Pires por todos esses anos trabalhando, rindo, estudando e aprendendo uma com as outras. Obrigada por serem minha família e me compreenderem, por serem o abraço apertado e o quentinho no coração.

A todos os meus amigos que entenderam minha ausência, que me deram forças para continuar, que me alegraram e realmente foram aquele ombro amigo, em especial Amanda Rodrigues, Clara Costa e Luã Brum. Por me tirarem sorrisos mesmo quando eu persistia em chorar, que torceram por mim e ficavam felizes com cada vitória.

Ao Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro e aos bons professores, que foram além, foram também educadores, amigos e grandes exemplos. Exemplos de ótimos profissionais, dedicados, que me ensinaram muito e demonstraram tanto amor por essa ciência tão complexa e encantadora.

A todos que me ajudaram nessa jornada, que me apoiaram direta ou indiretamente o meu muito obrigado. Após esses anos de estudo, hoje sou uma pessoa mais realizada e mais apaixonada por ter encontrado o que realmente eu amo fazer. Espero contribuir da melhor forma possível, com dedicação, paixão e com o conhecimento que adquiri, para o desenvolvimento da sociedade.

Letícia Rodrigues Chaparro Corrêa

RESUMO

PROJETO DE CURSO

TÍTULO: ESTUDO TEÓRICO DAS PROPRIEDADES FOTOQUÍMICAS DAS.

ALUNA: Letícia Rodrigues Chaparro Corrêa

ORIENTADOR: Dr. Thiago Messias Cardozo (DFQ - Instituto de Química - UFRJ)

O desenvolvimento de novos materiais semicondutores orgânicos têm atraído grande interesse devido à alta utilização em OLEDs, LCDs, células fotovoltaicas, entre outros. Essas tecnologias permitiram a confecção de novos displays muito mais finos e flexíveis e células solares portáteis. Estes tipos de materiais são amplamente utilizados na confecção produtos eletrônicos e desenvolvimento de novas tecnologias. Cada vez mais polímeros contendo unidades de silolas estão tendo bons resultados para utilização nestes dispositivos. A partir disso, a investigação da topologia desses materiais, ainda pouco desenvolvida, torna-se importante para a tentativa de propor melhorias nesse tipo de material.

O trabalho realizado foi um estudo inicial da topologia para o estado excitado das moléculas da silola, tiofeno, furano e ciclopentadieno. Primeiramente, as geometrias foram otimizadas e os cálculos das energias das excitações verticais e força do oscilador calculados. Após isso, foi confeccionada a superfície de energia potencial a partir da distorção principal para o ciclo de 5 membros. O estudo foi realizado utilizando-se os métodos Coupled Cluster e Equation-of-Motion Coupled Cluster nas bases 6-31G(d,p), cc-pVTZ e aug-cc-pVTZ.

A partir disso, foi possível concluir que para todas as moléculas a topologia da superfície de energia potencial sugerem a presença de interseções cônicas. Neste trabalho ainda não foi possível a determinação das interseções. Além disso, pode-se destacar que as previsões para a presença das interseções cônicas para o ciclopentadieno foram confirmadas pela comparação com o trabalho desenvolvido por Schalk et al., onde foi determinada a transição cônica entre os estados $2A''$ e $3A'$. As transições verticais também apresentaram boa coerência com a literatura para todas as moléculas estudadas, apresentando maior reprodutibilidade para a base aug-cc-pVTZ.

Palavras-chave: *silola, estado excitado, interseções cônicas.*

Sumário

1. Introdução	11
1.1 Revisão Bibliográfica	12
1.1.1 Silola	12
1.1.2 Tiofeno	14
1.1.3 Furano	15
1.1.4 Ciclopentadieno	16
1.1.5 Interseções Cônicas.....	16
2. Objetivo	18
3. Metodologia	19
3.1 Otimização de Geometria	19
3.2 Excitações Verticais.....	19
3.3 Excitações verticais ao longo de uma da coordenada de distorção do anel	19
3.4 Métodos utilizados	20
3.4.1 Aproximação de Born-Oppenheimer	20
3.4.2 Hartree Fock	21
3.4.3 Coupled Cluster	23
3.4.3.1 Segunda Quantização	23
3.4.3.2 Método Coupled Cluster	24
3.4.4 Equation-of-Motion Coupled Cluster	25
4. Resultados e Discussão	27
4.1 Otimização de Geometria	27
4.1.1 Silola	27
4.2 Excitações Verticais.....	29
4.2.1 Tiofeno	29
4.2.2 Furano	32
4.2.3 Ciclopentadieno	35
4.2.4 Silola	38
4.2.4.1 Comparação entre as moléculas do grupo com a silola.....	43
4.3 Distorção em relação a dobra do anel	43
4.3.1 Tiofeno	44
4.3.2 Furano	47
4.3.3 Ciclopentadieno	51
4.3.4 Silola	53
5. Conclusão	56
6. Referências Bibliográficas	57

Lista de Figuras

Figura 1: Estrutura silociclopentadieno (silola). Página: 12

Figura 2: Espectro eletrônico teórico realizado através do método PBEO/aug-cc-pVDZ para a silola. Retirado da referência 13. Página: 13

Figura 3: Coordenada de distorção do anel. Página: 20

Figura 4: Molécula da silola. Página: 27

Figura 5: Comparação das transições eletrônicas teóricas utilizando o método SAC/SAC-CI com o espectro ultravioleta no vácuo para o tiofeno. Referência 22. Página: 31

Figura 6: Espectro ultravioleta para o furano vs excitação vertical a partir do método MRMP. Referência 24. Página: 35

Figura 7: Espectro ultravioleta para o ciclopentadieno vs excitação vertical a partir do método MRMP. Referência 24. Página: 38

Lista de Tabelas

Tabela 1: Comprimento de ligação da Silola nas bases 6-31G(d,p), cc-pVTZ e aug-cc-pVTZ.

Página: 27

Tabela 2: Ângulo de ligação da Silola nas bases 6-31G(d,p), cc-pVTZ e aug-cc-pVTZ. Página: 28

Tabela 3: Excitações verticais do tiofeno na base cc-pVTZ. Página: 29

Tabela 4: Excitações verticais do tiofeno na base aug-cc-pVTZ. Página: 29

Tabela 5: Excitações verticais do furano na base cc-pVTZ. Página: 32

Tabela 6: Excitações verticais do furano na base aug-cc-pVTZ. Página: 32

Tabela 7: Excitações verticais do ciclopentadieno na base aug-cc-pVTZ. Página: 35

Tabela 8: Excitações verticais do ciclopentadieno na base aug-cc-pVTZ. Página: 36

Tabela 9: Excitações verticais da silola na base 6-31G(d,p). Página: 38

Tabela 10: Excitações verticais da silola na base cc-pVTZ. Página: 39

Tabela 11: Excitações verticais da silola na base aug-cc-pVTZ. Página: 39

Lista de Gráficos

Gráfico 1: Energia de ionização vs força do oscilador para o tiofeno nas cc-pVTZ e aug-cc-pVTZ.

Página: 30

Gráfico 2: Energia de ionização vs força do oscilador para o furano nas cc-pVTZ e aug-cc-pVTZ.

Página: 33

Gráfico 3: Energia de ionização vs força do oscilador para o ciclopentadieno nas cc-pVTZ e aug-cc-pVTZ. Página: 37

Gráfico 4: Energia de ionização vs força do oscilador para a silola nas bases 6-31G(d,p), cc-pVTZ e aug-cc-pVTZ. Página: 41

Gráfico 5: Corte da superfície de energia potencial ao longo da distorção do tiofeno, na base cc-pVTZ em simetria Cs. Página: 44

Gráfico 6: Corte da superfície de energia potencial ao longo da distorção do tiofeno, na base cc-pVTZ em simetria Cs. Transições próximas ao estado 1A'. Página: 45

Gráfico 7: Corte da superfície de energia potencial ao longo da distorção do tiofeno, na base cc-pVTZ em simetria Cs. Transições próximas ao estado 5A' e 4A". Página: 46

Gráfico 8: Corte da superfície de energia potencial ao longo da distorção do furano, na base cc-pVTZ em simetria Cs. Página: 47

Gráfico 9: Corte da superfície de energia potencial ao longo da distorção do furano, na base cc-pVTZ em simetria Cs. Transições próximas ao estado 3A'. Página: 48

Gráfico 10: Corte da superfície de energia potencial ao longo da distorção do furano, na base cc-pVTZ em simetria Cs. Transições próximas ao estado 5A'. Página: 49

Gráfico 11: Corte da superfície de energia potencial ao longo da distorção do furano, na base cc-pVTZ em simetria Cs. Transições próximas ao estado 4A". Página: 50

Gráfico 12: Corte da superfície de energia potencial ao longo da distorção do ciclopentadieno, na base cc-pVTZ em simetria Cs. Página: 51

Gráfico 13: Corte da superfície de energia potencial ao longo da distorção do ciclopentadieno, na base cc-pVTZ em simetria Cs. Transições próximas ao estado 3A'. Página: 52

Gráfico 14: Corte da superfície de energia potencial ao longo da distorção da silola, na base cc-pVTZ em simetria Cs. Página: 53

Gráfico 15: Corte da superfície de energia potencial ao longo da distorção da silola, na base cc-pVTZ em simetria Cs. Transições próximas ao estado 3A'. Página: 54

Gráfico 16: Corte da superfície de energia potencial ao longo da distorção da silola, na base cc-pVTZ em simetria Cs. Transições próximas ao estado 5A'. Página: 55

1. Introdução

O desenvolvimento de novos materiais semicondutores orgânicos têm atraído grande interesse devido à alta utilização em OLEDs, LCDs, células fotovoltaicas, entre outros. Essas tecnologias permitiram a confecção de novos displays muito mais finos e flexíveis e células solares portáteis, amplamente utilizados na confecção produtos eletrônicos e desenvolvimento de novas tecnologias. [1-3]

Apesar dos polímeros semicondutores orgânicos ainda não competirem com os semicondutores inorgânicos em termos de transporte de cargas e desenvolvimento industrial, eles oferecem excelentes vantagens tecnológicas, como flexibilidade mecânica, baixo peso, grandes áreas ativas e baixo custo de produção. Além disso, a facilidade de processamento deste material através de métodos simples de síntese, a vasta gama de substratos, como os vidros transparentes e os materiais poliméricos flexíveis, e a possibilidade de otimização de propriedades de interesse para diferentes aplicações, aumentam o interesse de investimento na área. [1-3].

Quanto à utilização desses polímeros em células solares, pode-se destacar uma vantagem competitiva dos materiais orgânicos frente aos inorgânicos, devido às suas bandas de absorção de alta intensidade cobrindo uma faixa grande do espectro, o que é um dos elementos essenciais para eficiência de captação de luz. No entanto, os fotovoltaicos orgânicos possuem eficiência de geração de corrente relativamente baixa quando comparados com os seus análogos inorgânicos. Ainda é necessário compreender com detalhes um número grande de processos envolvidos na separação de carga e eventual produção de corrente após absorção de luz nesses materiais. [4-5]

Dentre os diferentes compostos orgânicos e polímeros desenvolvidos com propriedades semicondutoras de interesse, estruturas contendo uma unidade de silociclopentadieno, ou silola (Figura 1), estão sendo cada vez mais estudadas devido à alta mobilidade de seus elétrons, alto rendimento de fotoluminescência quântica e maior estabilidade fotoquímica frente aos seus homólogos de carbono [3,6-8].



Figura 1: Estrutura do silociclopentadieno (silola).

Apesar do grande interesse no desenvolvimento de novos materiais contendo silolas, poucos estudos foram feitos sobre as propriedades dessa molécula, contrastando com outros anéis de cinco átomos, como o ciclopentadieno, o furano e o tiofeno. Esse projeto visa dar início a uma investigação sistemática das propriedades fotoquímicas e espectroscópicas dessas moléculas.

1.1 Revisão bibliográfica

1.1.1 Silola

- **Artigos experimentais**

Jianzhao Liu et al. (LIU, 2010), investigaram a síntese e a caracterização espectroscópica de polímeros contendo silola, utilizando-os como sensores químicos fluorescentes sensíveis para a detecção de explosivos e utilização como OLEDs.

Ikai et.al. (IKAI, 2014) e Nam et.al. (NAM, 2014) se utilizam de um tipo de desenho de unidade polimérica que apresenta resultados promissores, consistindo de um grupo doador conjugado a um grupo receptor de elétrons. O grupo doador de elétrons usado nos dois trabalhos é o ditieno[3,2-b:2',3'-d]silola (DTS). Em cada caso, os hidrogênios ligados ao átomo de silício são substituídos por grupos diferentes. A presença da silola é justificada nesses casos pela observação do aumento da fotoestabilidade de polímeros com essa unidade.

Huiying Fu et al. (HUIYING, 2012), fizeram um levantamento sobre o novos materiais a base de silola, descrevendo suas características e usos. Os principais materiais descritos são silolas substituídas, dibenzosilolas e conjugados de tiofeno e silola, onde se verifica um desempenho significativo em OLEDs e células fotovoltaicas contendo essa unidade.

- **Artigos teóricos**

Alparone et al. (ALPARONE, 2003), investigaram o espectro Raman e Infravermelho e estados eletrônicos e vibracionais dos homólogos do $C_4H_4XH_2$, sendo $X= C, Si, Ge$ e Sn , utilizando o método DFT-B3LYP. Este estudo conclui que o heteroátomo é responsável pelo comportamento vibratório da série, as frequências vibracionais e intensidades de modos localizada nos fragmentos XH_2 e $C-X-C$ mostram mudanças regulares conforme se avança no grupo.

Em outro estudo A. Alparone (ALPARONE, 2014) investigou os espectros de Raman, infravermelho e espectro eletrônico da silola em fase gasosa utilizando o método DFT-B3LYP. Foram discutidos os efeitos do conjunto de base e o nível da teoria sobre os dados espectroscópicos. O IR e transições Raman foram caracterizadas através de seus modos de vibração, e as transições eletrônicas verticais para os estados excitados singlete foram determinados pelo método TD-DFT usando uma variedade de funcionais corrigidos. O melhor resultado obtido pelo método DFT foi utilizando-se o funcional PBE0, prevendo um λ_{max} teórico (Homo \rightarrow LUMO) igual a 279nm, conforme mostra a figura 2.

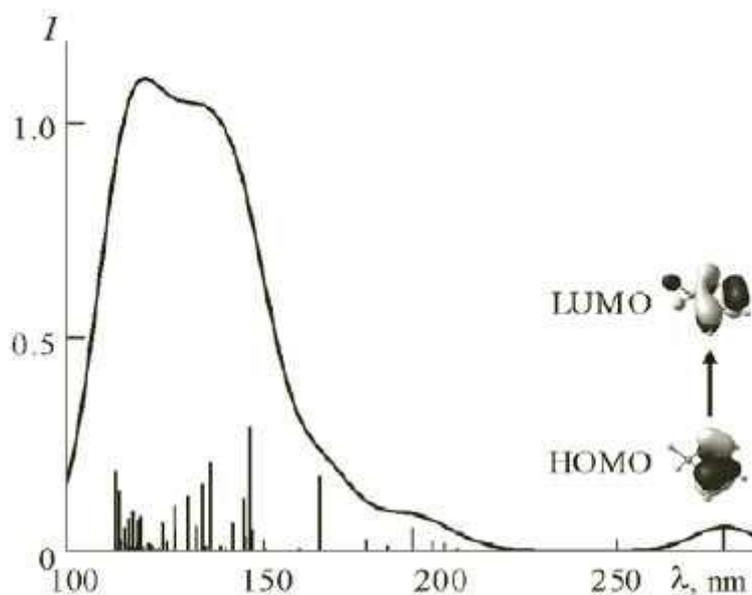


Figura 2: Espectro eletrônico teórico realizado através do método PBE0/aug-cc-pVDZ para a silola.

Retirado da referência 13.

Gui-Xia Yang et al. (YANG, 2010), investigaram as geometrias, a estrutura eletrônica e os espectros de absorção e emissão de três séries de polímeros: um contendo silola, um contendo tiofeno e um contendo ambas as estruturas. O estudo foi realizado com os métodos B3LYP e TDDFT com a base 6-31G. Os resultados mostram que o HOMO e o LUMO dos polímeros estudados tendem a aumentar e diminuir, respectivamente, quando aumenta o comprimento da cadeia polimérica. Ou seja, as lacunas de energia HOMO-LUMO e as mais baixas energias de excitação possuem comportamento linear proporcionais às unidades de repetição.

Huyen et al. (HUYEN, 2012) também realizaram uma investigação teórica utilizando o método DFT com o funcional híbrido B3LYP em conjunto com a base polarizada 6-31G(d) para duas séries polímeros contendo a unidade de silola: 1,1- substituído oligo(2,5- silola) e os compostos com unidades de feniletileno alternadas com anéis fundidos de silola. Foram medidas suas propriedades óticas, eletrônicas e de transporte de carga, comparando com os homólogos do tiofeno. Embora as energias de reorganização mais elevadas de derivados PhEtS em comparação com os análogos de tiofeno, resultando em transporte de carga mais baixo. O aumento da cadeia polimérica pode diminuir a reorganização das energias de tal forma que eles se tornam comparável com os análogos de tiofeno, tornando estes materiais promissores em transporte de elétrons.

1.1.2 Tiofeno

Derrick et al. (DERRICK, 1970) investigaram o espectro de fotoelétrons do tiofeno, que foi medido até 25eV e combinaram esta informação com os cálculos teóricos utilizando o método estendido de Huckel (EHM), o método ab-initio SCF e o método semi-empírico SCF. Além disso, descreveram as séries de Rydberg para o tiofeno.

Jian Wan et al. (WAN,2001), investigaram o espectro de excitação eletrônica do tiofeno, através do método SAC/SAC-CI. A partir disso, as transições foram classificadas conforme o valor da sua energia e comparadas com os espectros de perda de energia de elétrons e de ultravioleta. A comparação das transições no espectro ultravioleta também foi conduzida para outros anéis de cinco átomos: furano, pirrol e ciclopentadieno.

Masahiro Ehara et al (EHARA, 2005) investigaram os espectros teóricos de ionização dos elétrons de valência para as moléculas de tiofeno, furano e pirrol, utilizando o método

SAC-CI. Os resultados teóricos obtidos reproduziram consistentemente os resultados experimentais.

Mohammed Al-Anber et al. (2008), investigaram o espectro UV-VIS e o espectro de voltametria cíclica para tiofenos substituídos e seus polímeros contendo trifluoroacetil acetona. Estes espectros foram comparados com cálculos teóricos das energias HOMO-LUMO dos seus respectivos orbitais, utilizando o método DFT B3LYP e base 6-31G(d), obtendo uma boa correlação entre os dados teóricos e experimentais.

Zuojia Li et al. (ZUOJIA, 2013), estudaram a síntese e caracterização de uma série de copolímeros doador-aceptor de elétrons, contendo benzotriazola como unidade aceptora de elétrons e doadores diferentes, tais como: ditiofeno ditieno [3,2-b: 20,30-d] pirrol, ditieno [3,2-b: 20,30-d] silola e ciclopenta[2,1-b: 3,4-B0]ditiofeno para avaliação do efeito de átomos-ponte nas propriedades dos polímeros para a aplicação em células solares. Os copolímeros obtidos apresentaram boa solubilidade em solventes orgânicos, boa estabilidade térmica e baixo bandgap, características que resultam em boa eficiência em células solares. Além disso, as estruturas eletrônicas básicas do modelo doador-aceptor desses polímeros foram estudadas a partir de cálculos DFT utilizando o método B3LYP/6-31G*.

1.1.3 Furano

J.L. ROEBBER et al. (ROEBBER, 1980), obtiveram e caracterizaram o espectro eletrônico do furano de 2200 a 1950A. [21]

E. V. Gromov et al. (GROMOV, 2003), investigaram as duas primeiras transições de Rydberg e duas transições $\pi - \pi^*$ utilizando os métodos EOM-CCSD e MRCI. Otimizações de geometria completa com cálculo subsequente da frequência de vibração foram realizados a fim de localizar e caracterizar pontos estacionários sobre as superfícies de energia potencial. A partir desse estudo foi possível identificar as superfícies de energia potencial para as excitações do furano ao longo da distorção da geometria e mudanças na simetria, identificando os pontos de interseções cônicas. As interseções cônicas são evidenciadas para os estados $^1B_2 - ^1A_1$ ao longo dos modos de vibração a_1 e b_2 e $^1B_2 - ^1A_2$ ao longo do modo b_2 . Além disso, foram abordadas características do espectro eletrônico do furano e como as interseções cônicas e interações entre os estados influenciam na complexidade do espectro. [22]

Em uma continuação do trabalho anterior E. V. Gromov et al. (GROMOV, 2003/2004), investigaram os espectros de excitação e a dinâmicas do furano para os estados 1A_2 (3s), $^1B_2(V)$, $^1A_1(V')$ e $^1B_1(3p)$. As superfícies de energia potencial indicam que os estados são vibracionalmente acoplados uns com os outros e sujeitos a interseções cônicas, dando indícios de que deve ocorrer uma dinâmica nuclear não-adiabática complexa. Neste trabalho foi utilizada dinâmica quântica para obter os espectros de excitação e a avaliação de população, que mostraram boa concordância com o resultado experimental. [23]

1.1.4 Ciclopentadieno

Haruyuki Nakano et al. (NAKANO, 1995), investigaram os estados de valência e estados excitados de Rydberg no intervalo de 5-8eV no ciclopentadieno, furano e pirrol. Para este estudo foi utilizado o método Multireference perturbation theory with complete active space self-consistent field (CASSCF). [24]

Jian Wan et al. (WAN, 2000), investigaram o espectro de ionização e excitação do ciclopentadieno através do método Symmetry-adapted (SAC) e SAC-CI. As energias de excitação e ionização e suas respectivas força do oscilador foram calculadas e comparadas com o espectro experimental da literatura. [25]

Yannick J. Bomble et al (BOMBLE, 2004), investigaram a energia de excitação vertical para a primeira transição $\pi - \pi^*$ para a molécula de ciclopentadieno, utilizando diferentes aproximações do método Coupled Cluster, com diferentes bases. Realizando um comparativo das energias de excitação vertical para as diferentes metodologias. A energia do estado fundamental estimada foi de 5,43+-0,05eV. [26]

1.1.5 Interseções Cônicas

Rudakov et al, (RUDAKOV, 2009) estudou a excitação do 1,3-cicloexadieno (CD) e do 1,2,3,4,5-pentametil-ciclopentadieno (PMCP), mostrando que fótons de 267nm levam a molécula ao estado $1B_2$. Alguns estudos experimentais em fase gasosa assumem que um dos mecanismos de desativação do CD ocorre via abertura do anel. Esse trabalho investiga a existência desta mesma rota no PMCP usando técnicas de fotoionização sensíveis a estrutura e conclui que este mecanismo não está presente nesta molécula. Como a abertura de anel é um processo que reflete a presença próxima de regiões com interseções cônicas, os diferentes

produtos obtidos para estas moléculas são um reflexo das topologias das curvas de energia potencial distintas que estas possuem nestas regiões. [27]

Rudakov et al. (RUDAKOV, 2010), em outro trabalho investiga as mudanças estruturais do 1,2,3,4-tetrametilciclopentadieno (TMCP) e do 1,2,3,4,5-pentametil-ciclopentadieno (PMCP) após a passagem do sistema por uma interseção cônica e a dinâmica destas moléculas após excitação ao estado $1B_2$ usando espectroscopia de fotoelétron e espectroscopia de massas. Concluindo que estas moléculas, ao cruzarem uma interseção cônica, recuperam suas estruturas originais e que as possíveis reações de isomerização não são sensíveis à adição de um quinto grupo metil. Sendo assim, este artigo descarta o aumento do número de graus de liberdade proporcionados pelas metilas como explicação única para ausência de produtos de reações de isomerização destas moléculas. [28]

Schalk et al. (SCHALK, 2010), investigaram o efeito dos substituintes na dinâmica das interseções cônicas dos derivados metilados do ciclopentadieno através de espectroscopia de fotoelétron em femtosegundo resolvida no tempo. Uma das conclusões deste artigo é que a substituição na posição 5 do ciclopentadieno leva a uma dinâmica mais lenta na superfície S_1 . Além disso, o artigo aponta que, mesmo com o aumento do número de modos normais de simetria relevante para o estado 1^1B_2 , a substituição nessa posição não afeta seu tempo de vida. [29]

Blancafort (BLANCAFORT, 2014), faz uma revisão sobre as considerações teóricas necessárias para a investigação das costuras (*extended seam*) encontradas nas interseções cônicas, sua importância em processos fotoquímicos e como estas costuras são encontradas em diversos tipos de reações tais como fotodissociação, fotoisomerização, entre outras. [30]

2 . Objetivo

O objetivo desse projeto é iniciar a investigação das propriedades espectroscópicas da silola, caracterizando seus estados excitados, bem como as superfícies de energia potencial ao longo das coordenadas de distorção do anel, e comparar essas superfícies com as do ciclopentadieno, do furano e do tiofeno. Nesse trabalho, iniciou-se pela exploração da superfície ao longo da coordenada associada à remoção do heteroatomo do plano da molécula.

3. Metodologia

3.1 Otimização da geometria

Os cálculos de otimização de geometria no estado fundamental das moléculas: silola, ciclopentadieno, furano e tiofeno, foram realizadas utilizando o método Coupled Cluster incluindo excitações simples e duplas (CCSD) utilizando a base cc-pVTZ e aug-cc-pVTZ. A fim de verificar o efeito de base na otimização de geometria da silola foram utilizados além da base cc-pVTZ, os conjuntos de funções de base 6-31G(d,p), e aug-cc-pVTZ. Cálculos de frequência foram realizados para confirmar que as geometrias encontradas correspondem à mínimos na superfície de energia potencial. Os cálculos foram realizados no programa Molpro 2010. [33,34]

3.2 Excitações verticais

Os cálculos de excitações verticais (incluindo o cálculo das forças de oscilador) foram realizados utilizando o método *Equations of Motion* EOM-CCSD e utilizando como função de base a cc-pVTZ e aug-cc-pVTZ para as moléculas ciclopentadieno, furano e tiofeno e para a silola foram utilizadas as bases 6-31G(d,p), cc-pVTZ e aug-cc-pVTZ.

3.3 Excitações verticais ao longo de uma da coordenada de distorção do anel

Os cálculos de excitações verticais foram realizados ao longo da distorção do anel nos átomos de silício na silola, enxofre no tiofeno, oxigênio no furano e no carbono sp^3 no ciclopentadieno, conforme figura 3. Foi utilizado o método *Equations of Motion* EOM-CCSD e utilizando como função de base a cc-pVTZ. A partir dessa etapa, foi obtida a topologia das superfícies de energia potencial dos estados excitados de maior interesse.

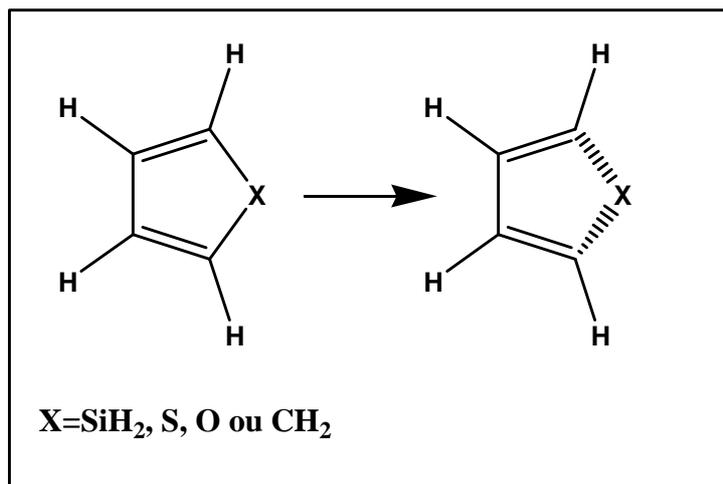


Figura 3: Coordenada de distorção do anel.

3.4 Métodos utilizados:

3.4.1 Aproximação de Born-Oppenheimer

A aproximação de Born-Oppenheimer é uma aproximação utilizada para tornar possível a solução da equação de Schrodinger para sistemas com mais de um núcleo. Esta aproximação é baseada na premissa de que a razão entre a massa dos elétrons e dos núcleos é suficientemente pequena de forma que os núcleos não acompanham as rápidas mudanças na trajetória dos elétrons e são tratados como pontos de carga positiva. Além disso, presume-se que qualquer variação da função de onda com a posição nuclear é suave (aproximação adiabática). A aproximação de Born-Oppenheimer permite que o movimento dos elétrons seja tratado separado do movimento dos núcleos.[32]

A forma do hamiltoniano molecular é (em unidades atômicas):

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

O hamiltoniano é separado numa parte eletrônica e outra nuclear:

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

$$H_{nuc} = -\sum_{A=1}^M \frac{\nabla_A^2}{2M_A} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (3)$$

A equação de Schrodinger para parte eletrônica a ser resolvida é:

$$H_{elec} \Phi_{elec} = \varepsilon_{elec} \Phi_{elec} \quad (4)$$

A solução para parte eletrônica depende explicitamente das coordenadas eletrônicas e parametricamente das coordenadas nucleares:

$$\Phi_{elec} = \Phi_{elec}(\{r_i\}; \{R_A\}) \quad (5)$$

A energia eletrônica também depende parametricamente das posições nucleares:

$$\varepsilon_{elec} = \varepsilon_{elec}(\{R_A\}) \quad (6)$$

Por paramétrico entende-se que para cada posição dos núcleos o valor da função de onda eletrônica é diferente. A energia eletrônica total é a soma da energia eletrônica com a energia potencial de repulsão nuclear:

$$\varepsilon_{TOTAL}(\{R_A\}) = \varepsilon_{elec} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (7)$$

A equação eletrônica é resolvida para cada posição dos núcleos. Dessa forma o potencial de repulsão nuclear é constante.

A equação de Schrodinger para parte nuclear a ser resolvida é:

$$H_{nuc} \Phi_{nuc} = (\varepsilon - \varepsilon_{TOTAL}(\{R_A\})) \Phi_{nuc} \quad (8)$$

A $\varepsilon_{TOTAL}(\{R_A\})$ é um potencial para o movimento dos núcleos e é chamada de superfície de energia potencial. Nessa aproximação, os núcleos se movem numa superfície de energia potencial que é obtida resolvendo a equação eletrônica:

Por fim, a função de onda molecular é o produto das funções de onda eletrônica e nuclear:

$$\Phi_{TOTAL} = \Phi_{elec}(\{r_i\}; \{R_A\}) \Phi_{nuc}(\{R_A\}) \quad (9)$$

3.4.2 Hartree-Fock

Modelos de Partículas Independente (MPI) assumem que cada partícula experimenta um potencial médio devido à presença das outras. Assim, o problema de uma equação que descreve a dinâmica de n elétrons (n variáveis) é substituído por n equações de um elétron em um potencial efetivo devido aos outros n-1 elétrons somados ao potencial devido aos núcleos.

O método Hartree-Fock é um tipo de MPI cuja função de onda total é um determinante de Slater. O determinante de Slater gera uma função aproximada para descrever férmions indistinguíveis, e é antissimétrica em relação a permutação de dois elétrons, respeitando assim o princípio da exclusão de Pauli. A equação 10 descreve a função de onda Hartree Fock:

$$\Psi_{HF} = \hat{A} \prod_{i=1}^N \chi_i(r_i) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{i=1}^{N!} (-1)^{p_i} \hat{P}_i [\prod_{i=1}^N \chi_i(r_i)] \quad (10)$$

Onde:

- χ = spin-orbitais;
- \hat{A} = operador anti-simetrizador;
- p_i = índice de permutação
- P_i = operador de permutação (realiza a permutação do elétrons entre os spin-orbitais)

Aplicando o método variacional para minimizar o valor esperado do Hamiltoniano eletrônico na aproximação Hartree-Fock obtém-se a equação de autovalor do operador de Fock (F):

$$\hat{F}|\chi_a\rangle = \varepsilon_a|\chi_a\rangle \quad (11)$$

Onde,

ε = energia de cada orbital.

O operador de Fock pode ser escrito como a soma do operador de um elétron e do operador de potencial efetivo (potencial Hartree-Fock):

$$\hat{F} = \hat{h}_{ii} + v^{HF} \quad (12)$$

O potencial efetivo é a soma do operador de Coulomb e de Troca, que juntos, aproximam os termos de energia de interação de um elétron com os outros elétrons presentes:

$$v^{HF} = \sum_b \hat{J}_b - \hat{K}_b \quad (13)$$

Onde:

$$\hat{J}_b(1)\chi_a(1) = \left\langle \chi_b(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_b(2) \right\rangle \chi_a$$

$$\hat{K}_b(1)\chi_a(1) = \left\langle \chi_b(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_a(2) \right\rangle \chi_b$$

A energia é a aplicação do funcional na função de onda e possui a forma:

$$E_{HF} = \langle \Psi_{HF} | H_{elec} | \Psi_{HF} \rangle = \sum_{i=1}^N h_{ii} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}) \quad (14)$$

O termo h_{ii} contém os termos de energia envolvendo apenas um elétron, e possui a seguinte forma:

$$h_{ii} = \langle \chi_a | \hat{h}_{ii} | \chi_a \rangle = \langle a | \hat{h}_{ii} | a \rangle \quad (15)$$

$$\hat{h}_{ii} = -\frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} \quad (16)$$

O termo J_{ij} é denominado de integral de Coulomb e K_{ij} de integral de troca, ambos são integrais de dois elétrons. As integrais possuem a seguinte forma, respectivamente:

$$J_{ij} = \left\langle \chi_a \chi_b \left| \frac{1}{r_{ij}} \right| \chi_a \chi_b \right\rangle = \left\langle ab \left| \frac{1}{r_{ij}} \right| ab \right\rangle \quad (17)$$

$$K_{ij} = \left\langle ab \left| \frac{1}{r_{ij}} \right| ba \right\rangle \quad (18)$$

As equações de Hartree-Fock são solucionadas através do processo denominado de campo auto consistente (SCF). Considera-se que o cálculo atingiu convergência quando alguns critérios, como por exemplo a variação de energia, forem menores que um valor arbitrado.

A função de onda Hartree Fock não leva em consideração a interação instantânea entre os elétrons (correlação eletrônica), levando a uma energia eletrônica total diferente da solução exata da equação de Schrodinger. Por essa razão, é necessário o uso de métodos pós-Hartree Fock para o cálculo da energia de correlação, obtendo valores de energia mais próximos do real. A correlação eletrônica é particularmente importante no tratamento de estados excitados e sua inclusão se mostra imprescindível para esse estudo.

3.4.3 Coupled Cluster

3.4.3.1 Segunda Quantização

A segunda quantização é um formalismo no qual a antissimetria da função de onda é transferida para a propriedade algébrica de certos operadores, não introduzindo nenhuma propriedade física, somente é um modo algébrico de tratar o problema de sistemas com muitos elétrons. Neste método são inseridos dois operadores, denominados operadores de criação e aniquilação, que tem o papel de adicionar ou remover uma partícula do sistema, respectivamente. [31,32]

- **Operadores de Criação e aniquilação**

Os operadores de criação e aniquilação são definidos, respectivamente, da seguinte forma: a^+ e a . Aplicando o operador criação em um determinante de Slater qualquer, temos:

$$a_i^+ |\chi_k \dots \chi_l \rangle = |\chi_i \chi_k \dots \chi_l \rangle \quad (19)$$

Aplicando o operador aniquilação, temos:

$$a_i |\chi_i \chi_k \dots \chi_l \rangle = |\chi_k \dots \chi_l \rangle \quad (20)$$

As três principais propriedades desses operadores são:

- Respeitam o princípio da antissimetria, ou seja:

$$a_i^+ a_i^+ = -a_i^+ a_i^+ = 0 \quad (21)$$

Não sendo possível criar dois elétrons no mesmo orbital χ_i .

- Os operadores de criação e aniquilação de orbitais diferentes possuem a propriedade de anticomutação:

$$[a_i a_j^+] = a_i a_j^+ + a_j^+ a_i \quad (22)$$

$$[a_i a_j^+] = 0, \text{ quando } i \neq j. \quad (23)$$

- O operador é normalizado através da introdução do “estado de vácuo” ($| \rangle$) que é um sistema que não contém elétrons.

Assim temos:

$$\langle | \rangle = 1 \quad (24)$$

$$a_i | \rangle = 0 = \langle | a_i^+ \quad (25)$$

3.4.3.2 Método Coupled Cluster

O Coupled Cluster é um método pós-Hartree-Fock capaz de fornecer a energia de correlação eletrônica através da separação dos elétrons em clusters com poucos elétrons. Calcula-se as interações entre os elétrons de um mesmo cluster e depois faz o cálculo entre os diferentes clusters.

A função de onda Coupled Cluster pode ser descrita como:

$$\Phi = e^T \Phi_0 \quad (26)$$

Onde T (operador de cluster) é definido como:

$$T = T_1 + T_2 \dots + T_p \quad (27)$$

$$T_1 = \sum_{a,r} t_a^r a_r^+ a_a \quad (28)$$

$$T_p = \frac{1}{(p!)^2} \sum_{ab..rs} t_{ab..}^{rs..} a_r^+ a_s^+ \dots a_b a_a \dots \quad (29)$$

Onde:

a,b = orbitais ocupados no determinante HF;

a^+ , a = operador criação e aniquilação;

r, s = orbitais não ocupados no determinante HF;

t = amplitudes de cluster;

p = enésimo termo da equação.

As amplitudes (t) devem ser tais que a função de onda seja uma solução da equação de Schrodinger:

$$He^T\Phi_0 = Ee^T\Phi_0 \quad (30)$$

$$e^{-T}He^T\Phi_0 = E\Phi_0 \quad (31)$$

Se p for igual ao número de orbitais ocupados, a função de onda $|\Phi_0\rangle$ conterá todas as soluções possíveis, assim a otimização das amplitudes de cluster levará a solução exata da equação, desde que o conjunto de bases seja completo. Como não é possível utilizar uma base infinita, e não é viável computacionalmente utilizar todas as excitações, é necessário realizar o truncamento da função em T, utilizando algum Tp com p pequeno. A partir disso, tem-se as aproximações CCD, CCSD e CCSDT (p= 1, 2 e 3).

As equações para a energia são obtidas multiplicando a equação 30 por $\langle\Phi_0|$ e pelos determinantes substituídos até a ordem p. Obtendo-se a seguinte equação:

$$E = \frac{\langle\Phi_0|e^{T+}He^T|\Phi_0\rangle}{\langle\Phi_0|e^{T+}e^T|\Phi_0\rangle} \quad (32)$$

- Aproximação CCSD

Uma das soluções para resolução é truncar a equação no termo T2, considerando somente as substituições simples e duplas. Para este modelo a função de onda é descrita:

$$\Phi_{ccsd} = e^{T1+T2}\Phi_0 \quad (33)$$

3.4.3.1 Equation-of-Motion Coupled Cluster

O método Equation-of-Motion Coupled Cluster é a extensão do Coupled Cluster para o cálculo de estados excitados. Seu princípio considera, simultaneamente, duas equações de Schrödinger: uma para o estado excitado e outra para o estado fundamental (ou de referência).

$$H\psi_k = E_k\psi_k \quad (34)$$

Introduzindo um operador (Ω_k) que tem a função de criar um estado excitado a partir do estado de referência. Tem-se:

$$\Psi_k = \Omega_k\Psi_0 \quad (35)$$

$$[H, \Omega_k]\Psi_0 = \omega_k\Omega_k\Psi_0 \quad (36)$$

$$\omega_k = E_k - E_0 \quad (37)$$

Onde a função de onda deve ser a função de onda Coupled Cluster e o operador Ω_k será definido como um operador de excitação, que terá a seguinte forma:

$$\Omega_K = R_k = r_0(k) + \sum_{a,i} r_i^a(k) \{a, i\} + \sum_{a,b,i,j} r_{ij}^{ab}(k) \{a^+ i b^+ j\} + \dots \quad (38)$$

Assim, pode-se definir a forma da função de onda para o EOM-CC:

$$\Psi = R e^T \Phi_0 \quad (39)$$

$$R\Phi_0 = (R_0 + R_1 + R_2)\Phi_0 = r_0\Phi_0 + \sum_{a,i} r_i^a \Phi_i^a + \frac{1}{4} \sum_{a,b,i,j} r_{ij}^{ab} \Phi_{ij}^{ab} + \dots \quad (40)$$

$$HR\Phi_0 = ER\Phi_0 \quad (41)$$

$$H = \exp(-T) H \exp(T) \quad (42)$$

Onde:

T = deve satisfazer a equação CCSD.

4. Resultados e Discussão

4.1 Otimização da geometria

4.1.1 Silola

Segue nas tabelas 1 e 2 o comparativo entre as otimizações da molécula nas diferentes funções de base:

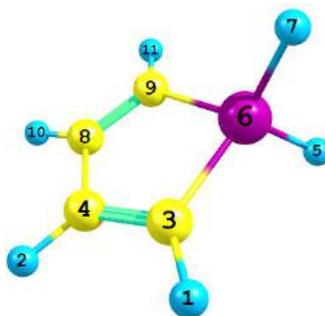


Figura 4: Molécula da silola.

Tabela 1: Comprimentos de ligação da Silola nas bases 6-31G(d,p), cc-pVTZ e aug-cc-pVTZ..

Comprimento de ligação (Å)			
Átomos	6-31G(d,p)	cc-pVTZ	aug-cc-pVTZ
R(1-3)	1,0815	1,0798	1,0806
R(2-4)	1,0856	1,0836	1,0842
R(3-4)	1,3529	1,3467	1,3471
R(3-6)	1,8780	1,8760	1,8763
R(4-8)	1,4929	1,4894	1,4890
R(5-6)	1,4791	1,4845	1,4848
R(6-7)	1,4791	1,4845	1,4848
R(6-9)	1,8780	1,8760	1,8763
R(8-9)	1,3529	1,3467	1,3471
R(8-10)	1,0856	1,0836	1,0842
R(9-11)	1,0815	1,0798	1,0806

Tabela 2: Ângulos de ligação da Silola nas bases 6-31G(d,p), cc-pVTZ e aug-cc-pVTZ.

Ângulos de ligação (°)			
Átomos	6-31G(d,p)	cc-pVTZ	aug-cc-pVTZ
A(1-3-4)	122,16	121,98	121,93
A(1-3-6)	130,52	130,95	130,99
A(2-4-3)	123,76	123,62	123,61
A(2-4-8)	119,63	119,57	119,58
A(4-3-6)	107,32	107,07	107,08
A(3-4-8)	116,61	116,82	116,81
A(3-6-5)	113,97	113,97	113,94
A(3-6-7)	113,96	113,96	113,94
A(3-6-9)	92,14	92,24	92,21
A(4-8-9)	116,61	116,82	116,81
A(4-8-10)	119,63	119,57	119,58
A(5-6-7)	108,33	108,26	108,36
A(5-6-9)	113,96	113,96	113,94
A(7-6-9)	113,97	113,97	113,94
A(6-9-8)	107,32	107,07	107,08
A(6-9-11)	130,52	130,95	130,99
A(9-8-10)	123,76	123,62	123,61
A(8-9-11)	122,16	121,98	121,93

Na descrição da geometria da molécula pode-se observar que os comprimentos de ligação possuem variação apenas na 3ª casa decimal, mostrando uma descrição similar das bases testadas. Nos ângulos de ligação, a variação entre as bases ainda é pequena, variando na 2ª casa decimal. Além disso, a utilização ou não de funções difusas nas bases de cálculo não levaram a grandes diferenças na descrição da geometria da silola.

As bases selecionadas para o trabalho foram as cc-pVTZ e aug-cc-pVTZ e as otimizações de geometria do ciclopentadieno, furano e tiofeno foram realizadas somente para essas bases.

4.2 Excitações verticais

4.2.1 Tiofeno

Seguem nas tabelas 3 e 4 as excitações verticais para a molécula tiofeno nas diferentes bases. Para esta molécula foi utilizada a simetria C2.

Tabela 3: Excitações verticais do tiofeno na base cc-pVTZ.

cc-pVTZ				
Estado	Orbitais	Natureza	E (eV)	Força do oscilador
2A	10B - 11B	$\pi - \pi^*$	5,887	0,082
1B	12A - 11B	$\pi - \pi^*$	6,288	0,088
3A	10B - 12B	$\pi - \text{Rdy}$	6,563	0,000
2B	12A - 12B	$\pi - \text{Rdy}$	6,702	0,002
4A	12A - 13A	$\pi - \text{Rdy}$	7,665	0,000
3B	10B - 13A	$\pi - \text{Rdy}$	8,051	0,002
5A	12A - 15A	$\pi - \pi^*$	8,053	0,313
4B	10B - 15A	$\pi - \pi^*$	8,084	0,103
5B	11A - 12B	$\sigma - \text{Ryd}$	8,132	0,005

Tabela 4: Excitações verticais do tiofeno na base aug-cc-pVTZ.

aug-cc-pVTZ				
Estado	Orbitais	Natureza	E (eV)	Força oscilador
2A	10B - 13B	$\pi - \pi^*$	5,788	0,086
1B	12A - 13B	$\pi - \pi^*$	6,159	0,082
3A	12A - 13A	$\pi - \text{Ryd}$	6,243	0,000
4A	10B - 22B	$\pi - \text{Ryd}$	6,304	0,000
2B	12A - 22B	$\pi - \text{Ryd}$	6,337	0,013
3B	10B - 13A	$\pi - \text{Ryd}$	6,543	0,000
5A	12A - 14A	$\pi - \text{Ryd}$	6,991	0,000
4B	12A - 11B	$\pi - \text{Ryd}$	7,000	0,030
5B	10B - 14A	$\pi - \text{Ryd}$	7,208	0,029
6A	10B - 11B	$\pi - \text{Ryd}$	7,309	0,000
7A	12A - 15A	$\pi - \text{Ryd}$	7,344	0,000
6B	12A - 14B	$\pi - \pi^*$	7,404	0,085
8A	12A - 17A	$\pi - \text{Ryd}$	7,524	0,000
9A	10B - 13B	$\pi - \pi^*$	7,572	0,281
7B	10B - 15A	$\pi - \text{Ryd}$	7,625	0,000
8B	10B - 24A	$\pi - \pi^*$	7,771	0,098
9B	12A - 12B	$\pi - \text{Ryd}$	7,774	0,001
10B	10B - 17A	$\pi - \text{Ryd}$	7,824	0,000
10A	10B - 14B	$\pi - \pi^*$	7,874	0,098

O primeiro estado excitado do tiofeno possui simetria 2A, correspondendo a uma transição π - π^* e nossa melhor estimativa para a energia de excitação é 5,79eV (base aug-cc-pVTZ). A base cc-pVTZ prevê um valor $\sim 0,1$ eV mais alto para a energia de excitação. Em ambos os casos, a transição apresenta força de oscilador diferente de zero. O segundo estado excitado (6,16eV na base aug-cc-pVTZ), com simetria 1B, também é caracterizada como uma transição π - π^* . A transição também possui força de oscilador diferente de zero. A base cc-pVTZ leva a um valor de excitação $\sim 0,1$ eV maior.

Após as duas primeiras transições π - π^* , um número grande de estados de Rydberg é previsto com a base aug-cc-pVTZ; como esperado, a base cc-pVTZ superestima a energia desses estados. Mesmo após os estados de Rydberg, a base cc-pVTZ apresenta resultados insatisfatórios, com diferenças de mais de 0,5eV em comparação com a base com funções difusas para as próximas transições π - π^* .

Segue no gráfico 1 as energias dos estados com força de oscilador diferente de zero versus a força do oscilador:

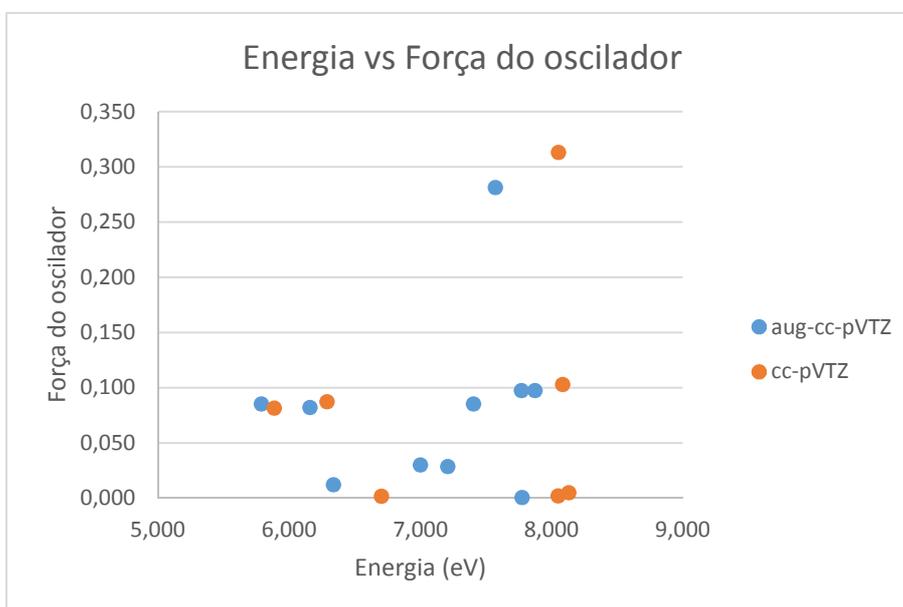


Gráfico 1: Energia de ionização vs força do oscilador para o tiofeno nas cc-pVTZ e aug-cc-pVTZ.

O gráfico torna evidente que, no caso do tiofeno, o uso de funções difusas é essencial a partir do terceiro estado excitado.

Jian Wan et al. (WAN,2001), prevêem os mesmos dois primeiros estados excitados, ambos atingidos via transições tipo $\pi-\pi^*$, e com valores de energia de excitação mais baixos em $\sim 0,5\text{eV}$ e $\sim 0,6\text{eV}$, respectivamente, em relação àqueles obtidos neste trabalho.

As próximas transições com força de oscilador diferente de zero para a base cc-pVTZ não podem ser comparadas, pois as próximas transições do tipo $\pi-\pi^*$ possuem energia com diferença de $1,3\text{eV}$. Para a base aug-cc-pVTZ é possível identificar as transições 2B, 4B e 5B, sendo as transições 2^1B_1 , 2^1B_2 e 4^1B_1 , respectivamente. A transições são do tipo $\pi-\text{Ryd}$, possuem mesma simetria, força do oscilador próximas e energia com diferença de $0,2\text{eV}$, $0,6$ e $0,5\text{eV}$. As transições 9A, 8B e 9B também podem ser identificadas como 5^1A_1 , 4^1B_2 e 5^1B_2 , possuindo mesma simetria, força do oscilador próximas e diferença de energia de $0,2\text{eV}$, $0,4\text{eV}$ e $0,3\text{eV}$.

Comparando o Gráfico 1 com a figura 5, podemos observar que o perfil das transições é similar ao obtido com a base aug-cc-pVTZ. É possível observar a banda A e B, representando as transições 2A e 1B e a banda C representando as transições 9A e 8B.

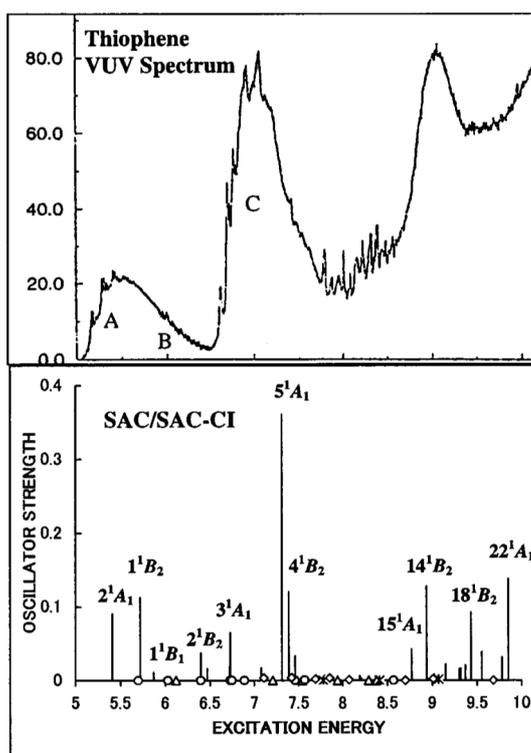


Figura 5: Comparação das transições eletrônicas teóricas utilizando o método SAC/SAC-CI com o espectro ultravioleta no vácuo para o tiofeno. Referência 22.

4.2.2 Furano

Seguem nas tabelas 5 e 6 as excitações verticais para a molécula furano nas diferentes bases. Para esta molécula foi utilizada a simetria Cs.

Tabela 5: Excitações verticais do furano na base cc-pVTZ.

cc-pVTZ				
Estado	Orbitais	Natureza	E (eV)	Força oscilador
1A''	7 A'' - 12 A'	$\pi - \pi^*$	6,865	0,154
2A'	11 A' - 12 A'	$\sigma - \pi^*$	7,003	0,001
2A''	7 A'' - 13 A'	$\pi - \text{Ryd}$	7,724	0,000
3A'	7 A'' - 8 A''	$\pi - \text{Ryd}$	8,373	0,026
3A''	7 A'' - 14 A'	$\pi - \text{Ryd}$	8,614	0,000
4A'	7 A'' - 9 A''	$\pi - \text{Ryd}$	8,902	0,001
5A'	7 A'' - 10 A''	$\pi - \pi^*$	8,903	0,513
4A''	11 A' - 10 A''	$\pi - \pi^*$	9,274	0,171
5A''	7 A'' - 15 A'	$\pi - \sigma^*$	9,292	0,000

Tabela 6: Excitações verticais do furano na base aug-cc-pVTZ.

aug-cc-pVTZ				
Estado	Orbitais	Natureza	E (eV)	Força oscilador
1A''	7A'' - 12A'	$\pi - \text{Ryd}$	6,188	0,000
2A''	7A'' - 14A'	$\pi - \pi^*$	6,545	0,174
2A'	7A'' - 8A''	$\pi - \text{Ryd}$	6,727	0,040
3A'	11A' - 21A'	$\pi - \pi^*$	6,874	0,000
3A''	7A'' - 13A'	$\pi - \text{Ryd}$	6,912	0,000
4A''	7A'' - 16A'	$\pi - \pi^*$	7,344	0,006
5A''	7A'' - 15A'	$\pi - \text{Ryd}$	7,353	0,000
4A'	7A'' - 9A''	$\pi - \text{Ryd}$	7,431	0,002
5A'	11A' - 12A'	$\pi - \text{Ryd}$	7,555	0,020
6A''	7A'' - 18A'	$\pi - \text{Ryd}$	7,748	0,000
7A''	11A' - 8A''	$\pi - \text{Ryd}$	8,173	0,000
6A'	11A' - 13A'	$\pi - \text{Ryd}$	8,202	0,006
7A'	7A'' - 11A''	$\pi - \pi^*$	8,295	0,029
8A'	7A'' - 13A''	$\pi - \pi^*$	8,395	0,414
9A'	7A'' - 10A''	$\pi - \text{Ryd}$	8,530	0,001
10A'	11A' - 14A'	$\pi - \pi^*$	8,627	0,012
8A''	7A'' - 21A'	$\pi - \text{Ryd}$	8,656	0,015
9A''	11A' - 9A''	$\pi - \text{Ryd}$	8,722	0,000
10A''	7A'' - 19A'	$\pi - \text{Ryd}$	8,822	0,000

Diferentemente das demais moléculas, o perfil para o estado excitado nas duas bases é diferente, pois já são descritas transições do tipo Rydberg para as primeiras transições encontradas para a base com funções difusas. Assim, somente a primeira transição comparável. O primeiro estado excitado do furano possui simetria A'' e mesmo tipo de transição $\pi - \pi^*$. Entretanto, trata-se do estado $1A''$ para a base cc-pVTZ e $2A''$ para a base aug-cc-pVTZ, isto ocorre pois a transição $1A''$ da base aug-cc-pVTZ é para orbitais de Rydberg, não descritos pela base cc-pVTZ. A nossa melhor estimativa para a energia de excitação é 6,54eV (base aug-cc-pVTZ). A base cc-pVTZ prevê um valor $\sim 0,3\text{eV}$ mais alto para a energia de excitação. Em ambos os casos, a transição apresenta força de oscilador diferente de zero.

O segundo estado excitado para a base aug-cc-pVTZ (6,73eV) possui simetria $2A'$ e é caracterizada como uma transição $\pi - \text{Ryd}$, possuindo força de oscilador diferente de zero. A base cc-pVTZ leva a um valor de excitação $\sim 0,3\text{eV}$ maior, mesma simetria e tipo de transição $\sigma - \pi^*$. Neste caso também observa-se diferença pela não descrição de orbitais do tipo Rydberg em baixa energia da base sem a função difusa. As demais transições para ambas as bases são do tipo $\pi - \pi^*$ e $\pi - \text{Ryd}$. A base cc-pVTZ superestima a energia desses estados, sendo inapropriada para a sua descrição.

Segue no gráfico 2 as energias dos estados com força do oscilador diferente de zero versus a força do oscilador:

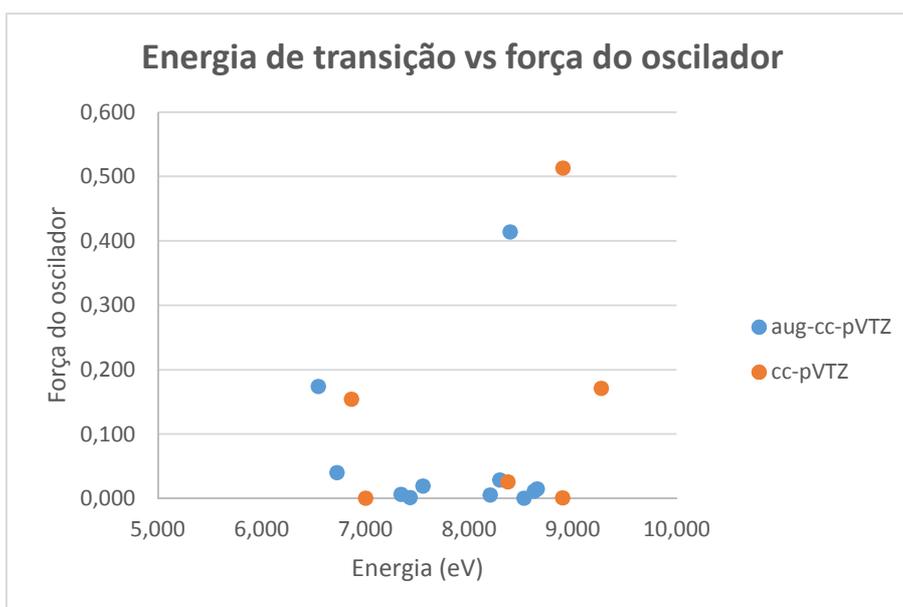


Gráfico 2: Energia de ionização vs força do oscilador para o furano nas cc-pVTZ e aug-cc-pVTZ.

O gráfico torna evidente que, no caso do furano, o uso de funções difusas é essencial a partir do terceiro estado excitado.

Comparado os resultados com o obtido pelo estudo do Haruyuki Nakano et al. (NAKANO, 1995), observa-se que a primeira transição com força do oscilador diferente de zero é a $1^1B_2^+$ com energia de 6,06eV para o valor experimental. Os valores para a energia e simetria referente a este estado são coerentes com os valores encontrados na referência. A energia encontrada difere do valor experimental de 0,5 e 0,8eV para as bases aug-cc-pVTZ e cc-pVTZ, respectivamente, indicando melhor descrição para a base aug-cc-pVTZ.

O estado com maior intensidade no espectro de absorção é o $4^1A_1^+$ e energia experimental no valor de 7,82eV. O estado referente a este é o $8A'$, com energia variando de 0,6eV para a base aug-cc-pVTZ e 1,1eV para a base cc-pVTZ. Indicando também melhor descrição para a base aug-cc-pVTZ.

Para as transições classificadas como de Rydberg, temos como primeira transição $1A''$ de energia de 0,3eV de diferença para o valor experimental, força do oscilador igual a zero e mesma simetria A'' . Para o próximo estado 1B_1 observa-se diferença de 0,3eV e mesma simetria. Para o estado 3^1B_2 ($2A'$) o valor da energia difere também de 0,3eV para o valor experimental e mesma simetria. Para as transições $4A''$, $4A'$ e $5A'$, podemos comparar com os estados 3^1B_2 , 3^1A_1 e 3^1B_1 , com diferença de energia de 0,1eV, 0,1eV e 0,3eV, respectivamente, em relação aos valores experimentais. Pode-se observar também o comparativo do gráfico 2 com a figura 6, mostrando o mesmo perfil para as excitações verticais para o furano. Pode-se concluir que os valores para as excitações verticais do furano na base aug-cc-pVTZ são coerentes com os valores e caracterização dos resultados obtidos por Haruyuki Nakano et al.

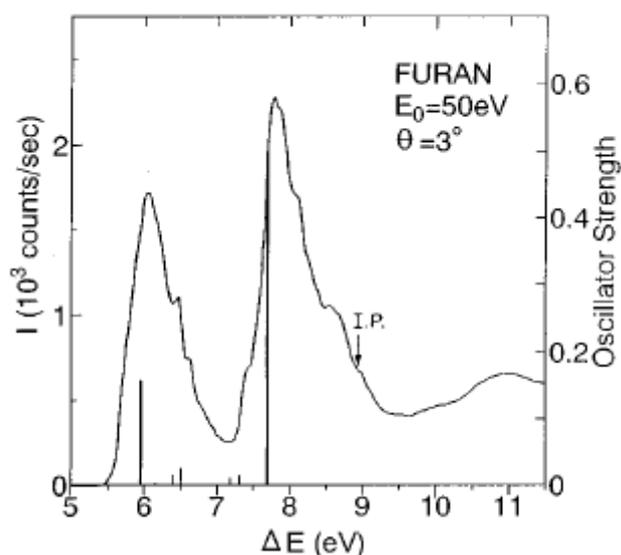


Figura 6: Espectro ultravioleta para o furano vs excitação vertical a partir do método MRMP.

Referência 24.

4.2.3 Ciclopentadieno

Seguem nas tabelas 7 e 8 as excitações verticais para a molécula ciclopentadieno nas diferentes bases. Para esta molécula foi utilizada a simetria Cs.

Tabela 7: Excitações verticais do ciclopentadieno na base aug-cc-pVTZ.

cc-pVTZ				
Estado	Orbitais	Natureza	E (eV)	Força do oscilador
1A''	7 A'' - 12 A'	$\pi - \pi^*$	5,840	0,094
2A'	11 A' - 12 A'	$\pi - \pi^*$	7,173	0,008
2A''	7 A'' - 13 A'	$\pi - \text{Ryd}$	7,257	0,000
3A''	7 A'' - 14 A'	$\pi - \text{Ryd}$	8,160	0,000
3A'	7 A'' - 8 A''	$\pi - \text{Ryd}$	8,205	0,022
4A''	6 A'' - 12 A'	$\sigma - \pi^*$	8,314	0,000
4A'	10 A' - 12 A'	$\sigma - \pi^*$	8,455	0,000
5A''	7 A'' - 15 A'	$\pi - \sigma^*$	8,838	0,000
5A'	9 A' - 12 A'	$\sigma - \pi^*$	8,840	0,001

Tabela 8: Excitações verticais do ciclopentadieno na base aug-cc-pVTZ.

aug-cc-pVTZ				
Estado	Orbitais	Natureza	E (eV)	Força do oscilador
1A''	7A'' - 17A'	$\pi - \pi^*$	5,705	0,092
2A''	7A'' - 12A'	$\pi - \text{Ryd}$	5,862	0,000
2A'	7A'' - 8A''	$\pi - \text{Ryd}$	6,475	0,038
3A''	7A'' - 13A'	$\pi - \text{Ryd}$	6,530	0,000
4A''	7A'' - 14A'	$\pi - \pi^*$	6,639	0,046
3A'	7A'' - 18A''	$\pi - \pi^*$	7,001	0,001
5A''	7A'' - 15A'	$\pi - \text{Ryd}$	7,059	0,000
4A'	7A'' - 9A''	$\pi - \text{Ryd}$	7,112	0,001
6A''	7A'' - 16A'	$\pi - \text{Ryd}$	7,296	0,000
7A''	7A'' - 18A'	$\pi - \pi^*$	7,775	0,009
5A'	7A'' - 11A''	$\pi - \pi^*$	7,994	0,014
6A'	11A' - 12A'	$\pi - \text{Ryd}$	8,172	0,012
8A''	6A'' - 17A'	$\sigma - \pi^*$	8,233	0,000
7A'	7A'' - 10A''	$\pi - \text{Ryd}$	8,346	0,000
8A'	10A' - 17A'	$\sigma - \pi^*$	8,371	0,000
9A'	7A'' - 13A''	$\pi - \pi^*$	8,377	0,521
9A''	7A'' - 19A'	$\pi - \text{Ryd}$	8,387	0,000
10A''	7A'' - 21A'	$\pi - \text{Ryd}$	8,500	0,000
10A'	7A'' - 12A''	$\pi - \text{Ryd}$	8,641	0,017

O primeiro estado excitado do ciclopentadieno possui simetria 1A'', correspondendo a uma transição $\pi - \pi^*$ e nossa melhor estimativa para a energia de excitação é 5,70eV (base aug-cc-pVTZ). A base cc-pVTZ prevê um valor $\sim 0,1$ eV mais alto para a energia de excitação. Em ambos os casos, a transição apresenta força de oscilador diferente de zero.

O segundo estado excitado (7,17eV na base cc-pVTZ), com simetria 2A', também é caracterizado como uma transição $\pi - \pi^*$. A transição também possui força de oscilador diferente de zero. A base aug-cc-pVTZ apresenta uma energia de $\sim 0,7$ eV menor e uma transição do tipo $\pi - \text{Ryd}$, demonstrando uma descrição que superestima as energias de transições do tipo Rydberg.

Os demais estados são do tipo $\pi - \pi^*$ e $\pi - \text{Ryd}$ para ambas as bases e apenas mais dois estados são equivalentes entre as bases. O estado 3A' da base cc-pVTZ equivale com a transição 6A' para a base aug-cc-pVTZ, com mesma simetria e diferença de energia de 0,03eV. E o estado 5A' da base cc-pVTZ (5A') equivale com a transição 8A' para a base aug-cc-pVTZ,

com mesma simetria, tipo de transição e diferença de energia de 0,5eV. Entretanto, a força do oscilador para este estado na base aug-cc-pVTZ é igual a zero.

Segue o gráfico 3 contendo as energias dos estados com força do oscilador diferente de zero versus a força do oscilador:

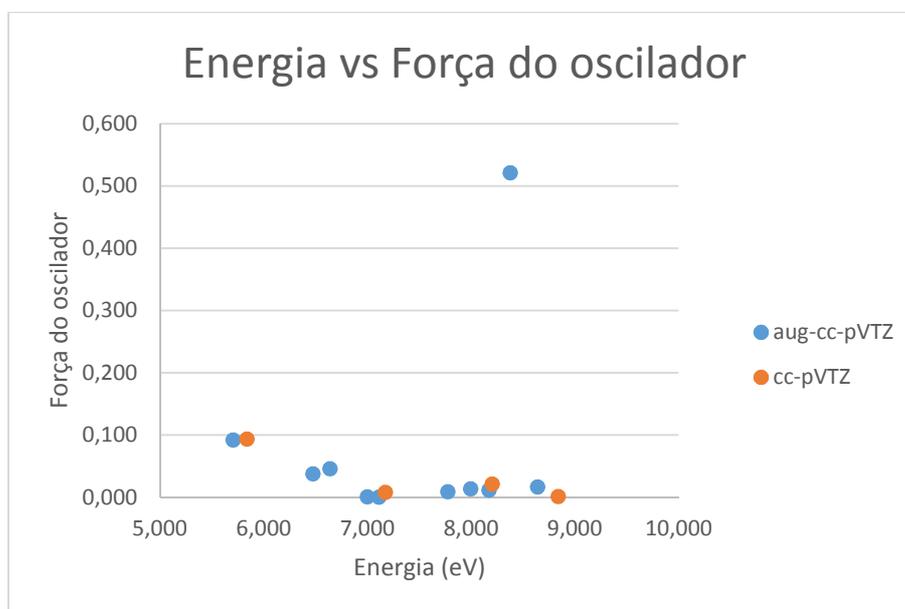


Gráfico 3: Energia de ionização vs força do oscilador para o ciclopentadieno nas cc-pVTZ e aug-cc-pVTZ.

O gráfico torna evidente que, no caso do ciclopentadieno, o uso de funções difusas é essencial a partir do segundo estado excitado.

Comparando os resultados obtidos com o realizado pelos Haruyuki Nakano et al. (NAKANO, 1995) observa-se que o primeiro estado excitado é o $1^1B_2^+$ é caracterizado como uma transição $\pi - \pi^*$, com energia experimental de 5,34eV. Comparando com energia encontrada pode-se observar uma diferença de 0,5 e 0,3eV para as bases cc-pVTZ e aug-cc-pVTZ e mesmo tipo de transição, sendo coerente com o valor encontrado pelos outros métodos descritos na referência, exceto CASSCF.

O estado que mais contribui para espectro eletrônico é o $4^1A_1^+$ com valor de energia experimental de 8,06eV, comparando com o estado $9A'$ observa-se que possuem mesma simetria, e diferença de energia de 0,3eV. O que também foi um valor coerente com os encontrados nos demais métodos, exceto CASSCF.

Os estados $1^1B_2^+$ e $4^1A_1^+$ são os mais intensos observados no espectro eletrônico do ciclopentadieno, conforme mostra a figura 7. Comparando a figura 7 com o gráfico 5 pode-

se observar o mesmo perfil, assim como discutido na referência 24. Além disso, as transições do tipo Rydberg também estão coerentes com o encontrado na referência.

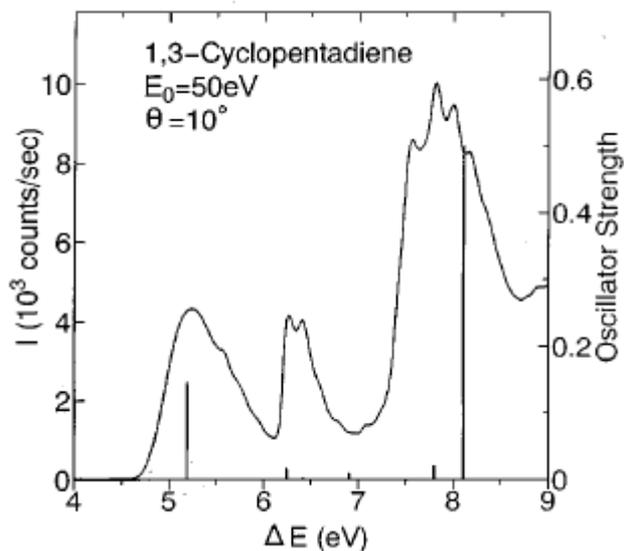


Figura 7: Espectro ultravioleta para o ciclopentadieno vs excitação vertical a partir do método MRMP. Referência 24.

4.2.4 Silola

Seguem nas tabelas 9, 10 e 11 excitações verticais para a molécula silola nas diferentes bases. Para esta molécula foi utilizada a simetria C2.

Tabela 9: Excitações verticais da silola na base 6-31G(d,p).

6-31G(d,p)				
Estado	Orbitais	Natureza	E (eV)	Força do oscilador
1B	12A - 11B	$\pi - \pi^*$	5,313	0,062
2A	9B - 11B	$\sigma - \pi^*$	6,366	0,000
2B	11A - 11B	$\sigma - \pi^*$	6,900	0,013
3A	10B - 11B	$\pi - \pi^*$	7,280	0,051
3B	12A - 12B	$\pi - \text{Ryd}$	7,291	0,005
4A	12A - 13A	$\pi - \text{Ryd}$	8,044	0,000
4B	10A - 11B	$\sigma - \pi^*$	8,320	0,009
5A	8B - 11B	$\pi - \pi^*$	8,712	0,112
5B	11A - 12B	$\sigma - \text{Ryd}$	9,322	0,051

Tabela 10: Excitações verticais da silola na base cc-pVTZ.

cc-pVTZ				
Estado	Orbitais	Natureza	E (eV)	Força do oscilador
1B	12A - 11B	$\pi - \pi^*$	5,052	0,059
2A	9B - 11B	$\sigma - \pi^*$	6,122	0,000
2B	11A - 11B	$\sigma - \pi^*$	6,610	0,007
3A	10B - 11B	$\pi - \pi^*$	7,086	0,045
3B	12A - 12B	$\pi - \text{Ryd}$	7,147	0,008
4A	12A - 13A	$\pi - \text{Ryd}$	7,426	0,000
5A	12A - 13A	$\pi - \text{Ryd}$	8,027	0,000
4B	10A - 11B	$\sigma - \pi^*$	8,095	0,008
5B	12A - 13B	$\pi - \text{Ryd}$	8,618	0,016

Tabela 11: Excitações verticais da silola na base aug-cc-pVTZ.

aug-cc-pVTZ				
Estado	Orbitais	Natureza	E (eV)	Força do oscilador
1B	12A - 14B	$\pi - \pi^*$	4,971	0,060
2A	9B - 14B	$\sigma - \pi^*$	6,063	0,000
3A	11A - 13A	$\sigma - \sigma^*$	6,230	0,000
2B	11A - 14B	$\sigma - \pi^*$	6,534	0,011
3B	12A - 11B	$\pi - \text{Ryd}$	6,601	0,018
4A	10B - 14B	$\pi - \pi^*$	6,952	0,025
5A	12A - 14A	$\pi - \text{Ryd}$	7,015	0,000
4B	12A - 12B	$\pi - \text{Ryd}$	7,079	0,013
6A	12A - 16A	$\pi - \text{Ryd}$	7,178	0,000
5B	12A - 13B	$\pi - \pi^*$	7,186	0,031
7A	12A - 15A	$\pi - \text{Ryd}$	7,446	0,000
8A	12A - 17A	$\pi - \text{Ryd}$	7,971	0,250
6B	12A - 12B	$\pi - \text{Ryd}$	7,990	0,000
7B	10A - 14B	$\sigma - \pi^*$	8,044	0,007
8B	12A - 15B	$\pi - \sigma^*$	8,062	0,000
9A	12A - 17A	$\pi - \text{Ryd}$	8,308	0,099
10A	12A - 22A	$\pi - \sigma^*$	8,372	0,000
9B	9B - 13A	$\sigma - \sigma^*$	8,373	0,006
10B	10B - 13A	$\pi - \sigma^*$	8,580	0,000

As excitações verticais e forças do oscilador correspondentes encontram-se listadas nas tabelas 9, 10 e 11. As transições com força de oscilador diferente de zero aparecem destacadas em vermelho.

O primeiro estado excitado é o 1B, correspondente a uma transição $\pi-\pi^*$. A base de Pople prevê a energia de excitação $\sim 0,3\text{eV}$ maior do que as bases de Dunning. O menor obtido para essa transição, $4,97\text{eV}$, ainda se encontra na faixa do ultravioleta.

O próximo estado excitado com força do oscilador diferente de zero (embora pequena) é uma transição tipo $\sigma-\pi^*$ para o estado 2B. As bases cc-pVTZ e aug-cc-pVTZ apresentam uma diferença de $\sim 0,07\text{eV}$ na energia de transição prevista ($6,53\text{eV}$ para a aug-cc-pVTZ). A base de Pople novamente prevê uma energia de transição maior por $\sim 0,3\text{eV}$ do que a energia na base cc-pVTZ.

A terceira transição com força de oscilador diferente de zero é distinta para os cálculos com e sem funções difusas, devido à diminuição de energia dos estados de Rydberg com a inclusão dessas últimas. A transição $\pi-\pi^*$ para o estado 3A, de energia igual a $7,28\text{eV}$ na base 6-31G(d,p) e $7,09\text{eV}$ na base cc-pVTZ (diferença de $\sim 0,2\text{eV}$). Na base aug-cc-pVTZ, duas diferenças principais podem ser observadas. A primeira delas é que um estado $\sigma-\sigma^*$ de mesma simetria aparece com menor energia. Além disso, uma transição para um estado de Rydberg com energia mais baixa é prevista em $6,6\text{eV}$. A transição para um estado de Rydberg em uma energia menor para a base contendo funções difusas em relação às demais era esperado, pois com a inclusão das funções difusas na base o cálculo corrige a presença desses estados, o que não ocorre para as demais.

A quarta transição com força de oscilador diferente de zero para a base com funções difusas é a 4A, não ocorrendo para as demais bases. Este estado se trata de uma transição $\pi-\pi^*$, que pode se equivaler com a transição 3A das outras bases, visto que a simetria, a energia e a natureza da transição é a mesma.

A quarta transição com força de oscilador diferente de zero para as bases 6-31G(d,p) e cc-pVTZ é a 3B, com energia de $7,291\text{eV}$ e $7,147\text{eV}$, respectivamente, são transições para estados de Rydberg. A quinta transição com força de oscilador diferente de zero para as bases 6-31G(d,p) e cc-pVTZ é a 4B, sendo do tipo $\sigma-\pi^*$ e com energias de $8,320\text{eV}$ e $8,095\text{eV}$, respectivamente.

A sexta transição para a base 6-31G(d,p) é a 5A, que também não ocorre para as demais bases, se tratando de uma transição $\pi-\pi^*$. A transição 5A para as demais bases são transições para estados de Rydberg, não sendo descrita pela base 6-31G(d,p) pois é pequena, não levando em consideração esses estados.

A transição 5B, que é a sétima transição para as bases 6-31G(d,p) e aug-cc-pVTZ e sexta para a base cc-pVTZ. Possui energias relacionadas a transição bem discrepantes nas diferentes bases, possuindo diferença de 2,1eV, sendo uma transição com uma probabilidade bem maior na base 6-31G(d,p).

Para a base aug-cc-pVTZ como foram calculados mais estados é possível destacar mais quatro transições com força de oscilador diferente de zero: 8A, 7B e 9A e 9B, que possuem energias menores que a transição 5B para as bases sem a função difusa e são transições do tipo $\pi - \text{Ryd}$ para os estados 8A e 9A, do tipo $\sigma - \pi^*$ para o 7B e $\sigma - \sigma^*$ para o 9B. Ou seja, pode-se concluir que a transição 5B para as bases sem função difusa é uma transição que ainda não foi calculada para a base com função difusa.

Segue no gráfico 4 as energias dos estados versus a força do oscilador. Somente os estados com força do oscilador diferente de zero foram incluídos:

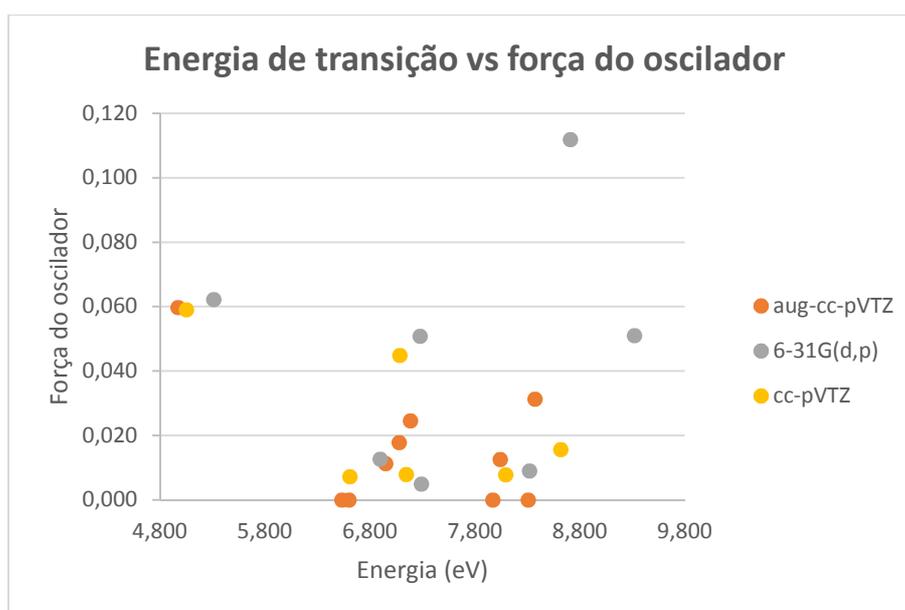


Gráfico 4: Energia de ionização vs força do oscilador para a silola nas bases 6-31G(d,p), cc-pVTZ e aug-cc-pVTZ.

A partir do gráfico 4 é possível observar os diferentes perfis dos estados nas bases, com a força do oscilador fornecendo uma medida da probabilidade relativa de transição para os diferentes estados. O perfil até o segundo estado excitado foi bem similar, entretanto conforme se avança nos estados, este perfil vai se diferenciando. Isso ocorre devido ao número pequeno de funções na base 6-31G(d,p), que é insuficiente para descrever excitações para camadas mais externas, gerando uma descrição pior que a base cc-pVTZ. No entanto,

em um estudo em que só os dois primeiros estados excitados forem de interesse, a base 6-31(d,p) poderiam resultar em resultados qualitativamente corretos. O perfil da base aug-cc-pVTZ foi mais discrepante em relação as outras bases sem funções difusas, pois as transições com força do oscilador maiores são para orbitais de Rydberg, os quais são mal descritos por bases sem função difusa.

Os resultados obtidos com o estudo realizado por A. Alparone (ALPARONE, 2014) observa-se que para o primeiro estado a energia média calculada pelos diferentes métodos DFT/B3LYP foi de 4,465eV, mais próximo do valor utilizando a base aug-cc-pVTZ que foi de 4,971eV. Os cálculos com o funcional LC- ω PBE são os que mais se aproximam do valor obtido nesse trabalho, de 4,681eV. A caracterização da transição também é descrita como transição de orbital π para π^* e mesma simetria B. Para o estado com maior absorção o valor de energia foi de 8,238eV e simetria A, assim como o obtido pela base aug-cc-pVTZ que possui simetria A e energia no valor de 8,308eV.

4.2.4.1 Comparação entre as moléculas do grupo

A partir das comparações realizadas entre os resultados obtidos e os da literatura observa-se que todos estão coerentes com a simetria do estado, tipo de transição e energia. Estas diferem de uma média 0,5eV entre a literatura e os dados para a base aug-cc-pVTZ. Iremos assumir, num primeiro momento, que os primeiros estados caracterizados com o método CCSD/aug-cc-pVTZ para a silola apresentem desvios similares em relação aos resultados experimentais.

Todas as moléculas da série apresentam como primeiro estado excitado uma transição do tipo $\pi - \pi^*$ e simetria A'' (B) para as moléculas de furano, silola e ciclopentadieno. Para o tiofeno a simetria do estado é A'. Além disso, a descrição do primeiro estado é igual para as bases com e sem função difusa. Os valores de energia para o primeiro estado variam de acordo com a molécula, sendo a silola que possui o menor valor (4,97eV), se diferenciando de $\sim 0,7$ eV para a segunda menor energia (ciclopentadieno).

As transições com força do oscilador diferente de zero em toda a série variam entre transições do tipo $\pi - \pi^*$ e π -Ryd, a silola sendo a exceção, que apresenta transições $\sigma - \pi^*$ em valores relativamente baixos de energia com força do oscilador significativa.

A diferença de energia entre o primeiro e segundo estado excitado para a silola apresenta um valor de 1,6eV, sendo o maior da série. Este delta para as demais moléculas é de 0,4eV para o tiofeno, 0,2eV para o furano e 0,8eV para o ciclopentadieno. Em relação aos demais deltas de energia o comportamento da silola é semelhante ao do tiofeno e ciclopentadieno.

4.3. Distorção em relação a dobra do anel

Como vimos na seção anterior a descrição dos estados excitados para a base cc-pVTZ foi eficaz somente nos primeiros estados, para os demais esta descrição não foi eficaz devido a presença de transições para orbitais do tipo Rydberg, que não são descritas em bases sem funções difusas. Para a superfícies de energia potencial calculadas foi utilizada a base cc-pVTZ, então apenas os primeiros estados estão bem descritos. Os estados de maior energia de excitação estão com energia superestimada.

4.3.1 Tiofeno

Segue no gráfico 5 o perfil de energia ao longo da distorção para o tiofeno, na base cc-pVTZ em simetria Cs:

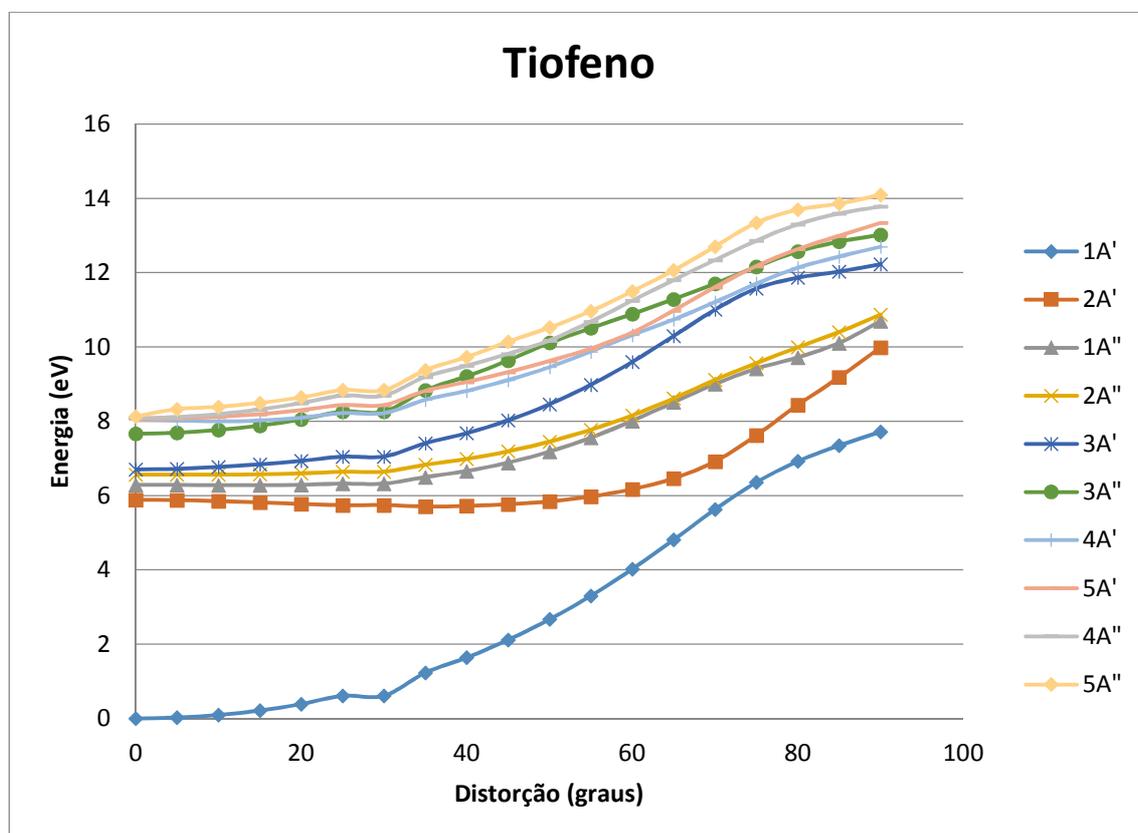


Gráfico 5: Corte da superfície de energia potencial ao longo da distorção do tiofeno, na base cc-pVTZ em simetria Cs.

A partir do gráfico é possível observar que ao longo da distorção a diferença de energia para o primeiro estado diminui conforme aumenta a distorção, varia desde uma diferença de 5,9eV até um valor mínimo de 1,3eV, o que pode indicar um cruzamento entre o estado fundamental e o primeiro estado excitado nessa região. Para o primeiro estado excitado pode-se observar que este não cruza com outro estado. Entretanto, possuem energias muito próximas podendo interagir, diferente do que ocorre para a molécula da silola.

Para melhor observação das superfícies dos estados excitados, serão apresentadas separadamente as transições com força de oscilador diferente de zero, exibindo os estados próximo as principais transições e prevendo possíveis mudanças na simetria da transição. Seguem os gráficos 6 e 7 para as principais transições com força de oscilador diferente de zero 1A'', 5A' e 4A'', respectivamente.

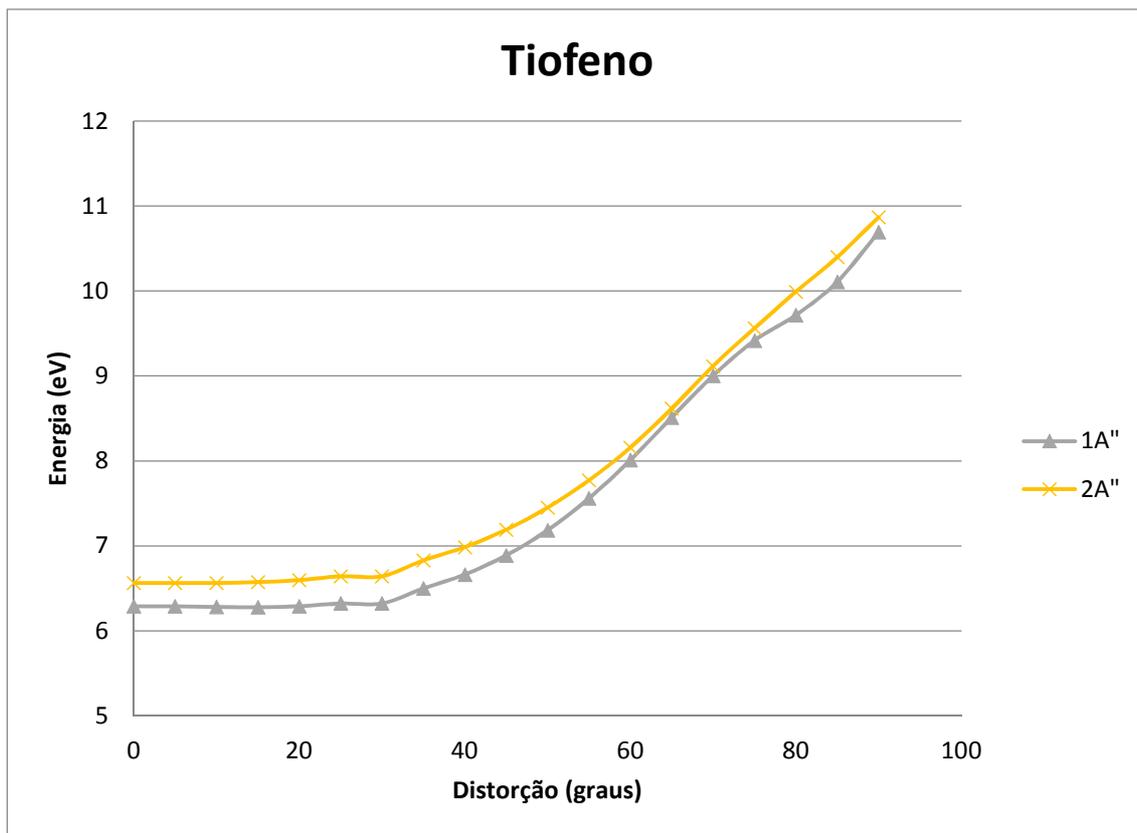


Gráfico 6: Corte da superfície de energia potencial ao longo da distorção do tiofeno, na base cc-pVTZ em simetria Cs. Transições próximas ao estado 1A'.

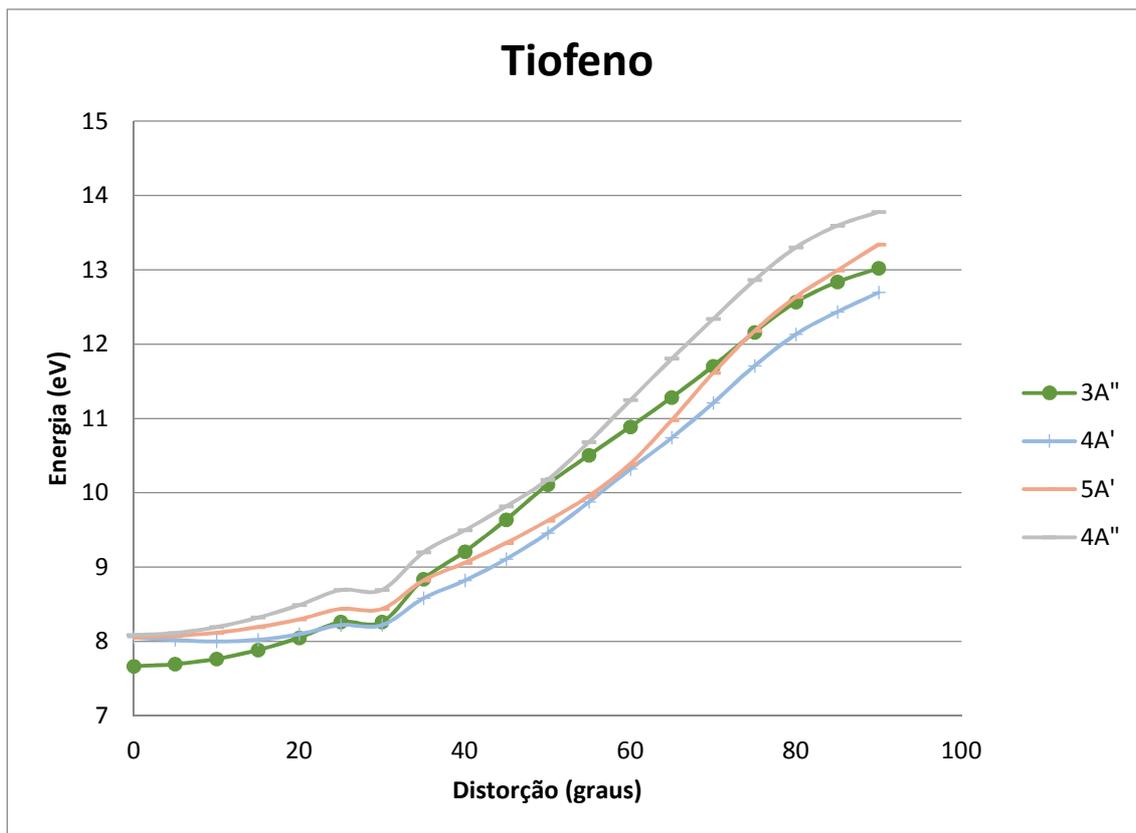


Gráfico 7: Corte da superfície de energia potencial ao longo da distorção do tiofeno, na base cc-pVTZ em simetria Cs. Transições próximas ao estado 5A' e 4A''.

O estado 2A'' possui interação com o estado 1A'', não se cruzando, indicando pontos de interseção cônica. Para os estados 5A' e 4A'' ambos interagem nos pontos de menor distorção da molécula e ao longo da distorção eles ficam mais discrepantes. Um ponto interessante é o estado 3A'' o qual interage com ambos os estados com força de oscilador diferente de zero, separadamente ao longo da distorção. Além disso, o estado 5A' interage com o estado 4A'. Todos esses pontos de interação indicam interseções cônicas.

4.3.2 Furano

Segue no gráfico 8 o perfil de energia ao longo da distorção para o furano, na base cc-pVTZ em simetria Cs:

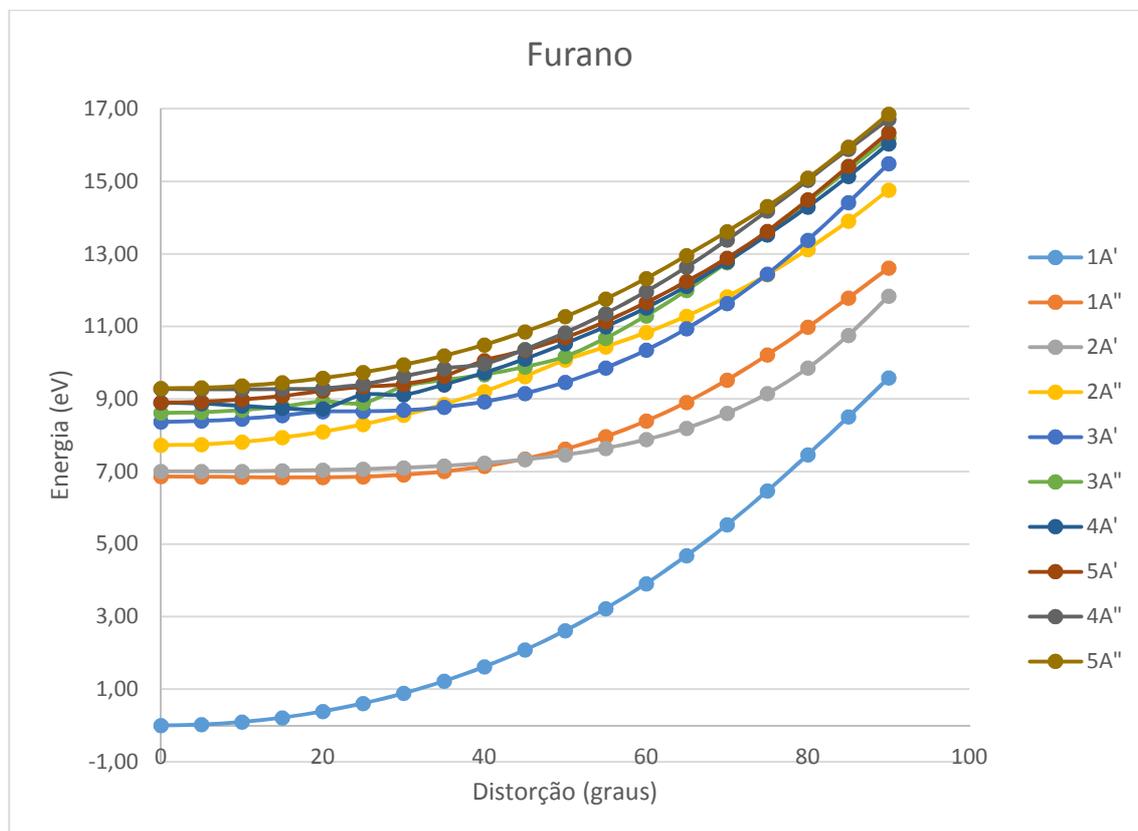


Gráfico 8: Corte da superfície de energia potencial ao longo da distorção do furano, na base cc-pVTZ em simetria Cs

A partir do gráfico é possível observar que ao longo da distorção a diferença de energia para o primeiro estado excitado diminui conforme aumenta a distorção, varia desde uma diferença de 6,9eV até um mínimo de 3,0eV. Para o primeiro estado excitado observa-se que este cruza com o segundo estado, diferente do que acontece nas moléculas de silola, tiofeno e ciclopentadieno, cujo primeiro estado não apresenta cruzamentos, sendo o estado 2A' o com força de oscilador diferente de zero e o 1A'' não.

Para melhor observação das superfícies dos estados excitados, serão apresentadas separadamente as transições com força de oscilador diferente de zero, exibindo os estados próximo as principais transições e prevendo possíveis mudanças na simetria da transição.

Seguem os gráficos 9, 10 e 11 as transições com força de oscilador diferente de zero 3A', 5A' e 4A'', respectivamente.

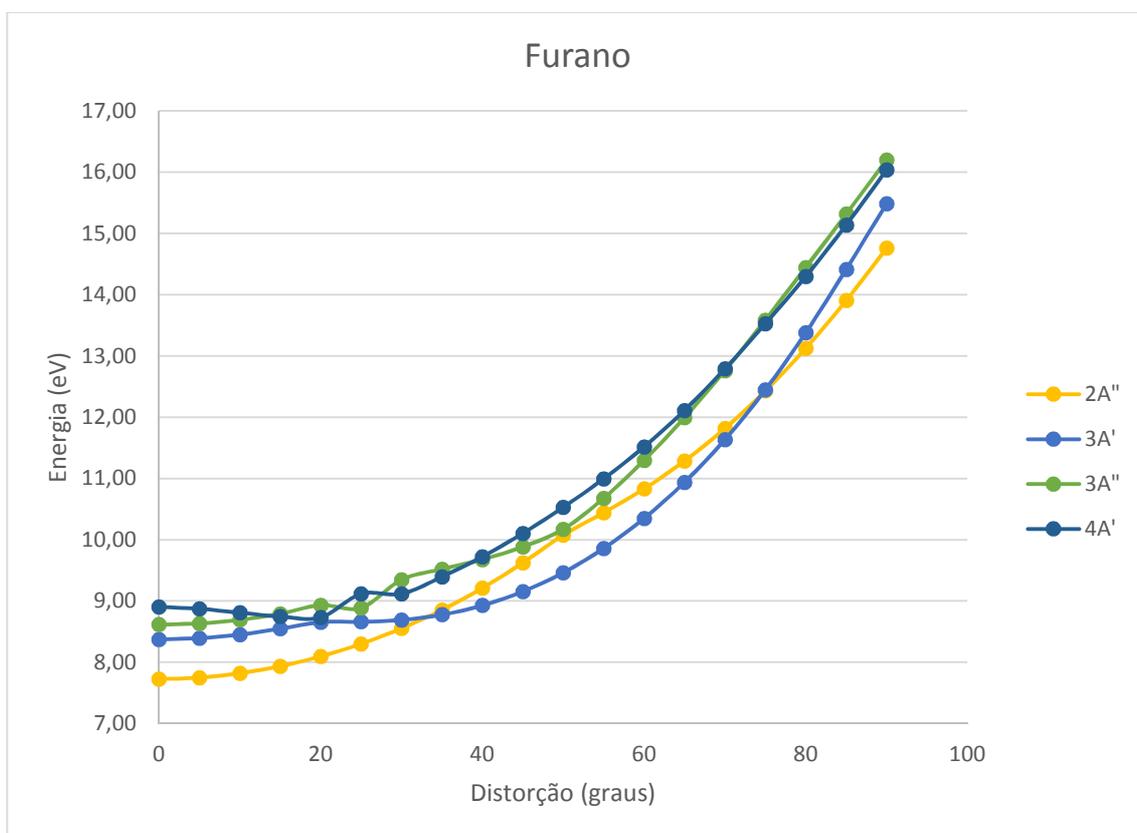


Gráfico 9: Corte da superfície de energia potencial ao longo da distorção do furano, na base cc-pVTZ em simetria Cs. Transições próximas ao estado 3A'.

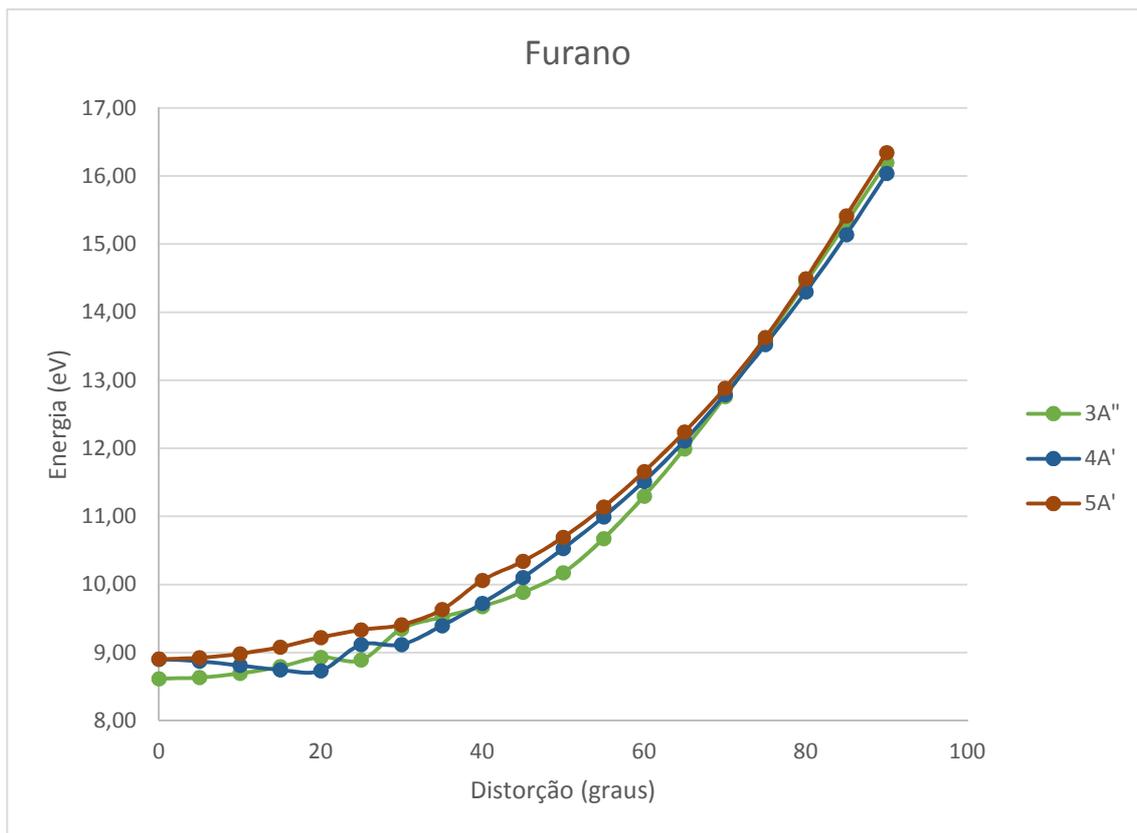


Gráfico 10: Corte da superfície de energia potencial ao longo da distorção do furano, na base cc-pVTZ em simetria Cs. Transições próximas ao estado 5A'.

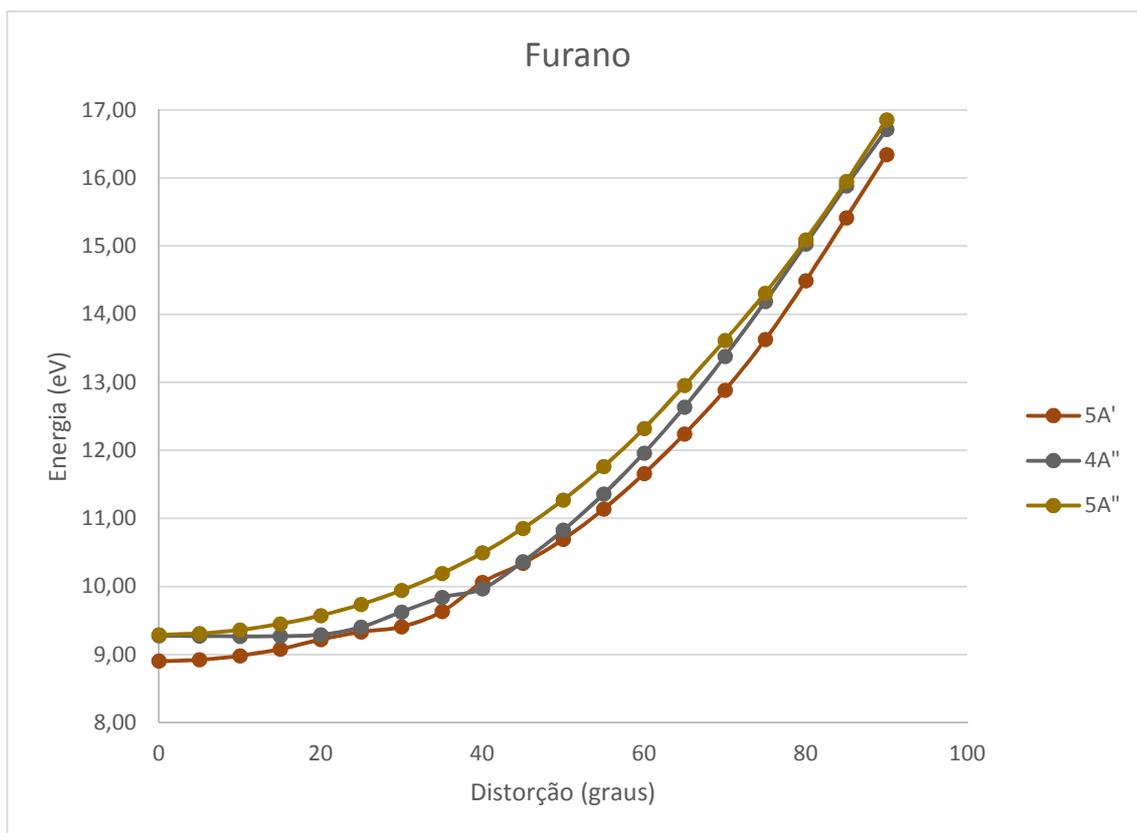


Gráfico 11: Corte da superfície de energia potencial ao longo da distorção do furano, na base cc-pVTZ em simetria Cs. Transições próximas ao estado 4A''.

Analisando o gráfico 9 observa-se que o estado 3A' interage com mais três estados ao longo da distorção: 2A'', 3A'' e 4A'. Para o estado 5A' este interage com os estados 3A'' e 4A'. E o estado 4A'' interage com os estados 5A' e 5A''. Um ponto interessante é que os dois estados com força de oscilador diferente de zero interagem. Todas essas interações são indicações de interseções cônicas.

4.3.3 Ciclopentadieno

Segue abaixo o perfil de energia ao longo da distorção para o ciclopentadieno, na base cc-pVTZ em simetria Cs:

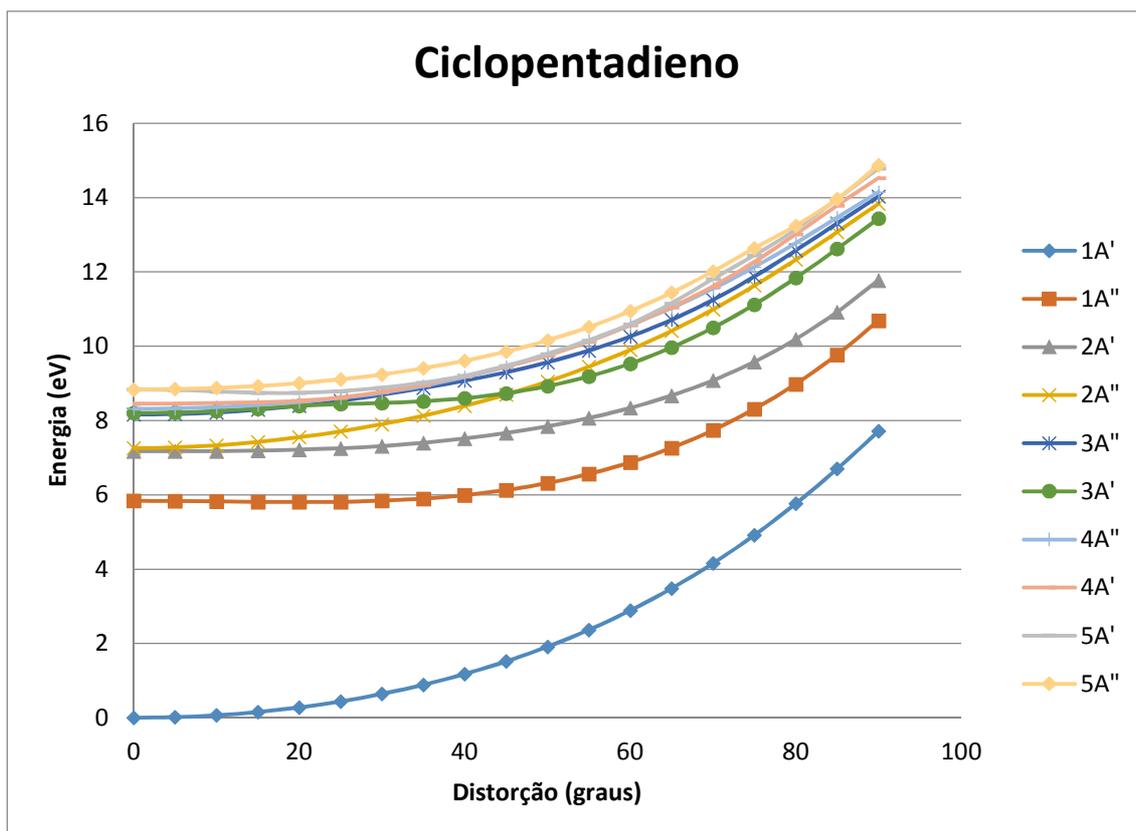


Gráfico 12: Corte da superfície de energia potencial ao longo da distorção do ciclopentadieno, na base cc-pVTZ em simetria Cs.

A partir do gráfico é possível observar que ao longo da distorção a diferença de energia para a primeira excitação diminui conforme aumenta a distorção, varia desde uma diferença de 5,8eV até um mínimo de 3,0eV. Para o primeiro estado excitado pode-se observar que este não interage com nenhum outro com diferença de energia de 1,3eV, semelhante a molécula da silola.

Para melhor observação das superfícies dos estados excitados, serão apresentadas separadamente os estados principais com força de oscilador diferente de zero 3A', exibindo os estados próximos a principal transição e prevendo possíveis mudanças na simetria da

transição. Segue abaixo o gráfico para a transição com força de oscilador diferente de zero $3A'$.

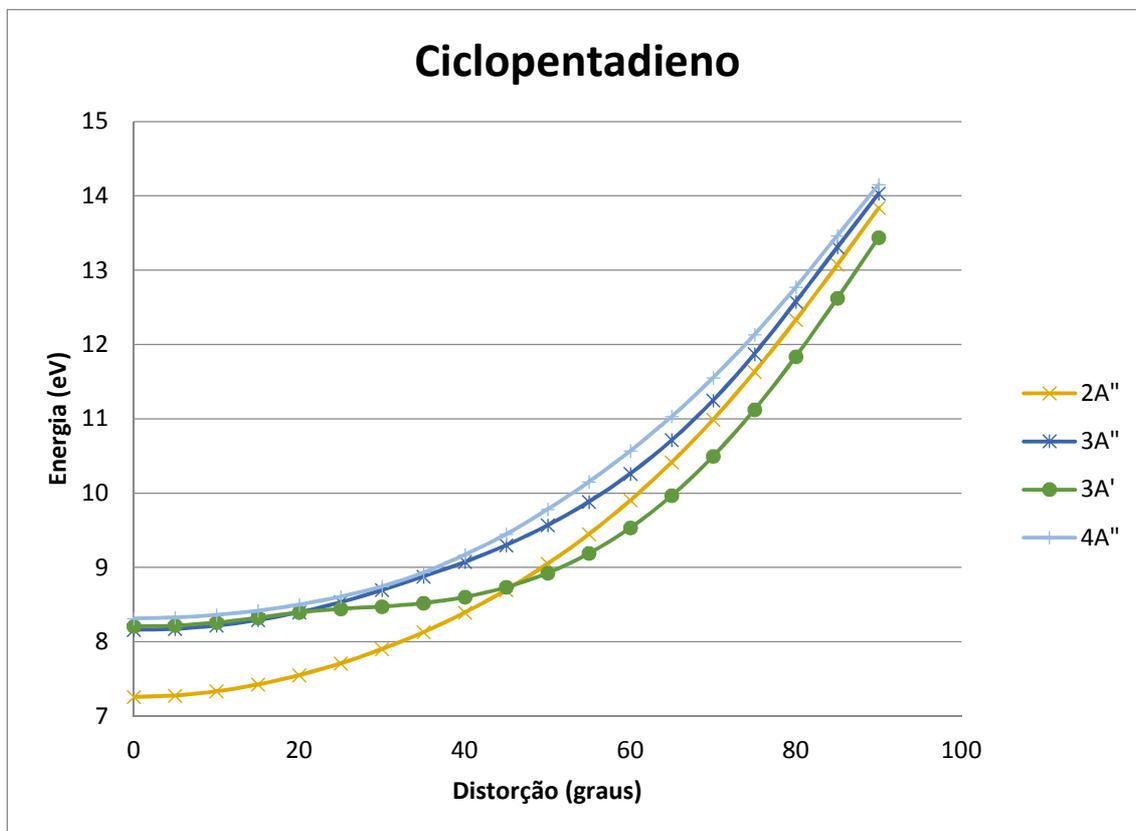


Gráfico 13: Corte da superfície de energia potencial ao longo da distorção do ciclopentadieno, na base cc-pVTZ em simetria Cs. Transições próximas ao estado $3A'$.

A partir do gráfico pode-se observar que o estado $3A'$ interage com mais três estados: $2A''$, $3A''$ e $4A''$. Todos os cruzamentos são indicações de transições cônicas. Comparando esses resultados com o obtido por Schalk et al. (SCHALK, 2010), podemos evidenciar interseções cônicas entre os estados $2A''$ e $3A'$ conforme observa-se o cruzamento entre eles ao longo da distorção.

4.3.1 Silola

Segue no gráfico 14 o perfil de energia ao longo da distorção para a silola, na base cc-pVTZ em simetria Cs:

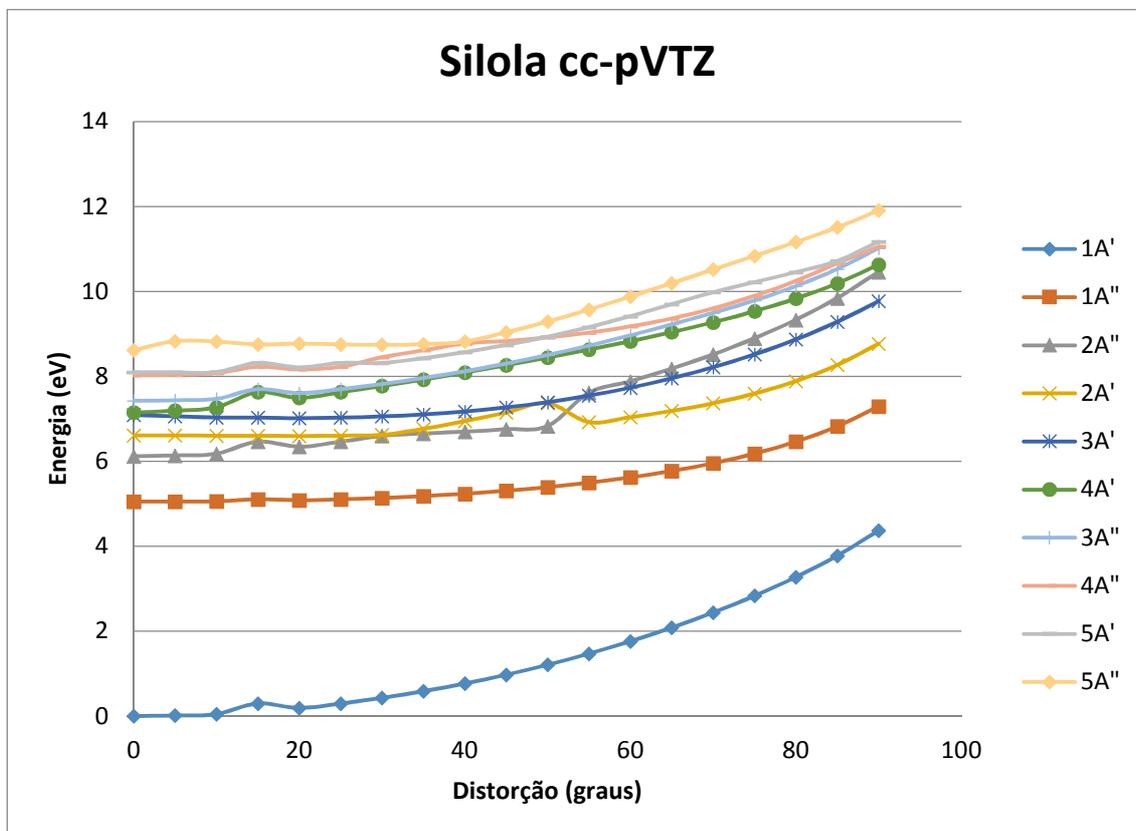


Gráfico 14: Corte da superfície de energia potencial ao longo da distorção da silola, na base cc-pVTZ em simetria Cs.

A partir do gráfico 14 é possível observar que ao longo da distorção a diferença de energia para a primeira excitação diminui conforme aumenta a distorção. O primeiro estado excitado está bem isolado dos demais, com 1,1eV de diferença para o segundo estado, diferentemente do encontrado para as moléculas de furano e tiofeno.

Para melhor observação das superfícies dos estados excitados, serão apresentadas separadamente as transições principais com força do oscilador diferente de zero, exibindo os estados próximo às principais transições e prevendo possíveis mudanças na simetria da transição. Segue o gráfico 15 para a segunda transição com força de oscilador diferente de zero 3A'.

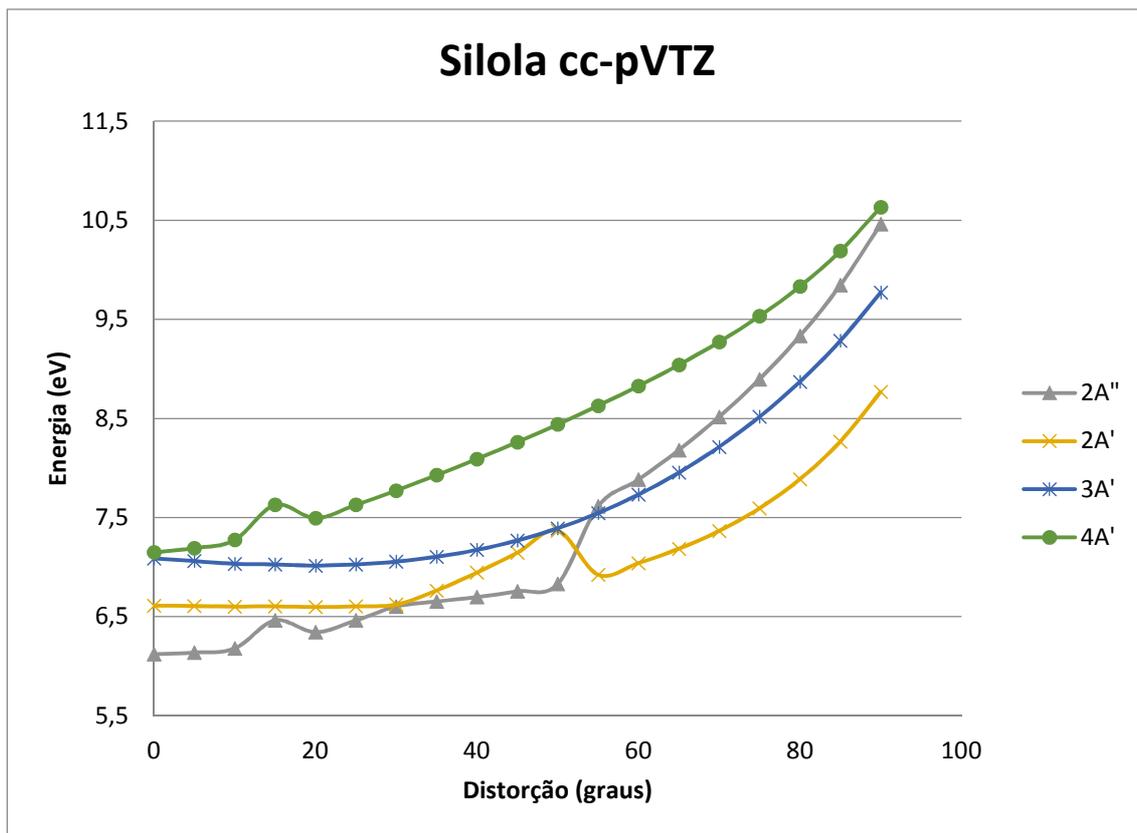


Gráfico 15: Corte da superfície de energia potencial ao longo da distorção da silola, na base cc-pVTZ em simetria Cs. Transições próximas ao estado 3A'.

Para o estado com força de oscilador diferente de zero 3A' é possível observar que os estados 2A'' e 2A' possuem pontos em comum ao longo da transição. Essas discontinuidades nas descrições dos estados são uma consequência da descrição falha com uma referência de uma única configuração para descrever regiões com estados próximos. Isso indica que deve ocorrer cruzamento entre as superfícies, sugerindo a presença de interseções cônicas. Serão necessários cálculos com referência multiconfiguracional para a confirmação e caracterização dessas interseções. O estado 4A' se inicia muito próximo ao estado 3A', entretanto ao longo da distorção são desacoplados. A superfície do estado 2A' apresenta poucas variações de energia para distorções de até 40°, e moléculas de silola nesse estado deverão se aproximar desses cruzamentos com facilidade, tornando-os cruciais para a compreensão do comportamento fotoquímico dessa moléculas.

Segue o gráfico 15 para a segunda transição com força de oscilador diferente de zero 5A'':

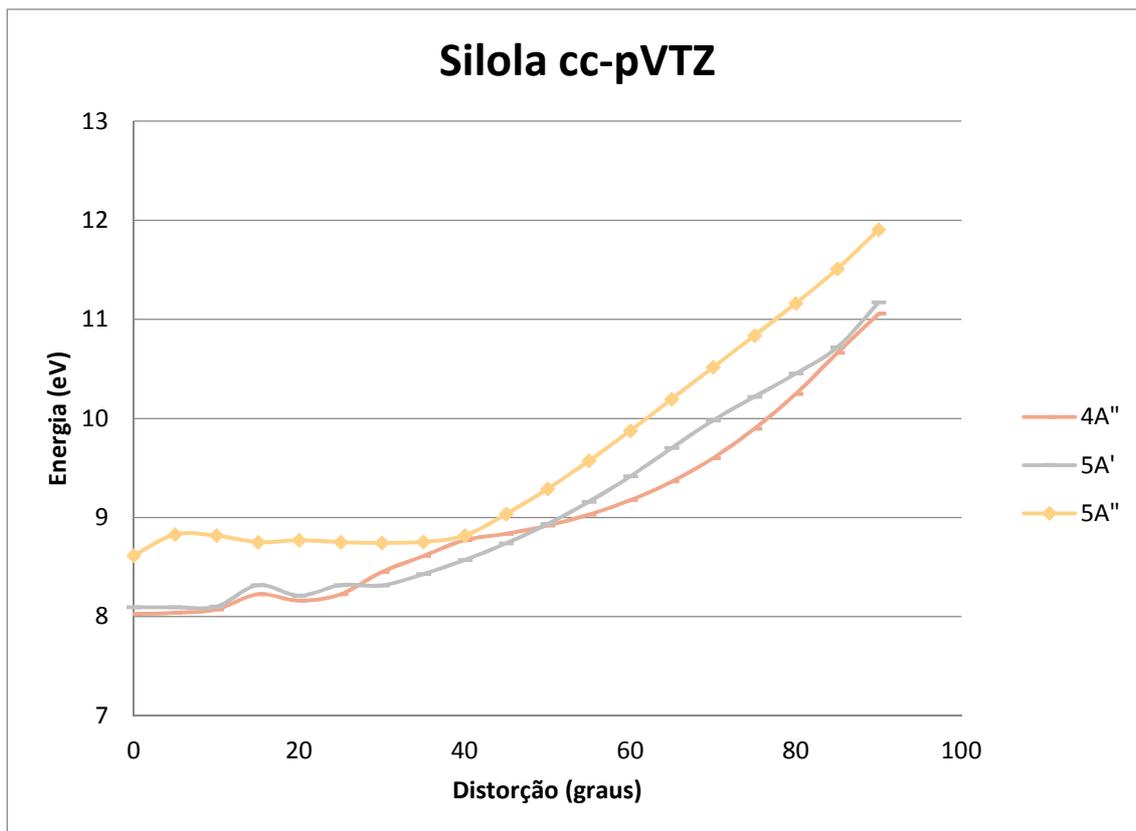


Gráfico 16: Corte da superfície de energia potencial ao longo da distorção da silola, na base cc-pVTZ em simetria Cs. Transições próximas ao estado 5A'.

Similar ao estado anterior, o estado 5A'' possui mais dois estados com superfícies se cruzando ao longo da transição, sugerindo a presença de interseções cônicas.

Comparando o perfil dos estados excitados da silola ao longo da distorção com os das demais moléculas pode-se observar que o gráfico da silola possui maior número de cruzamentos entre os estados, se diferenciando das demais moléculas. Seu primeiro estado excitado é isolado assim como observado para o ciclopentadieno, entretanto com uma maior diferença de energia. Para o perfil da distorção até 40° a silola sofre pouca diferença de energia para o primeiro estado excitado, que é similar para o tiofeno até 25°, valor bem abaixo da silola. Isto indica que em sistemas de baixa energia a silola já realiza este modo de distorção.

5. Conclusão

A partir da exploração inicial dos estados excitados para a silola pode-se destacar que esta apresenta o primeiro estado excitado em menor energia, sendo de $\sim 0,7\text{eV}$ menor que para o segundo maior valor de energia (ciclopentadieno). Seu primeiro estado excitado não interage com nenhum outro, possuindo diferença de $1,6\text{eV}$ para o segundo estado excitado, onde é possível identificar interações. O estado 2B é uma transição do tipo $\sigma - \pi^*$, diferente das demais moléculas. Possui pouca variação de energia de excitação em distorções até 40° , indicando que esta se encontra distorcida em estados excitados de baixa energia no sistema, diferentemente das demais.

Os resultados desse trabalho sugerem a presença de interseções cônicas em todas as superfícies de energia potencial obtidas. Neste trabalho ainda não foi possível a determinação das interseções cônicas, mas uma projeção para o desenvolvimento deste projeto é a determinação das interseções nesta distorção e também nas demais distorções do anel. Para uma melhor compreensão das origens do comportamento fotoquímico e espectroscópico da silola, e assim conseguir propor alternativas para a otimização das suas propriedades optoeletrônicas.

Além disso, pode-se destacar que as previsões para a presença das interseções cônicas para o ciclopentadieno foram confirmadas pela comparação com o trabalho desenvolvido por Schalk et al., onde foi determinada a transição cônica entre os estados $2A''$ e $3A'$. Estendendo essa previsão para a silola, pode-se afirmar que os estados $2A'$, $2A''$ e $3A'$ os quais possuem cruzamento entre os estados apresentam interseções cônicas. As transições verticais também apresentaram uma diferença média de $0,5\text{eV}$ com os valores da literatura para todas as moléculas estudadas, apresentando maior reprodutibilidade para a base aug-cc-pVTZ.

6. Referências Bibliográficas

- 1 - TANG, C. W.. Two-layer organic photovoltaic cell. **Appl. Phys. Lett.**, [s.l.], v. 48, n. 2, p.183-185, out. 1986.
- 2 - GÜNES, Serap; NEUGEBAUER, Helmut; SARICIFTCI, Niyazi Serdar. Conjugated Polymer-Based Organic Solar Cells. **Chemical Reviews**, [s.l.], v. 107, n. 4, p.1324-1338, abr. 2007.
- 3 - FU, Huiying; CHENG, Yuanrong. Electroluminescent and Photovoltaic Properties of Silole-Based Materials. **Current Organic Chemistry**, [s.l.], v. 16, n. 11, p.1423-1446, 1 maio 2012.
- 4 - BRÉDAS, Jean-luc et al. Molecular Understanding of Organic Solar Cells: The Challenges. **Accounts Of Chemical Research**, [s.l.], v. 42, n. 11, p.1691-1699, 17 nov. 2009.
- 5 - BRÉDAS, Jean-luc et al. Charge-Transfer and Energy-Transfer Processes in π -Conjugated Oligomers and Polymers: A Molecular Picture. **Chemical Reviews**, [s.l.], v. 104, n. 11, p.4971-5004, nov. 2004.
- 6 – RISKÓ, C. et al. Electronic properties of silole-based organic semiconductors. **The Journal Of Chemical Physics**, [s.l.], v. 121, n. 18, p.9031-9038, ago. 2004.
- 7 – TAMAO, Kohei et al. Silole Derivatives as Efficient Electron Transporting Materials. **J. Am. Chem. Soc.**, [s.l.], v. 118, n. 47, p.11974-11975, jan. 1996.
- 8 – MURATA, H et al. Non-dispersive and air-stable electron transport in an amorphous organic semiconductor. **Chemical Physics Letters**, [s.l.], v. 339, n. 3-4, p.161-166, maio 2001.
- 9 – LIU, Jianzhao et al. Hyperbranched Conjugated Polysiloles: Synthesis, Structure, Aggregation-Enhanced Emission, Multicolor Fluorescent Photopatterning, and Superamplified Detection of Explosives. **Macromolecules**, [s.l.], v. 43, n. 11, p.4921-4936, 8 jun. 2010.
- 10 – IKAI, Tomoyuki et al. Fine tuning of frontier orbital energy levels in dithieno[3,2-b:2',3'-d]silole-based copolymers based on the substituent effect of phenyl pendants. **Polymer**, [s.l.], v. 55, n. 9, p.2139-2145, abr. 2014.
- 11 – NAM, Minwoo et al. Two strategies to enhance efficiency of PbS quantum dot solar cells: Removing surface organic ligands and configuring a bilayer heterojunction with a new conjugated polymer. **Organic Electronics**, [s.l.], v. 15, n. 2, p.391-398, fev. 2014.
- 12 - A ALPARONE,; A MILLEFIORI,; MILLEFIORI, S. Vibrational properties and first hyperpolarizability of cyclopentadiene homologues C₄H₄XH₂ (X=C, Si, Ge, Sn): ab initio HF and DFT investigation. **Journal Of Molecular Structure: THEOCHEM**, [s.l.], v. 640, n. 1-3, p.123-131, nov. 2003.

- 13 - ALPARONE, A.. Vibrational and Electronic Spectra of Silole: A Theoretical PT2-DFT Anharmonic and TD-DFT Study. **J Appl Spectrosc**, [s.l.], v. 81, n. 2, p.320-327, maio 2014.
- 14 - YANG, Gui-xia et al. Theoretical study on electronic properties of trans-oligomers of thiophenes, siloles and alternate thiophene and siloles. **Journal Of Molecular Structure: THEOCHEM**, [s.l.], v. 949, n. 1-3, p.1-7, jun. 2010.
- 15 - NGUYEN, Huyen Thi; HUONG, Vu Thi Thu; NGUYEN, Minh Tho. Silole-based oligomers as electron transport materials. **Chemical Physics Letters**, [s.l.], v. 550, p.33-40, out. 2012.
- 16 - DERRICK, P.j. et al. Rydberg series in small molecules. **International Journal Of Mass Spectrometry And Ion Physics**, [s.l.], v. 6, n. 3-4, p.161-175, mar. 1971.
- 17 - WAN, Jian et al. Electronic excitation spectrum of thiophene studied by symmetry-adapted cluster configuration interaction method. **The Journal Of Chemical Physics**, [s.l.], v. 114, n. 2, p.842-850, jan. 2001.
- 18 - EHARA, Masahiro et al. Theoretical fine spectroscopy with symmetry-adapted-cluster configuration-interaction method: Outer- and inner-valence ionization spectra of furan, pyrrole, and thiophene. **The Journal Of Chemical Physics**, [s.l.], v. 122, n. 23, p.234319-234319, jun. 2005.
- 19 - AL-ANBER, Mohammed et al. Electrochemical and DFT-studies of substituted thiophenes. **Electrochimica Acta**, [s.l.], v. 53, n. 20, p.6038-6047, ago. 2008.
- 20 - LI, Zuoqia et al. Synthesis and characterization of copolymers based on benzotriazoles and different atom-bridged dithiophenes for efficient solar cells. **Polym. Chem.**, [s.l.], v. 4, n. 8, p.2496-2505, fev. 2013.
- 21 - ROEBBER, J.I. et al. Electronic spectrum of furan from 2200 to 1950 Å. **Chemical Physics Letters**, [s.l.], v. 75, n. 1, p.104-106, out. 1980.
- 22 - GROMOV, E. V. et al. Theoretical study of the low-lying excited singlet states of furan. **The Journal Of Chemical Physics**, [s.l.], v. 119, n. 2, p.737-753, abr. 2003.
- 23 - GROMOV, E. V. et al. Theoretical study of excitations in furan: Spectra and molecular dynamics. **The Journal Of Chemical Physics**, [s.l.], v. 121, n. 10, p.4585-4597, jun. 2004.
- 24 - NAKANO, Haruyuki et al. Theoretical study of the excitation spectra of five-membered ring compounds: Cyclopentadiene, furan, and pyrrole. **The Journal Of Chemical Physics**, [s.l.], v. 104, n. 6, p.2312-2320, nov. 1996.

- 25 - WAN, Jian et al. Electronic excitation and ionization spectra of cyclopentadiene: Revisit by the symmetry-adapted cluster–configuration interaction method. **The Journal Of Chemical Physics**, [s.l.], v. 113, n. 13, p.5245-5252, jul. 2000.
- 26 - BOMBLE, Yannick J. et al. On the vertical excitation energy of cyclopentadiene. **The Journal Of Chemical Physics**, [s.l.], v. 121, n. 11, p.5236-5240, jun. 2004.
- 27 - RUDAKOV, Fedor; WEBER, Peter M.. Ultrafast Curve Crossing Dynamics through Conical Intersections in Methylated Cyclopentadienes. **J. Phys. Chem. A**, [s.l.], v. 114, n. 13, p.4501-4506, 8 abr. 2010.
- 28 - SCHALK, Oliver; BOGUSLAVSKIY, Andrey E.; STOLOW, Albert. Substituent Effects on Dynamics at Conical Intersections: Cyclopentadienes. **J. Phys. Chem. A**, [s.l.], v. 114, n. 12, p.4058-4064, abr. 2010.
- 29 - BLANCAFORT, Lluís. Photochemistry and Photophysics at Extended Seams of Conical Intersection. **Chemphyschem**, [s.l.], v. 15, n. 15, p.3166-3181, 26 ago. 2014.
- 30 - RUDAKOV, Fedor; WEBER, Peter M.. Ground state recovery and molecular structure upon ultrafast transition through conical intersections in cyclic dienes. **Chemical Physics Letters**, [s.l.], v. 470, n. 4-6, p.187-190, mar. 2009.
- 31 - BARTLETT, Rodney J.; MUSIAŁ, Monika. Coupled-cluster theory in quantum chemistry. **Reviews Of Modern Physics**, [s.l.], v. 79, n. 1, p.291-352, 22 fev. 2007.
- 32 - Szabo A., Ostlund N. S. **Modern Quantum Chemistry**, 1ed., New York, Dover, 1989.
- 33 - MOLPRO, version 2010, a package of ab initio programs, H.-J. Werner, P. J. Knowles, G. Knizia, F. R. Manby, M. Schütz, and others.
- 34 - C. Hampel, K. Peterson, and H.-J. Werner, Chem. Phys. Lett. 190, 1 (1992) and references therein. The program to compute the perturbative triples corrections has been developed by M. J. O. Deegan and P. J. Knowles, Chem. Phys. Lett. 227, 321 (1994).