

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

MARIANA TELLES DO CASAL

INVESTIGAÇÃO TEÓRICA DAS PROPRIEDADES FOTOQUÍMICAS DA SILOLA
AO LONGO DAS COORDENADAS DE ABERTURA DO ANEL PELA LIGAÇÃO
C-Si

Rio de Janeiro

2017

MARIANA TELLES DO CASAL

**INVESTIGAÇÃO TEÓRICA DAS PROPRIEDADES FOTOQUÍMICAS DA
SILOLA AO LONGO DE COORDENADAS DE ABERTURA DO ANEL PELA
LIGAÇÃO C-Si**

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

Orientador: Prof. Dr. Thiago Messias Cardozo

Rio de Janeiro

2017

Investigação teórica das propriedades fotoquímicas da silola ao longo de coordenadas de abertura do anel pela ligação C-Si

Mariana Telles do Casal

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

Dr. Márcio Soares Pereira (*Membro da Banca*)

Instituto de Ciências Exatas - UFRRJ

Rio de Janeiro

2017

“Muitos anos depois, diante do pelotão de fuzilamento, o Coronel Aureliano Buendía havia de recordar aquela tarde remota em que seu pai o levou para conhecer o gelo.”
Cem Anos de Solidão, Gabriel García Márquez

Agradecimentos

Agradeço ao meu orientador, prof. Thiago Messias Cardozo, por ter confiado em mim para seguir com esse projeto mesmo eu mal sabendo como no que estava entrando. Por ter sido sempre uma fonte de entusiasmo a cada etapa percorrida, me incentivado a entender ao máximo sobre o que, afinal, eu estava falando e por ter me guiado com generosidade e bom-humor nesse nebuloso caminho.

A Letícia Rodrigues Chaparro, por ter me convencido de que esta até que não era uma ideia tão ruim assim. Pelas risadas, pela compreensão e pelo instinto certo para descobrir porque meus cálculos não estavam rodando.

Ao prof. Marcio Contrucci Saraiva de Mattos pelo incentivo constante em me tornar uma cientista melhor e uma pessoa melhor. Pelas horas e horas e horas de conversa sobre música clássica, livros, folclore, viagens e pelo lenço naquele dia. Obrigada por ter me ensinado a pensar e por cada uma das vezes em que você me disse: “*Se você aprendeu alguma coisa, não foi perda de tempo.*” Finalmente, eu estou começando a entender isso.

Aos meus amigos que me incentivaram (e me chamaram de louca) quando resolvi descer para o quarto andar, que me ouviram falar incessantemente sobre interseções cônicas e para quem eu apresentei esse TCC pelo menos umas três vezes. Que sonharam comigo e me trouxeram de volta a realidade, secaram minhas lágrimas e me ouviram sempre que eu precisei. A eles, que fizeram do Fundão minha segunda casa: Andressa, Camilla, Kleber, Julio, Thaissa, Xavier, Igor, Priori, Rabelo, Dantas, Juliana, Roger, Rodolfo, Bruno Maia e Maira (*in memoriam*), Diogo, Douglas e João.

Ao Felipe Fantuzzi por ter salvo minha vida algumas (muitas) vezes, por ter lidado com a minha capacidade de encontrar erros bisonhos na Bach sempre com paciência e por todas as conversas sobre a vida! Ao Guilherme por todo o suporte técnico e risadas. Ao Daniel por ter me tirado de todo o caos em que eu invariavelmente acabava me metendo!

A todas as pessoas que responderam meus e-mails a fóruns desconhecidos com algumas perguntas até que pertinentes, outras bem ingênuas. A todos aqueles que disponibilizaram material, tutoriais e/ou responderam perguntas nos recantos menos

habitados desse lugar populoso que é a internet e foram me guiando pelo mundo incerto dos usuários do COLUMBUS.

Aos meus pais, Leyla e José Antônio, por todo o apoio e carinho que sempre me deram, apesar das inevitáveis divergências! Obrigada por serem meu exemplo de trabalho duro e dedicação e por terem sempre me incentivado a dar o meu melhor. Ao meu irmão, Filipe, a melhor pessoa para se ter ao lado ao invadir a Croácia, por todas as caronas, por sempre ter me esperado.

Ao prof. Marco Antonio Chaer do Nascimento e prof. Itamar Borges Jr. pela capacidade computacional cedida em seus laboratórios para que eu pudesse desenvolver este trabalho.

Mariana Telles do Casal

RESUMO

PROJETO DE CURSO

TÍTULO: INVESTIGAÇÃO TEÓRICA DAS PROPRIEDADES FOTOQUÍMICAS DA SILOLA AO LONGO DE COORDENADAS DE ABERTURA DO ANEL PELA LIGAÇÃO C-Si

ALUNA: Mariana Telles do Casal

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

O uso de moléculas orgânicas semicondutoras para a conversão de energia solar em energia elétrica é estratégico, uma vez que são potencialmente mais leves, podem apresentar transparência e ser facilmente modificadas por via química. Apesar dos semicondutores orgânicos apresentarem baixa eficiência, baixo coeficiente de difusão de éxcitons e perda de energia de excitação via acoplamento vibrônico, o menor custo de produção torna seu uso viável economicamente.

A silolas têm sido estudadas experimentalmente como unidades de polímeros semicondutores para o uso em células solares, OFETs e LCDs, pois elas são eficientes aceptores de elétrons. Neste trabalho busca-se compreender e mapear recortes da superfície de energia potencial da silola ao longo das coordenadas de abertura do anel pelo alongamento da ligação C-Si. Foram estudados dois tipos de abertura: uma seguindo o modo de vibração 2A (fora do plano) e uma seguindo a média dos modos normais 5A e 10A (no plano).

O método utilizado para a construção das superfícies de energia potencial foi o *equation-of-motion coupled cluster singles and doubles* (EOM-CCSD) implementado no pacote MOLPRO. A geometria do estado fundamental (S_0) e dos dois primeiros estados excitados (S_1 e S_2) foram otimizadas na base 6-31++G**. A partir de cálculos de energia de excitação verticais foi determinado o desvio de Stokes para o processo $S_1 - S_0$ (0,99 eV) e $S_2 - S_0$ (1,45 eV).

Os cortes nas superfícies de energia potencial indicam possíveis cruzamentos entre o *bright state* S_3 e os estados S_2 e S_4 para o mecanismo de abertura do anel no plano e possíveis cruzamentos entre os estados S_1/S_2 , S_2/S_3 e S_3/S_4 para a abertura do anel fora do plano. Nenhum dos dois mecanismos apresentou cruzamentos entre as superfícies dos estados excitados e o estado fundamental, o que indica que a silola apresenta uma certa fotoestabilidade em relação a esse processo.

Para uma investigação mais criteriosa destas SEPs, foram feitos estudos preliminares para a escolha do espaço ativo mais adequado para o sistema utilizando o método *complete active space self-consistent field* (CASSCF). Seguindo critérios de energia, custo computacional e natureza do processo para a escolha, obteve-se que o espaço ativo escolhido considera a inclusão de 6 elétrons e 8 orbitais - CAS(6,8).

Palavras-chave: silola, estado excitado, mecanismos de desativação, abertura do anel, interseções cônicas.

Lista de Figuras

Figura 1. Estrutura da silola.....	1
Figura 2. Diagrama de orbital molecular para a 1,1-dimetilsilola baseado em cálculos em PM3. ⁴	2
Figura 3. Estrutura da dimetiltetrafenilsilola (DMTPS). ¹²	3
Figura 4. Modos normais de vibração 5A' (esquerda) e 10A' (direita) da silola pelo método CCSD (6-31++G**).	25
Figura 5. Modo normal de vibração 2A' da silola pelo método CCSD (6-31++G**). .	25

Lista de Tabelas

Tabela 1. Comparação das geometrias otimizadas nas diferentes bases. r é a distância de ligação em Angstrom e \hat{o} o ângulo entre os átomos indicados.....	21
Tabela 2. Comparação das energias de excitação e força do oscilador nas diferentes bases.....	22
Tabela 3. Comparação das geometrias otimizadas nos diferentes estados a nível EOM-CCSD/6-31++G**. S_0 é o estado fundamental singlete, S_1 é o primeiro estado excitado singlete e S_2 é o segundo estado excitado singlete	23
Tabela 4. Energias de excitação e emissão para os respectivos processos envolvendo o primeiro (S_1) e segundo (S_2) estados excitados a nível EOM-CCSD/6-31++G**.	24
Tabela 5. Caracterização das transições eletrônicas para os quatro primeiros estados excitados para a geometria de equilíbrio (1,880 Å) e as associadas as distâncias de ligação 1,962 Å e 2,043 Å.....	29
Tabela 6. Caracterização das transições eletrônicas da silola a partir do estado após o cruzamento das superfícies S_2/S_3 e S_1/S_2 para as geometrias associadas a distância da ligação C-Si 1,883Å e 1,922Å, respectivamente.....	34
Tabela 7. Caracterização dos orbitais ocupados e virtuais obtidos em nível RHF na base 6-31++G** (COLUMBUS 5.9).....	38
Tabela 8. Avaliação da influência do número de elétrons e orbitais virtuais do espaço ativo na energia do sistema e no tempo de cálculo realizado na base 6-31++G**/CASSCF (COLUMBUS 7.0). ΔE é a diferença de energia entre o respectivo EXP e o EXP 1.	39
Tabela 9. Avaliação da influência do número de elétrons e orbitais virtuais de controle do espaço ativo na energia do sistema e no tempo de cálculo realizado na base 6-31++G**/CASSCF (COLUMBUS 7.0).....	39
Tabela 10. Diferença de energia entre os testes controle (1' - 4') e não-controle obtidos no método CASSCF na base 6-31++G** (COLUMBUS 7.0).....	40

Lista de Siglas

CCSD – *Coupled-Cluster Singles and Doubles*

AIE - *Aggregation Induced Emission*

CASSCF – *Complete Active Space Self-Consistent Field*

CASPT2 – *Complete Active Space Second-Order Perturbation Theory*

DMTPS - dimetiltetrafenilsilola

TD-DFT – *Time-dependent Density Functional Theory*

OLEDs – *Organic Light-Emitting Diode*

OFETs – *Organic Field-Effect Transistor*

MRCI – *Multi-reference Configuration Interaction*

MCSCF – *Multi-Configurational Self-Consistent Field*

Índice

1	Introdução.....	1
1.1	Silola: Aspectos Teóricos e Experimentais	1
1.2	Outros heterociclos	4
2	Objetivo.....	8
3	Metodologia	9
3.1	Cálculos do Estado Fundamental.....	9
3.2	Cálculos no Estado Excitado	9
3.3	Classificação dos orbitais.....	9
3.4	Métodos	9
3.4.1	Aproximação de Born-Oppenheimer	9
3.4.2	Hartree-Fock.....	12
3.4.3	Método Coupled Cluster com Excitações Simples e Duplas (CCSD)	15
3.4.4	Multi-Configurational Self-Consistent Field (MCSCF) ³⁸	16
4	Resultados e Discussão	20
4.1	Estudos Preliminares: Referência Única.....	20
4.1.1	Curva de energia potencial	24
4.2	Estudos Preliminares: Multirreferência.	36
4.2.1	Escolha do Espaço Ativo.....	36
5	Conclusão	41
6	Perspectivas futuras.....	42
7	Referências Bibliográficas	43

1 Introdução

1.1 Silola: Aspectos Teóricos e Experimentais

Nas últimas décadas houve um aumento no interesse pelo desenvolvimento de alternativas ao uso de combustíveis fósseis para geração de energia. Dentre essas alternativas, tem papel de destaque o uso de dispositivos fotovoltaicos para conversão de energia solar em eletricidade.

Os dispositivos fotovoltaicos e as células solares se baseiam no efeito fotovoltaico, observado primeiro por Becquerel em 1839, em que alguns materiais produzem corrente elétrica quando expostos a luz ¹. Estes dispositivos são produzidos utilizando materiais semicondutores inorgânicos, porém tem se buscado a produção desses semicondutores a partir de materiais orgânicos. O primeiro passo neste sentido foi dado utilizando moléculas orgânicas pequenas, tais como pigmentos, e, em seguida, o desenvolvimento de polímeros semicondutores incorporados nas células solares, resultando em melhoras significativas em relação aos esforços iniciais².

Entretanto os semicondutores orgânicos ainda apresentam baixa eficiência e dificuldades adicionais em relação ao seu *design*, que tem origem nos baixos coeficientes de difusão dos éxcitons e perda de energia de excitação via acoplamento vibrônico. Apesar desses aspectos negativos, os semicondutores orgânicos possuem vantagens devido às perspectivas de baixo custo de produção, propriedades mecânicas customizáveis e facilidade de modificação estrutural por via química.^{2,3}

Entre os diversos polímeros estudados, há um número cada vez maior que incluem unidades contendo silolas substituídas, que são utilizadas como sistemas aceptores de elétrons altamente eficientes. ⁴⁻⁷ Embora seu uso já esteja estabelecido, muito pouco se sabe ainda sobre a estrutura eletrônica e a fotoquímica dessa molécula.



Figura 1. Estrutura da silola

Os primeiros estudos teóricos sobre a silola tiveram como motivação compreender sua performance superior no contexto das células fotovoltaicas frente a moléculas análogas. Esses estudos basearam-se na comparação dos níveis de energia dos orbitais HOMO e LUMO da silola frente a outros heterociclos, tais como ciclopentadieno, pirrol, furano^{8,9} e piridina⁷. A silola apresenta o menor gap HOMO-LUMO entre os compostos citados, este comportamento corrobora a maior eficiência encontrada para polímeros contendo tal molécula. Estes estudos foram baseados nos orbitais moleculares da silola construídos a partir da interação dos orbitais moleculares do silileno e do butadieno, de modo que ao orbital LUMO da silola foi atribuído uma mistura dos orbitais σ^* do dimetilsilano e do orbital π^* do butadieno^{8,9}, ou seja, uma combinação $\sigma^* - \pi^*$.^{4,7}

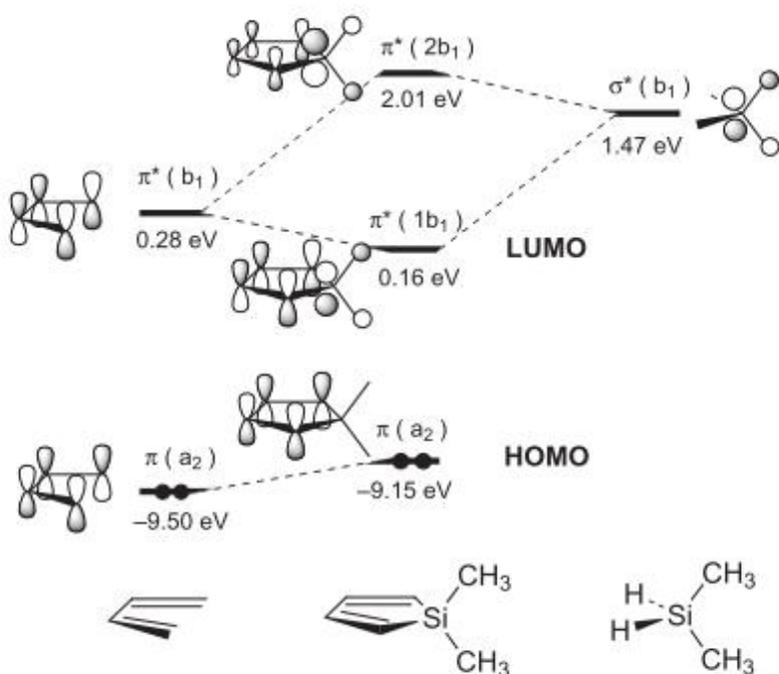


Figura 2 Diagrama de orbital molecular para a 1,1-dimetilsilola baseado em cálculos em PM3.⁴

Posteriormente, os efeitos nas propriedades eletrônicas da silola devido a substituição dos hidrogênios ligados ao silício por substituintes de diferentes eletronegatividades foram estudados de modo sistemático. Esta avaliação foi feita através da energia dos orbitais HOMO e LUMO dos respectivos derivados da silola e observou-se que os substituintes afetam ambos os orbitais, de modo que quanto maior a eletronegatividade destes, menor a energia calculada para tais orbitais. Foi proposto

também que esta diminuição ocorreria devido ao efeito indutivo dos substituintes e não por algum tipo de perturbação na conjugação $\sigma^* - \pi^*$.^{10,11}

O estudo teórico mais recente relacionado a silola busca entender o mecanismo de emissão induzido por agregação (AIE) tendo como molécula modelo a dimetiltetrafenilsilola (DMTPS). Neste trabalho foram feitos cálculos *ab initio* combinando métodos mais sofisticados como o *complete active space self-consistent field* (CASSCF) e o *complete active space second-order perturbation theory* (CASPT2) ao método *time-dependent density functional theory* (TD-DFT) de modo a mapear as superfícies da DMTPS em fase agregada (sólida ou em filmes finos) e em solução. Foi observado que a superfície obtida para a DMTPS em solução apresenta uma interseção cônica acessível entre o estado excitado e o fundamental. A coordenada de reação associada envolve uma distorção do anel da silola e o movimento rotatório dos anéis aromáticos ligados a ele, o que em fase agregada não é energeticamente acessível.¹²

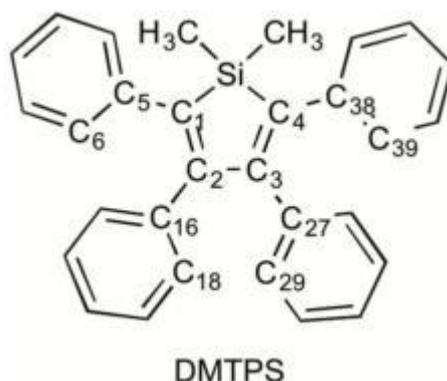


Figura 3 Estrutura da dimetiltetrafenilsilola (DMTPS).¹²

Do ponto de vista experimental, diversos estudos com derivados de silola apontam que estes apresentam uma eficiência superior ao tris(quinolin-8-olato)alumínio, que era um dos materiais elétron-transportadores mais eficientes conhecidos até 1998.⁴ As 2,5-diarilsilolas também apresentaram eficiência de emissão de luz em diferentes comprimentos de onda, de modo que estes podem ser selecionados facilmente pela escolha dos substituintes utilizados, permitindo também o uso em potencial destes compostos em displays coloridos. Os derivados da silola ainda apresentam um rendimento quântico de fotoluminescência elevado em estado sólido, podendo ser utilizadas como lumóforos.¹³

De modo a comparar diretamente o efeito da silola no comprimento de onda de absorção em polímeros, foi sintetizado um polímero cujo esqueleto consistia de unidades de pirrol-silola-pirrol ($\lambda_{m\acute{a}x}$ em 409 nm) e um que consistia de unidades de pirrol-pirrol-pirrol ($\lambda_{m\acute{a}x} = 317 \text{ nm}$).¹⁴

A diminuição de energia observada pode ser explicada pela estrutura eletrônica obtida ao se combinar um composto eletro-deficiente como a silola com um rico em elétrons como o pirrol. Os cálculos *ab initio* feitos no nível HF/6-31+G mostraram que o orbital HOMO dos dois monômeros está deslocalizado ao longo dos três anéis e se encontram próximos em energia. O orbital LUMO do monômero pirrol-silola-pirrol, por sua vez, se encontra localizado no anel da silola em com energia bastante inferior ao do monômero pirrol – pirrol – pirrol. Dessa forma, o gap HOMO-LUMO do monômero com a silola é relativamente inferior.¹⁴

Apesar do início do estudo das propriedades eletrônicas da silola ter ocorrido por causa de sua aplicação como componente de células fotovoltaicas e OLEDs, ela também foi explorada para o desenho de biossensores para a detecção de explosivos¹⁵, Cr (IV)¹⁶ e até mesmo anticorpos¹⁷ e *organic field – effect transistors* (OFETs)^{13,18}

1.2 Outros heterociclos

Diferentemente do que ocorreu com a silola, as propriedades fotoquímicas e a estrutura eletrônica de heterociclos análogos como o tiofeno^{19–23}, pirrol^{24–28} e, em especial, o furano^{21,29–33} foram extensivamente estudadas.

Estudos iniciais para os estados singletes de mais baixa energia do furano foram feitos utilizando o método *equation-of-motion coupled cluster singles and doubles* (EOM-CCSD) mostraram que os estados de valência do furano são instáveis com respeito a distorções não-simétricas no plano e fora do plano em sua configuração C_{2v} e estão sujeitos a acoplamentos vibrônicos. As superfícies de energia potencial (**Figura 4**) associadas a essas distorções também indicam a presença de interseções cônicas entre os estados excitados.^{30,32}

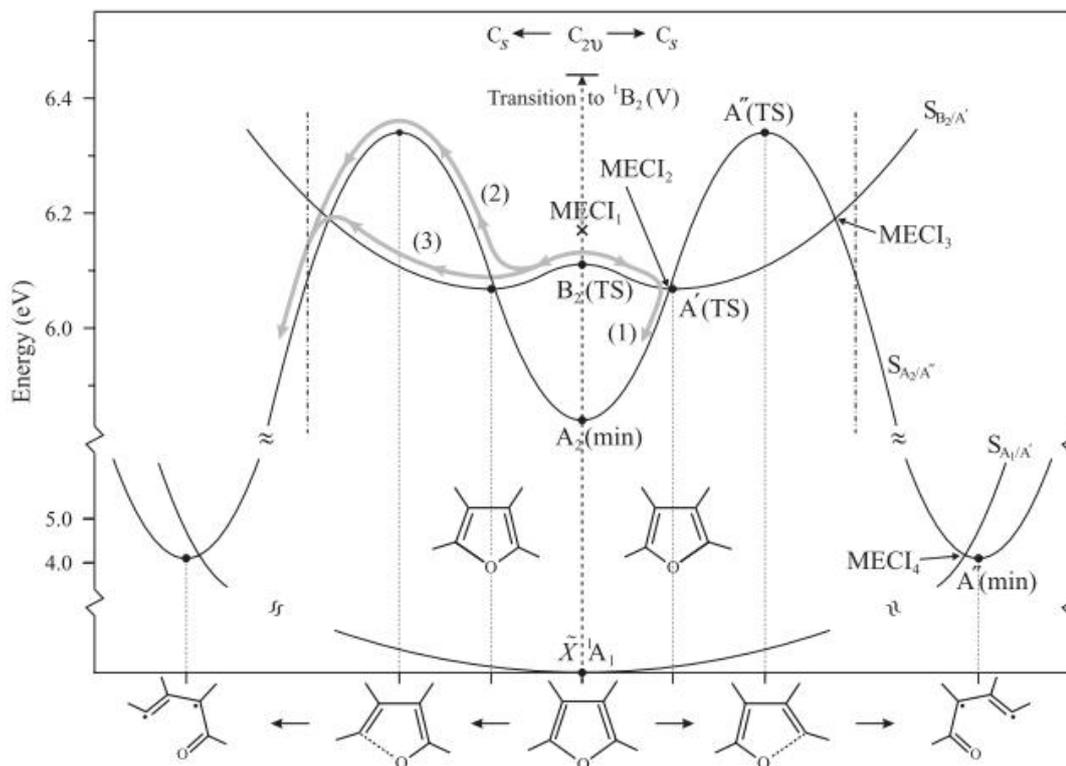


Figura 4 Cortes nas superfícies de energia potencial dos estados S_{A_1/A_1} , $S_{B_2/A_1'}$ e $S_{A_2/A_1''}$ do furano pelas coordenadas de abertura do anel a nível EOM-CCSD.³⁰

A dinâmica deste sistema considerando o acoplamento vibrônico de quatro superfícies de energia potencial e 13 graus de liberdade vibracionais indica que a dinâmica nuclear do furano na região de baixa energia é governada pelo acoplamento entre os estados de valência $^1A_2(3s)$ e $^1B_2(V)$, que seria responsável pela conversão entre eles em aproximadamente 25 fs.²¹

A investigação do processo de abertura de anel para o furano como um possível mecanismo de desativação não-radiativa surge da discussão sobre etapas intermediárias de abertura do anel para reações de formação de ciclopropenos envolvendo heterociclos de cinco átomos.³¹ Experimentalmente, este mecanismo foi detectado no tiofeno por espectroscopia de femtosegundo³⁴, enquanto que para o furano o espectro de absorção indica apenas que a molécula possui algum tipo de mecanismo de desativação não-radiativa.³⁵ Essa identificação experimental também se torna complicada para o pirrol devido a presença de um outro importante canal de desativação através da quebra da ligação N-H³⁶.

Com o intuito de investigar esse tipo de mecanismo com uma abordagem teórica, foram usados os métodos *complete active space self-consistent field*³⁷ (CASSCF),

UHF³⁸ e uma combinação de métodos envolvendo a teoria do funcional de densidade e *multireference configuration interaction*³³. Os resultados indicam um cruzamento entre o primeiro estado excitado S_1 e o estado fundamental S_0 e foi proposto que a abertura do anel envolve um estado eletrônico dissociativo $^1(\pi \rightarrow \sigma^*)$, que é estabilizado conforme o alongamento da ligação C-O.

Além do ponto estacionário associado a um anel no plano com a ligação C-O quase totalmente quebrada, foi identificado também em um estudo com o método MS-CASPT2 e LR-CC a presença de um segundo ponto estacionário na costura entre os estados S_0/S_1 que se assemelha a uma estrutura *ring-puckered* com a ligação C-O parcialmente quebrada. Ambos os pontos apresentam energia inferiores a do *bright state* S_2 e são acessíveis virtualmente sem barreira, porém não foi possível concluir qual desses caminhos é o favorecido.²⁹

A investigação da dinâmica da trajetória de abertura do anel foi feita a partir de superfícies de energia potencial construídas a nível EOM-CCSD e cinco graus de liberdade, quatro dos quais representam o movimento no plano da molécula e um representando um desvio fora do plano. A transferência de população eletrônica foi obtida na ordem de aproximadamente 10 fs e o tempo de vida foi estimado em 2 ps.³⁰

Tais investigações feitas para a abertura do anel do tiofeno a nível TD-DFT e DFT/MRCI sugerem que a abertura do anel envolve o cruzamento entre um estado dissociativo do tipo $^1\pi\sigma^*$ e o estado fundamental para grandes distâncias C-S.²⁰

O primeiro e segundo estados excitados do tiofeno foram caracterizados, respectivamente, como $^1\pi_2 \pi_4^*$ e $^1\pi_3 \pi_4^*$ a nível *multireference second-order perturbation theory* e métodos baseados na teoria *coupled-cluster* e apresentam forças do oscilador significativas. Foi identificado também que, ao contrário do furano, as interseções cônicas presentes nas SEPs do tiofeno apresentam barreiras de energia relevantes para a costura S_0/S_1 e o tamanho aproximado dessas barreiras indica que a desativação via abertura do anel é mais favorável que mecanismos de desativação associados a outros processos – como por exemplo, aqueles associados as coordenadas de *ring-puckered*. Um efeito contrário é observado para a interseção cônica do tipo S_1/S_2 , pois esta permite o acesso sem barreira a interseções cônicas do tipo *ring-puckered*. Isso indica que o mecanismo de desativação principal quando a excitação é para o estado S_2 ¹⁹ ocorre através do movimento do tipo *ring puckered*.

Inicialmente, o estudo dos mecanismos de desativação não-radiativa do pirrol focou nos processos envolvendo o alongamento da ligação N-H. A análise detalhada dos caminhos de dissociação utilizando simulações de dinâmica sugere que a taxa de reação e ramificação destes caminhos depende da excitação eletrônica e da ativação de certos modos normais de vibração associados a esse alongamento.²⁸ Apesar dessa ideia ser corroborada pela análise de dados experimentais,³⁹ não explica completamente a fotodinâmica do pirrol.

Esforços no sentido de explicar a fotodinâmica do pirrol sugerem que para a excitação dentro da região de Franck-Condon, apenas o mecanismo de desativação associado ao alongamento da ligação N-H é observado e que a molécula acessa a interseção S_1/S_0 em 20 fs. Apesar deste mecanismo ainda ser o predominante quando a excitação ocorre para estados $\pi\pi^*$ ou de Rydberg de maior energia, outros mecanismos são observados como, por exemplo, o mecanismo *ring puckering*. Ao contrário do tiofeno e furano, o mecanismo de abertura do anel não foi observado para o pirrol

2 Objetivo

Investigar as propriedades eletrônicas da silola e estudar cortes das superfícies de energia potencial ao longo da coordenada de abertura do anel no plano e fora do plano via quebra da ligação C-Si para seus dez primeiros estados excitados.

3 Metodologia

3.1 Cálculos do Estado Fundamental

As otimizações de geometria foram realizadas utilizando o método *Coupled Cluster* incluindo excitações simples e duplas (CCSD) nas bases cc-pVTZ, aug-cc-pVTZ e 6-31++G** com o pacote MOLPRO⁴⁰ e o método Campo Auto-Consistente no Espaço Ativo Completo (*Complete Active Space Self Consistent Field* – CASSCF) na base 6-31++G** utilizando o pacote COLUMBUS 7.0.⁴¹

3.2 Cálculos no Estado Excitado

As otimizações de geometria dos estados excitados foram realizadas utilizando o método *Equation-of-Motion Coupled Cluster* (EOM-CCSD) na base 6-31++G** com o pacote MOLPRO. O cálculo de energia *single point* nos estados excitados foram realizados utilizando o método EOM-CCSD e SA-CASSCF, considerando 10 estados com pesos iguais, na base 6-31++G**.

3.3 Classificação dos orbitais

A visualização dos orbitais foi feita com o programa MOLDEN⁴². A classificação dos orbitais foi feita visualmente, onde os orbitais π e σ foram classificados segundo as projeções dos respectivos momentos angulares e os orbitais de Rydberg foram classificados segundo seu comportamento frente a construção das superfícies de contorno em distintos valores de densidade de probabilidade.

3.4 Métodos

3.4.1 Aproximação de Born-Oppenheimer

O Hamiltoniano para moléculas com M núcleos e N elétrons é dado pela equação abaixo, na qual os efeitos relativísticos são desconsiderados.

$$\hat{\mathcal{H}}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \hat{T}^n(\mathbf{R}) + \hat{\mathcal{H}}^e(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \quad 1$$

Onde \mathbf{r} são as coordenadas eletrônicas, \mathbf{R} as coordenadas nucleares, \hat{T}^n é o operador de energia cinética do núcleo e $\hat{\mathcal{H}}^e$ é o Hamiltoniano eletrônico não-relativístico, que inclui a energia cinética eletrônica e as interações de Coulomb entre as partículas.

A principal diferença entre o Hamiltoniano molecular e o atômico e que torna a resolução da equação ainda mais complexa é o termo de repulsão nuclear. Isso ocorre, pois, considerando os termos de repulsão nuclear e eletrônica, não é possível utilizar a técnica de separação de coordenadas que é utilizada para átomos hidrogenóides. A solução encontrada para a repulsão eletrônica foi a utilização de um modelo de partículas independentes. Esse modelo não é uma boa estratégia para a repulsão nuclear, pois, a carga dos núcleos é muito maior do que a dos elétrons. Sendo assim, a contribuição da repulsão entre eles para a energia do sistema é muito mais significativa e o erro associado a essa aproximação é muito maior.

A estratégia utilizada para estudar as moléculas polieletrônicas utilizando mecânica quântica é efetuar uma série de aproximações conhecidas como a aproximação de Born-Oppenheimer e a aproximação adiabática.

Para isso, como as funções de onda eletrônicas obtidas resolvendo separadamente o problema eletrônico (**Equação 2**) formam um conjunto completo, elas são utilizadas na expansão da função de onda total.⁴³

$$\hat{\mathcal{H}}^e \psi_l^e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E_l^e(\mathbf{R}) \psi_l^e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad 2$$

$$\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \sum_l \psi_l^e(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \chi_l(\mathbf{R}) \quad 3$$

Onde os coeficientes da expansão são as funções de onda nucleares χ_l .

Expressando a equação de Schrödinger independente do tempo em termos desta expansão (**Equação 4**), surge o termo Λ_{IJ} como consequência da atuação do operador de energia cinética nuclear em funções de onda eletrônicas. Esse termo é a matriz dos operadores de acoplamento não-adiabáticos e depende essencialmente dos termos K_{lj} , que corresponde a correções não-adiabáticas para uma única SEP (**Equação 5**), e f_{lj} , que corresponde ao termo de acoplamento não-adiabático (**Equação 6**).

$$[\hat{T}^n + E_l^e(\mathbf{R})]\chi_l - \sum_j \hat{\Lambda}_{lj}(\mathbf{R}) \chi_j(\mathbf{R}) = E_{\chi_l}(\mathbf{R}) \quad 4$$

$$K_{ij}(\mathbf{R}) = \sum_{\alpha} \langle \psi_l^e(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \nabla_{\alpha}^2 \psi_j^e(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle \quad 5$$

$$f_{ij}^{\alpha}(\mathbf{R}) = \langle \psi_l^e(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \nabla_{\alpha} \psi_j^e(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle \quad 6$$

Onde ∇_{α} se refere ao gradiente das coordenadas nucleares R_{α} .

Como apenas estados muito próximos em energia possuem um acoplamento significativo, o grupo de estados incluídos na expansão pode ser restringido aos estados acoplados, esse grupo é chamado de grupo de Born-Oppenheimer. No limite em que é incluso apenas um estado, esta aproximação é chamada de aproximação de Born-Oppenheimer e a **equação 7** se torna:

$$[\hat{T}^n + E_l^e(\mathbf{R}) - \hat{\Lambda}_l(\mathbf{R})]\chi_l = E_{\chi_l}(\mathbf{R}) \quad 7$$

Born e Oppenheimer justificaram essa proposição expandindo a equação de Schrödinger em potências de $\kappa = \left(\frac{1}{M}\right)^{\frac{1}{4}}$. É a partir desta justificativa que surge a ideia de que a separação entre o movimento nuclear e eletrônico pode ser entendida como uma consequência da diferença de massa entre os elétrons e o núcleo.

Por sua vez, é denominada aproximação adiabática quando o termo de acoplamento não-adiabático é completamente desprezado e é considerado que todos os estados estão desacoplados. Nesta aproximação, o sistema pode ser compreendido como um núcleo percorrendo uma superfície de energia potencial correspondente a uma dada configuração eletrônica do sistema.⁴⁴ A validade dessa aproximação está associada com a dependência do termo de acoplamento não-adiabático em relação a diferença de energia entre os estados eletrônicos (**Equação 8**), de forma que o termo de acoplamento não-adiabático se torna mais importante conforme duas superfícies de energia potencial se aproximam. E sendo assim, a aproximação adiabática deixa de ser válida em regiões próximas a cruzamentos.

$$f_{ij} = \frac{\langle \psi_l^e | \nabla \hat{H}^e | \psi_j^e \rangle}{E_j^e - E_l^e} \quad 8$$

O estudo destas regiões em que a aproximação adiabática não é válida deve ser feito, então, com métodos computacionais que sejam capazes de descrever bem múltiplos estados eletrônicos e, assim, serem capazes de mapear as superfícies adequadamente; e métodos dinâmicos que levem em consideração os efeitos quânticos do tratamento não-adiabático.

3.4.2 Hartree-Fock⁴⁵

O método Hartree-Fock se baseia num modelo das partículas independentes, ou seja, considera que é possível descrever o movimento de cada elétron do sistema estudado individualmente. Neste modelo o termo de repulsão instantânea elétron-elétron no Hamiltoniano é substituído por um termo referente à interação média de cada elétron com os outros N-1 elétrons do átomo. O problema para determinar a função de onda total, ψ , que descreve o comportamento coletivo dos N elétrons passa a ser encontrar as funções, ϕ_N , que descrevam o movimento de cada elétron.

Apesar da aproximação utilizada com o modelo das partículas independentes, a resolução do problema de autovalor continua não possuindo soluções analíticas para sistemas mais complexos. Para contornar essa dificuldade, utiliza-se o método variacional. Este método permite encontrar uma solução aproximada para o problema de autovalor, sem efetivamente resolver a equação diferencial associada. A ideia é que o melhor conjunto de funções é aquele que minimize a energia do sistema (**Equação 9**).

$$E_0 = \langle \psi_0 | \mathcal{H} | \psi_0 \rangle \quad 9$$

Os parâmetros variacionais no método Hartree-Fock estão na escolha dos spin-orbitais utilizados para compor a função de onda total. A escolha dos spin-orbitais ótimos é feita através da resolução da equação de Hartree-Fock, tal que:

$$\mathbf{F}(i)\phi(\mathbf{x}_i) = E\phi(\mathbf{x}_i) \quad 10$$

O operador de Fock para sistemas de camada fechada, por sua vez, em coordenadas espaciais é:

$$\mathbf{F}(i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_a^{\frac{N}{2}} (2J_a(1) - K_a(1)) \quad 11$$

Onde,

$$J_a(1) = \int dr_2 \psi^*(r_2) r_{12}^{-2} \psi(r_2)$$

$$K_a(1)\psi_a(1) = \left[\int dr_2 \psi_b^*(2) r_{12}^{-1} \psi_a(2) \right] \psi_b(1)$$

Onde J_a e K_a são os operadores de Coulomb e de troca, respectivamente. Essas duas integrais também dependem dos spin-orbitais dos outros elétrons do sistema, ou seja, a equação de autovalor depende das autofunções que se tem como objetivo determinar. Sendo assim, esta equação precisa ser resolvida iterativamente. Isso significa que são utilizadas inicialmente funções teste para construir o operador de Fock. A equação de autovalor é então resolvida para esse operador, gerando novas autofunções. Essas autofunções são utilizadas para compor um novo operador de Fock e uma nova equação é formada. Esse processo é repetido até que a autofunção gerada pela resolução do problema seja igual à função utilizada para compor o operador dentro de um critério previamente estabelecido.

Obter as soluções da equação de Hartree-Fock envolve a resolução de uma equação integro-diferencial. Roothan, implementou a ideia de reescrever os orbitais moleculares em termos de uma expansão em uma base de funções conhecidas, transformando o problema integro-diferencial na busca por coeficientes que minimizem a energia do sistema. Ele transformou a equação de Hartree-Fock em uma equação algébrica, que pode ser resolvida utilizando técnicas matriciais mais práticas.

A expansão dos orbitais moleculares é dada por:

$$\phi_i = C_{\mu i} \sum_{\mu=1}^K \phi_{\mu i} \quad i = 1, 2, 3, 4 \dots K \quad 12$$

Se as funções utilizadas nessa expansão constituem um conjunto completo, essa expansão seria exata no sentido de obter as verdadeiras autofunções da equação de Hartree-Fock. Porém, quanto maior o número de funções na base, mais demorados e computacionalmente exigentes são os cálculos, o que inviabiliza a utilização de um conjunto completo.

A equação de Roothan pode ser escrita na forma matricial como:

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\varepsilon$$

13

Sendo,

$$\mathbf{F} \text{ a matriz de Fock, } F = \int dr_1 \phi^*(i) f(i) \phi(i)$$

$$\mathbf{S} \text{ a matriz de recobrimento, } S = \int dr_1 \phi^*(1) \phi(1)$$

\mathbf{C} a matriz com os coeficientes da expansão

A matriz com os coeficientes da expansão contém todos os coeficientes otimizados para a base de funções escolhida. A matriz de Fock é a representação matricial do operador de Fock. Por último, a matriz de entrosamento surge, pois, as funções de base não são necessariamente ortogonais entre si, podendo variar entre 0 e 1.

Para transformar a equação de Roothan em uma equação de autovalor, é necessário aplicar uma série de transformações unitárias de modo a tornar \mathbf{S} em uma matriz unitária, gerando assim, a equação de Roothan transformada (**Equação 14**).

$$\mathbf{F}'\mathbf{C}' = \mathbf{C}'\varepsilon \quad 14$$

Essa equação pode ser resolvida para \mathbf{C}' diagonalizando a matriz \mathbf{F}' . A matriz \mathbf{F}' pode ser obtida simplesmente aplicando a transformação unitária na matriz de Fock, assim como, a matriz \mathbf{C} pode ser obtida aplicando a operação inversa na matriz \mathbf{C}' .

O tratamento teórico de um sistema polieletrônico deve levar em consideração a influência da natureza repulsiva da interação entre os elétrons. O movimento dos elétrons ocorre de modo a minimizar a repulsão, ou seja, um sistema polieletrônico apresenta correlação eletrônica. Como a função de onda Hartree-Fock considera que a repulsão eletrônica pode ser contabilizada ao se considerar que cada um dos elétrons está sob a influência de um potencial médio e não a interação instantânea entre os elétrons, surge uma diferença de energia entre a energia não-relativística exata (E_{exata}), ou seja, onde se considera a correlação eletrônica, e a energia Hartree-Fock (E_{HF}), que é denominada energia correlação.

$$E_{corr} = E_{exata} - E_{HF} \quad 15$$

De modo a aproximar a energia calculada da energia exata do sistema são necessárias novas estratégias que sejam capazes de recuperar a correlação eletrônica do sistema. Os métodos mais utilizados para tal objetivo são os métodos *Coupled Cluster*

14

com excitações simples e duplas (CCSD), Campo Auto-consistente no Espaço Ativo Completo (CASSCF) e Interação de Configurações Multireferencial (MRCI).

3.4.3 Método *Coupled Cluster* com Excitações Simples e Duplas (CCSD)

Um dos principais problemas dos métodos computacionais para sistemas com muitos elétrons é a incorporação da correlação eletrônica de forma que esta seja computacionalmente viável e possua extensividade de tamanho. A extensividade de tamanho é uma propriedade importante para os métodos computacionais, pois garante que a relação entre o número de elétrons e as propriedades do sistema sejam proporcionais.

A teoria *Coupled Cluster* é uma alternativa viável que combina todas essas características.⁴⁶ O seu desenvolvimento surge ao se considerar que é possível escrever a função de onda *coupled cluster* (Ψ_{CC}) da seguinte forma:

$$\Psi_{CC} = e^T \phi_o \quad 16$$

Onde T é o operador de cluster, que é composto por uma série de outros operadores conectados (**Equação 17**), os quais são capazes de introduzir excitações simples, duplas, triplas e *etc.* (**Equação 18**) na função de onda.

$$T = T_1 + T_2 + T_3 + \dots + T_n \quad 17$$

$$T_n = (n!)^{-2} \sum_{\substack{i,j,\dots \\ a,b,\dots}} t_{ij\dots}^{ab\dots} \hat{c}_a^\dagger \hat{c}_b^\dagger \dots \hat{c}_i \hat{c}_j \quad 18$$

$$T_1 \phi_o = \sum_{i,a} t_i^a \phi_i^a \quad 19$$

$$T_2 \phi_o = \sum_{\substack{i>j \\ a>b}} t_{ij}^{ab} \phi_{ij}^{ab} \quad 20$$

A função de onda Ψ_{CC} pode ser reescrita na forma de uma expansão (**Equação 16**), dando origem a termos não-lineares que se encontram desconectados, ou seja, podem ser decompostos em produtos de coeficientes de ordem inferior (**Equação 21**).

$$\Psi_{CC} = (1 + T_1 + T_2 + T_3 + \dots \quad 21$$

$$\dots + \frac{T_1^2}{2} + T_1 T_2 + \frac{T_1^3}{3!} + \frac{1}{4!} T_1^4 + \frac{1}{2!} T_1^2 T_2 + T_1 T_3) \Phi_o$$

O fato da função de onda envolver uma exponencial que pode ser reescrita por uma série de potências garante que, mesmo que o operador T seja truncado para incluir apenas excitações simples e duplas (CCSD), a função de onda ainda vai contar com termos desconectados que podem gerar excitações de graus superior. A presença destes termos desconectados garante que o método seja extensivo em tamanho.

Equation-of-Motion Coupled Cluster

Uma extensão da teoria *coupled cluster* que permite lidar com estados excitados é a *Equation-of-Motion Coupled Cluster*. Nesta abordagem são consideradas simultaneamente duas equações de Schrödinger, uma para o estado excitado k e outra para o estado fundamental (estado de referência).

$$\mathcal{H}\Psi_k = E_k \Psi_k \quad 22$$

$$\mathcal{H}\Psi_o = E_o \Psi_o \quad 23$$

A ideia é, então, introduzir um operador (Ω_k) que é capaz de construir o estado excitado a partir da referência.

$$\Psi_k = \Omega_k \Psi_o \quad 24$$

De modo que o comutador entre Ω_k e \mathcal{H} possa ser expresso como:

$$[\mathcal{H}, \Omega_k] = (E_k - E_o) \Omega_k \Psi_o \quad 25$$

$$[\mathcal{H}, \Omega_k] = (E_k - E_o) \Psi_k$$

Onde a função de onda escolhida é uma função do tipo *coupled cluster* (**Equação 24**) e o operador é um operador de excitação (**Equação 25**).

$$\Psi_o = \exp(T) |0\rangle \quad 26$$

$$\Omega_k = r_o(k) + \sum_{a,j} r_i^a(k) \{a_i\} + \sum_{a>b,j>i} r_{ij}^{ab}(k) \{a^\dagger i b^\dagger j\} + \dots \quad 27$$

3.4.4 *Multi-Configurational Self-Consistent Field* (MCSCF)⁴⁷

Sistemas de interesse químico, em geral, são sistemas com muitos elétrons, nos quais é necessário levar em consideração o efeito da correlação eletrônica na energia.

Um dos métodos mais utilizados são os chamados métodos multi-configuracionais do campo autoconsistente (do inglês, *Multi-Configurational Self-Consistent Field* – MCSCF). As funções de onda geradas por este método são comumente utilizadas como referência para métodos ainda mais sofisticados como o *Multireference Configuration Interaction*.

Nessa abordagem a função de onda total (**Equação 28**) é descrita como uma combinação linear de configurações, ou seja, determinantes de Slater, onde os respectivos coeficientes e os orbitais são otimizados utilizando o método variacional análogo ao método SCF.

$$\Psi^{MCSCF} = \sum_I^M C_I \phi_I = C_1 \phi_1 + C_2 \phi_2 + \dots + C_M \phi_M \quad 28$$

Onde C_I é o coeficiente associado à configuração I ; a soma é realizada sobre todas as M possíveis configurações ϕ_I . A energia da função de onda, por sua vez, é dada pela **Equação 29**.

$$E = \langle \sum_U C_U \phi_U | \mathcal{H} | \sum_I C_I \phi_I \rangle \quad 29$$

Onde \mathcal{H} é o Hamiltoniano eletrônico dentro da aproximação de Born-Oppenheimer.

O cálculo MCSCF que inclui todas as possíveis configurações de um sistema polieletrônico pode se tornar custoso computacionalmente. Para contornar este problema, são utilizadas, em geral, duas estratégias: o método *Restricted Active Space Self-Consistent Field* e o *Complete Active Space Self-Consistent Field*.

Complete Active Space Self-Consistent Field (CASSCF)

A estratégia utilizada no método CASSCF consiste em escolher entre todos os orbitais da molécula, aqueles que apresentam maior importância na descrição das características que se deseja estudar na molécula. Os orbitais podem ser classificados em dois grupos: aqueles que apresentam ocupação variável (orbitais ativos) e aqueles que apresentam ocupação fixa (orbitais de caroço, inativos e virtuais).

Os orbitais de caroço são os orbitais moleculares mais internos e que, em geral, não se alteram em processos como, por exemplo, excitação e ionização (excetuando-se processos de camada interna), assim como, quebra e formação de ligações químicas. Estes estão sempre duplamente ocupados no método e os orbitais não são alterados.

Os orbitais inativos são aqueles que, apesar de não estarem diretamente envolvidos nos processos já mencionados, são importantes para uma boa descrição do sistema e, portanto, são otimizados durante o processo. Estes, entretanto, estarão sempre duplamente ocupados.

Os orbitais virtuais são os orbitais que não serão ocupados e serão mantidos sempre vazios.

E, por fim, os orbitais ativos são aqueles que serão otimizados e poderão apresentar ocupação igual a zero, 1 ou 2.

Uma vez que os orbitais foram devidamente classificados, são geradas todas as possíveis configurações, levando em consideração as limitações pré-estabelecidas. Essas configurações serão utilizadas, então, para definir a função de onda segundo a **Equação 28**. Uma vez que os orbitais estão definidos, apenas a ocupação dos orbitais ativos é variada, a correlação recuperada através desse método não considera os elétrons dos orbitais de caroço e inativos. Portanto, a escolha do espaço ativo é crucial para a qualidade da descrição da função de onda.

Uma das principais desvantagens desse método se encontra no estudo de estados excitados. Durante a otimização de um estado excitado neste método, é possível que a energia do estado fundamental aumente gradativamente até o ponto em que ela supera a energia do estado excitado de interesse, ocorrendo, assim, uma inversão de raízes e consequentemente o cálculo não irá convergir. Uma alternativa para o estudo de estados excitados é o método *state averaged* CASSCF.

State-averaged Complete Active Space SCF (SA-CASSCF)

A estratégia do método *State Averaged Complete Active Space SCF* consiste em utilizar um único conjunto de orbitais para a descrição de todos os estados excitados., o que resulta em uma energia média (**Equação 30**) entre todos os estados.

$$E_{m\acute{e}dia} = \sum_I w_I E_I \quad 30$$

Onde w_I representa o peso da energia (E_I) do estado I .

Dessa forma, o método SA-CASSCF obtém um conjunto balanceado de orbitais para todos os estados excitados considerados e as respectivas funções de onda. Essa estratégia traz algumas vantagens tais como: convergência menos problemática, os estados são ortogonais entre si e, do ponto de vista prático, é possível obter a energia de vários estados em único cálculo.

A desvantagem desta abordagem surge quando o conjunto de estados excitados incluídos no cálculo são muito diferentes entre si. Nesse caso, a descrição utilizando tais orbitais médios fica comprometida e um cálculo CASSCF para cada estado isoladamente é uma melhor estratégia.

4 Resultados e Discussão

Sistemas polieletrônicos são sistemas que podem apresentar forte caráter multireferencial, ou seja, não podem ser descritos por uma única configuração (determinante de Slater). Os métodos que fazem uso de mais de uma referência, entretanto, apresentam alto custo computacional, o que para sistemas de muitos elétrons, torna seu estudo inviável.

Neste trabalho, optou-se por um estudo exploratório inicial em um método de referência única por ser computacionalmente mais econômico. Foi escolhido, então, método *coupled cluster singles and doubles* (CCSD), para estudar a energia da molécula de silola ao longo da coordenada de abertura do anel via a quebra da ligação C-Si.

4.1 Estudos Preliminares: Referência Única

Um fator importante para uma boa descrição do sistema é a escolha da base de funções a ser utilizada no cálculo. Neste trabalho foram testadas as bases 6-31++G**, p-cc-pVTZ e aug-cc-pVTZ conforme apresentado na **Tabela 1**.

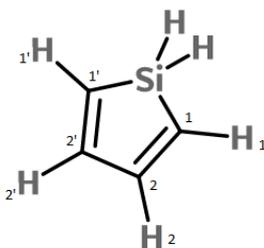


Tabela 1. Comparação das geometrias otimizadas nas diferentes bases. r é a distância de ligação em Angstrom e \hat{o} o ângulo entre os átomos indicados.

Parâmetro	6-31++G**	cc-pVTZ	aug-cc-pVTZ
Energia (u.a.)	-444,5210	-444,7168	-444,7284
r (Si - C1)	1,880	1,876	1,876
r (Si - C1')	1,880	1,876	1,876
r (C1 - C2)	1,356	1,347	1,347
r (C1' - C2')	1,356	1,347	1,347
r (C2 - C2')	1,493	1,489	1,489
r (C1 - H1)	1,082	1,080	1,081
r (C1' - H1')	1,082	1,080	1,081
r (C2 - H2)	1,086	1,084	1,084
r (C2' - H2')	1,086	1,084	1,084
r (Si - H)	1,478	1,485	1,485
r (Si - H)	1,478	1,485	1,485
\hat{o} (C1' - Si - C1)	91,98	92,20	92,20
\hat{o} (Si - C1 - C2)	107,48	107,10	107,10
\hat{o} (Si - C1' - C2')	107,48	107,10	107,10
\hat{o} (C1 - C2 - C2')	116,54	116,80	116,80
\hat{o} (C1' - C2' - C2)	116,54	116,80	116,80
\hat{o} (Si - C1 - C2 - C2')	0,00	0,00	0,00

A partir das geometrias do estado fundamental, foi possível obter as energias de excitação, as forças do oscilador para os quatro primeiros estados excitados e caracterizar a natureza de tais transições (**Tabela 2**).

Comparando-se os resultados obtidos para as bases cc-pVTZ e aug-cc-pVTZ observa-se a diminuição de energia do estado de Rydberg com a inclusão de funções

difusas. Este resultado sugere que a inclusão de tais funções é importante para uma descrição adequada dos estados da silola.

Comparando-se a natureza das transições eletrônicas dos estados S_2 e S_3 para as bases 6-31++G** e aug-cc-pVTZ, observa-se uma inversão na ordem de energia entre tais estados. Esta inversão se torna relevante na análise das curvas energia potencial construídas com tais bases.

Tabela 2 Comparação das energias de excitação e força do oscilador nas diferentes bases.

Estado	6-31++G**			aug-cc-pVTZ			cc-pVTZ		
	F. O.	E. Exc.	Transição	F. O.	E. Exc.	Transição	F. O.	E. Exc.	Transição
S_1	0,072	5,138	$\pi \rightarrow \pi^*$	0,060	4,976	$\pi \rightarrow \pi^*$	0,0591	5,053	$\pi \rightarrow \pi^*$
S_2	0,000	6,105	$\pi \rightarrow Ryd$	0,000	6,064	$\sigma \rightarrow \pi^*$	0,0000	6,121	$\sigma \rightarrow \pi^*$
S_3	0,000	6,203	$\sigma \rightarrow \pi^*$	0,000	6,234	$\pi \rightarrow Ryd$	0,0072	6,608	$\sigma \rightarrow \pi^*$
S_4	0,035	6,479	$\pi \rightarrow Ryd$	0,011	6,535	$\sigma \rightarrow \pi$	0,0079	7,147	$\pi \rightarrow Ryd$

A força do oscilador é uma quantidade que expressa a probabilidade com que uma transição eletrônica pode ocorrer, tem-se que os únicos estados acessíveis por emissão ou absorção de radiação são os estados S_1 e S_4 para as bases 6-31++G** e aug-cc-pVTZ; e os estados S_1 , S_3 e S_4 para a base cc-pVTZ.

Para o estudo de estados excitados, é necessário utilizar uma expansão da teoria *Coupled Cluster* conhecida como *Equation-of-Motion Coupled Cluster* (EOM-CCSD), para o qual o pacote MOLPRO possui apenas gradientes numéricos implementados. Isso acarreta em um aumento significativo no custo computacional do cálculo de otimização de geometria e, conseqüentemente, inviabiliza a obtenção destes parâmetros nas bases aug-cc-pVTZ e cc-pVTZ para quaisquer estados excitados e permite a otimização de geometria apenas dos dois primeiros estados excitados na base 6-31++G**. Portanto, os estudos posteriores foram realizados na base 6-31++G**.

As geometrias otimizadas (**Tabela 3**) do primeiro estado excitado singlete (S_1) e do segundo estado excitado singlete (S_2) indicam um aumento da distância de ligação C-Si conforme o aumento do nível de excitação. A partir destes parâmetros, é possível determinar também o desvio de Stokes para estes dois estados (**Tabela 4**).

Tabela 3 Comparação das geometrias otimizadas nos diferentes estados a nível EOM-CCSD/6-31++G**. S_0 é o estado fundamental singlete, S_1 é o primeiro estado excitado singlete e S_2 é o segundo estado excitado singlete

Parâmetro	S_0	S_1	S_2
Energia (u.a.)	-444,5210	-444,3507	-444,3036
Energia de Excitação (eV)	0	5,138	6,105
r (Si - C1)	1,880	1,865	1,895
r (Si - C1')	1,880	1,865	1,895
r (C1 - C2)	1,356	1,426	1,394
r (C1' - C2')	1,356	1,426	1,394
r (C2 - C2')	1,493	1,405	1,430
r (C1 - H1)	1,082	1,084	1,088
r (C1' - H1')	1,082	1,084	1,088
r (C2 - H2)	1,086	1,083	1,087
r (C2' - H2')	1,086	1,083	1,087
r (Si - H)	1,478	1,495	1,473
r (Si - H)	1,478	1,495	1,473
$\hat{\theta}$ (C1' - Si - C1)	91,975	87,90	88,75
$\hat{\theta}$ (Si - C1 - C2)	107,475	111,52	109,65
$\hat{\theta}$ (Si - C1' - C2')	107,475	111,52	109,65
$\hat{\theta}$ (C1 - C2 - C2')	116,538	114,53	115,97
$\hat{\theta}$ (C1' - C2' - C2)	116,538	114,53	115,97
$\hat{\theta}$ (Si - C1 - C2 - C2')	0,000	0,00	0,00

Tabela 4. Energias de excitação e emissão para os respectivos processos envolvendo o primeiro (S_1) e segundo (S_2) estados excitados a nível EOM-CCSD/6-31++G**.

Processo	Emissão (eV)	Absorção (eV)	Desvio de Stokes
$S_1 - S_0$	4,149	5,138	0,989
$S_2 - S_0$	4,651	6,105	1,454

O desvio de Stokes pode ser utilizado para avaliar a importância da relaxação vibracional no processo de fluorescência. Quanto maior a diferença entre a energia a emissão e a de absorção, maior a contribuição da relaxação vibracional na fluorescência. Entretanto, a transição $S_0 - S_2$ apresenta força do oscilador zero, apenas o desvio de Stokes para a transição $S_0 - S_1$ apresenta consequência experimental.

4.1.1 Curva de energia potencial

As geometrias utilizadas para a construção da curva de energia potencial foram geradas a partir do vetor transformação resultante de um ou mais modos normais de vibração que alteram a distância de ligação C-Si. Para o corte na SEP em que foi acompanhada a abertura do anel no plano da molécula, foi utilizada uma combinação de dois modos normais de vibração, $5A'$ e $10A'$, (**Figura 5**), enquanto que a abertura de anel fora do plano foi reproduzida seguindo o modo normal de vibração $2A'$ (**Figura 6**).

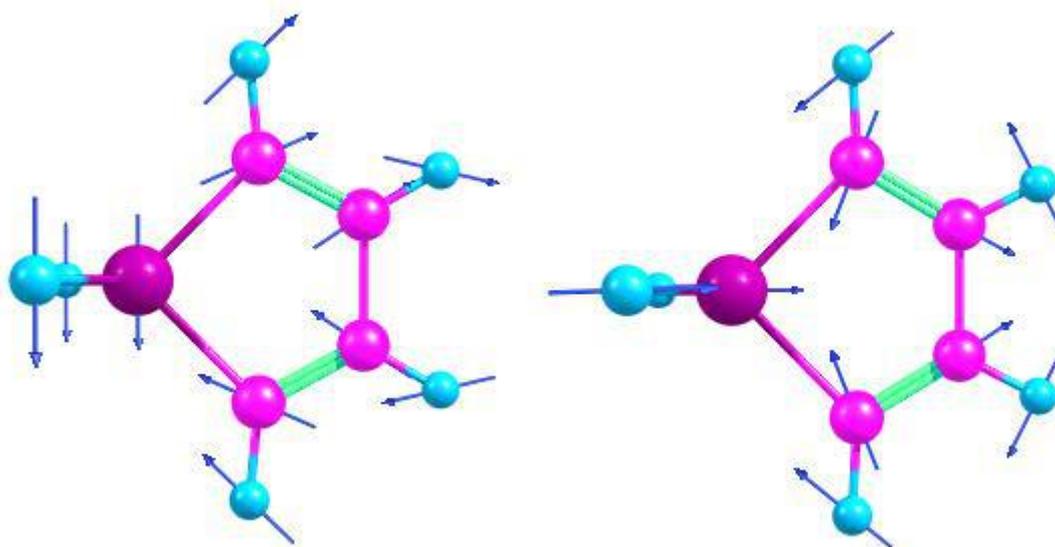


Figura 5. Modos normais de vibração 5A' (esquerda) e 10A' (direita) da silola pelo método CCSD (6-31++G**).

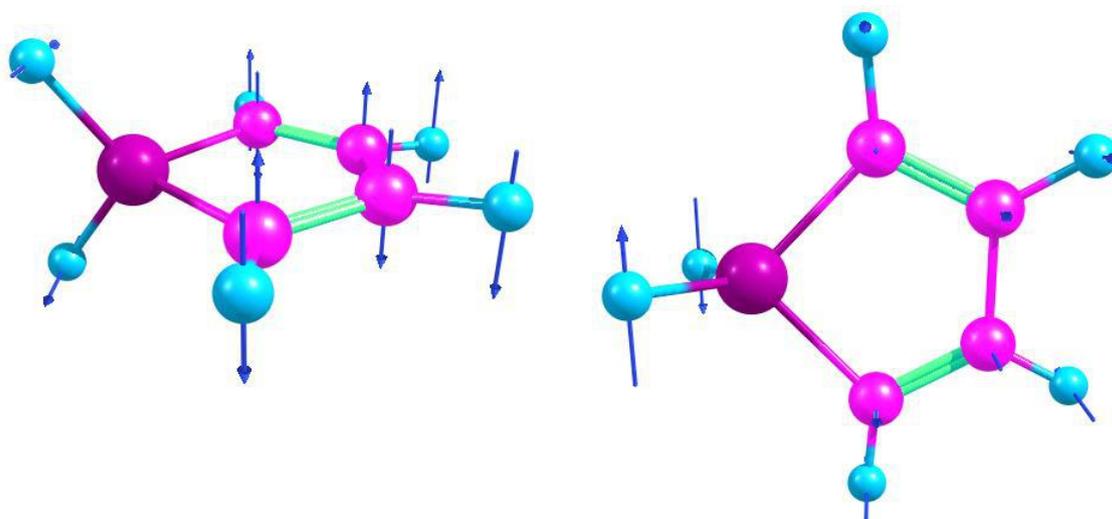


Figura 6 Modo normal de vibração 2A' da silola pelo método CCSD (6-31++G**).

Abertura do anel no plano

As curvas de energia potencial (**Gráfico 1**) obtidas ao longo da coordenada de abertura do anel no plano pela ligação C-Si para os 10 primeiros estados da silola

apresentam uma separação significativa entre o estado fundamental (S_0) e os demais estados excitados, o que indica que não ocorrem cruzamentos entre as CEPs dos estados excitados e o estado fundamental nessa região. Esse comportamento é distinto do observado para o tiofeno e furano, que apresentam interseções cônicas entre o primeiro estado excitado singlete e o estado fundamental³³ e a ausência deste mecanismo de desativação indica uma maior fotoestabilidade dos estados excitados da silola frente a estes outros heterociclos.

É possível perceber também a ausência de cruzamentos entre o primeiro estado excitado (*bright state*) e os demais estados excitados considerados.

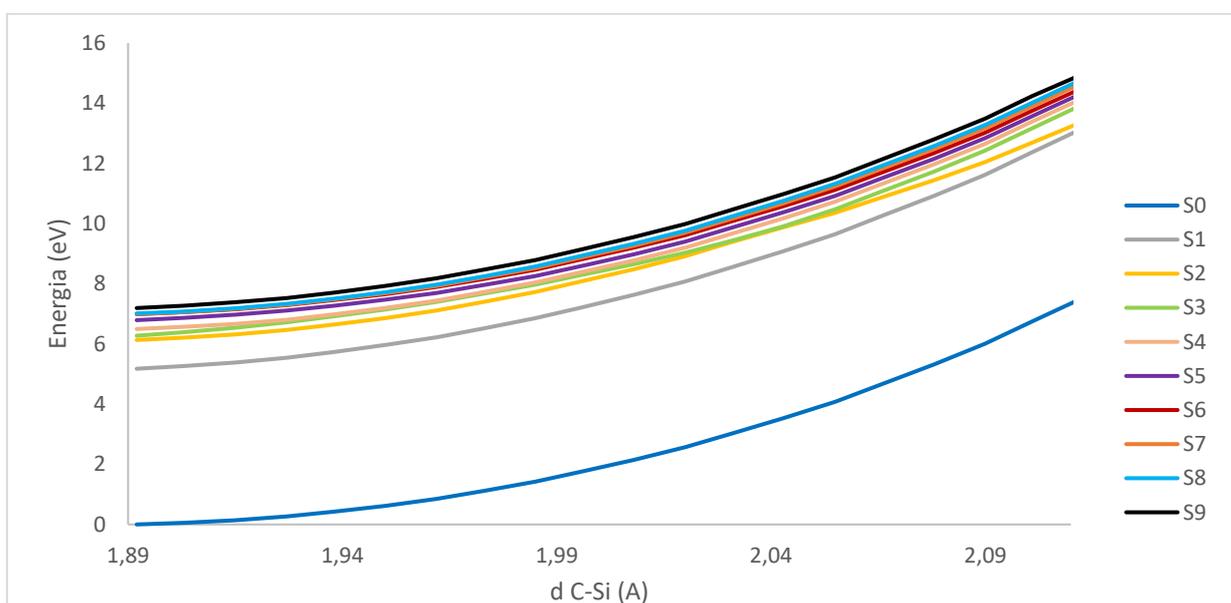


Gráfico 1. Curva de energia potencial (CEP) relaxada dos dez primeiros estados da silola ao longo da coordenada de abertura do anel no plano pela ligação C-Si pelo método EOM-CCSD (6-31++G**).

De modo a analisar detalhadamente as regiões nas curvas de energia potencial construídas, estas foram separadas em três regiões conforme indicado na **Figura 7** e o estado fundamental foi retirado da imagem.

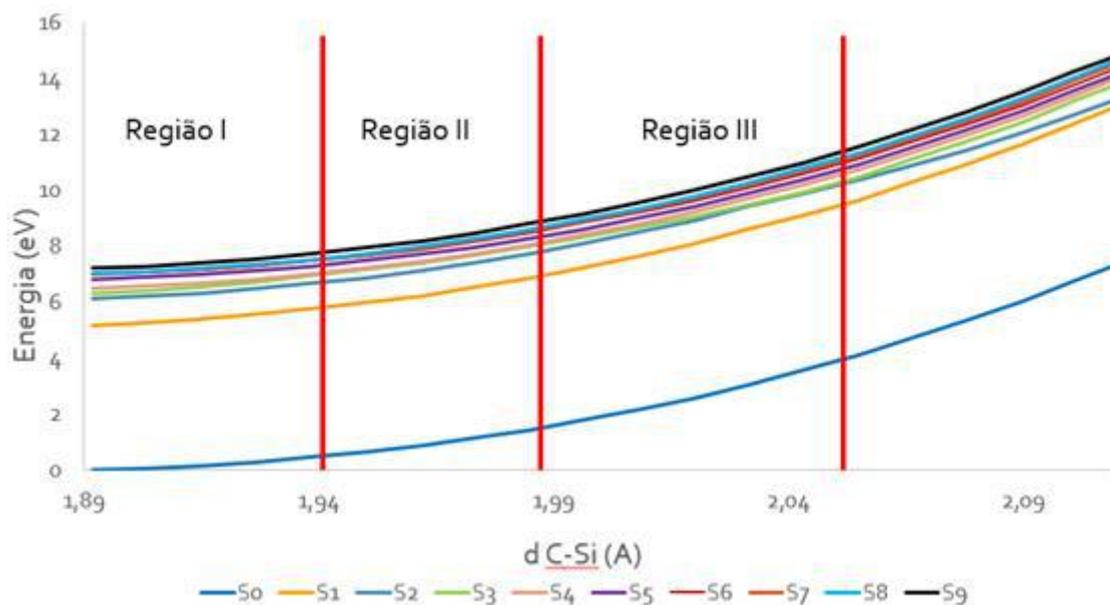


Figura 7 Regiões da curva de energia potencial (CEP) relaxada dos dez primeiros estados da silola ao longo da coordenada de abertura do anel no plano pela ligação C-Si pelo método EOM-CCSD (6-31++G**).

Uma análise detalhada da região I entre 1,89 e 1,94 Å (**Gráfico 2**) indica que os estados S_6 , S_7 e S_8 são estados degenerados nestas condições, porém conforme o aumento das distâncias de ligação (**Gráficos 3 e 4**), percebe-se uma possível quebra de degenerescência uma vez que as curvas aparentam se distanciar.

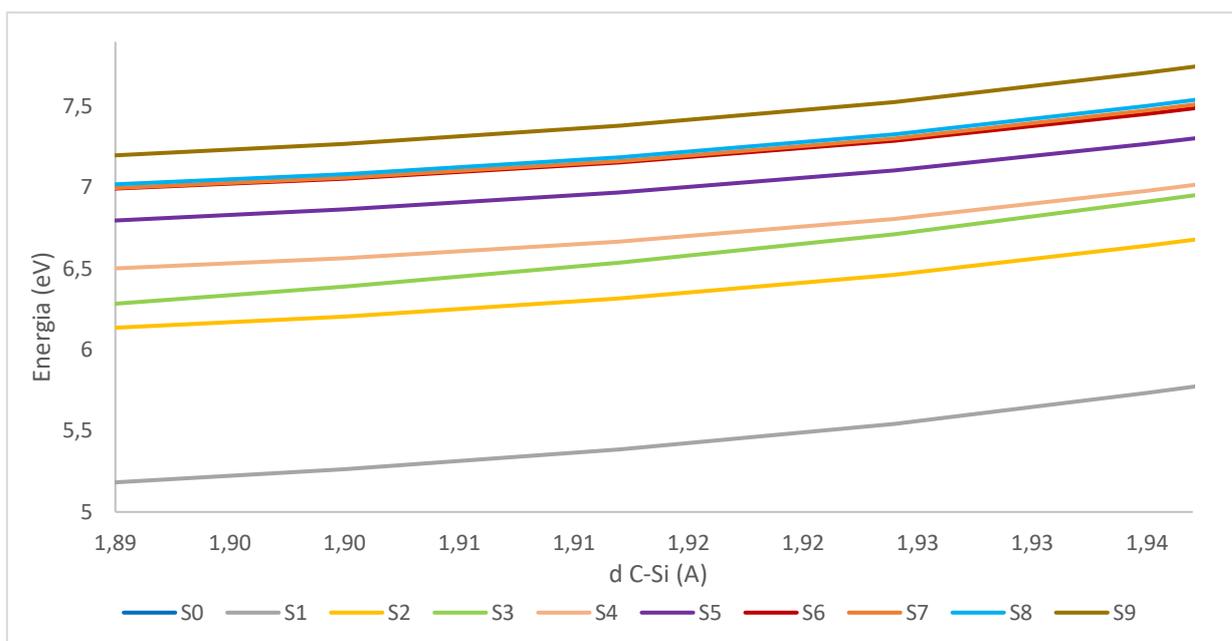


Gráfico 2 Região I: Curva de energia potencial relaxada dos nove primeiros estados excitados da silola ao longo da coordenada de abertura do anel no plano através do alongamento da ligação C-Si de $d = 1,89 \text{ \AA}$ a $d = 1,94 \text{ \AA}$ pelo método EOM-CCSD (6-31++G**).

É possível perceber também uma aproximação dos estados S_3 e S_4 conforme o aumento da distância de ligação C-Si e uma posterior separação na região II (**Gráfico 3**). Para avaliar se ocorreu alguma modificação na natureza dos respectivos estados, foi feita uma caracterização dos orbitais envolvidos nas transições eletrônicas a partir do estado fundamental na geometria associada a distância de $1,96 \text{ \AA}$ e obteve-se que as transições envolviam majoritariamente orbitais com naturezas semelhantes ao determinado para geometria otimizada do estado fundamental (**Tabela 5**).

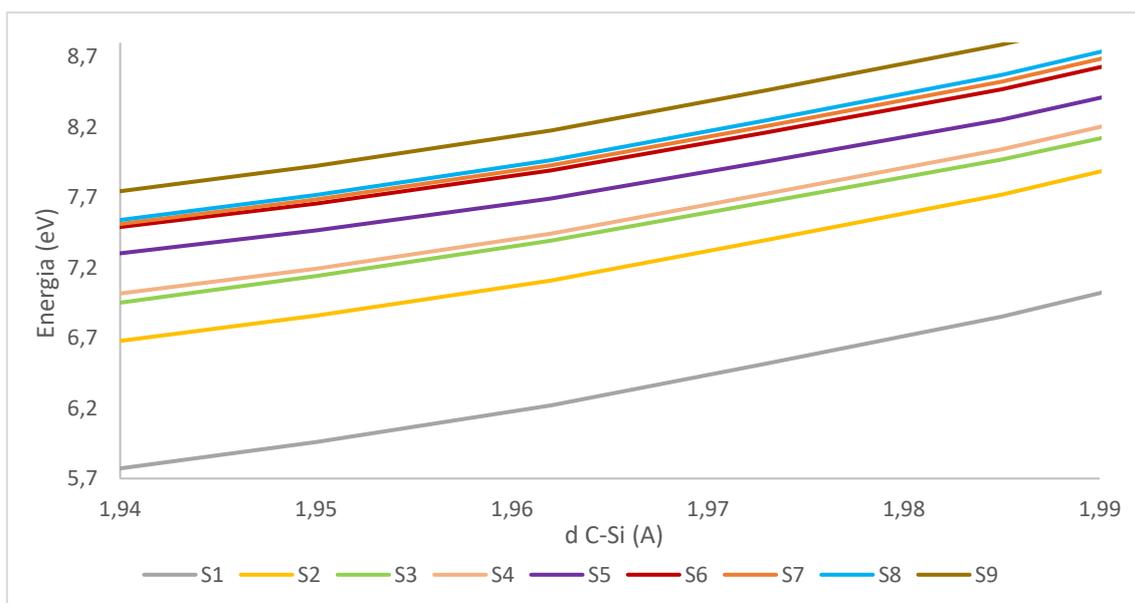


Gráfico 3 Região II: Curva de energia potencial relaxada dos nove primeiros estados excitados da silola ao longo da coordenada de abertura do anel no plano através do alongamento da ligação C-Si de $d = 1,94 \text{ \AA}$ a $d = 1,99 \text{ \AA}$ pelo método EOM-CCSD (6-31++G**).

Tabela 5 Caracterização das transições eletrônicas para os quatro primeiros estados excitados para a geometria de equilíbrio ($1,880 \text{ \AA}$) e as associadas as distâncias de ligação $1,962 \text{ \AA}$ e $2,043 \text{ \AA}$.

Estado	$1,880 \text{ \AA}$ (S_0)	$1,962 \text{ \AA}$ (S_3/S_4)	$2,043 \text{ \AA}$ (S_2/S_3)
$S_0 - S_1$	$\pi \rightarrow \pi^*$	$\pi \rightarrow \pi^*$	$\pi \rightarrow \pi^*$
$S_0 - S_2$	$\pi \rightarrow Ryd$	$\pi \rightarrow Ryd$	$\sigma \rightarrow \pi^*$
$S_0 - S_3$	$\sigma \rightarrow \pi^*$	$\sigma \rightarrow \pi^*$	$\pi \rightarrow Ryd$
$S_0 - S_4$	$\pi \rightarrow Ryd$	$\pi \rightarrow Ryd$	$\pi \rightarrow Ryd$

Uma análise análoga foi realizada para investigar o possível cruzamento envolvendo os estados S_2 e S_3 na região III entre $2,03$ e $2,05 \text{ \AA}$ (**Gráfico 4**). As excitações eletrônicas para estes estados na geometria associada a distância $2,043 \text{ \AA}$, ou seja, após o suposto cruzamento, apresentaram naturezas diferentes daquelas obtidas para a geometria otimizada do estado fundamental. De modo que este é um forte indicativo do cruzamento entre as superfícies. Este possível cruzamento apresenta uma diferença de energia de aproximadamente 3 eV em relação ao mínimo de energia do estado S_2 , o que o torna um cruzamento acessível.

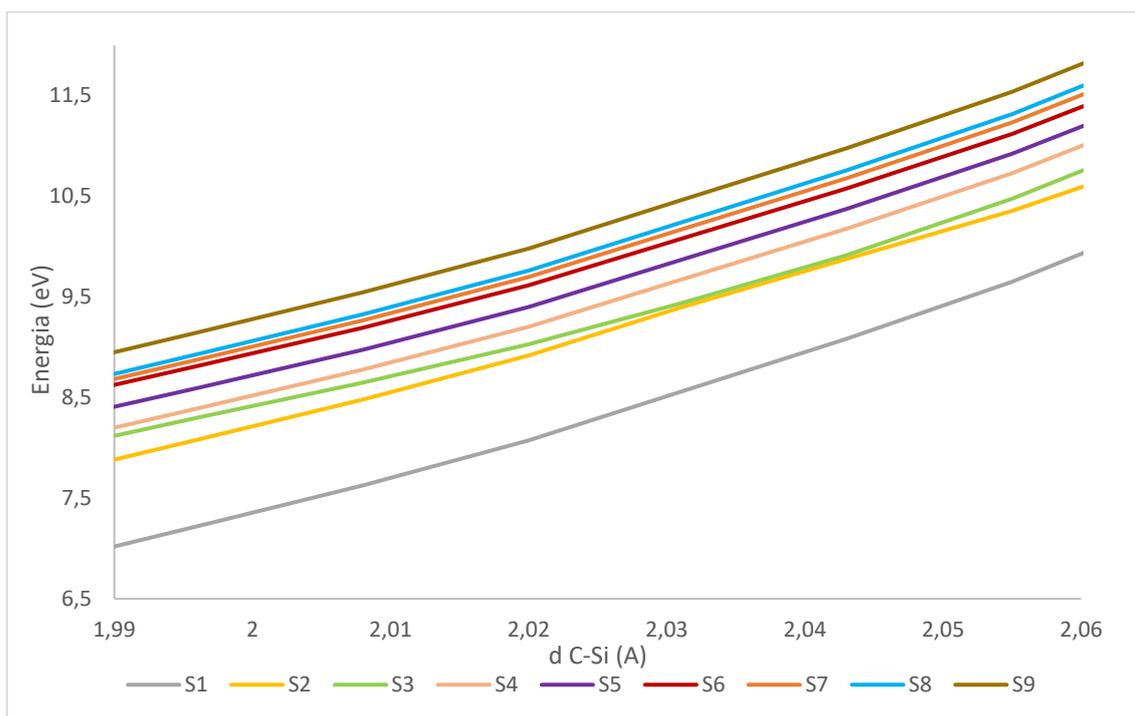


Gráfico 4 Região III: Curva de energia potencial relaxada dos nove primeiros estados excitados da silola ao longo da coordenada de abertura do anel no plano através do alongamento da ligação C-Si de $d = 1,99 \text{ \AA}$ a $d = 2,06 \text{ \AA}$ pelo método EOM-CCSD (6-31++G**).

Abertura do anel fora do plano

As curvas de energia potencial ao longo das coordenadas de abertura do anel fora do plano (**Gráfico 5**), assim como a abertura no plano, não apresentam cruzamentos entre o estado fundamental e quaisquer dos estados excitados. Estudos sobre tal mecanismo em heterociclos análogos a silola não foram encontrados na literatura, sendo assim, não é possível traçar uma comparação entre os estes compostos.

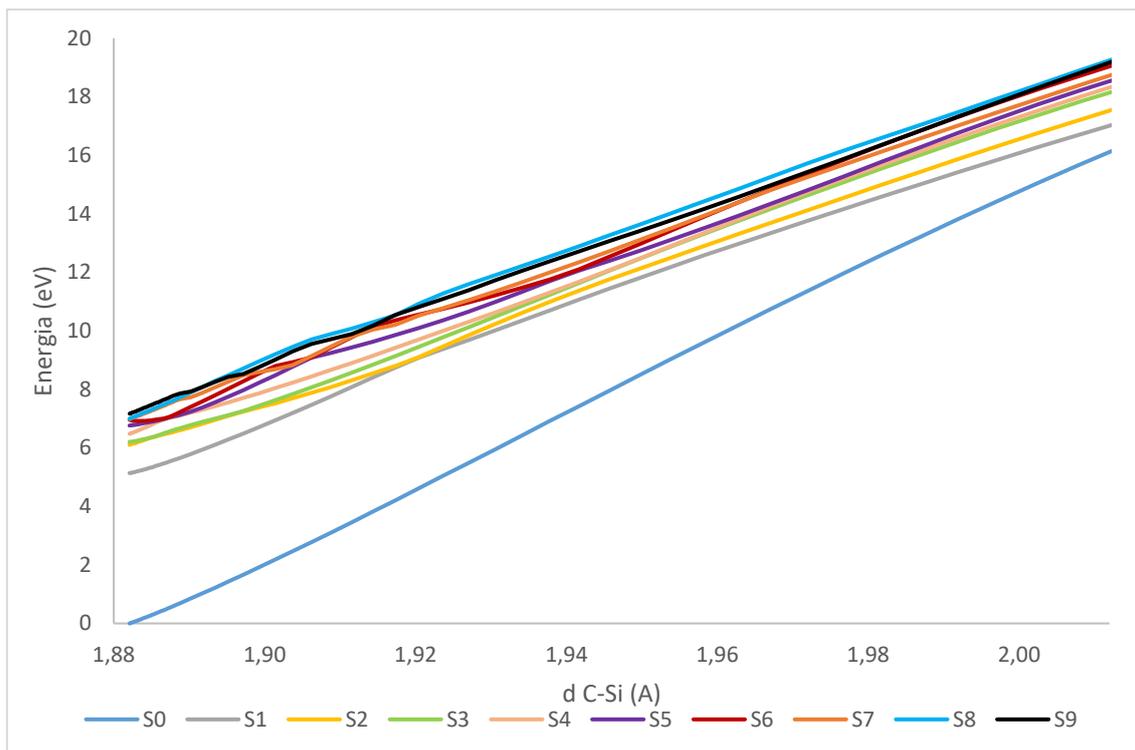


Gráfico 5 Curva de energia potencial (CEP) relaxada dos dez primeiros estados da silola ao longo da coordenada de abertura do anel fora do plano pela ligação C-Si pelo método EOM-CCSD (6-31++G**).

Para uma análise mais cuidadosa das curvas de energia potencial construídas, o **Gráfico 5** foi dividido em duas regiões conforme indicada na **Figura 8**.

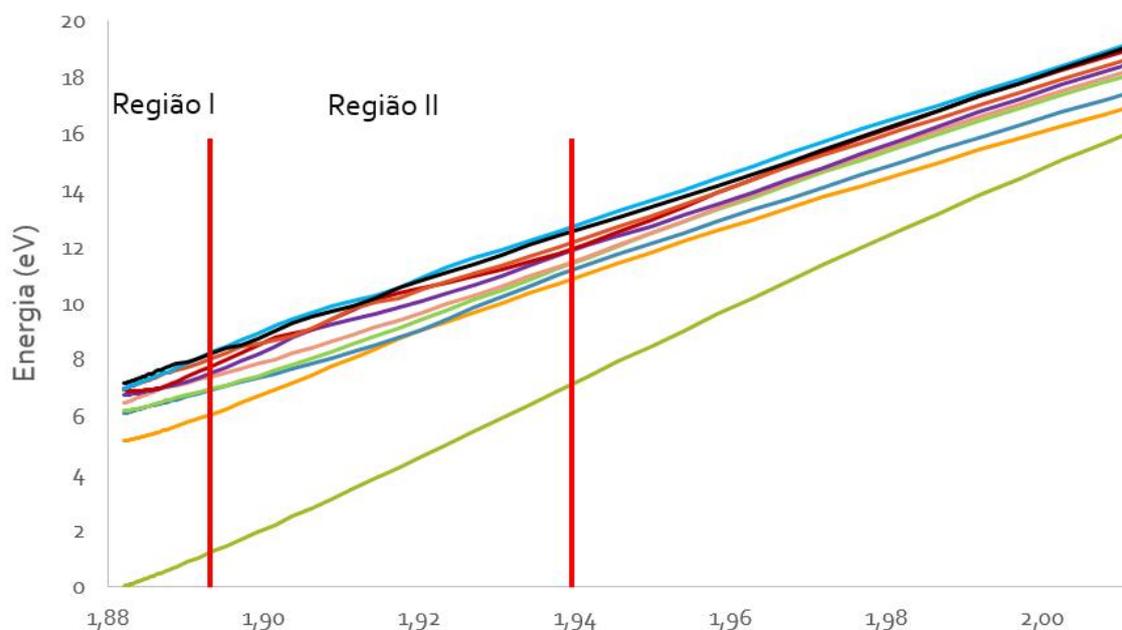


Figura 8 Regiões da curva de energia potencial relaxada dos nove primeiros estados excitados da silola ao longo da coordenada de abertura do anel fora do plano através do alongamento da ligação C-Si de $d = 1,88 \text{ \AA}$ a $d = 1,89 \text{ \AA}$ pelo método EOM-CCSD (6-31++G**).

Uma análise mais detalhada das regiões I (**Gráfico 6**) e II (**Gráfico 7**) indica a presença de diversos cruzamentos envolvendo os estados excitados de maior energia, assim como cruzamentos entre os estados S_2 e S_3 próximo a $1,883 \text{ \AA}$; um cruzamento entre o *bright state* S_4 e os estados S_5 e S_6 próximo a $1,885 \text{ \AA}$; e um cruzamento entre o *bright state* S_1 e o estado S_2 próximo a $1,922 \text{ \AA}$.

De modo a avaliar a natureza dos estados após estes possíveis cruzamentos, foi feita uma análise dos orbitais envolvidos nas transições eletrônicas a partir do estado fundamental nas geometrias associadas as respectivas distâncias de ligação (**Tabela 6**).

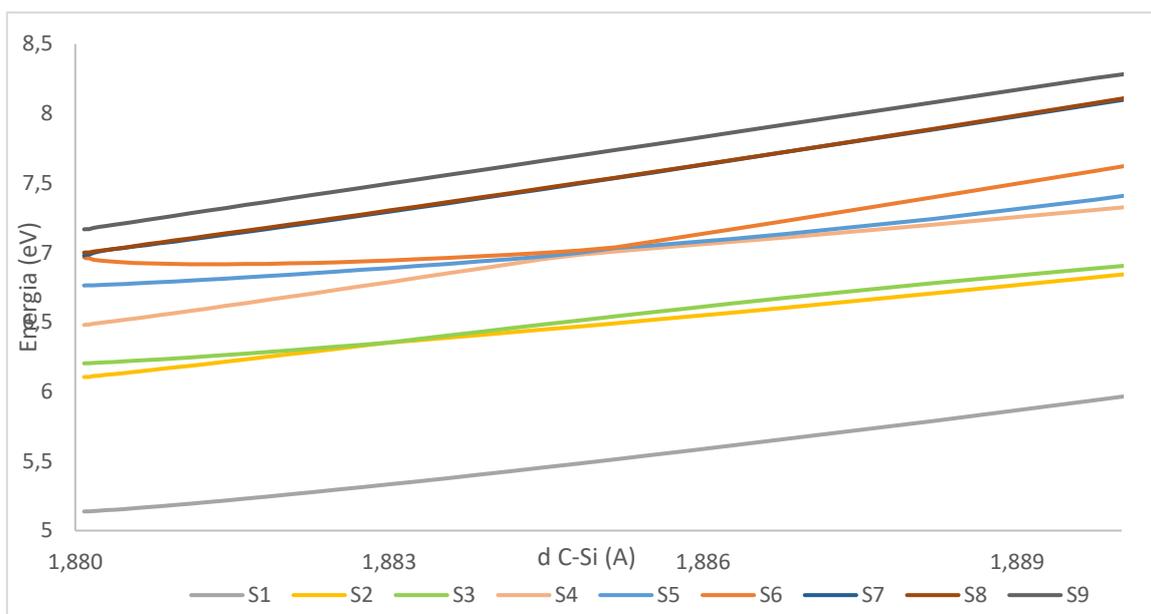


Gráfico 6 Região I: Curva de energia potencial relaxada dos nove primeiros estados excitados da silola ao longo da coordenada de abertura do anel fora do plano através do alongamento da ligação C-Si de $d = 1,88 \text{ \AA}$ a $d = 1,89 \text{ \AA}$ pelo método EOM-CCSD (6-31++G**).

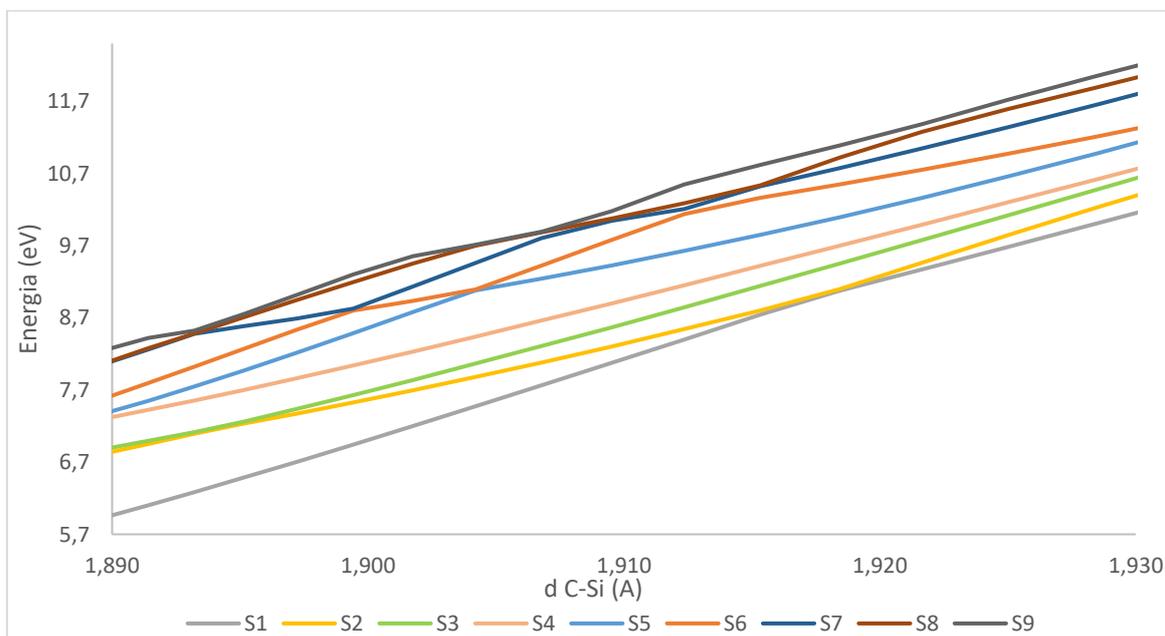


Gráfico 7 Região II: Curva de energia potencial relaxada dos nove primeiros estados excitados da silola ao longo da coordenada de abertura do anel fora do plano através do alongamento da ligação C-Si de $d = 1,89 \text{ \AA}$ a $d = 1,93 \text{ \AA}$ pelo método EOM-CCSD (6-31++G**).

Tabela 6 Caracterização das transições eletrônicas da silola a partir do estado após o cruzamento das superfícies S_2/S_3 e S_1/S_2 para as geometrias associadas a distância da ligação C-Si 1,883Å e 1,922Å, respectivamente.

Estado	1,880 Å (S_0)	1,883 Å (S_2/S_3)	1,922 Å (S_1/S_2)
$S_0 - S_1$	$\pi \rightarrow \pi^*$	$\pi \rightarrow \pi^*$	$\pi \rightarrow \pi^*$ $\pi \rightarrow \sigma^*$
$S_0 - S_2$	$\pi \rightarrow Ryd$	$\sigma \rightarrow \pi^*$	$\pi \rightarrow \pi^*$
$S_0 - S_3$	$\sigma \rightarrow \pi^*$	$\sigma \rightarrow \pi^*$ $\pi \rightarrow Ryd$	$\sigma \rightarrow \pi^*$

É possível perceber que antes do cruzamento S_2/S_3 , a excitação eletrônica para o estado S_2 corresponde a uma excitação do tipo $\pi \rightarrow Rydberg$ e após o cruzamento, esta se torna uma excitação do tipo $\sigma \rightarrow \pi^*$. Da mesma forma antes do cruzamento, as transições eletrônicas para o estado S_3 a partir do estado fundamental era do tipo $\sigma \rightarrow \pi^*$ e após o cruzamento a transição adquiriu um caráter misto $\sigma \rightarrow \pi^*$ e $\pi \rightarrow Ryd$. De maneira análoga ocorre uma mudança na natureza dos orbitais envolvidos nas transições eletrônicas após o cruzamento S_1/S_2 . Estas mudanças de caráter são fortes indícios da presença de cruzamentos entre as superfícies nestas regiões.

Uma análise análoga foi feita para o possível cruzamento envolvendo os estados $S_4/S_5/S_6$ e detectou-se uma mudança semelhante na natureza dos orbitais envolvidos (**Tabela 7**) entre as regiões antes e depois do cruzamento. Nota-se também que as características da CEP do estado S_6 sugere que esta região é um mínimo local.

Tabela 7 Caracterização das transições eletrônicas da silola a partir do estado após o cruzamento das superfícies $S_4/S_5/S_6$ para as geometrias associadas a distância da ligação C-Si 1,883Å e 1,889Å, respectivamente.

Estado	1,883 Å	1,889 Å
$S_0 - S_4$	$\sigma \rightarrow Ryd$	$\pi \rightarrow Ryd$
$S_0 - S_5$	$\pi \rightarrow Ryd$	$\sigma \rightarrow \pi^*$
$S_0 - S_6$	$\pi \rightarrow Ryd$	$\pi \rightarrow \pi^* $ $\pi \rightarrow Ryd$

De modo a avaliar se estes possíveis cruzamentos são acessíveis, foi calculada a diferença de energia entre o mínimo do respectivo estado e a região do cruzamento (**Tabela 8**). Sendo assim, os possíveis cruzamentos detectados aparentam ser acessíveis.

Tabela 8 Diferença de energia entre o mínimo da curva de energia potencial dos respectivos estados e a região do cruzamento entre estes a nível EOM-CCSD/6-31++G**.

Cruzamento	ΔE (eV)
S_2/S_3	0,25
$S_4/S_5/S_6$	0,55
S_1/S_2	3,94

Em geral, as regiões próximas a cruzamentos apresentam forte caráter multirreferência e, portanto, é necessário utilizar métodos capazes de recuperar parcelas maiores de correlação eletrônica e que levem em consideração tal caráter para descrever o sistema, apesar de ter sido relatado um comportamento dos perfis de energia potencial semelhante para os métodos CCSD e MR-CASPT2 próximo a tais regiões para o furano.²⁹

4.2 Estudos Preliminares: Multirreferência.

Sistemas polieletrônicos que envolvem quebra ou formação de ligações químicas, em geral, apresentam um forte caráter multirreferencial, isto é, o sistema não é bem descrito por uma única configuração (determinante de Slater).

Uma vez determinado o caráter multireferencial do sistema estudado, é conduzido um estudo mais aprofundado no método *Multireference Configuration Interaction* (MRCI). Neste método, então, são utilizadas as configurações obtidas previamente no cálculo CASSCF como referência.

4.2.1 Escolha do Espaço Ativo

A escolha adequada do espaço ativo em um cálculo *Complete Active Space Self-Consistent Field* é de extrema importância para a descrição da silola ao longo da coordenada de abertura do anel. A escolha errada do espaço ativo pode alterar de forma qualitativa o comportamento e a topografia da silola como, por exemplo, evitar o cruzamento entre dois estados.

De modo geral, a qualidade da descrição de um sistema feita por método multiconfiguracionais melhora conforme o aumento do número de configurações consideradas e conseqüentemente dos parâmetros variacionais. Logo, do ponto de vista prático, a qualidade de um cálculo CASSCF melhora gradativamente conforme são incluídos mais elétrons e orbitais virtuais neste cálculo. Entretanto essa estratégia acarreta no aumento do custo computacional, o que se torna proibitivo para espaços ativos muito grandes.

A escolha do espaço ativo mais adequado foi feita levando em consideração aspectos qualitativos (a natureza do processo estudado e convergência) e aspectos quantitativos (o efeito do espaço ativo na energia do sistema).

Do ponto de vista qualitativo, levou-se em consideração que o processo estudado envolve a quebra de uma ligação C-Si, ou seja, envolve diretamente uma ligação σ . Como a silola também apresenta elétrons em ligações π , é razoável a inclusão de orbitais com ambas estas características no espaço ativo.

Caracterização dos Orbitais

Uma vez que a natureza dos orbitais são parâmetros importantes na escolha do espaço ativo, estes foram caracterizados visualmente utilizando o programa de visualização MOLDEN⁴².

Os gráficos em 3D dos orbitais são superfícies de contorno com probabilidade constante⁴⁸. Em alguns programas de visualização como, por exemplo, o MOLDEN é possível alterar o valor de contorno para estas superfícies. É interessante notar que a escolha de um valor de contorno superior a densidade de probabilidade máxima do orbital em questão não gera qualquer superfície. Isso permite determinar, de modo grosseiro, o máximo de densidade de probabilidade de um orbital.

São considerados estados de Rydberg os estados excitados atômicos ou moleculares cujos comportamentos se assemelham ao do átomo de hidrogênio e, portanto, as respectivas energias possam ser compreendidas segundo o tratamento proposto por Rydberg, em que apenas o potencial de Coulomb entre os pares de elétrons⁴⁹ é levado em consideração.

Os orbitais de Rydberg são orbitais mais difusos do que os orbitais π e σ tradicionais, ou seja, apresentam valores máximos de densidade de probabilidade menores do que os orbitais tradicionais. Logo, uma estratégia de caracterização destes orbitais é a visualização destes em valores de contorno distintos e caracterizar aqueles com densidades de probabilidades menores como orbitais de Rydberg.

Neste trabalho foram utilizados dois valores de contorno distintos (0,01 e 0,08). Os orbitais que apresentaram um máximo de densidade de probabilidade inferior a 0,08 foram caracterizados como orbitais de Rydberg, enquanto para aqueles que apresentaram um máximo superior a 0,08 foi feita uma caracterização apropriada com base na presença ou não de planos nodais ao longo das ligações.

Sendo assim, os orbitais moleculares obtidos em um cálculo SCF preparatório para o CASSCF foram classificados conforme nas tabelas abaixo (**Tabela 9**).

Tabela 9. Caracterização dos orbitais ocupados e virtuais obtidos em nível RHF na base 6-31++G** (COLUMBUS 5.9)

Orbitais ocupados							
Identificação		Identificação		Identificação		Identificação	
1	σ	7	σ	13	σ	19	σ
2	σ	8	π	14	σ	20	σ
3	σ	9	σ	15	σ	21	π
4	σ	10	σ	16	σ	22	π
5	σ	11	σ	17	σ		
6	σ	12	σ	18	π		
Orbitais virtuais							
Identificação		Identificação		Identificação		Identificação	
23	Ryd	30	Ryd	37	π^*	44	σ^*
24	Ryd	31	Ryd	38	σ^*	45	Ryd
25	Ryd	32	Ryd	39	σ^*	46	Ryd
26	π^*	33	Ryd	40	Ryd	47	σ^*
27	Ryd	34	π^*	41	σ^*		
28	Ryd	35	π^*	42	π^*		
29	Ryd	36	Ryd	43	σ^*		

Otimização do espaço ativo

Como o objetivo deste trabalho é a investigação do comportamento dos diversos estados excitados da silola, é importante que o espaço ativo utilizado seja capaz de descrever estes estados com qualidades equivalentes. Dessa forma, o método *State-Averaged Complete Active Space Self-Consistent Field* foi utilizado com intuito de se obter um novo conjunto de orbitais que refletiriam as características dos estados excitados. Neste trabalho, utilizou-se 10 estados para os cálculos SA-CASSCF⁵⁰.

Estudos de sistemas semelhantes encontrados na literatura utilizaram um espaço ativo contendo seis elétrons e sete orbitais ativos,³² CAS(6,7), que foi utilizado como base para este trabalho. De modo a investigar a influência do número de orbitais e do número de elétrons foram feitos experimentos onde cada uma destas características foi variada em dois níveis (6 e 8 elétrons; 4 e 6 orbitais virtuais) e foi observada a influência destes parâmetros no custo computacional e nos valores de energia (**Tabela**

10), o que devido à natureza variacional do método CASSCF é possível avaliar de forma comparativa.

Como a natureza do processo envolve a abertura do anel, é importante que seja incluído no espaço ativo um orbital σ^* que possua um plano nodal na ligação C-Si. Sendo assim, em todos os testes realizados foi incluído o orbital σ^* 39. Não foi feita qualquer modificação na ordem dos orbitais ocupados incluídos nos experimentos, logo, estes seguem a ordem indicada pela **Tabela 10**.

Tabela 10 Avaliação da influência do número de elétrons e orbitais virtuais do espaço ativo na energia do sistema e no tempo de cálculo realizado na base 6-31++G**/CASSCF (COLUMBUS 7.0). ΔE é a diferença de energia entre o respectivo EXP e o EXP 1.

Teste	CAS	Orbitais virtuais				nº de e^-	ΔE (eV)	ΔE (eV)	Tempo (min)
		σ^*	Identificação	π^*	Identificação				
1	6,7	1	39	3	26, 34, 35	6	-12072,249	-	3
2	6,8	1	39	4	26, 34, 35, 42	6	-12072,519	-0,269	10
3	8,8	1	39	3	26, 34, 35	8	-12072,475	-0,225	11
4	8,9	1	39	5	26, 34, 35, 42	8	-12072,726	-0,476	83

Conforme o esperado o aumento da quantidade de orbitais incluídos no espaço ativo levou a uma diminuição da energia obtida para o sistema. Para avaliar se a diminuição de energia observada é reflexo do aumento de parâmetros variacionais ou da natureza dos orbitais do espaço ativo foram feitos testes controle em que as mesmas condições dos testes 1-4 foram utilizadas, porém, os orbitais virtuais foram escolhidos conforme sua ordem de energia. Os resultados dos testes controle 1'-4' seguem na **Tabela 11**.

Tabela 11 Avaliação da influência do número de elétrons e orbitais virtuais de controle do espaço ativo na energia do sistema e no tempo de cálculo realizado na base 6-31++G**/CASSCF (COLUMBUS 7.0).

Teste	CAS	Orbitais virtuais	nº de e^-	ΔE (eV)	Tempo (min)
		Identificação			
1'	6,7	Ryd - 23, 24, 25 pi* - 26	6	-12071,854	3
2'	6,8	Ryd - 23, 24, 25, 27 pi* - 26	6	-12072,124	6
3'	8,8	Ryd - 23, 24, 25 pi* - 26	8	-12072,010	13
4'	8,9	Ryd - 23, 24, 25, 27 pi* - 26	8	-12072,726	92

Ao comparar as energias obtidas nos testes cujos orbitais do espaço ativo foram escolhidos (**Tabela 10**) e os testes controle (**Tabela 11**) percebe-se uma diminuição da energia do sistema nos experimentos 1-3 em comparação com as obtidas em 1'-3' (**Tabela 12**), o que indica que a escolha dos orbitais para compor os respectivos espaços ativos não prejudicou a descrição do sistema dentro das condições trabalhadas.

Tabela 12 Diferença de energia entre os testes controle (1' - 4') e não-controle obtidos no método CASSCF na base 6-31++G** (COLUMBUS 7.0).

	CAS	Δ Energia (eV)
1'-1	6,7	0,396
2'-2	6,8	0,395
3'-3	8,8	0,464
4'-4	8,9	0

Por sua vez, o resultado dos experimentos 4' e 4 é interessante, uma vez que as energias médias obtidas pelos dois espaços ativos são iguais. Esse resultado pode ser um indicativo de que alguns dos orbitais de Rydberg incluídos no experimento 4' possuam características semelhantes aos dos orbitais utilizados em 4.

Entre os possíveis espaços ativos estudados, o CAS 8,9 foi o que apresentou o melhor resultado no parâmetro energia do sistema. Entretanto, avaliando o desempenho deste experimento no parâmetro custo computacional, percebe-se que este cálculo exigiu 6 vezes mais tempo do que o teste 3 e uma diminuição de energia de apenas 0,25 eV. Logo, o custo computacional do teste 4 não compensa a melhora obtida na qualidade da energia.

Sendo assim, o espaço ativo escolhido para os estudos posteriores foi o espaço ativo contendo oito orbitais e oito elétrons (CAS 6,8).

5 Conclusão

As curvas de energia potencial da silola ao longo da coordenada de abertura do anel no plano e fora do plano via quebra da ligação C-Si para os dez primeiros estados a nível EOM-CCSD/6-31++G** indicam a ausência de mecanismos de desativação dos estados excitados associados aos processos descritos, diferente do observado para furano tiofeno e pirrol. Este comportamento possivelmente está associado com a maior eficiência dos polímeros de silola frente aos seus análogos. Seria interessante verificar essa hipótese estendendo os estudos para sistemas maiores construídos com os diferentes heterociclos.

Além dos diversos cruzamentos entre os estados excitados da silola envolvendo os dois processos estudados, foram identificados também possíveis cruzamentos entre as CEPs envolvendo o estado excitado com força do oscilador diferente de zero de menor energia da silola. Estes cruzamentos devem ser estudados de modo mais aprofundado utilizando métodos pós-Hartree-Fock que considerem o caráter multirreferencial do sistema nestas regiões.

6 Perspectivas futuras

Os próximos passos para uma investigação mais criteriosa das superfícies de energia potencial da silola ao longo de coordenadas de abertura do anel envolvem:

- Construção da superfície de energia potencial ao longo das respectivas coordenadas com métodos multirreferenciais, tais como, o *multireference configuration interaction*;
- Cálculos de dinâmica molecular, de modo a estudar a evolução dos respectivos processos;
- Investigação das possíveis interseções cônicas levando em consideração o acoplamento não-adiabático dessas regiões;
- Estudo das superfícies de energia potencial triplete dos respectivos processos envolvendo a silola.

7 Referências Bibliográficas

1. Wenham, S. R., Green, M. A., Watt, M. E. & Corkish, R. *Applied Photovoltaics*. (James & James, 2007).
2. Hoppe, H. & Sariciftci, N. S. Organic solar cells: An overview. *J. Mater. Res.* **19**, 1924–1945 (2004).
3. López - Martínez, Erila Ivonne Rodríguez - Valdez, Luz María Flores - Holguín - Flores, N., Lucero-Márquez, A. & Glossman-Mitnik, D. Theoretical Study of Electronic Properties of Organic Photovoltaic Materials. *J. Comput. Chem.* **30**, 1027–1037 (2008).
4. Yamaguchi, S. & Tamao, K. Silole-containing - and -conjugated compounds. *Dalt. Trans.* 3693–3702 (1998).
5. Yamaguchi, Y. Design of novel sigma * -pi * conjugated polysilanes. *Synth. Met.* **82**, 149–153 (1996).
6. Yamaguchi, S. *et al.* Toward New Materials for Organic Electroluminescent Devices : Synthesis , Structures, and Properties. *Chem. - A Eur. J.* **6**, 1683–1692 (2000).
7. Tamao, K., Uchida, M., Izumizawa, T., Furukawa, K. & Yamaguchi, S. Silole derivatives as efficient electron transporting materials. *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 11974–11975 (1996).
8. Tamao, K. & Yamaguchi, S. Regio-controlled intramolecular reductive cyclization of diynes. *Pure Appl. Chem.* **68**, 139–144 (1996).
9. Khabashesku, V. N., Balaji, V., Boganov, S. E. & Nefedov, O. M. Matrix Isolation of Silacyclopentadienes: UV-Vis and IR Spectra and Photochemical Interconversion. *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 320–329 (1994).
10. Yamaguchi, S., Jin, R.-Z. & Tamao, K. Modification of the electronic structure of silole by the substituents on the ring silicon. *J. Organomet. Chem.* **559**, 73–80 (1998).
11. Tamao, K.; Yamaguchi, S.; Shiozaki, M.; Nakawaga, Y.; Ito, Y. Thiophene - Silole Cooligomers and Copolymers. *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 5867–5869 (1992).

12. Peng, X.-L., Ruiz-Barragan, S., Li, Z.-S., Li, Q.-S. & Blancafort, L. Restricted access to a conical intersection to explain aggregation induced emission in dimethyl tetraphenylsilole. *J. Mater. Chem. C* **4**, 2802–2810 (2016).
13. Zhan, X., Barlow, S. & Marder, S. R. Substituent effects on the electronic structure of siloles. *Chem. Commun. (Camb)*. 1948–55 (2009). doi:10.1039/b822760h
14. Tamao, K. & Yamaguchi, S. Silole-pyrrole co-oligomers: their synthesis, structure and UV-Vis absorption spectra. *Chem. Commun.* 1873–1874 (1996). doi:10.1017/CBO9781107415324.004
15. Sanchez, J. C. *et al.* Catalytic hydrosilylation routes to divinylbenzene bridged silole and silafluorene polymers. Applications to surface imaging of explosive particulates. *Macromolecules* **41**, 1237–1245 (2008).
16. Toal, S. J., Trogler, W. C., Jones, K. A. & Magde, D. Luminescent silole nanoparticles as chemical sensors for carcinogenic chromium(VI) and arsenic(V). *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 11661–11665 (2005).
17. Tang, B. Z. *et al.* Endowing hexaphenylsilole with chemical sensory and biological probing properties by attaching amino pendants to the silolyl core. *Chem. Phys. Lett.* **446**, 124–127 (2007).
18. Usta, H., Lu, G., Facchetti, A. & Marks, T. J. Dithienosilole- and dibenzosilole-thiophene copolymers as semiconductors for organic thin-film transistors. *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 9034–9035 (2006).
19. Stenrup, M. Theoretical study of the radiationless deactivation mechanisms of photo-excited thiophene. *Chem. Phys.* **397**, 18–25 (2012).
20. Salzmann, S., Kleinschmidt, M., Tatchen, J., Weinkauff, R. & Marian, C. M. Excited states of thiophene: ring opening as deactivation mechanism. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10**, 380–392 (2008).
21. Gromov, E. V. *et al.* Theoretical study of excitations in furan: Spectra and molecular dynamics. *J. Chem. Phys.* **121**, 4585–4598 (2004).
22. Wan, J., Hada, M., Ehara, M. & Nakatsuji, H. Electronic excitation spectrum of thiophene studied by symmetry-adapted cluster configuration interaction method.

- J. Chem. Phys.* **114**, 842–850 (2001).
23. Ming-Der, S. A Computational Study of Photochemical Isomerization Reactions of Thiophenes. *J. Comput. Chem.* **31**, 42–56 (2010).
 24. Wu, G. *et al.* Excited state non-adiabatic dynamics of pyrrole: A time-resolved photoelectron spectroscopy and quantum dynamics study. *J. Chem. Phys.* **142**, (2015).
 25. Barbatti, M., Vazdar, M., Aquino, A. J. A., Eckert-Maksić, M. & Lischka, H. The nonadiabatic deactivation paths of pyrrole. *J. Chem. Phys.* **125**, 0–7 (2006).
 26. Faraji, S. *et al.* Ab initio quantum dynamical study of the multi-state nonadiabatic photodissociation of pyrrole. *J. Chem. Phys.* **135**, (2011).
 27. Vazdar, M., Eckert-Maksić, M., Barbatti, M. & Lischka, H. Excited-state non-adiabatic dynamics simulations of pyrrole. *Mol. Phys.* **107**, 845–854 (2009).
 28. Vallet, V., Lan, Z., Mahapatra, S., Sobolewski, A. L. & Domcke, W. Photochemistry of pyrrole: Time-dependent quantum wave-packet description of the dynamics at the $1\phi\sigma^*$ -S₀ conical intersections. *J. Chem. Phys.* **123**, 0–15 (2005).
 29. Stenrup, M. & Larson, Å. A computational study of radiationless deactivation mechanisms of furan. *Chem. Phys.* **379**, 6–12 (2011).
 30. Gromov, E. V., Lévêque, C., Gatti, F., Burghardt, I. & Köppel, H. Ab initio quantum dynamical study of photoinduced ring opening in furan. *J. Chem. Phys.* **135**, 164305 (2011).
 31. Gromov, E. V., Trofimov, A. B., Gatti, F. & Köppel, H. Theoretical study of photoinduced ring-opening in furan. *J. Chem. Phys.* **133**, (2010).
 32. Gromov, E. V., Trofimov, A. B., Vitkovskaya, N. M., Schirmer, J. & Köppel, H. Theoretical study of the low-lying excited singlet states of furan. *J. Chem. Phys.* **119**, 737 (2003).
 33. Gavrilov, N., Salzmann, S. & Marian, C. M. Deactivation via ring opening: A quantum chemical study of the excited states of furan and comparison to thiophene. *Chem. Phys.* **349**, 269–277 (2008).

34. Weinkauff, R., Lehr, L., Schlag, E. W., Salzmann, S. & Marian, C. M. Ultrafast dynamics in thiophene investigated by femtosecond pump probe photoelectron spectroscopy and theory. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10**, 393–404 (2008).
35. Palmer, M. H., Walker, I. C., Ballard, C. C. & Guest, M. F. The electronic states of furan studied by VUV absorption, near-threshold electron energy-loss spectroscopy and ab initio multi-reference configuration interaction calculations. *Chem. Phys.* **192**, 111–125 (1995).
36. Sobolewski, A. L. & Domcke, W. Conical intersections induced by repulsive $1\pi\sigma^*$ states in planar organic molecules: Malonaldehyde, pyrrole and chlorobenzene as photochemical model systems. *Chem. Phys.* **259**, 181–191 (2000).
37. Wilsey, S., Bearpark, M. J., Bernardi, F., Olivucci, M. & Robb, M. A. The role of degenerate biradicals in the photorearrangement of acylcyclopropenes to furans. *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 4469–4479 (1996).
38. D’Auria, M. Ab initio study on the photochemical isomerization of furan derivatives. *J. Org. Chem.* **65**, 2494–2498 (2000).
39. Wei, J., Riedel, J., Kuczmann, A., Renth, F. & Temps, F. Photodissociation dynamics of pyrrole: Evidence for mode specific dynamics from conical intersections. *Faraday Discuss.* **127**, 267 (2004).
40. H.-J. Werner, P. J. Knowles, G. Knizia, F. R. Manby, M. S. *et al.* Molpro, versio 2015.1, a package of ab initio programs. (2015).
41. H. Lischka, R. Shepard, I. Shavitt, R. M. Pitzer, M. Dallos, Th. Müller, P. G. Szalay, F. B. Brown, R. Ahlrichs, H. J. Böhm, A. Chang, D. C. Comeau, R. Gdanitz, H. Dachsel, C. Ehrhardt, M. Ernzerhof, P. Höchtl, S. Irle, G. Kedziora, T. Kovar, V. Parasuk, and J. J. S. COLUMBUS, an ab initio electronic structure program, release 7.0. (2015).
42. Schaftenaar, G. & Noordik, J. H. Molden: a pre- and post-processing program for molecular and electronic structures. *J. Comput. Aided. Mol. Des.* **14**, 123–134 (2000).
43. Matsika, S. & Krause, P. Nonadiabatic events and conical intersections. *Annu.*

- Rev. Phys. Chem.* **62**, 621–643 (2011).
44. Worth, G. A. & Cederbaum, L. S. Beyond Born-Oppenheimer: Molecular Dynamics Through a Conical Intersection. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **55**, 127–158 (2004).
 45. Szabo, A.; Ostlund, N. S. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. Dover Publications, Inc. (Dover Publications, Inc., 1996). doi:10.1119/1.1973756
 46. Bartlett, R. J. & Musial, M. Coupled-cluster theory in quantum chemistry. *Rev. Mod. Phys.* **79**, 291–352 (2007).
 47. Morgon, Nelson Henrique; Coutinho, K. *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular*. (2007).
 48. Ira N. Levine. *Quantum Chemistry*. (Prentice-Hall, Inc., 2000).
 49. Reinhold, E. & Ubachs, W. Heavy Rydberg states. *Mol. Phys.* **103**, 1329–1352 (2005).
 50. Yang, G. X. *et al.* Theoretical study on electronic properties of trans-oligomers of thiophenes, siloles and alternate thiophene and siloles. *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **949**, 1–7 (2010).