

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
FERNANDO VICTOR DOS SANTOS OLIVEIRA

CARACTERIZAÇÃO DE ESTADOS ELETRONICAMENTE  
EXCITADOS DE DERIVADOS DO TIOFENO

CURITIBA  
2021

FERNANDO VICTOR DOS SANTOS OLIVEIRA

CARACTERIZAÇÃO DE ESTADOS ELETRONICAMENTE  
EXCITADOS DE DERIVADOS DO TIOFENO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Setor de Ciências Exatas da Universidade Federal do Paraná como requisito parcial para obtenção de título de mestre.

Orientadora: Profa. Dra. Alessandra de Souza Barbosa.

CURITIBA  
2021

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR  
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

---

O48c Oliveira, Fernando Victor dos Santos  
Caracterização de estados eletronicamente excitados de  
derivados do tiofeno [recurso eletrônico] / Fernando Victor dos  
Santos Oliveira – Curitiba, 2021.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de  
Ciências Exatas, Programa de Pós-graduação em Física.

Orientadora: Profa. Dra. Alessandra de Souza Barbosa

1. Cloro tiofeno. 2. Espectroscopia. I. Universidade Federal  
do Paraná. II. Barbosa, Alessandra de Souza. III. Título.

CDD: 661.0732

## TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em FÍSICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da Dissertação de Mestrado de **FERNANDO VICTOR DOS SANTOS OLIVEIRA** intitulada: "Caracterização de estados eletronicamente excitados de derivados do tiofeno" , sob orientação da Profa. Dra. **ALESSANDRA DE SOUZA BARBOSA** , que após terem inquirido o aluno e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua **APROVAÇÃO** no rito de defesa.

A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 28 de Maio de 2021.

Assinatura Eletrônica

28/05/2021 13:37:25.0

**ALESSANDRA DE SOUZA BARBOSA**

Presidente da Banca Examinadora (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica

28/05/2021 12:50:02.0

**MARCIO HENRIQUE FRANCO BETTEGA**

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica

31/05/2021 04:00:04.0

**PAULO MANUEL ASSIS LOUREIRO LIMÃO-VIEIRA**

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA)

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus por ter me dado saúde e força para superar todas as dificuldades;

Aos meus amados pais, Francisco e Lina, que sem a ajuda, apoio, dedicação e amor jamais teria chegado até este momento, esta conquista tem mais suor e mérito deles do que meu (literalmente);

A minha linda e amada esposa, a qual foi um suporte nas horas difíceis, sempre ao meu lado acreditando e dando forças;

A Maria Fernanda, minha filhinha, por toda a diversão (e aporrinhção);

A minha orientadora Profa. Dra. Alessandra de Souza Barbosa pelo suporte, apoio, por suas correções, incentivos e, principalmente, paciência!

Aos colegas e professores do grupo de Física Atômica e Molecular, em especial ao Prof. Dr. Marcio Henrique Franco Bettega e o Prof. Dr. Sérgio d'Almeida Sanchez pelas correções e sugestões para a dissertação;

Ao Prof. Dr. Paulo Limão-Vieira pelas medidas experimentais cedidas para o estudo neste trabalho pelas correções e sugestões para a dissertação;

A UFPR pela oportunidade de aqui estudar;

Ao Prof. Dr. Carlos Carvalho pelo suporte computacional;

A CAPES pelo suporte financeiro.

## RESUMO

Neste trabalho é feita uma caracterização dos estados eletronicamente excitados em derivados halogenados do tiofeno, especificamente, nas moléculas de 2-cloro e 3-cloro tiofeno, através de um estudo teórico, empregando a espectroscopia de fotoabsorção VUV de alta resolução e cálculos de estados excitados (energia e força de oscilador). Os cloros tiofenos ( $C_4H_3SCl$ ) são obtidos a partir da molécula de tiofeno ( $C_4H_4S$ ) ao substituir um dos hidrogênios por um átomo de cloro. O principal objetivo deste trabalho é caracterizar as transições eletrônicas que podem estar associadas, na faixa de energia de 3.5 eV a 10.8 eV, as estruturas presentes nas seções de choque de fotoabsorção VUV para as moléculas de 2-cloro e 3-cloro-tiofeno. Para tanto, realizamos cálculos usando a Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo (TDDFT), com o auxílio dos funcionais B3LYP, PBE0 e CAM-B3LYP nos conjuntos de funções de base aug-cc-pVDZ e aug-cc-pVTZ para ambas moléculas. Além dos estados eletronicamente excitados, é feita também uma caracterização dos principais orbitais moleculares associados nas excitações eletrônicas registradas em nossos cálculos TDDFT. Em particular, destacamos que as transições eletrônicas mais intensas (maior força de oscilador), para as duas moléculas, são iniciadas nos orbitais mais externos, em particular nos orbitais HOMO e HOMO-1, que são caracterizados como orbitais do tipo  $\pi$ . Realizamos também uma comparação dos resultados obtidos para as duas moléculas com trabalhos disponíveis na literatura sobre a caracterização dos estados eletronicamente excitados do tiofeno, analisando as semelhanças e diferenças existentes nos espectros experimentais dentre as três moléculas.

**Palavras-chave:** 2-cloro tiofeno, 3-cloro tiofeno, estados eletronicamente excitados, TDDFT, espectroscopia, fotoabsorção, VUV.

## ABSTRACT

In this work, a characterization of the electronically excited states in halogenated thiophene derivatives, specifically, in the 2-chloro and 3-chloro thiophene molecules, is performed through a theoretical study, employing high-resolution VUV photoabsorption spectroscopy and excited-state calculations (energy and oscillator strength). Chloro-thiophenes ( $C_4H_3SCl$ ) are obtained from the thiophene molecule ( $C_4H_4S$ ) by replacing one of the hydrogens with a chlorine atom. The main goal of this work is to characterize the electronic transitions that may be associated in the energy ranges from 3.5 eV to 10.8 eV, to the structures present in the VUV present photoabsorption cross sections for the 2-chloro and 3-chloro-thiophene molecules. To this end, we performed calculations employing the Time-Dependent Density Functional Theory (TDDFT) with the aid of the B3LYP, PBE0, and CAM-B3LYP functionals on the aug-cc-pVDZ and aug-cc-pVTZ basis function sets for both molecules. In addition to the electronically excited states, a characterization of the main molecular orbitals associated in the electronic excitations present in our TDDFT calculations is also performed. In particular, we highlight that the most intense electronic transitions (highest oscillator strength), for both molecules, are initiated in the outermost orbitals, in particular the HOMO and HOMO-1 orbitals, which are characterized as  $\pi$ -type orbitals. We also performed a comparison of the results obtained for the two molecules with works available in the literature on the characterization of the electronically excited states of thiophene, analyzing the similarities and differences existing in the experimental spectra among the three molecules.

Keywords: 2-chloro thiophene, 3-chloro thiophene, electronically excited states, TDDFT, spectroscopy, photoabsorption, VUV.

## LISTA DE FIGURAS

|  |    |
|--|----|
| Figura 1.1: Esquema de bandas de energia em uma transição eletrônica vertical .....  | 2  |
| Figura 2.1: Diagrama de energia para uma transição vertical entre níveis eletrônicos .....   | 37 |
| Figura 2.2: Diagrama de energia potencial ilustrando a diferença entre as energias de ionização adiabática e vertical. ....  | 41 |
| Figura 3.1: Representação gráfica da geometria otimizada da molécula de tiofeno e dos seus derivados.....  | 42 |
| 2-cloro e 3-cloro tiofeno.....   | 42 |
| Figura 3.2: Comparação das seções de choque de fotoabsorção de alta resolução VUV, para as moléculas de tiofeno (curva azul), 2-cloro tiofeno (curva vermelha) e 3-cloro tiofeno (curva lilás). .... | 44 |
| Figura 3.3: Comparação entre as convulções gaussianas e a seção de choque experimental do 2-cloro tiofeno .....  | 46 |
| Figura 3.4: Comparação entre a convulções gaussianas e a seção de choque experimental do 3-cloro tiofeno. ....   | 47 |
| Figura 3.5: Caracterização de alguns dos principais orbitais moleculares ocupados do 2-cloro tiofeno .....   | 48 |
| Figura 3.6: Caracterização de alguns dos principais orbitais moleculares virtuais do 2-cloro tiofeno.....  | 49 |
| Figura 3.7: Caracterização de alguns dos principais orbitais moleculares virtuais do 2-cloro tiofeno.....  | 50 |
| Figura 3.8: Caracterização dos principais orbitais moleculares ocupados do 3-cloro tiofeno .....   | 51 |
| Figura 3.10: Caracterização de alguns dos principais orbitais moleculares virtuais do 3-cloro tiofeno.....   | 53 |
| Figura 3.11: Caracterização das transições eletrônicas mais intensa para o 2-cloro tiofeno na banda I.....   | 57 |
| Figura 3.12: Caracterização das transições eletrônicas mais intensa para o 3-cloro tiofeno na banda I.....   | 57 |
| Figura 3.13: Caracterização de progressões vibracionais para o 3-Cloro Tiofeno na banda I. ....  | 60 |
| Figura 3.14: Caracterização das transições eletrônicas mais intensa para o 2-cloro tiofeno na banda II.....  | 61 |
| Figura 3.15: Caracterização das transições eletrônicas mais intensa para o 3-cloro tiofeno na banda II.....  | 62 |
| Figura 3.16: Caracterização das progressões vibracionais para o 2-Cloro Tiofeno na banda II. ....  | 64 |
| Figura 3.17: Caracterização das transições eletrônicas mais intensa para o 2-cloro tiofeno na banda III.....   | 65 |
| Figura 3.18: Caracterização das transições eletrônicas mais intensa para o 3-cloro tiofeno na banda III.....   | 65 |
| Figura 3.19: Caracterização de algumas progressões vibracionais para o 2-Cloro Tiofeno na banda III.....   | 66 |
| Figura 3.20: Caracterização de algumas progressões vibracionais para o 3-Cloro Tiofeno na banda III.....   | 66 |
| Figura 3.21: Caracterização das transições eletrônicas mais intensa para o 2-cloro tiofeno na banda IV. ....   | 68 |
| Figura 3.22: Caracterização das transições eletrônicas mais intensa para o 3-cloro tiofeno na banda IV. ....   | 69 |
| Figura 3.23: Caracterização de algumas progressões vibracionais para o 2-Cloro Tiofeno na banda IV. ....   | 69 |
| Figura 3.24: Caracterização das transições eletrônicas mais intensa para o 2-cloro tiofeno na banda V. ....  | 71 |
| Figura 3.25: Caracterização das transições eletrônicas mais intensa para o 3-cloro tiofeno na banda V. ....  | 72 |

|   |          |
|---|----------|
| Figura 3.27: Caracterização de algumas progressões vibracionais para o 3-Cloro Tiofeno na banda V. ....   | 73       |
| Figura C.1.1: Convolução gaussiana dos cálculos TDDFT para estados excitados com o funcional B3LYP na base aug-cc-pVDZ .....<br>para o 2-cloro tiofeno..... | 91<br>91 |
| Figura C.1.2: Convolução gaussiana dos cálculos TDDFT para estados excitados com o funcional CAM-B3LYP na base aug-cc-pVDZ para o 2-cloro tiofeno. ....     | 91       |
| Figura C.1.3: Convolução gaussiana dos cálculos TDDFT para estados excitados com o funcional CAM-B3LYP na base aug-cc-pVDZ para o 2-cloro tiofeno. ....     | 92       |
| Figura C.1.4: Convolução gaussiana dos cálculos TDDFT para estados excitados com o funcional CAM-B3LYP na base aug-cc-pVTZ para o 2-cloro tiofeno.....      | 92       |
| Figura C.1.5: Convolução gaussiana dos cálculos TDDFT para estados excitados com o funcional PBE0 na base aug-cc-pVDZ .....<br>para o 2-cloro tiofeno.....  | 93<br>93 |
| Figura C.1.6: Convolução gaussiana dos cálculos TDDFT para estados excitados com o funcional PBE0 na base aug-cc-pVTZ.....<br>para o 2-cloro tiofeno.....   | 93<br>93 |
| Figura C.2.1: Convolução gaussiana dos cálculos TDDFT para estados excitados com o funcional B3LYP na base aug-cc-pVDZ .....<br>para o 3-cloro tiofeno..... | 94<br>94 |
| Figura C.2.2: Convolução gaussiana dos cálculos TDDFT para estados excitados com o funcional B3LYP na base aug-cc-pVTZ.....<br>para o 3-cloro tiofeno.....  | 94<br>94 |
| Figura C.2.3: Convolução gaussiana dos cálculos TDDFT para estados excitados com o funcional CAM-B3LYP na base aug-cc-pVDZ para o 3-cloro tiofeno. ....     | 95       |
| Figura C.2.4: Convolução gaussiana dos cálculos TDDFT para estados excitados com o funcional CAM-B3LYP na base aug-cc-pVTZ para o 3-cloro tiofeno.....      | 95       |
| Figura C.2.5: Convolução gaussiana dos cálculos TDDFT para estados excitados com o funcional PBE0 na base aug-cc-pVDZ .....<br>para o 3-cloro tiofeno.....  | 96<br>96 |
| Figura C.2.6: Convolução gaussiana dos cálculos TDDFT para estados excitados com o funcional PBE0 na base aug-cc-pVTZ.....<br>para o 3-cloro tiofeno.....   | 96<br>96 |
| Figura anexo 1.1: Seção de choque de fotoabsorção de alta resolução VUV para o 2-cloro tiofeno. ....  | 107      |
| Figura anexo 2.1: Seção de choque de fotoabsorção de alta resolução VUV para o 3-cloro tiofeno. ....  | 108      |
| Figura anexo 3.1: Seção de choque de fotoabsorção de alta resolução VUV para o tiofeno. ....  | 109      |

## LISTA DE TABELAS

|   |     |
|---|-----|
| Tabela 2.1: Tipo de função gaussiana cartesiana. ....   | 32  |
| Tabela 2.2: Algumas regiões do espectro eletromagnético e os seus correspondentes processos moleculares. ....   | 35  |
| Tabela 3.1: Tabela com as características das transições eletrônicas com força de oscilador mais intensas obtidas no cálculo TDDFT/B3LYP/aug-cc-pVTZ para a molécula de 2-cloro tiofeno. ....   | 53  |
| Tabela 3.2: Tabela com as características das transições eletrônicas com força de oscilador mais intensas obtidas no cálculo TDDFT/B3LYP/aug-cc-pVTZ para a molécula de 3-cloro tiofeno. ....   | 55  |
| Tabela 3.3: Comparação os resultados calculados (energia e força de oscilador) para as transições eletrônicas do 2-cloro e 3-clorotiofeno comparadas com os resultados de Jones et al. <sup>[8]</sup> para o tiofeno. ....  | 58  |
| Tabela 3.4: Características dos modos Vibracionais do 3-cloro tiofeno calculados na DFT utilizando o funcional B3LYP na base aug-cc-pVDZ. Estamos utilizando a mesma notação que de Paliani et al. <sup>[61]</sup> . (i. p. = in plane; o. o. p. = out of plane). ....  | 59  |
| Tabela 3.5: Características dos modos Vibracionais para o 2-cloro tiofeno. Os cálculos utilizaram o nível de teoria DFT/B3LYP/aug-cc-pVDZ. Estamos utilizando a mesma notação que de Paliani et al. <sup>[61]</sup> . (i. p. = in plane; o. o. p. = out of plane). .... | 63  |
| Tabela B.1: Geometria otimizada da molécula de 2-cloro tiofeno na base aug-cc-pVDZ com o funcional B3LYP. ....  | 90  |
| Tabela B.2: Geometria otimizada da molécula de 3-cloro tiofeno na base aug-cc-pVDZ com o funcional B3LYP. ....  | 90  |
| Tabela B.3: Geometria otimizada da molécula de tiofeno na base aug-cc-pVDZ com o funcional B3LYP. ....  | 90  |
| Tabela C.3.1: Resultado dos cálculos TDDFT para 100 estado excitados com os funcionais B3LYP, CAM-B3LYP e PBE0 na base aug-cc-pVDZ para o 2-cloro tiofeno. ....   | 97  |
| Tabela C.3.2: Resultado dos cálculos TDDFT para 100 estado excitados com os funcionais B3LYP, CAM-B3LYP e PBE0 na base aug-cc-pVTZ para o 2-cloro tiofeno. ....   | 99  |
| Tabela C.4.1: Resultado dos cálculos TDDFT para 100 estado excitados com os funcionais B3LYP, CAM-B3LYP e PBE0 na base aug-cc-pVDZ para o 3-cloro tiofeno. ....   | 102 |
| Tabela C.4.2: Resultado dos cálculos TDDFT para 100 estado excitados com os funcionais B3LYP, CAM-B3LYP e PBE0 na base aug-cc-pVTZ para o 3-cloro tiofeno. ....   | 104 |

# SUMÁRIO

|          |   |            |
|----------|---|------------|
| <b>1</b> | <b>Introdução</b>   | <b>1</b>   |
| <b>2</b> | <b>Teoria</b>   | <b>6</b>   |
| 2.1      | Sistemas Multieletrônicos                                 | 6          |
| 2.2      | O Método Hartree Fock                                     | 7          |
| 2.3      | Teoria do Funcional da Densidade                          | 7          |
| 2.3.1    | Teoremas de Hohenberg-Kohn                                | 8          |
| 2.3.2    | Equações de Kohn-Sham                                     | 12         |
| 2.4      | Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo      | 17         |
| 2.4.1    | O Teorema de Runge-Gross                                  | 18         |
| 2.4.2    | O Funcional da Ação                                       | 21         |
| 2.4.3    | As Equações de Kohn-Sham Dependentes do Tempo             | 24         |
| 2.4.4    | Teoria da Resposta Linear e Cálculos de Estados Excitados | 27         |
| 2.4.5    | Os Funcionais   | 29         |
| 2.5      | Funções de Base   | 31         |
| 2.6      | Espectroscopia Molecular                                  | 34         |
| 2.6.1    | Transições Eletrônicas                                    | 34         |
| 2.6.2    | Princípio de Franck-Condon                                | 36         |
| 2.6.3    | Força do oscilador óptico                                 | 38         |
| 2.6.4    | Processo de Fotoionização                                 | 40         |
| <b>3</b> | <b>DISCUSSÃO DOS RESULTADOS</b>                           | <b>42</b>  |
| 3.1      | Detalhes de Cálculo                                       | 43         |
| 3.2      | Seções de Choque Experimental                             | 43         |
| 3.3      | Resultados dos Cálculos TDDFT                             | 45         |
| 3.3.1    | Principais Orbitais Moleculares do 2-Cloro Tiofeno        | 48         |
| 3.3.2    | Principais Orbitais Moleculares do 3-Cloro Tiofeno        | 50         |
| 3.3.3    | Banda I (4,7 eV – 6,4 eV)                                 | 56         |
| 3.3.4    | Banda II (6,4 eV – 7,7 eV)                                | 60         |
| 3.3.5    | Banda III (7,7 – 8,7 eV)                                  | 64         |
| 3.3.6    | Banda IV (8,7 – 9,7 eV)                                   | 67         |
| 3.3.7    | Banda V (9,7 – 10,8 eV)                                   | 70         |
| <b>4</b> | <b>Considerações Finais</b>                               | <b>74</b>  |
|          | <b>REFERÊNCIAS</b>  | <b>76</b>  |
|          | <b>APÊNDICE A - Aproximação de Hartree-Fock (HF)</b>      | <b>83</b>  |
|          | <b>APÊNDICE B – GEOMETRIA OTIMIZADA</b>                   | <b>90</b>  |
|          | <b>APÊNDICE C – Resultados Calculados</b>                 | <b>91</b>  |
|          | <b>ANEXOS – Seções de Choque Experimental</b>             | <b>107</b> |

# CAPÍTULO 1

## Introdução

A espectroscopia molecular é o estudo dos fenômenos provenientes da interação entre a radiação e a matéria. Esta área possui um vasto conjunto de teorias e técnicas experimentais que fazem uso da radiação para obter informações acerca das estruturas e propriedades inerentes dos átomos e das moléculas<sup>[1]</sup>. O princípio básico de qualquer técnica espectroscópica experimental é o de incidir radiação eletromagnética sobre uma determinada amostra e observar como a mesma responde. Essa resposta é usualmente gravada como uma função do comprimento de onda (ou frequência) da radiação. Um gráfico dessa resposta em função do comprimento de onda é denominado de espectro<sup>[2]</sup>. Parte significativa da informação que conhecemos a respeito de sistemas moleculares vem do emprego das mais diversas técnicas espectroscópicas.

Cada átomo ou molécula é caracterizado por um conjunto único de níveis de energia, que chamamos de estrutura eletrônica. Se, por exemplo, um átomo absorver um fóton na região do espectro de luz do ultravioleta ou do visível a energia desse fóton pode ser suficiente para que haja uma excitação de um dos seus elétrons. Esse processo é chamado de transição eletrônica. Para que isto seja possível é necessário que a energia do fóton que foi absorvido seja maior ou igual à diferença de energia entre dois níveis energéticos<sup>[2]</sup>. Essas transições entre níveis de energia resultam em características espectroscópicas muito específicas, que podem ser vistas como uma espécie de “impressão digital” dos átomos ou moléculas.

Os elétrons saem do estado fundamental, configuração de menor energia do sistema, para um estado com uma energia superior, o qual chamamos de estado excitado. Para a descrição teórica desses estados utiliza-se funções de ondas escritas por meio de orbitais moleculares. Como, em geral, as moléculas possuem um número elevado de átomos, o que dificulta a análise do sistema, considera-se a aproximação de Born-Oppenheimer<sup>[3]</sup> para estudar as transições eletrônicas.

Nessa configuração, as funções de onda da molécula podem ser analisadas considerando separadamente suas componentes nucleares e eletrônicas. Uma vez que os núcleos são muito pesados, com relação aos elétrons, eles tendem a sentir a influência dos elétrons como uma nuvem de carga, enquanto que para os elétrons é como se os núcleos estivessem estáticos, o que os permite

adaptar-se quase instantaneamente a qualquer posição que os núcleos assumam. Para encontrar a geometria de equilíbrio de um sistema utiliza-se diferentes arranjos nucleares (isso ocorre ao mudar a posição ou ângulo de algum átomo do sistema, ao comprimir ou esticar uma determinada ligação, etc.) e para cada um desses arranjos é calculada a energia do estado fundamental, dessa forma a geometria de equilíbrio do sistema será a que apresentar a menor energia para o estado fundamental.

As moléculas possuem comprimentos de ligações típicos, que são resultantes da atração dos elétrons com os núcleos e pela repulsão entre os próprios elétrons e entre os próprios núcleos. Ao se perturbar uma molécula, as distâncias existentes entre os átomos tendem a se alterar, o que possibilita que cada estado eletrônico possa ser representado por uma curva de energia potencial, na qual o mínimo corresponde a posição de equilíbrio<sup>[4]</sup>. Nesses estados eletrônicos, representados pelas curvas potenciais, como na figura 1.1, existem também os subníveis de energia vibracional, que por sua vez possuem conjuntos de níveis rotacionais associados. Isso nos permite dizer que uma transição eletrônica pode ser acompanhada de uma transição rovibracional<sup>[4]</sup>.

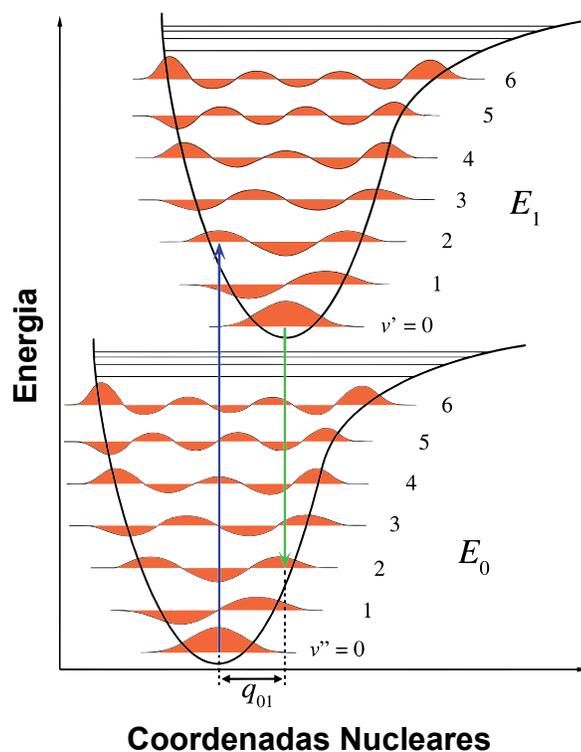


Figura 1.1: Esquema de bandas de energia em uma transição eletrônica vertical. Adaptado de:<sup>[5]</sup>.

As transições vibracionais são saltos que correm entre os níveis de energia eletrônica e vibracional de uma molécula devido aos processos de absorção ou emissão de fótons, porém uma transição eletrônica ocorre em um tempo de cerca de  $10^{-15}$  segundos enquanto uma transição vibracional ocorre em um tempo entre  $10^{-10}$  e  $10^{-12}$  segundos<sup>[4]</sup>. Assim, durante uma excitação eletrônica (que for acompanhada por uma transição vibracional), os núcleos atômicos estão praticamente imóveis, quando isto ocorre (uma transição que altera as configurações eletrônicas, mas preserva as coordenadas nucleares) é dito, segundo o princípio de Franck-Condon, que temos uma transição vertical<sup>[2]</sup>.

Isto pode ser visto na transição representada pela seta azul, da figura 1.1, que sai do estado fundamental da molécula, correspondendo ao nível vibracional mais baixo, para um estado excitado com seus vários subníveis vibracionais. Esse envolvimento dos níveis vibracionais em estados excitados pode ser observado muitas vezes nos espectros experimentais, sob a forma de estruturas finas (vibrônicas)<sup>[2]</sup>, como será melhor discutido na subseção 2.6.2.

As moléculas que foram estudadas nesta dissertação são o 2-cloro e o 3-cloro tiofeno. São derivadas da molécula de tiofeno, obtidas por meio da substituição dos seus hidrogênios das posições 2 e 3, respectivamente, por um átomo de cloro. Os cloros tiofenos são essencialmente utilizadas na síntese de polímeros de derivados do próprio tiofeno, que são conhecidos por sua excelência na condutividade elétrica<sup>[5]</sup>.

Os polímeros são produzidos através dos monômeros, que são moléculas com apenas uma unidade de repetição. Dependendo da estrutura molecular e dos tipos de ligação, os polímeros podem ser classificados em naturais ou sintéticos, onde os naturais (biopolímeros) são sintetizados por meio de organismos vivos, como são os casos da lã, seda e celulose. Já no caso dos sintéticos, a sintetização ocorre por ação humana a partir de matérias-primas que são obtidas da própria natureza, como, por exemplo, fibras e borrachas.

Eles podem ser encontrados em um vasto número de produtos e nos mais variados segmentos, os mais comuns são o Polipropileno (utilizado na fabricação de cadeiras, mesas, utensílios domésticos e peças automotivas), Polietileno (utilizado para a construção de frascos, bombonas, caixas d'água e tubos) e PVC (muito difundido em tubos e peças para serem utilizadas na construção civil, além de brinquedos e algumas embalagens).

Neste trabalho tentamos realizar uma caracterização dos estados eletronicamente excitados presentes nos espectros experimentais dos derivados halogenados do tiofeno, 2-cloro e 3-cloro

tiofeno. Nesta dissertação, portanto, apresentamos uma análise teórica, com o auxílio de cálculos de estado excitado (energia e força de oscilador), dos resultados experimentais de fotoabsorção VUV (Vacuum Ultra-Violet) de alta resolução (da ordem de 10,0 meV) para as moléculas de 2-cloro e 3-cloro tiofeno. Esses resultados experimentais foram obtidos ao medir a diferença de intensidade da luz que entra e que sai em uma célula de gás preenchida com vapor de molécula. Para isto, foi utilizado luz síncrotron fornecida pelo laboratório ASTRID2 da Universidade Aarhus, na Dinamarca. As medidas experimentais foram obtidas pelo professor Paulo Limão-Vieira da Universidade Nova de Lisboa.

Utilizamos a Teoria do funcional da Densidade Dependente do Tempo (TDDFT)<sup>[7]</sup> para realizar os cálculos de estados excitado com o auxílio dos funcionais B3LYP<sup>[8][9][10]</sup>, PBE0<sup>[11]</sup> e CAM-B3LYP<sup>[12]</sup> nas bases aug-cc-pVDZ e aug-cc-pVTZ<sup>[13]</sup>. Além disso, foram realizados alguns cálculos adicionais, utilizando as mesmas bases e funcionais anteriores, a luz da Teoria do Funcional da Densidade (DFT) para fazer uma descrição dos modos vibracionais que podem estar associados nas bandas energéticas dos espectros experimentais. Fizemos também uma caracterização dos principais orbitais moleculares, ocupados e vazios, envolvidos nas transições eletrônicas mais intensas (maior força de oscilador) registradas em nossos cálculos TDDFT.

A discussão levou em conta também outros dois trabalhos acerca dos resultados teóricos e experimentais para a molécula de tiofeno, que foram desenvolvidos por Jones et al.<sup>[8]</sup> e Holland et. al.<sup>[15]</sup>. No trabalho de Jones et. al.<sup>[8]</sup>, os dados experimentais também foram obtidos no laboratório ASTRID2 da Universidade Aarhus utilizando fotoabsorção VUV de alta resolução, e os cálculos teóricos utilizaram o nível de teoria TDDFT/B3LYP/aug-cc-pVTZ. Já no trabalho de Holland et. al.<sup>[15]</sup>, os dados experimentais foram obtidos no Laboratório de Luz Síncrotron da França (SOLEIL), e os seus cálculos teóricos foram realizados utilizando o nível de teoria EOM-CCSD/aug-cc-pVTZ.

Seguindo para as próximas páginas desta dissertação, o leitor encontrará no capítulo 2 alguns tópicos teóricos acerca de sistemas multieletrônicos, uma breve discussão sobre o método Hartree-Fock e um desenvolvimento mais profundo sobre a Teoria do Funcional da Densidade e a Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo, além dos principais conceitos de espectroscopia molecular que estão envolvidos no estudo de estados eletronicamente excitados. No capítulo 3 fazemos uma descrição dos detalhes computacionais envolvidos nos cálculos e depois discutimos os resultados obtidos para os sistemas estudados. Encerrando esta dissertação,

apresentamos algumas das conclusões desse trabalho. Mais à frente, nos apêndices e anexos o leitor encontrará uma discussão mais aprofundada sobre o método Hartree-Fock, tabelas com os dados acerca do comprimento de ligação e ângulos calculados para a geometria otimizada das moléculas, gráficos e tabelas acerca dos cálculos de estado excitado que realizamos e as seções de choque experimental que foram utilizadas em nossa discussão.

## CAPÍTULO 2

### Teoria

#### 2.1 Sistemas Multieletrônicos

Vamos considerar que estamos trabalhando com um sistema multieletrônico que seja constituído por  $N$  elétrons e  $M$  núcleos onde  $A$  e  $B$  representem os núcleos das moléculas;  $i$  e  $j$  representam os elétrons do sistema. Desta forma, definimos:  $R_{AB} = |\vec{R}_A - \vec{R}_B|$ ,  $r_{iA} = |\vec{r}_i - \vec{R}_A|$  e  $r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$  como, respectivamente, a distância entre os núcleos  $A$  e  $B$ , a distância entre o elétron  $i$  e o núcleo  $A$  e a distância entre os elétrons  $i$  e  $j$ , sendo  $\{\vec{r}\}$  o conjunto das coordenadas eletrônicas e  $\{\vec{R}\}$  o conjunto das coordenadas nucleares.

O primeiro passo para a resolução desse tipo de sistema é visto na equação de Schroedinger independente do tempo, não relativística,

$$\hat{H}_{mol}\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = E\Psi(\vec{r}, \vec{R}) \quad (1)$$

de forma explícita, o hamiltoniano pode ser escrito, em unidades atômicas<sup>1</sup>, como:

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

Na equação (2) o primeiro e o segundo termo dizem respeito, respectivamente, a energia cinética dos elétrons e dos núcleos, os três termos seguintes correspondem a interação elétron-núcleo, elétron-elétron e núcleo-núcleo, respectivamente. Ainda sobre a equação acima, o termo  $M_A$  é correspondente a massa do núcleo  $A$ , dada em termos da massa do elétron,  $Z_A$  representa a carga do núcleo  $A$ , dada em termos da carga do elétron. Já  $\nabla_i^2$  é o operador laplaciano que atua sobre as coordenadas eletrônicas e  $\nabla_A^2$  sobre as coordenadas nucleares. Para que seja possível resolver um sistema de muitos elétrons é necessário que se trabalhe com a Hamiltoniano independente do tempo o que não é uma tarefa simples.

Para tanto, ao longo da história foram propostos diversos métodos aproximativos como o de Hartree Fock e a Teoria do Funcional da Densidade.

## 2.2 O Método Hartree Fock

Em 1927, Douglas Rayner Hartree propôs<sup>[19][20]</sup> uma forma de resolver a equação de Schroedinger para os átomos, descrita na literatura como a aproximação de Hartree. Em seu método a função de onda para os  $N$ -elétrons,  $\Psi(1 \dots N)$ , do sistema é considerada como sendo um produto de  $N$  autofunções independentes para cada um desses elétrons, possibilitando que se calcule as respectivas energias total e de ionização.

Porém, esse método era impreciso, uma vez que nele considerava-se cada orbital sendo ocupado por somente um elétron. Isto se deve ao fato de Hartree ter utilizado o princípio da exclusão de Pauli em sua forma mais antiga, onde ele afirmava ser impossível haver dois elétrons em um mesmo estado quântico.

Já em 1930, John Clarke Slater<sup>[21]</sup> e Vladimir Fock<sup>[22]</sup>, de forma individual, conseguiram resolver equação de Schroedinger para átomos valendo-se da teoria de aproximação de campo central, ao considerar que cada elétron esteja sujeito a um chamado potencial efetivo e, com isto, a energia total do sistema seria a soma das energias de todos os  $N$  elétrons aqui considerados. No entanto, aqui não era levada em consideração o spin dos elétrons.

Assim, foi necessário costurar uma nova forma para tratar esses sistemas, a primeira a surgir nessa ordem foi o método de aproximação de Hartree-Fock (HF)<sup>[23]</sup>, que reunia as contribuições de Hartree, Slater e Fock. Uma discussão mais detalhada com relação a aproximação de Hartree-Fock pode ser encontrada no apêndice A deste trabalho.

## 2.3 Teoria do Funcional da Densidade

Em meados dos anos 60 a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) (do inglês *Density Functional Theory*), que havia surgido originalmente em 1927, com Thomas<sup>[27]</sup> e Fermi<sup>[28]</sup>, em um modelo ainda embrionário, passou a ser descrita de uma forma mais completa. Isto a credenciou como um modelo alternativo aqueles baseados em funções de onda, como o de Hartree-Fock. Aqui, considera-se que a energia de um sistema multieletrônico sob a influência de um campo externo

$v_{ext}(\vec{r})$  é um funcional único da densidade eletrônica  $n(\vec{r})$ , ou seja, a ideia central é a de que é possível descrever todas as propriedades do sistema em termos apenas desse novo funcional.

Essa nova abordagem mostra-se eficaz uma vez que a energia passa a ser dependente de apenas um termo, a densidade eletrônica, que por sua vez é uma função das três coordenadas cartesianas. Esta dependência é caracterizada por meio de um termo adicional com relação a energia, que conhecido como funcional de troca e correlação. Assim, as equações decorrentes da DFT são mais simples do que as vistas na teoria de Hartree-Fock, onde tinha-se funções de onda com  $3N$  parâmetros, isto é,  $\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ . Onde  $N$  representa o número de elétrons presentes no sistema.

Ao longo do tempo a DFT tem se mostrado um arcabouço muito útil para a descrição de diversas propriedades moleculares. Como por exemplo, ao ser combinado com técnicas advindas da espectroscopia molecular, a DFT torna-se uma ferramenta para entender as estruturas moleculares e os espectros vibracionais de uma enorme gama de compostos orgânicos. Voltando para o termo central do modelo, a densidade eletrônica do sistema é uma função sempre positiva, tal que

$$\int n(\vec{r})d^3\vec{r} = N \quad (3)$$

Conhecendo a função de onda, podemos definir a densidade eletrônica como sendo:

$$n(\vec{r}) = N \int |\Psi(\vec{r}, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N)|^2 d^3\vec{r}_2 \dots d^3\vec{r}_N \quad (4)$$

### 2.3.1 Teoremas de Hohenberg-Kohn

Em 1964, P. Hohenberg e W. Kohn publicaram um artigo<sup>[29]</sup> do qual decorrem dois teoremas fundamentais para o desenvolvimento da DFT.

**TEOREMA I** - *O potencial externo  $V^{ext}(\vec{r})$  sentido pelos elétrons é um funcional único da densidade eletrônica do estado fundamental  $n_0(\vec{r})$  do sistema.*

Assim, se conhecermos a densidade eletrônica é possível determinar, de forma única, o potencial correspondente. Além disso, como o hamiltoniano do sistema está totalmente

determinado se as funções de onda, tanto do estado fundamental quanto excitado, também estiverem determinadas, podemos afirmar que todas as propriedades do sistema são determinadas por meio da densidade eletrônica do estado fundamental.

Para demonstrar o teorema partiremos da hipótese de que o sistema possua dois potenciais externos, diferentes,  $V_1^{ext}(\vec{r})$  e  $V_2^{ext}(\vec{r})$  com a mesma densidade eletrônica do estado fundamental  $n_0(\vec{r})$ . Para cada um dos potenciais teremos um hamiltoniano distinto associado,  $\hat{H}_1 = \hat{T}_1 + \hat{U}_1 + V_1^{ext}(\vec{r})$  e  $\hat{H}_2 = \hat{T}_2 + \hat{U}_2 + V_2^{ext}(\vec{r})$ , os quais fornecem funções de onda distintas para o estado fundamental, sendo elas, respectivamente,  $\psi_1^0$  e  $\psi_2^0$ .

Como  $\psi_1^0$  não é um autoestado de  $\hat{H}_2$  podemos escrever a seguinte inequação para a energia do estado fundamental, para o caso não degenerado:

$$E_1 = \langle \psi_1^0 | \hat{H}_1 | \psi_1^0 \rangle < \langle \psi_2^0 | \hat{H}_1 | \psi_2^0 \rangle \quad (5)$$

o termo  $\langle \psi_2^0 | \hat{H}_1 | \psi_2^0 \rangle$  pode ser reescrito como:

$$\langle \psi_2^0 | \hat{H}_1 | \psi_2^0 \rangle = \langle \psi_2^0 | \hat{H}_2 | \psi_2^0 \rangle + \langle \psi_2^0 | \hat{H}_1 - \hat{H}_2 | \psi_2^0 \rangle \quad (6)$$

sabemos que a diferença entre os hamiltonianos é o próprio potencial externo, então:

$$\langle \psi_2^0 | \hat{H}_1 | \psi_2^0 \rangle = E_2 + \langle \psi_2^0 | V_1^{ext}(\vec{r}) - V_2^{ext}(\vec{r}) | \psi_2^0 \rangle \quad (7)$$

$$\langle \psi_2^0 | \hat{H}_1 | \psi_2^0 \rangle = E_2 + \int d^3\vec{r} [V_1^{ext}(\vec{r}) - V_2^{ext}(\vec{r})] \psi_0^{2*} \psi_0^2 \quad (8)$$

com  $n_0(\vec{r}) \equiv \psi_0^{2*} \psi_0^2$ , então

$$\langle \psi_2^0 | \hat{H}_1 | \psi_2^0 \rangle = E_2 + \int d^3\vec{r} [V_1^{ext}(\vec{r}) - V_2^{ext}(\vec{r})] n_0(\vec{r}) \quad (9)$$

podemos substituir a equação (9) na inequação (5), na forma:

$$E_1 < E_2 + \int d^3\vec{r} [V_1^{ext}(\vec{r}) - V_2^{ext}(\vec{r})] n_0(\vec{r}) \quad (10)$$

invertendo a escolha da energia do estado fundamental da inequação (5), ou seja, pegando  $E_2$  ao invés de  $E_1$ ,

$$E_2 < E_1 + \int d^3\vec{r} [V_2^{ext}(\vec{r}) - V_1^{ext}(\vec{r})] n_0(\vec{r}) \quad (11)$$

agora, ao somar as inequações (10) e (11), chegamos na seguinte inequação:

$$E_1 + E_2 < E_2 + E_1 \quad (12)$$

Fica claro que na inequação (11) temos uma contradição, que é justamente o que estávamos procurando. Afinal, o objetivo era demonstrar que a densidade de carga do estado fundamental é determinada de forma única e, portanto, não pode haver dois potenciais externos que forneçam a mesma densidade. Podemos concluir, então, que o primeiro teorema nos diz que a densidade  $n_0(\vec{r})$  do estado fundamental deve conter as mesmas informações que a função de onda do estado em questão.

Do ponto de vista prático, um observável físico designado pelo operador  $\hat{O}$  é determinado da seguinte forma<sup>[31]</sup>:

$$O = \langle \psi | \hat{O} | \psi \rangle = O[n_0(\vec{r})] \quad (13)$$

assim, este será um funcional único da densidade.

**TEOREMA II** – *A densidade eletrônica que minimiza o funcional universal da energia  $E[n]$  é a própria densidade exata do estado fundamental,  $n_0(\vec{r})$ .*

$$E[n] = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle \quad (14)$$

$$E[n] = \langle \psi | T + U^{int} + V^{ext} | \psi \rangle \quad (15)$$

sendo  $n(\vec{r})$  a densidade de um dado estado  $\psi$ , sendo assim podemos dizer que:

$$n \neq n_0 \Rightarrow \psi \neq \psi_0, \quad \text{ou seja,} \quad E > E_0$$

$$n = n_0 \Rightarrow \psi = \psi_0, \quad \text{ou seja,} \quad E = E_0$$

Em resumo, o segundo teorema expressa que  $E[n]$  é um funcional de  $n(\vec{r})$ , para o qual pode-se obter um valor mínimo por meio da densidade eletrônica para o estado fundamental, e, portanto,  $E[n]$  sozinho é suficiente para determinar a energia do estado fundamental e sua densidade. A equação (14) pode ser reescrita na forma,

$$E[n] = \langle \psi | T + U^{int} | \psi \rangle + \langle \psi | V^{ext}(\vec{r}) | \psi \rangle \quad (16)$$

ou

$$E[n] = F[n] + \langle \psi | V^{ext}(\vec{r}) | \psi \rangle \quad (17)$$

Onde o funcional  $F[n]$ , definido na equação abaixo, possui um caráter universal, pois foi construído levando em consideração apenas a energia potencial e as interações internas do sistema de elétrons interagentes, o que, portanto, o faz ser independente do potencial externo adotado.

$$F[n] = \langle \psi | T + U^{int} | \psi \rangle \quad (18)$$

Da mesma forma que construímos a equação (49), podemos fazer para o estado fundamental:

$$E[n_0] = F[n_0] + \langle \psi_0 | V^{ext}(\vec{r}) | \psi_0 \rangle \quad (19)$$

com  $\psi_0$  sendo uma função do estado fundamental.

Nota-se que o  $n_0(\vec{r})$  é o responsável por determinar a função  $\psi_0$ , bem como  $n(\vec{r})$  determina  $\psi$ , devemos admitir, também, que tanto  $n_0$  quanto todos os outros  $n$  são obtidos por meio de um certo potencial externo, ou seja, são v-representáveis. Assim, podemos escrever:

$$E[\psi_0] < E[\psi] \quad (20)$$

$$\langle \psi_0 | T + U^{int} | \psi_0 \rangle + \langle \psi_0 | V^{ext}(\vec{r}) | \psi_0 \rangle < \langle \psi | T + U^{int} | \psi \rangle + \langle \psi | V^{ext}(\vec{r}) | \psi \rangle \quad (21)$$

podemos escrever a equação (18) como sendo,

$$F[n_0] + \langle \psi_0 | V^{ext}(\vec{r}) | \psi_0 \rangle < F[n] + \langle \psi | V^{ext}(\vec{r}) | \psi \rangle \quad (22)$$

e assim,

$$E[n_0] < E[n] \quad (23)$$

fica claro que a energia  $E_0$  obtida através da densidade do estado fundamental,  $n_0(\vec{r})$ , é sempre menor do que qualquer outra energia proveniente de uma densidade  $n(\vec{r})$ .

Até aqui foi visto apenas os teoremas que alicerçam a DFT, os quais permitem que se expresse qualquer observável físico através da densidade eletrônica. Agora, precisamos buscar métodos para poder determinar a densidade  $n_0(\vec{r})$ , bem como energia  $E_0$ , para isto, vamos utilizar o formalismo das equações de Kohn-Sham.

### 2.3.2 Equações de Kohn-Sham

Como dito anteriormente, os teoremas propostos por Hohenberg-Kohn possibilitaram o estudo de sistemas multieletrônicos utilizando apenas a densidade eletrônica como variável, no entanto eles não estabeleceram uma forma para o cálculo da energia do estado fundamental. Para resolver isto, em 1965, W. Kohn e L. J. Sham publicaram um artigo<sup>[30]</sup> no qual foi proposto um conjunto de equações, conhecidas na literatura como equações de Kohn-Sham (KS), utilizadas para que se possa substituir um sistema interagente por um outro, que seria constituído por partículas não-interagentes. Em outras palavras, esse novo sistema é independente e possui um potencial arbitrário, simulando, assim, as condições do sistema interagente original.

A grande ideia que eles trouxeram consiste no fato de que ambos os sistemas possuem a mesma densidade eletrônica, o que possibilita que se trabalhe com um sistema de partículas não interagentes ao invés de um interagente sem causar nenhum dano ao resultado final. O primeiro passo no desenvolvimento das equações KS está no funcional da densidade para a energia eletrônica total. Sendo ele:

$$E[n] = T[n] + U^{int}[n] + V^{ext}[n] \quad (24)$$

onde  $T[n]$  é o funcional da energia cinética dos elétrons;  $U^{int}[n]$  é o funcional da energia de interação entre os elétrons;  $V^{ext}[n]$  é o funcional do potencial externo do sistema. O termo  $T[n]$  pode ser subdividido com respeito a dois tipos de energia: de partícula independente  $T_s[n]$  e de correlação  $T_c[n]$ . Sendo assim,  $T_s[n]$  pode ser escrita como:

$$T_s[n] = T_s(\phi_i(\vec{r})) = \sum_i^N \int \phi_i^*(\vec{r}) \nabla^2 \phi_i(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad (25)$$

os termos  $\phi_i(\vec{r})$  são função de onda para uma partícula  $i$ , esses termos também são conhecidos como orbitais de KS.

Já a energia de correlação  $T_c[n]$  é a diferença entre a energia cinética do sistema de partículas interagente  $T[n]$  e a energia cinética do sistema de partículas não interagentes  $T_s[n]$ .

$$T_c[n] = T[n] - T_s[n] \quad (26)$$

O  $U^{int}[n]$  pode ser subdividido em duas partes. Um dos termos que surge é o  $U_s^{int}[n]$ , também conhecido como a energia de Hartree, que representa a energia de interação entre cada um dos elétrons do sistema não interagente, bem como a sua densidade média de carga. Pode ser definido da seguinte forma:

$$U_s^{int}[n] = \frac{1}{2} \int d^3\vec{r} \int d^3\vec{r}' \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (27)$$

já a outra parte de  $U^{int}[n]$ , representada por  $U_{xc}^{int}[n]$ , que é a diferença entre a energia interna do sistema de partículas interagentes  $U^{int}[n]$  e a energia interna do sistema de partículas não interagentes  $U_s^{int}[n]$

$$U_{xc}^{int}[n] = U^{int}[n] - U_s^{int}[n] \quad (28)$$

Com isso, agora podemos reescrever a equação (24) na forma:

$$E[n] = T_s[n] + (T[n] - T_s[n]) + U_s^{int}[n] + (U^{int}[n] - U_s^{int}[n]) + V^{ext}[n] \quad (29)$$

$$E[n] = T_s[n] + T_c[n] + U_s^{int}[n] + U_{xc}^{int}[n] + V^{ext}[n] \quad (30)$$

Por conveniência, podemos tomar um termo para representar a energia de troca e correlação, definido como sendo  $E_{xc}$ . Esse termo reúne toda a diferença de energia causada pela mudança de sistema proposta por Kohn e Sham. Ele é dado por:

$$E_{xc} = E_c + E_x \quad (31)$$

onde  $E_x$  é energia de troca e  $E_c$  a de correlação. Para usar em (30), vamos tomar a seguinte forma:

$$E_{xc}[n] = T_c[n] + U_{xc}^{int}[n] \quad (32)$$

sendo assim,

$$E[n] = T_s[n] + U_s^{int}[n] + V^{ext}[n] + E_{xc}[n] \quad (33)$$

Usando o segundo teorema de Hohenberg-Kohn, vamos minimizar o funcional da energia, dado pela equação (33), com relação a densidade eletrônica do sistema.

$$\frac{\delta E[n]}{\delta n(\vec{r})} = \frac{\delta T_s[n]}{\delta n(\vec{r})} + \frac{\delta V^{ext}[n]}{\delta n(\vec{r})} + \frac{\delta U_s^{int}[n]}{\delta n(\vec{r})} + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\vec{r})} = 0 \quad (34)$$

$$\frac{\delta E[n]}{\delta n(\vec{r})} = \frac{\delta T_s[n]}{\delta n(\vec{r})} + v[n] + v_H[n] + v_{xc}[n] = 0 \quad (35)$$

onde  $v[n]$  é o potencial dos núcleos dos átomos do sistema,  $v_H[n]$  é o potencial de Hartree e  $v_{xc}[n]$  é o potencial de troca e correlação.

Agora podemos construir o funcional da energia do sistema não-interagente, com uma densidade  $n_s(\vec{r})$ . Aqui não haverá termo de interação entre os átomos  $U^{int}$ , e sendo  $T_s$  a energia cinética com respeito a cada uma das partículas independentes do sistema. Logo:

$$E_s[n_s] = T_s[n_s] + V^{ext}[n_s] \quad (36)$$

Minimizando a equação (35) com relação a  $n_s(\vec{r})$ :

$$\frac{\delta E_s[n_s]}{\delta n_s(\vec{r})} = \frac{\delta T_s[n_s]}{\delta n_s(\vec{r})} + \frac{\delta V_s^{ext}[n_s]}{\delta n_s(\vec{r})} \quad (37)$$

$$\frac{\delta E_s[n_s]}{\delta n_s(\vec{r})} = \frac{\delta T_s[n_s]}{\delta n_s(\vec{r})} + v_s[n_s] \quad (38)$$

o termo  $v_s[n_s]$  é o potencial escolhido, de forma arbitrária, para reproduzir o sistema interagente.

A partir disso, Kohn-Sham propuseram que se utilize o sistema de partículas não interagentes, com potencial  $v_s[n_s]$ , para determinar a densidade eletrônica do estado fundamental para o sistema interagente. Para ambos os sistemas teremos a mesma densidade eletrônica, ou seja,  $n_s(\vec{r}) = n(\vec{r})$ . Igualando as equações (35) e (38),

$$\frac{\delta T_s[n]}{\delta n(\vec{r})} + v[n] + v_H[n] + v_{xc}[n] = \frac{\delta T_s[n_s]}{\delta n_s(\vec{r})} + v_s[n_s] \quad (39)$$

$$v_s[n] = v[n] + v_H[n] + v_{xc}[n] \quad (40)$$

ou

$$v^{KS}[n] = v[n] + v_H[n] + v_{xc}[n] \quad (41)$$

O termo  $v^{KS}[n]$  é conhecido como o potencial efetivo de KS e é por meio dele que se calcula o potencial que o sistema não-interagente utilizará para reproduzir o sistema interagente. A resolução do sistema não-interagente é simples e bastante conhecida: a equação de Schrödinger para partícula livre.

$$\left[ -\frac{\nabla^2}{2} + v^{KS}[n] \right] \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (42)$$

ou

$$\hat{h}^{KS} \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (43)$$

com o termo  $\hat{h}^{KS}$  sendo conhecido como o hamiltoniano de KS.

Portanto, partindo de um sistema não-interagente as equações de KS nos propiciam obter a mesma densidade eletrônica do estado fundamental que obteríamos caso resolvêssemos a equação de Schrödinger para um sistema interagente. Então, o esquema para resolver as equações KS é o de uma rotina autoconsistente.

Podemos perceber que para se obter o termo  $v^{KS}[n]$  é preciso fazer um chute inicial do funcional de troca e correlação  $E_{xc}$ , já que não o conhecemos de forma exata. Para que se possa fazer isso ao longo do tempo foram sendo desenvolvidos vários métodos aproximativos, dentre estes destaca-se a “*aproximação de densidade local (LDA)*” e a “*aproximação generalizada do gradiente (GGA)*”.

Na aproximação LDA, considera-se o termo de energia de troca e correlação  $E_{xc}$  para um gás de elétrons homogêneo, com densidade  $n(\vec{r})$  em um ponto  $\vec{r}$ , como sendo igual ao de energia de troca e correlação de um sistema de gases de elétrons homogêneos, com a mesma densidade  $n(\vec{r})$ . Podemos então escrever:

$$E_{xc}[n] = \int n(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^h[n] d^3r \quad (44)$$

onde  $\varepsilon_{xc}^h$  é a energia de troca e correlação por elétrons de um gás de elétrons homogêneo e de densidade  $n = n(\vec{r})$ . Devemos escrever o potencial  $v_{xc}[n]$ :

$$v_{xc}[n] = \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\vec{r})} \quad (45)$$

$$v_{xc}[n] = \frac{d}{dn(\vec{r})} \{n(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^h[n]\} \quad (46)$$

assim, na LDA o termo  $E_{xc}[n]$  passa a ser:

$$E_{xc}[n] = E_{xc}^{LDA}[n] = \int n(\vec{r}) \{\varepsilon_x[n] + \varepsilon_c[n]\} \quad (47)$$

Na equação (47) separa-se o termo de troca  $\varepsilon_x$  do termo de correlação  $\varepsilon_c$ . O  $\varepsilon_x$  é obtido para o caso do gás homogêneo por meio de um operador de troca de Hartree Fock<sup>[31]</sup>. Já  $\varepsilon_c$  não pode ser determinado de forma exata, e, portanto, para sistemas físicos reais, onde densidade eletrônica não seja homogênea, é impossível o cálculo do termo de energia de troca e correlação  $E_{xc}$ . Uma melhor descrição para sistemas do mundo real foi desenvolvida em 1996, que é a

aproximação GGA<sup>[37]</sup>, na qual, o  $E_{xc}$  é descrito em função do gradiente da densidade eletrônica total, na forma:

$$E_{xc}^{GGA}[n] = \int f\{n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r})\} d^3\vec{r} \quad (48)$$

como pode ser visto na equação (48), além de considerar a densidade local no ponto  $r$ , o método GGA também considera o gradiente da densidade eletrônica, que é onde está se calculando a energia  $E_{xc}^{GGA}[n]$ .

## 2.4 Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo

A teoria do funcional da densidade dependente do tempo (TDDFT) (do inglês *Time-Dependent Density Functional Theory*) surgiu cerca de 30 anos depois dos teoremas Hohenberg e Kohn, vistos anteriormente, como uma evolução da DFT. A teoria desenvolvida até então funcionava bem para cálculos de estrutura eletrônica do estado fundamental, no entanto, não se pode dizer o mesmo para problemas com estados excitados. Além disso, a DFT possui limitações com relação ao termo de correlação e troca.

Erich Runge e E. K. U. Gross<sup>[7]</sup> apresentaram, em 1984, uma “generalização” dos teoremas de Hohenberg-Kohn para sistemas quânticos não estacionários, ou seja, sistemas em que há dependência temporal. Desde então, a TDDFT vem sendo uma das mais importantes e amplamente difundidas abordagens teóricas para a descrição das propriedades de estado excitado em sistemas moleculares com muitos corpos, e, portanto, um dos pilares fundamentais para o desenvolvimento deste trabalho.

Como já ficou claro, aqui também trabalharemos com sistemas constituídos de  $n$ -elétrons, porém, agora estes serão regidos pela equação de Schrödinger dependente do tempo, na forma:

$$i \frac{\partial \Psi(\vec{r}, t)}{\partial t} = \hat{H}(\vec{r}, t) \Psi(\vec{r}, t) \quad (49)$$

com o hamiltoniano sendo,

$$\hat{H}(\vec{r}, t) = \hat{T}(\vec{r}) + \hat{W}(\vec{r}) + \hat{V}_{ext}(\vec{r}, t) \quad (50)$$

onde  $\hat{T}(\vec{r})$  é a energia cinética,  $\hat{W}(\vec{r})$  o potencial coulombiano e  $\hat{V}_{ext}(\vec{r}, t)$  um potencial arbitrário dependente do tempo.

### 2.4.1 O Teorema de Runge-Gross

Trata-se de uma versão dependente do tempo do primeiro teorema de Hohenberg-Kohn, que é, como em sua versão análoga, o ponto de partida para desenvolver as equações de KS dependentes do tempo. Pode ser enunciado da seguinte forma:

**Teorema I** – *Duas densidades eletrônicas dependentes do tempo, distintas,  $n^A(\vec{r}, t)$  e  $n^B(\vec{r}, t)$ , que evoluam a partir de um mesmo estado inicial  $\psi_0 = \psi(t_0)$  sob a influência de potenciais externos dependentes do tempo  $V^A(\vec{r}, t)$  e  $V^B(\vec{r}, t)$ , não podem ser iguais, com seus respectivos potenciais externos diferindo por mais de uma constante. Ou seja:*

$$V^A(\vec{r}, t) \neq V^B(\vec{r}, t) + C \Rightarrow n^A(\vec{r}, t) \neq n^B(\vec{r}, t) \quad (51)$$

a equação (51) nos leva a inferir que deve haver uma relação unívoca entre o potencial e a densidade.

Agora, vamos começar a demonstrar que este teorema está correto. Para isso, primeiro vamos considerar que duas densidades de corrente  $\vec{j}^A(\vec{r}, t)$  e  $\vec{j}^B(\vec{r}, t)$ , geradas, respectivamente, pelos potenciais  $V^A(\vec{r}, t)$  e  $V^B(\vec{r}, t)$ , são sempre diferentes se  $V^A(\vec{r}, t) \neq V^B(\vec{r}, t) + C$  para um tempo infinitesimal  $t > t_0$ .

A densidade de corrente pode ser escrita por meio do valor esperado do operador densidade de corrente, na forma:

$$\vec{j}(\vec{r}, t) = \langle \psi(t) | \hat{j}(\vec{r}) | \psi(t) \rangle, \quad (52)$$

A densidade de corrente obedece ainda a equação do movimento de Heisenberg para a densidade de carga, no tempo, ou equação da continuidade, na forma:

$$i \frac{\partial}{\partial t} n(\vec{r}, t) = \langle \psi(t) | [n(\vec{r}), \hat{H}(t)] | \psi(t) \rangle \quad (53)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} n(\vec{r}, t) = -\nabla \cdot \vec{j}(\vec{r}, t) \quad (54)$$

devemos lembrar que a forma da equação do movimento de Heisenberg, para um operador  $\hat{X}(t)$  qualquer, é a seguinte:

$$i \frac{d}{dt} \langle \psi(t) | \hat{X}(t) | \psi(t) \rangle = \langle \psi(t) | i \frac{\partial}{\partial t} \hat{X}(t) + [\hat{X}(t), \hat{H}(t)] | \psi(t) \rangle \quad (55)$$

Usando a equação (55), podemos escrever a equação de movimento para  $j^A(\vec{r}, t)$ :

$$i \frac{d}{dt} \langle \psi^A(t) | \hat{j}(\vec{r}) | \psi^A(t) \rangle = \langle \psi^A(t) | i \frac{\partial}{\partial t} \hat{j}(\vec{r}) + [\hat{j}(\vec{r}), \hat{H}^A(t)] | \psi^A(t) \rangle \quad (56)$$

usando a equação (52) podemos reescrever a equação (56) na seguinte forma:

$$i \frac{d}{dt} \vec{j}^A(\vec{r}, t) = \langle \psi^A(t) | i \frac{\partial}{\partial t} \hat{j}(\vec{r}) | \psi^A(t) \rangle + \langle \psi^A(t) | [\hat{j}(\vec{r}), \hat{H}^A(t)] | \psi^A(t) \rangle \quad (57)$$

e, de forma análoga, para  $j^B(\vec{r}, t)$ :

$$i \frac{d}{dt} \vec{j}^B(\vec{r}, t) = \langle \psi^B(t) | i \frac{\partial}{\partial t} \hat{j}(\vec{r}) | \psi^B(t) \rangle + \langle \psi^B(t) | [\hat{j}(\vec{r}), \hat{H}^B(t)] | \psi^B(t) \rangle \quad (58)$$

partindo de um instante  $t = t_0$ , podemos considerar que:

$$|\psi^A(t_0)\rangle = |\psi^B(t_0)\rangle = |\psi_0\rangle \quad (59)$$

$$n^A(\vec{r}, t) = n^B(\vec{r}, t) = n_0(\vec{r}) \quad (60)$$

$$\vec{j}^A(\vec{r}, t) = \vec{j}^B(\vec{r}, t) = \vec{j}_0(\vec{r}) \quad (61)$$

com isso, podemos fazer a diferença entre as equações (57) e (58):

$$i \frac{d}{dt} \{ \vec{j}^A(\vec{r}, t) - \vec{j}^B(\vec{r}, t) \} |_{t=t_0} = \langle \psi_0 | [ \hat{j}(\vec{r}), \hat{H}^A(t_0) - \hat{H}^B(t_0) ] | \psi_0 \rangle \quad (62)$$

na equação (62) temos que os hamiltonianos  $\hat{H}^A(t_0)$  e  $\hat{H}^B(t_0)$  diferem entre si apenas pelo potencial externo dependente do tempo, então, aplicando isto na equação acima, obtemos:

$$i \frac{d}{dt} \{ \vec{j}^A(\vec{r}, t) - \vec{j}^B(\vec{r}, t) \} |_{t=t_0} = \langle \psi_0 | [ \hat{j}(\vec{r}), V^A(t_0) - V^B(t_0) ] | \psi_0 \rangle \quad (63)$$

e de forma similar a equação da continuidade podemos reescrever (63) da seguinte forma:

$$\frac{d}{dt} \{ \vec{j}^A(\vec{r}, t) - \vec{j}^B(\vec{r}, t) \} |_{t=t_0} = -n_0 \nabla [ V^A(\vec{r}, t_0) - V^B(\vec{r}, t_0) ] \quad (64)$$

supondo que a condição imposta pela equação (51) é válida a partir de  $k = 0$ , ou seja, os potenciais  $V^A(\vec{r}, t)$  e  $V^B(\vec{r}, t)$  diferem desde  $t > t_0$ , o lado direito da equação (64) é diferente de zero. Assim, pode-se dizer que as densidades de corrente  $\vec{j}^A(\vec{r}, t)$  e  $\vec{j}^B(\vec{r}, t)$  serão diferentes para um tempo infinitesimalmente maior que  $t_0$ .

Agora, devemos demonstrar que densidades de corrente distintas são obtidas por meio de diferentes densidades eletrônicas. Para tanto, pode-se fazer uma subtração das equações de continuidade para as densidades  $n^A(\vec{r}, t)$  e  $n^B(\vec{r}, t)$ . Na forma de:

$$\frac{\partial}{\partial t} [ n^A(\vec{r}, t) - n^B(\vec{r}, t) ] = -\nabla \cdot [ \vec{j}^A(\vec{r}, t) - \vec{j}^B(\vec{r}, t) ] \quad (65)$$

derivando em relação a  $t$ ,

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2} [ n^A(\vec{r}, t) - n^B(\vec{r}, t) ] = -\nabla \cdot \frac{\partial}{\partial t} [ \vec{j}^A(\vec{r}, t) - \vec{j}^B(\vec{r}, t) ] \quad (66)$$

substituindo a equação (64) na equação (66),

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2} [ n^A(\vec{r}, t) - n^B(\vec{r}, t) ] = \nabla \cdot \{ n_0 \nabla [ V^A(\vec{r}, t) - V^B(\vec{r}, t) ] \} \quad (67)$$

a equação (67) denota a relação entre as densidades eletrônicas e os potenciais externos, ambos, dependentes do tempo.

Respeitando a condição de que  $V^A(\vec{r}, t) - V^B(\vec{r}, t) \neq C$ , vamos demonstrar que as densidades  $n^A(\vec{r}, t)$  e  $n^B(\vec{r}, t)$  são diferentes por meio de uma redução ao absurdo. Isto ocorre ao considerar que o lado direito da equação (67) é nulo. Utilizando o teorema de Gauss conseguimos escrever a seguinte equação:

$$\begin{aligned} & \int n_0 [\nabla \cdot (V^A(\vec{r}, t) - V^B(\vec{r}, t))]^2 d\vec{r} = \\ & - \int (V^A(\vec{r}, t) - V^B(\vec{r}, t)) \nabla \cdot \{n_0 [\nabla \cdot (V^A(\vec{r}, t) - V^B(\vec{r}, t))]\} d\vec{r} \quad (68) \\ & + \oint (V^A(\vec{r}, t) - V^B(\vec{r}, t)) n_0 \nabla \cdot (V^A(\vec{r}, t) - V^B(\vec{r}, t)) d\vec{S} \end{aligned}$$

usando a redução ao absurdo, citada anteriormente, o primeiro termo do lado direito na equação acima é nulo. Então, a equação (68) torna-se:

$$\begin{aligned} & \int n_0 [\nabla \cdot (V^A(\vec{r}, t) - V^B(\vec{r}, t))]^2 d\vec{r} \\ & - \oint (V^A(\vec{r}, t) - V^B(\vec{r}, t)) n_0 \nabla \cdot (V^A(\vec{r}, t) - V^B(\vec{r}, t)) d\vec{S} \quad (69) \\ & = 0 \end{aligned}$$

considerando que para potenciais reais a integral de superfície é nula, resta somente a primeira integral na equação (69), onde o integrando  $n_0 [\nabla \cdot (V^A(\vec{r}, t) - V^B(\vec{r}, t))]^2$  é sempre positivo.

Portanto, há duas hipóteses: a primeira é de que a densidade eletrônica  $n_0$  é nula; a segunda é de que os potenciais não diferem por um constante aditiva, isto é  $V^A(\vec{r}, t) - V^B(\vec{r}, t) = C$ . A primeira hipótese claramente não pode ser verdade e a segunda viola a condição de que os potenciais  $V^A(\vec{r}, t)$  e  $V^B(\vec{r}, t)$  devem diferir entre si por mais de uma constante aditiva. Com isto, agora podemos dizer que as densidades  $n^A(\vec{r}, t)$  e  $n^B(\vec{r}, t)$  são diferentes, e, por consequência, fica provado que densidades de corrente diferentes são obtidas por meio de diferentes densidades eletrônicas.

## 2.4.2 O Funcional da Ação

Como dito anteriormente, o teorema de Runge-Gross é uma generalização do primeiro teorema de Hohenberg-Kohn e por este motivo o próximo passo no desenvolvimento da TDDFT é o de traçar um paralelo com o princípio variacional desenvolvido na DFT. Em outras palavras, vamos

encontrar uma generalização do segundo teorema de Hohenberg-Kohn para sistemas dependentes do tempo.

Em problemas de mecânica quântica independentes do tempo o estado fundamental de quaisquer que seja o sistema pode ser encontrado por meio da minimização do funcional da energia total, isto é:

$$E[\Psi] = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \quad (70)$$

Sabemos, também, que não há nos sistemas dependentes do tempo um princípio variacional para a energia total, o que significa que não é possível fazer sua minimização, já que ela não é uma grandeza que se conserva. No entanto, existe uma quantidade análoga, que é conhecida como o funcional de ação, dada por:

$$A[\Psi] = \int_{t_0}^{t_f} dt \left\langle \Psi(\vec{r}, t) \left| i \frac{\partial}{\partial t} - \hat{H}(\vec{r}, t) \right| \Psi(\vec{r}, t) \right\rangle \quad (71)$$

onde  $\Psi(\vec{r}, t)$  é uma função de  $N$ -corpos definida em algum espaço conveniente.

Se fizermos a derivada funcional da equação (71) em relação  $\Psi^*(t)$  e a igualarmos à zero iremos obter a equação de Schrödinger dependente do tempo,

$$i \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}, t) = \hat{H}(\vec{r}, t) \Psi(\vec{r}, t) \quad (72)$$

É possível encontrar uma função de onda  $\psi(\vec{r}, t)$  que torna o funcional  $A[\psi]$  estacionário, tal que, essa função será solução da equação de Schrödinger dependente do tempo. Em resumo, estamos trabalhando com um princípio estacionário, onde o funcional da ação é nulo quando  $\Psi(\vec{r}, t) = \psi(\vec{r}, t)$ . Assim, essa função  $\psi(\vec{r}, t)$  será um funcional dependente da densidade eletrônica  $n(\vec{r}, t)$ , devido a generalização do segundo teorema de Hohenberg-Kohn, ou seja,

$$A[n] = \int_{t_0}^{t_f} dt \left\langle \psi[n(\vec{r}, t)] \left| i \frac{\partial}{\partial t} - \hat{H}(\vec{r}, t) \right| \psi[n(\vec{r}, t)] \right\rangle \quad (73)$$

Na equação (50) definimos o hamiltoniano  $\hat{H}$  para sistemas que dependem do tempo, onde  $\hat{W}$  é o potencial coulombiano. Agora, vamos definir novamente esse hamiltoniano, porém o termo

$\widehat{W}$  será substituído pelos potenciais de interação elétron-elétron  $\widehat{V}_{ee}$  e interação elétron-núcleo  $\widehat{V}_{en}$ . Logo,

$$\widehat{H}(\vec{r}, t) = \widehat{T}(\vec{r}) + \widehat{V}_{ee}(\vec{r}) + \widehat{V}_{en}(\vec{r}) + \widehat{V}_{ext}(\vec{r}, t) \quad (74)$$

podemos ainda separar a equação (73) em duas partes: uma universal,

$$B[n] = \int_{t_0}^{t_f} dt \left\langle \psi[n(\vec{r}, t)] \left| i \frac{\partial}{\partial t} - \widehat{T}(\vec{r}) - \widehat{V}_{ee}(\vec{r}) \right| \psi[n(\vec{r}, t)] \right\rangle \quad (75)$$

e uma outra em que se observe uma dependência com relação ao potencial externo, na representação  $v(\vec{r}, t) = \widehat{V}_{en}(\vec{r}) + \widehat{V}_{ext}(\vec{r}, t)$ . Antes de reescrever a equação (73), devemos ainda lembrar da relação,

$$\langle \psi | \widehat{v} | \psi \rangle = \sum_{i=1}^N \int d^3 \vec{r}_1 \dots \int d^3 \vec{r}_N \psi^*(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) v(\vec{r}_i) \psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \quad (76)$$

$$\langle \psi | \widehat{v} | \psi \rangle = \int n(\vec{r}) v(\vec{r}) d^3 \vec{r} \quad (77)$$

reescrevendo a equação (73) usando as equações (75) e (77):

$$A[n] = B[n] - \int_{t_0}^{t_f} dt \int n(\vec{r}, t) v(\vec{r}, t) d^3 \vec{r} \quad (78)$$

a exemplo do segundo teorema de Hohenberg-Kohn, podemos obter a densidade exata do estado fundamental  $n_0(\vec{r}, t)$  minimizando o funcional da ação,

$$\frac{\delta A[n]}{\delta n(\vec{r}, t)} = 0 \quad (79)$$

este princípio de minimização é que se precisa para obter as equações de Kohn-Shaw dependentes do tempo.

### 2.4.3 As Equações de Kohn-Sham Dependentes do Tempo

A exemplo do que foi feito para as equações de KS independentes do tempo, aqui iremos considerar a existência de um sistema de referências não interagente e dependente do tempo que possua um potencial externo  $v_s(\vec{r}, t)$ , também dependente do tempo, com uma densidade eletrônica associada  $n_s(\vec{r}, t)$  que é igual a densidade eletrônica exata  $n(\vec{r}, t)$  do sistema real, ou seja, do sistema interagente.

Em um artigo, publicado no ano de 1999, van Leeuwen<sup>[32]</sup> produziu uma generalização do teorema de Runge-Gross, na qual assegura a existência de um sistema de referência não-interagente dependente do tempo. No sistema auxiliar proposto para as equações de KS, na DFT, a densidade eletrônica do sistema auxiliar era dada por meio de um determinante de Slater, no qual faz-se a soma dos quadrados dos orbitais atômicos  $\phi_i(\vec{r})$  para uma dada partícula, ou seja:

$$n(\vec{r}) = n_s(\vec{r}) = \sum_i^N |\phi_i(\vec{r})|^2 \quad (80)$$

sendo assim, de forma análoga a equação (80), a densidade eletrônica dependente do tempo exata pode ser representada na forma:

$$n(\vec{r}, t) = n_s(\vec{r}, t) = \sum_i^N |\phi_i(\vec{r}, t)|^2 \quad (81)$$

considerando a existência do potencial  $v_s(\vec{r}, t)$  os orbitais acima descritos serão solução da equação de Schrödinger, assim:

$$i \frac{\partial}{\partial t} \phi_i(\vec{r}, t) = \left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_s(\vec{r}, t) \right\} \phi_i(\vec{r}, t) \quad (82)$$

também, a exemplo da DFT, a densidade do sistema não interagente pode ser determinada por meio da minimização do funcional ação  $A_s[n_s]$ . Para esse sistema auxiliar, o potencial de interação elétron-elétron  $\hat{V}_{ee}(\vec{r})$  é zero. Assim, o funcional da ação torna-se:

$$A_s[n_s] = B_s[n_s] - \int_{t_0}^{t_f} dt \int n_s(\vec{r}, t) v_s(\vec{r}, t) d^3\vec{r} \quad (83)$$

com,

$$B_s[n_s] = \int_{t_0}^{t_f} dt \left\langle \psi[n_s(\vec{r}, t)] \left| i \frac{\partial}{\partial t} - \hat{T}(\vec{r}) \right| \psi[n_s(\vec{r}, t)] \right\rangle \quad (84)$$

podemos então fazer a minimização da equação (83), o que nos leva a:

$$\frac{\delta A_s[n_s]}{\delta n_s(\vec{r}, t)} = 0 \quad (85)$$

$$\frac{\delta B_s[n_s]}{\delta n_s(\vec{r}, t)} - v_s(\vec{r}, t) = 0 \quad (86)$$

e com isso obtemos uma relação para o potencial do sistema auxiliar:

$$v_s(\vec{r}, t) = \frac{\delta B_s[n_s]}{\delta n_s(\vec{r}, t)} \quad (87)$$

para conseguir descrever o funcional universal  $B_s[n_s]$  é necessário olhar para o potencial coulombiano, ou seja, as interações elétron-elétron  $\hat{V}_{ee}(\vec{r})$  que foram deixadas de lado no passo anterior.

Para isso, vamos tomar o funcional ação  $A(n)$ , no sistema interagente, como sendo igual a diferença do funcional ação  $A_s[n_s]$ , do sistema não-interagente, pelo potencial coulombiano  $\hat{V}_{ee}(\vec{r})$  e um novo termo  $A_{xc}[n_s]$ , que é o funcional de troca e correlação para a ação não interagente (ou seja, um análogo ao termo energia de troca e correlação  $E_{xc}$  das equações de KS na DFT). Temos, assim, a seguinte equação:

$$A(n) = A_s[n_s] - \int_{t_0}^{t_f} dt \langle \psi[n(\vec{r}, t)] | \hat{V}_{ee}(r) | \psi[n(\vec{r}, t)] \rangle - A_{xc}[n_s] \quad (88)$$

onde o termo  $A_{xc}[n_s]$  tem a seguinte forma:

$$A_{xc}[n_s] = B_s[n_s] - B[n] - \int_{t_0}^{t_f} dt \langle \psi[n(\vec{r}, t)] | \hat{V}_{ee}(r) | \psi[n(\vec{r}, t)] \rangle \quad (89)$$

O que, caso substitua-se as equações (89), (83) e (84) na equação (88), assegura que estamos respeitando a equação (78) para ação  $A[n]$  do sistema interagente dependente do tempo. Dito isso, podemos substituir a equação (122) em (127), o que nos leva a:

$$A[n] = B_s[n_s] - \int_{t_0}^{t_f} dt \int n(\vec{r}, t) v(\vec{r}, t) d^3\vec{r} - \frac{1}{2} \int_{t_0}^{t_f} dt \int d\vec{r} \int d\vec{r}' \frac{n_s(\vec{r}, t) n(\vec{r}', t)}{|\vec{r} - \vec{r}'|} - A_{xc}[n_s] \quad (90)$$

fazendo a minimização da equação (90), em relação a densidade eletrônica, temos:

$$\frac{\delta B_s[n_s]}{\delta n_s(\vec{r}, t)} = v(\vec{r}, t) + \int d\vec{r}' \frac{n(\vec{r}', t)}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \frac{\delta A_{xc}[n_s]}{\delta n_s(\vec{r}, t)} \quad (91)$$

agora, substituindo a equação (91) na equação (87) obtemos uma expressão para o potencial dependente do tempo para o sistema auxiliar:

$$v_s(\vec{r}, t) = v(\vec{r}, t) + \int d\vec{r}' \frac{n(\vec{r}', t)}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \frac{\delta A_{xc}[n_s]}{\delta n_s(\vec{r}, t)} \quad (92)$$

podemos reescrever (92) como sendo:

$$v^{ks}(\vec{r}, t) = v_{ext}(\vec{r}, t) + v_H(\vec{r}, t) + v_{xc}(\vec{r}, t) \quad (93)$$

onde  $v_{ext}(\vec{r}, t)$  é o potencial externo do sistema interagente dependente do tempo,  $v_H(\vec{r}, t)$  é o potencial de Hartree e  $v_{xc}(\vec{r}, t)$  o potencial de troca e correlação. Assim, podemos dizer que o termo  $v^{ks}(\vec{r}, t)$  é o potencial de KS generalizado para sistemas com dependência temporal. Substituindo o potencial de KS na equação de Schrödinger dependente do tempo,

$$i \frac{\partial}{\partial t} \phi_i(\vec{r}, t) = \left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{ext}(\vec{r}, t) + v_H(\vec{r}, t) + v_{xc}(\vec{r}, t) \right\} \phi_i(\vec{r}, t) \quad (94)$$

ou

$$i \frac{\partial}{\partial t} \phi_i(\vec{r}, t) = \hat{h}^{KS} \phi_i(\vec{r}, t) \quad (95)$$

onde  $\hat{h}^{KS}$  é o hamiltoniano de KS generalizado para sistemas com dependência no tempo. Chegamos ao que foi proposto no começo da subseção, ou seja, uma generalização das equações de KS para sistemas dependentes do tempo.

#### 2.4.4 Teoria da Resposta Linear e Cálculos de Estados Excitados

Como dissemos no começo da seção anterior, o principal motivo para o desenvolvimento da TDDFT foi o estudo dos estados excitados, e, para tanto, ao longo das últimas décadas, foram surgindo diferentes ferramentas computacionais que implementam essa teoria como o GAUSSIAN<sup>[33]</sup> e o GAMESS<sup>[34]</sup>. Normalmente define-se energia de excitação como sendo diferença entre o estado fundamental e um autoestado qualquer de interesse<sup>[31]</sup>, no entanto, usando a TDDFT calcula-se esse autoestado de interesse resolvendo a equação de KS.

As aplicações que melhor descrevem esses estados excitados são as que usam métodos perturbativos para resolver as equações de KS dependentes do tempo. Um destes é a Teoria da Resposta Linear<sup>[35][36]</sup> (LRT) (do inglês-Linear Response Theory) que é utilizada, por exemplo, para se estudar a resposta da densidade eletrônica, dependente do tempo, do sistema no estado fundamental ao se aplicar um potencial, fraco, dependente do tempo.

Vamos supor que um potencial externo  $v_{ext}(\vec{r}, t)$  seja uma onda eletromagnética de baixa frequência que perturbará a densidade  $n(\vec{r}, t)$  por um tempo. Podemos escrever a seguinte equação para densidade eletrônica perturbada:

$$n(\vec{r}, \omega) = \int d^3\vec{r}' \chi(\vec{r}, \vec{r}', \omega) v_{ext}(\vec{r}', t) \quad (96)$$

onde  $\chi(\vec{r}, \vec{r}', \omega)$  é conhecida como a função resposta linear da densidade eletrônica.

Usando-se apenas os métodos perturbativos são encontrados muitos problemas para resolver a equação (96), por isso usa-se a TDDFT para facilitar o processo. Podemos calcular essa

densidade eletrônica perturbada por meio do sistema não-interagente proposto nas equações de KS dependentes do tempo. Temos então:

$$n_s(\vec{r}, \omega) = \int d^3 \vec{r}' \chi_{KS}(\vec{r}, \vec{r}', \omega) v^{KS}(\vec{r}', \omega) \quad (97)$$

agora  $\chi_{KS}(\vec{r}, \vec{r}', \omega)$  é conhecida como a função resposta do sistema não interagente.

Aplicando a teoria de perturbação de primeira ordem a equação de KS, obtemos:

$$\chi_{KS}(\vec{r}, \vec{r}', \omega) = \sum_{j,k} (f_k - f_j) \frac{\phi_j(\vec{r}) \phi_j^*(\vec{r}') \phi_k(\vec{r}) \phi_k^*(\vec{r}')}{\omega - (\varepsilon_j - \varepsilon_k) - i\eta} \quad (98)$$

com  $\phi_j$  sendo o j-ésimo orbital de KS e  $\varepsilon_j$  seu autovalor;  $f_j$  é o numero de ocupação do j-ésimo orbital e  $\eta$  é um infinitesimal positivo. O potencial de KS  $v^{KS}(\vec{r}', t)$  tem a seguinte cara:

$$v^{KS}(\vec{r}', t) = v_{ext}(\vec{r}', \omega) + \int d^3 \vec{r}' \frac{n(\vec{r}', \omega)}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \int d^3 r f_{xc}(\vec{r}, \vec{r}', \omega) n(\vec{r}', \omega) \quad (99)$$

onde,

$$f_{xc}(\vec{r}, \vec{r}', \omega) = \frac{\delta A_{xc}[n]}{\delta n(\vec{r}, t)} \quad (100)$$

usando a equação (99), podemos reescrever a equação (97) como sendo:

$$n_s(\vec{r}, \omega) = \int d^3 \vec{r}' \chi_{KS}(\vec{r}, \vec{r}', \omega) \left[ v_{ext}(\vec{r}', \omega) + \int d^3 \vec{r}' \frac{n(\vec{r}', \omega)}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \int d^3 \vec{r} f_{xc}(\vec{r}, \vec{r}', \omega) n(\vec{r}', \omega) \right] \quad (101)$$

tomando as equações (96) e (101) podemos escrever agora uma equação para a função resposta do sistema interagente:

$$\chi(\vec{r}, \vec{r}', \omega) = \chi_{KS}(\vec{r}, \vec{r}', \omega) + \int d^3 \vec{r} \int d^3 \vec{r}' \chi(\vec{r}, \vec{r}', \omega) \left[ \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + f_{xc}(\vec{r}, \vec{r}', \omega) \right] \chi_{KS}(\vec{r}, \vec{r}', \omega) \quad (102)$$

se conhecermos o termo  $f_{xc}(\vec{r}, \vec{r}', \omega)$  podemos resolver a equação (102), via método autoconsciente, como na DFT, para obter a resposta linear exata do sistema interagente.

Porém, de toda forma resolver a equação (102) é muito difícil. É válido dizer, também, que na TDDFT é conveniente que se descreva as excitações eletrônicas por meio da transição do sistema entre dois autoestados, e, com isso, a energia de excitação corresponderá a uma frequência característica inerente do rearranjo da densidade eletrônica durante a transição do sistema.

Podemos considerar que a resposta linear do sistema perturbado é dependente da frequência, possuindo polos que se relacionam com as energias de excitação do sistema não-perturbado. Essa dependência, representada pela polarizabilidade média  $\alpha(\omega)$ , relativa à resposta do momento de dipolo a um campo elétrico fraco (aquele proveniente de uma onda eletromagnética de baixa frequência) dependente do tempo, com frequência  $\omega(t)$ , está relacionada com o espectro de excitação eletrônica por meio da seguinte equação:

$$\alpha(\omega) = \sum_I \frac{f_I}{\omega_I^2 - \omega^2} \quad (103)$$

Na equação (103), os termos  $f_I$  estão relacionados com a força de oscilador; a soma é feita sobre todos os estados excitados ( $I$ ) do sistema;  $\omega_I = \varepsilon_I - \varepsilon_0$  é a primeira aproximação da energia de excitação, que será sistematicamente "deslocada", por um cálculo auto consistente, para o valor exato. Os termos  $\varepsilon_I$  e  $\varepsilon_0$  são, respectivamente, os autovalores dos orbitais de KS dos estados excitados e do estado fundamental.

## 2.4.5 Os Funcionais

Neste trabalho fizemos uso de alguns funcionais híbridos nos cálculos TDDFT. Os funcionais híbridos são assim conhecidos por incorporarem o termo de troca exato do método Hartree-Fock (HF) com o termo de troca-correlação da DFT. A quantidade de cada termo é ajustada de maneira a reproduzir algum conjunto de observáveis, buscando boa precisão e baixo custo computacional. Essa hibridização, com o auxílio do termo de troca de HF, melhora a descrição de muitas propriedades, tais como: o comprimento de ligação e progressões vibracionais, que, geralmente são mal descritas quando utilizamos funcionais puros.

Os funcionais híbridos escolhidos para serem utilizados neste trabalho são o B3LYP<sup>[8][9][10]</sup>, PBE0<sup>[11]</sup> e o CAM-B3LYP<sup>[12]</sup>. Estes funcionais já foram bem definidos e, assim, são amplamente difundidos e muito bem aceitos na literatura, tendo fornecidos bons resultados em nossos testes. Faremos a partir daqui um apanhado geral do que é cada um deles e de como são empregados nos cálculos.

O funcional puro de Perdew, Burke e Ernzenhoff (PBE)<sup>[37]</sup> foi transformado em um híbrido por C. Adamo e V. Barone em 1999<sup>Erro! Fonte de referência não encontrada.</sup>. Este que ficou conhecido como PBE0, ou PBE1PBE, é composto pelo termo de energia de troca HF ( $E_x^{HF}$ ), o funcional de troca PBE ( $E_x^{PBE}$ ) e o funcional de correlação PBE ( $E_c^{PBE}$ ), possuindo a seguinte forma:

$$E_{xc}^{PBE0} = aE_x^{HF} + (1 - a)E_x^{PBE} + E_c^{PBE} \quad (104)$$

onde

$$E_x^{PBE} = \epsilon_x^{LDA} \left( 1 + k - \frac{k}{1 - \frac{\mu S^2}{k}} \right) \quad (105)$$

$$E_c^{PBE} = E_c^{LDA} - \gamma \varphi^3 \ln \left[ 1 + \frac{1}{\frac{s^2}{\chi \varphi^2} + \frac{s^4}{\chi \varphi^4}} \right] \quad (106)$$

com,

$$\epsilon_x^{LDA} = -\frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \int n(\vec{r}) d^3 \vec{r} \quad (107)$$

o termo  $\epsilon_c^{LDA}$  não possui uma forma exata. Ele pode ser obtido a partir da parametrização de resultados teóricos e experimentais.

O funcional B3LYP também é do tipo híbrido, seu desenvolvimento se deu por meio da união do funcional de troca (com 3 parâmetros) de Becke<sup>[38]</sup> e o funcional de correlação de Lee-Yang-Parr<sup>[39]</sup>. A forma do funcional B3LYP é a seguinte:

$$E_{xc}^{B3LYP} = E_{xc}^{LDA} + a_0(E_x^{HF} - E_{xc}^{LDA}) + a_x(E_x^{GGA} - E_x^{LDA}) + a_c(E_c^{GGA} - E_c^{LDA}) \quad (108)$$

onde os 3 parâmetros são:  $a_0 = 0,20$ ,  $a_x = 0,72$  e  $a_c = 0,81$ <sup>Erro! Fonte de referência não encontrada.</sup>. O termo  $E_{xc}^{LDA}$  é o funcional VWN<sup>[40]</sup>,  $E_x^{HF}$  é a energia de troca de HF,  $E_x^{GGA}$  o funcional de troca e  $E_c^{GGA}$  o funcional de correlação.

O funcional CAM-B3LYP foi desenvolvido com base no funcional B3LYP utilizando o método de atenuação de Coulomb (CAM) (do inglês Coulomb-Attenuating Method), ou seja, é um funcional com as mesmas características que o B3LYP, mas com uma parte da interação de troca sendo fornecida pelo método HF. Assim, ele possui 0,19% de HF mais 0,81% do funcional de Becke na interação de troca na região de curto alcance, 0,65% de HF e mais 0,35% do funcional de Becke na região de longo alcance, sendo muito útil para a descrição de funcionais difusos.

## 2.5 Funções de Base

Em qualquer método computacional para se expandir uma função desconhecida é necessário um conjunto de funções conhecidas, ou funções de base, sendo impossível conseguir uma expansão exata, uma vez que ela requer um conjunto completo de base, o que significaria um número infinito de funções. O que se consegue fazer para, por exemplo, um dado orbital molecular desconhecido é uma expansão aproximada, que por sua vez possui um número finito de funções.

Podemos imaginar que o orbital molecular desconhecido seja uma função em sistema de coordenadas infinito gerado por um conjunto de base completo, e ao fazer uma expansão aproximada para essa função apenas as componentes ao longo dos eixos de coordenadas correspondentes as funções de base, da expansão aproximada, poderão ser representadas.

Quanto menor for o conjunto de base, menos fiel será a sua representação do sistema e quanto maior for, maior também será o custo computacional. Assim, a escolha do conjunto de base adequado deve levar em consideração tanto a precisão dos cálculos quanto os recursos computacionais disponíveis, e em cálculos de estrutura eletrônica e de estados excitados normalmente são utilizadas funções de base do tipo Slater ou do tipo Gaussiana, como as que foram utilizadas para o desenvolvimento deste trabalho.

Em cálculos de estrutura molecular é comum que se utilize bases compostas por um número finito de orbitais moleculares, centrados em cada núcleo atômico do sistema, e originalmente eram utilizados os orbitais de Slater, que são um conjunto de funções que decaem exponencialmente com o aumento da distância para o núcleo. Porém, S. F. Boys percebeu algum

tempo mais tarde que os orbitais de Slater poderiam ser aproximados como combinação lineares de orbitais gaussianos, o que implicaria em uma enorme comodidade pois é mais simples calcular a sobreposição e integrais de funções gaussianas.

Assim, as funções de base Gaussianas foram propostas em 1950<sup>[43]</sup>, funções estas que, em coordenadas cartesianas, podem ser representadas da seguinte forma:

$$\chi_{\zeta, l_x, l_y, l_z}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z}) = N x^{l_x} y^{l_y} z^{l_z} e^{-\zeta r^2} \quad (109)$$

onde o termo  $\zeta$  é o expoente da função gaussiana e a soma de  $l_x + l_y + l_z$  vai determinar o tipo da função, como mostrado na tabela abaixo:

**Tabela 2.1:** Tipo de função gaussiana cartesiana.

| $l_x + l_y + l_z$ | Tipo de Função |
|-------------------|----------------|
| 0                 | <i>s</i>       |
| 1                 | <i>p</i>       |
| 2                 | <i>d</i>       |
| 3                 | <i>f</i>       |

A maior vantagem que as funções de base gaussianas trazem para os cálculos computacionais é o fato de que o produto de duas funções gaussianas centradas em dois pontos diferentes ser equivalente a uma única gaussiana centrada em terceiro ponto entre eles, ou seja, por exemplo, cálculos com integrais de repulsão de três e quatro centros, com dois elétrons, podem ser reduzidos a integrais de dois centros (permitindo, assim, uma economia computacional significativa).

Como o tempo computacional para realizar um cálculo está ligado ao número de parâmetros envolvidos, as funções de base gaussianas são, em geral, utilizadas em sua forma contraída. Uma função gaussiana contraída  $\chi$  é assim conhecida por ser escrita como uma combinação linear de funções gaussianas primitivas  $g$ <sup>[44]</sup> (que seriam as gaussianas originais do nosso cálculo), centradas em um mesmo núcleo atômico. E isto é viável devido ao fato de que uma combinação linear de funções gaussianas poder ser representada por meio de uma única função gaussiana, e assim uma combinação linear de gaussianas primitivas, centradas no mesmo núcleo atômico, teria a seguinte forma:

$$\chi_j = \sum_i d_{ij} g_i \quad (110)$$

a notação usual para representar a contração de um conjunto de funções primitivas é:  $(15s9p2d1f) \rightarrow [5s4p2d1f]$ , onde os parênteses são as funções primitivas e os colchetes as funções contraídas.

Outra adição importante em conjunto de funções de base são as chamadas funções difusas, que são chamadas de funções gaussianas achatadas por representarem com mais precisão a cauda dos orbitais atômicos, que é uma região distante do núcleo. E isto ocorre porque normalmente os conjuntos de base conseguem representar melhor a contribuição energética dos elétrons mais internos do sistema, onde acaba se deixando de levar em consideração os elementos das camadas de valência. E como muitas propriedades dos sistemas são dependentes justamente da parte mais externa das funções de onda (longe do núcleo), aumenta-se o conjunto de base adicionando funções difusas. Esse conjunto adicional de funções são necessários toda vez que se trabalha com elétrons ligados fracamente, como em caso envolvendo ânions, estados excitados ou sistemas moleculares grandes e com baixa densidade de carga <sup>[46]</sup>. Também é útil quando a propriedade de interesse é dependente da parte mais externa das funções de onda, como no caso da polarizabilidade.

Assim, após especificar o alvo (coordenadas nucleares) e escolher que tipo de função gaussiana será utilizada, devemos olhar para o tamanho da base com a qual vamos trabalhar, ou seja o número de funções de base que serão utilizados. Assim, as bases são classificadas quanto ao número de funções da seguinte forma:

**Base mínima (STO-nG):** Como o próprio nome sugere, é a base com o menor número possível de funções, sendo formada por apenas uma única função que irá representar cada orbital ocupado do sistema. Esse tipo de base não apresenta resultados satisfatórios, sendo, normalmente, mais utilizada apenas para estudos qualitativos e testes iniciais de cálculos de estrutura eletrônica, uma vez que demanda pouquíssimo tempo, e, em geral, são utilizadas funções de base do tipo de Slater<sup>[21]</sup>.

**Bases estendidas (Double Zeta, Triple Zeta...):** Ao partirmos de uma dada base mínima podemos encontrar as demais bases, se a dobrarmos chegamos na base conhecida como *Double Zeta* (DZ), sendo que o termo “zeta” vem do fato de os expoentes das funções do tipo Slater serem sempre representados pela letra grega, homônima, ζ. Por exemplo, na base DZ são utilizadas duas funções *s* para o hidrogênio (*1s* e *1s'*), quatro funções *s* (*1s*, *1s'*, *2s* e *2s'*) e duas funções *p* (*1p* e

1p’) para os elementos da primeira fileira da tabela periódica, entre outros. Adiante, existem as bases *Triple Zeta* (TZ) com o triplo de funções da base mínima, o que implica em seis funções *s* e três funções *p* para os átomos da primeira fileira, por exemplo. De forma análoga, existem as bases *Quadruple Zeta* (QZ), *Quintuple Zeta* (5Z) e assim por diante [44]. Em cálculos a nível quântico, quanto maior for o número de bases utilizados para a valência dos átomos, melhor será a representação da função de onda molecular[45].

Existe também conjuntos de funções de base de correlação, das quais destacam-se bases como a aug-cc-pVDZ e aug-cc-pVTZ. Estas que foram construídas por Dunning et al.[13] com o intuito de trabalhar justamente com métodos de correlação, como é o caso do método CC (do inglês - correlation consistent), assim as funções neste tipo de base atuam para recuperar a energia de correlação dos elétrons de valência, em níveis de teoria para uma e duas excitações[44]. Em sua nomenclatura, cada parte tem um significado: o termo ‘aug’ é uma abreviação para o “augmented” (acréscimo), indicando que foram adicionadas funções difusas a base; o termo “cc-p” é a polarizada correlação consistente (do inglês correlation consistent polarized); os termos “VDZ” (do inglês Valence Double Zeta) e “VTZ” (do inglês Valence Triple Zeta) representam o número de conjuntos de funções gaussianas que vão representar os orbitais de valência na base.

## 2.6 Espectroscopia Molecular

Na espectroscopia busca-se estudar como ocorrem as interações entre radiação e matéria[48]. A princípio, sabemos que isto pode ocorrer por meio dos processos de absorção, emissão ou espalhamento da radiação por átomos ou moléculas. A luz possui um comportamento dual, uma vez que ela se propaga como uma onda eletromagnética (radiação) e pode ser absorvida ou emitida como uma partícula (fótons), com uma energia bem definida  $E = h\nu$ [1], onde  $h$  é a constante de Planck e  $\nu$  a frequência de radiação incidente.

### 2.6.1 Transições Eletrônicas

Mudanças nos estados de energia de uma molécula são conhecidos como transições eletrônicas, e ocorrem em conjuntos discretos de valores. Normalmente encontramos as moléculas no estado fundamental (que é o estado de menor energia possível) e ao incidir radiação podemos

excitá-las até um outro estado de maior energia, que é conhecido como estado excitado e pode ser classificado em estados de valência ou estados de Rydberg.

Para que haja uma transição eletrônica a energia da radiação incidente deve ser igual a diferença de energia existente entre os dois níveis energéticos<sup>[4]</sup>. Assim, para encontrar a energia de transição entre dois estados quaisquer X e Y usamos a seguinte equação:

$$\Delta E_{X \rightarrow Y} = h\nu \quad (111)$$

onde: se  $\Delta E > 0$  significa que ocorreu absorção de radiação, que levará o sistema a nível de energia superior ao do estado inicial; se  $\Delta E < 0$  significa que ocorreu um processo de emissão de radiação, o que faz o sistema ir a um estado de menor energia do que estado inicial. Além disso, níveis discretos de energia podem ser absorvidos também através dos movimentos de vibração ou rotação das moléculas, o que pode levar a uma mudança de estado, que são conhecidas como transições vibracionais e rotacionais. Cada uma dessas transições está ligada a uma determinada região do espectro eletromagnético, como está especificado na tabela 2.2. Em particular, a radiação ultravioleta está associada com as excitações eletrônicas envolvendo elétrons de camadas mais externas.

**Tabela 2.2:** Algumas regiões do espectro eletromagnético e os seus correspondentes processos moleculares.

| <b>Região</b>                         | Microondas                                    | Infravermelho Distante                        | Infravermelho                                 | Visível e Ultravioleta                    |
|---------------------------------------|---|---|---|---|
| <b>Frequência/Hz</b>                  | $10^9$ - $10^{11}$                            | $10^{11}$ - $10^{13}$                         | $10^{13}$ - $10^{14}$                         | $10^{14}$ - $10^{16}$                     |
| <b>Comprimento de Onda/m</b>          | $3 \times 10^{-1}$ - $3 \times 10^{-3}$       | $3 \times 10^{-3}$ - $3 \times 10^{-5}$       | $3 \times 10^{-5}$ - $6,9 \times 10^{-7}$     | $6,9 \times 10^{-7}$ - $2 \times 10^{-7}$ |
| <b>Número de Onda/cm<sup>-1</sup></b> | 0,033 – 3,3                                   | 3,3 – 330                                     | 330 – 145000                                  | 145000 – 500000                           |
| <b>Energia/J.mol<sup>-1</sup></b>     | $6,6 \times 10^{-25}$ – $6,5 \times 10^{-23}$ | $6,6 \times 10^{-23}$ – $6,1 \times 10^{-23}$ | $6,6 \times 10^{-21}$ – $2,9 \times 10^{-19}$ | $2,9 \times 10^{-19}$ – $10^{-18}$        |
| <b>Processo Molecular</b>             | Rotação de Moléculas Poliatômicas             | Rotação de Moléculas pequenas                 | Vibração de Ligações Flexíveis                | Transições Eletrônicas                    |

Assim, podemos dizer que o processo de absorção de fótons, ou fotoabsorção, na faixa do VUV (Ultravioleta e Visível) por moléculas induz a uma transição eletrônica, que como dito anteriormente consiste na promoção de um elétron de um orbital ocupado inicialmente ocupado para um outro orbital inicialmente não ocupado.

Existem vários tipos de orbitais moleculares, por exemplo os do tipo  $\sigma$  são formados pela combinação de dois orbitais atômicos do tipo  $s$  ou por um orbital atômico  $s$  e outro  $p$  tendo um eixo colinear de simetria. As ligações formadas a partir deste são chamadas de ligação do tipo  $\sigma$ . Um orbital do tipo  $\pi$  é formado por dois orbitais atômicos do tipo  $p$  que se sobrepõem lateralmente, a ligação resultante é chamada de ligação  $\pi$ . Se em um orbital do tipo  $\pi$  houver a absorção de um fóton com energia suficiente para a excitação de um dos elétrons ali presente, este irá transitar para um outro orbital não ocupado denominado de  $\pi^*$ . Essa transição é conhecida na literatura pela notação:  $\pi \rightarrow \pi^*$ , e acontecem normalmente na região do ultravioleta. As moléculas também podem ter elétrons que são não ligantes, localizados em heteroátomos tais como o nitrogênio, oxigênio, enxofre, fósforo e o boro. Os orbitais nessas condições são chamados de orbitais do tipo  $n$ , ou lone pair (do inglês – par isolado).

Algumas dessas transições são esperadas dependendo do grupo molecular presente no sistema. Por exemplo, se a molécula possuir uma dupla ou tripla ligação carbono-carbono é esperado que se tenha alguma transição do tipo  $\pi \rightarrow \pi^*$  ou  $n \rightarrow \pi^*$ , se possuir uma dupla ligação carbono-oxigênio é esperado que tenha alguma transição do tipo  $n \rightarrow \pi^*$  ou  $n \rightarrow \sigma^*$ , se possuir uma dupla ligação nitrogênio-oxigênio são esperadas transições do tipo  $n \rightarrow \pi^*$  ou  $\pi \rightarrow \pi^*$ .

Devemos destacar também que o orbital molecular ocupado de mais alta energia, ou o orbital mais externo, é conhecido como HOMO (do inglês- Highest Occupied Molecular Orbital), onde o segundo com maior energia será o HOMO-1, o terceiro o HOMO-2 e daí por diante; o orbital molecular desocupado de mais baixa energia, ou o primeiro orbital virtual, é conhecido como LUMO (do inglês-Lowest Unoccupied Molecular Orbital), o segundo com mais baixa energia desocupado será o LUMO+1, o terceiro o LUMO+2 e daí por diante.

## 2.6.2 Princípio de Franck-Condon

A radiação incidente no regime do ultravioleta pode causar em uma molécula além das transições eletrônicas, algumas outras perturbações energéticas, como, por exemplo, perturbações

vibracionais. Isso ocorre porque o regime do ultravioleta possui fótons muito energéticos. Vale ressaltar, no entanto, que no regime do ultravioleta não ocorrem transições vibracionais, mas sim perturbações nos níveis vibracionais dos estados eletrônicos. Na figura 2.1 podemos perceber que existem níveis vibracionais dentro do estado fundamental  $E_0$  da molécula e níveis vibracionais dentro do estado excitado  $E_1$  da molécula, representados pelo termo  $v$ .

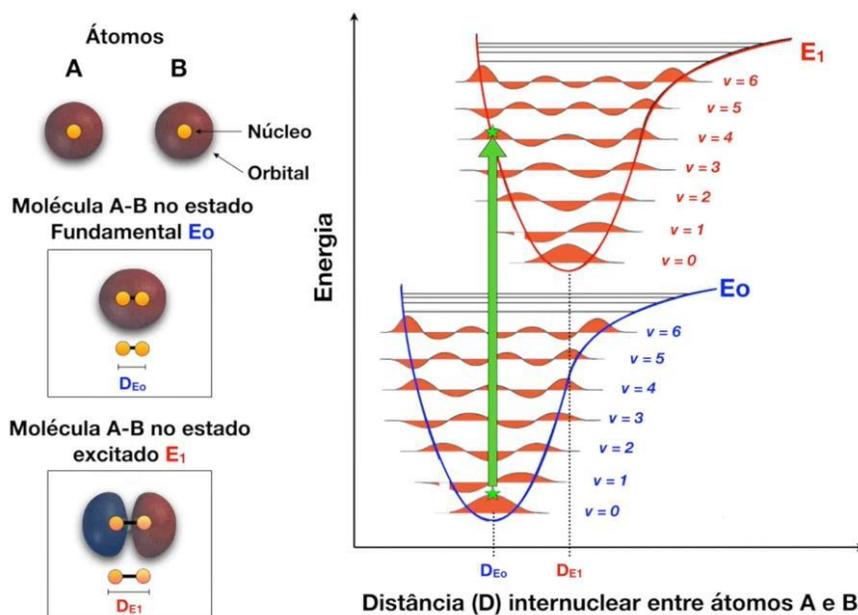


Figura 2.1: Diagrama de energia para uma transição vertical entre níveis eletrônicos. Adaptado de<sup>[52]</sup>.

Ainda com relação a figura 2.1, podemos observar curvas de energia para uma molécula diatômica, isto é, uma molécula que é formada por apenas dois átomos, neste caso por um átomo A e um átomo B. Essa curva é descrita em termos da energia da molécula no eixo vertical e a distância entre seus átomos no eixo horizontal. Ao observar a figura, é possível notar que o estado excitado  $E_1$  está mais deslocado no eixo horizontal que o estado fundamental  $E_0$ . Isto ocorre porque no estado excitado a molécula fica mais instável do que no estado fundamental, o que faz aumentar a distância entre seus átomos.

Outro ponto importante na figura 2.2 é com relação as ondas que podem ser observadas em cor laranja para as duas curvas. Elas descrevem as funções de onda de cada um dos níveis vibracionais presentes nos estados eletrônicos da molécula diatômica. E, são importantes porque estão relacionadas diretamente com a probabilidade que cada um desses níveis vibracionais, aos quais estão associados, tem de ser acessado durante o processo de uma transição eletrônica.

Como mencionado no começo da seção, segundo a aproximação de Born-Oppenheimer os elétrons se movimentam de forma bem mais rápida que os núcleos, uma vez que a transição de um determinado elétron de um estado a outro leva cerca de  $10^{-15}$  segundos, enquanto uma vibração molecular ocorre entre  $10^{-10} \sim 10^{-12}$  segundos<sup>[48]</sup>. Isto significa dizer que uma transição eletrônica tende a ocorrer em uma estrutura nuclear estacionária, como descrito no enunciado do princípio de Franck-Condon<sup>[50]</sup> <sup>[51]</sup>: “*Em virtude de os núcleos serem muito mais pesados que os elétrons, uma transição eletrônica ocorre com rapidez muito maior do que os núcleos podem responder*”. Assim, aqui na figura 2.2, temos que no momento exato de uma transição eletrônica entre os estados  $E_0$  e  $E_1$ , a perturbação vibracional mais provável será a causada por uma transição entre o nível vibracional  $V_0$  do estado fundamental  $E_0$  e o nível vibracional  $V_4$  do estado excitado  $E_1$ , onde, como indicado pela seta verde, não há mudanças nas coordenadas nucleares. Nesse caso, diz-se que a transição foi vertical.

Essa perturbação vibracional poderá ser observada em um espectro de fotoabsorção, como os estudados neste trabalho, por meio da sobreposição das funções de ondas dos respectivos níveis vibracionais que estão envolvidos nesta transição eletrônica. E por sobreposição de funções de onda estamos falando de interferência, que pode ser do tipo construtiva ou destrutiva, dependendo da amplitude e fase dessas funções de ondas.

### 2.6.3 Força do oscilador óptico

Como o fóton é um bóson, ou seja, possui spin inteiro, ele não pode alterar a função de onda do spin das moléculas com as quais interage. Como a função de onda do estado fundamental é singleto, uma transição eletrônica produzida por um processo de fotoabsorção levará a um estado excitado também com função de onda singleto. Transições eletrônicas entre estados singletos são chamadas de transições ópticamente permitidas ou transições permitidas por dipolo elétrico<sup>[55]</sup>.

Uma forma de se tentar calcular a probabilidade de uma transição eletrônica ocorre é por meio da força de oscilador óptico<sup>[56]</sup>, que é uma quantidade não dimensionada com valores entre 0 e 1. Para calcular a força de oscilador óptico de uma excitação eletrônica a partir do primeiro nível vibracional (0) do estado fundamental eletrônico (0) para um nível vibracional ( $z$ ) de um estado eletrônico ( $k$ ) podemos usar a seguinte expressão:

$$f(Q)_{00 \rightarrow kz} = \frac{2}{3} \Delta E_{kz} g_{kz} |\langle \chi_{kz} | M(Q) | \chi_{00} \rangle|^2 \quad (112)$$

onde  $g_{kz}$  é a degenerescência do estado eletrônico final;  $\Delta E_{kz}$  é a energia de transição;  $Q$  representa as coordenadas normais. O termo  $M(Q)$  é expressão para o elemento de matriz momento de dipolo de transição, que tem a seguinte expressão:

$$M(Q) = \langle \psi_k(\vec{r}, Q) | \sum_{i=1} \vec{r}_i | \psi_0(\vec{r}, Q) \rangle \quad (113)$$

considerando o princípio de Franck-Condon, o valor total da força de oscilado ótico, da transição entre o estado fundamental e o estado excitado  $k$ , pode ser encontrado ao fazer um somatório da equação (117) para todos os níveis vibracionais do estado excitado,

$$f(E)_{0 \rightarrow k} = \sum_z f(E)_{00 \rightarrow kz} \quad (114)$$

como as funções de onda vibracionais de um estado eletrônico formam um conjunto completo, temos que:

$$\sum_k |\chi_{kz}\rangle \langle \chi_{kz}| = \hat{1} \quad (115)$$

assim, podemos dizer que:

$$\sum_z |\langle \chi_{kz} | M(Q) | \chi_{00} \rangle|^2 = \sum_z \langle \chi_{00} | M(Q) | \chi_{kz} \rangle \langle \chi_{kz} | M(Q) | \chi_{00} \rangle \quad (116)$$

$$\sum_z |\langle \chi_{kz} | M(Q) | \chi_{00} \rangle|^2 = \langle \chi_{00} | M^2(Q) | \chi_{00} \rangle \quad (117)$$

Obtemos então, para uma dada transição vibrônica, uma equação dependente apenas das funções de onda vibracionais do estado fundamental eletrônico:

$$f(Q)_{00 \rightarrow kz} = \frac{2}{3} \Delta E_{kz} g_{kz} |\langle \chi_{00} | M(Q) | \chi_{00} \rangle|^2 \quad (118)$$

Essas funções de onda podem ser expandidas em autofunções de oscilador harmônico. Para isto devemos considerar que os modos normais são independentes entre si, o que implica que a função de  $3N-6$  dimensões passa a ser uma função  $3N-6$  funções de uma dimensão. Portanto,

$$\chi_{00}(Q_1, Q_2, Q_3, \dots, Q_{3N-6}) = \prod_{L=1} \chi_L(Q_L) \quad (119)$$

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

$$M^2(Q) = \sum_L M_L^2(Q_L) \quad (120)$$

com,

$$M^2(Q_L) = |M(0)|^2 + \sum_L \sum_j a_j(Q_L)^j \quad (121)$$

onde os termos  $a_j$  são constantes numéricas.

Na equação (121), o primeiro termo a direita é obtido através da geometria de equilíbrio e é chamado de termo estático, que é responsável pelas transições verticais. O segundo termo, com somatório, é chamado de termo dinâmico e diz respeito as contribuições vibracionais para a força de oscilador ótico total, sendo dependente dos deslocamentos em torno das coordenadas dos modos vibracionais.

Dessa forma, se a transição for permitida por dipolo o primeiro termo será dominante e podemos ignorar as contribuições dos termos dinâmicos. O que leva a seguinte equação:

$$f(Q)_{00 \rightarrow kz} = \frac{2}{3} \Delta E_{kz} g_{kz} |M(0)|^2 \quad (122)$$

Se a transição for proibida por dipolo, mas permitida vibronicamente, esses dois termos serão responsáveis pela intensidade de uma transição eletrônica. Isso leva a seguinte equação:

$$f(Q)_{00 \rightarrow kz} = \frac{2}{3} \Delta E_{kz} g_{kz} \sum_L \langle \chi_L(Q_L) | M_L^2(Q_L) | \chi_L(Q_L) \rangle \quad (123)$$

## 2.6.4 Processo de Fotoionização

A fotoionização pode ocorrer quando um ou mais fótons são absorvidos por uma molécula, induzindo a uma transição eletrônica na qual os elétrons são excitados para a região do contínuo (o elétron é liberado do átomo/molécula e sua energia pode assumir qualquer valor, deixando a

molécula com um elétron a menos), e assim é dito que o alvo está ionizado<sup>[48]</sup>. As energias de fotoionização podem ser do tipo adiabática ou vertical, como está representado na figura 2.2.

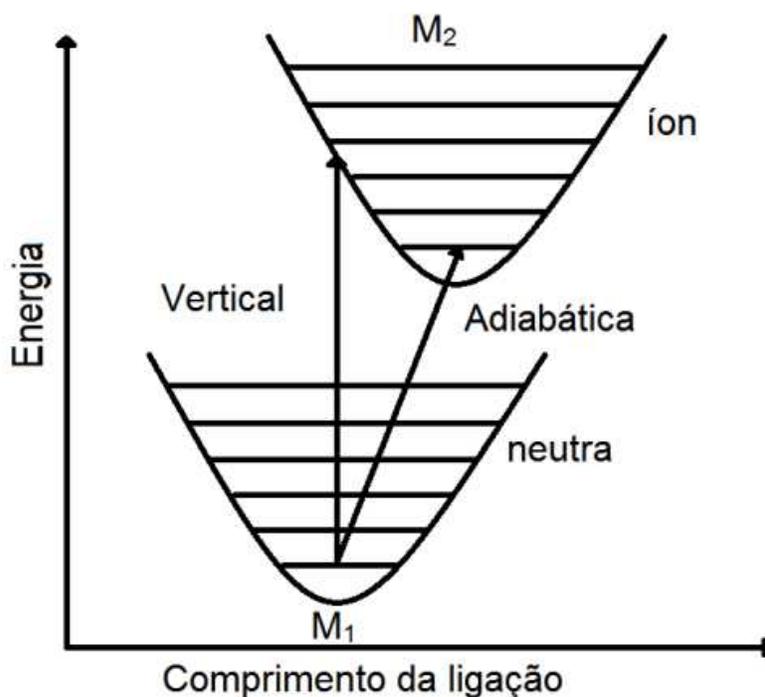


Figura 2.2: Diagrama de energia potencial ilustrando a diferença entre as energias de ionização adiabática e vertical. Adaptado de [49].

Olhando para a figura 2.2, podemos dizer que a diferença de energia de ionização entre a molécula no estado fundamental, representado por  $M_1$ , com determinada geometria e número de elétrons, e uma molécula em um estado excitado, representado por  $M_2$ , formada a partir da remoção de um elétron da molécula do estado  $M_1$ , é chamada de vertical se a geometria de  $M_1$  e  $M_2$  for igual e de adiabática se a molécula  $M_2$  possuir sua própria geometria de equilíbrio. Ou seja, a energia de ionização vertical não leva em conta o relaxamento da geometria molecular enquanto a energia de ionização adiabática leva em conta as possíveis mudanças na geometria.

## CAPÍTULO 3

### DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Os cloros tiofenos são obtidos a partir da molécula de tiofeno, ao substituir um dos hidrogênios do anel por um átomo de cloro, assim, são constituído por 3 átomos de hidrogênio (H), um de enxofre (S) e um de cloro (Cl) ligados a 4 átomos de carbono (C). Como o anel dessas moléculas é composto por dois elementos diferentes, enxofre e carbono, os cloros tiofenos são, portanto, compostos heterocíclicos. Na figura 3.1 são apresentadas as estruturas geométricas otimizadas para o tiofeno e seus derivados halogenados 2-cloro e 3-cloro tiofeno. No apêndice B pode-se encontrar informações com relação as distâncias de ligação e ângulos da geometria otimizada das três moléculas.

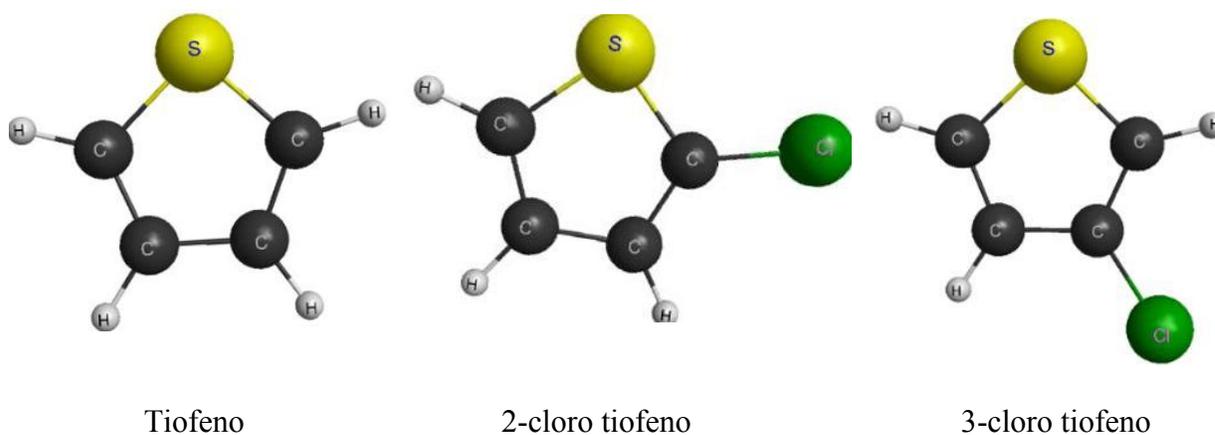


Figura 3.1: Representação gráfica da geometria otimizada da molécula de tiofeno e dos seus derivados 2-cloro e 3-cloro tiofeno.

Neste capítulo, apresentaremos os resultados obtidos, com os cálculos TDDFT, para os estados excitados das respectivas moléculas de 2-cloro e 3-cloro tiofeno. A análise dos cálculos de estado excitado tem como objetivo tentar caracterizar as estruturas observadas nas seções de choque de fotoabsorção de alta resolução VUV para as duas moléculas, bem como comparar as semelhanças e diferenças entre estes resultados. Os dados experimentais foram fornecidos pelo professor Paulo Limão-Vieira, da Universidade Nova de Lisboa. Realizamos também uma

análise comparativa entre os nossos resultados para os cloros tiofenos com trabalhos, disponíveis na literatura, para a molécula de tiofeno.

### 3.1 Detalhes de Cálculo

Os resultados que apresentaremos empregaram a geometria otimizada, para ambas as moléculas, obtida dentro da DFT com o uso do funcional B3LYP e as bases aug-cc-pVDZ e aug-cc-PVTZ. Os cálculos TDDFT foram realizados para 100 estados excitados, que se distribuíram em uma faixa de 4 eV a 11,5 eV, utilizando os funcionais B3LYP, PBE0 e CAM-B3LYP, nas mesmas bases em que a geometria foi otimizada. As duas moléculas possuem 60 elétrons, o que significa dizer que existem 30 orbitais duplamente ocupados.

### 3.2 Seções de Choque Experimental

Na figura 3.2 podemos observar uma comparação entre as seções de choque de fotoabsorção de alta resolução VUV para o tiofeno, 2-cloro e 3-cloro tiofeno. Elas foram medidas no laboratório ASTRID2, localizado na Dinamarca. O termo VUV significa ultravioleta de vácuo, e diz respeito a uma faixa radiação eletromagnética no ultravioleta, com comprimentos de onda entre 100 nm e 190 nm, o que em energia significa uma faixa entre 6,5 e 12,4 eV. Essas medidas experimentais foram obtidas pelo professor Paulo Limão-Vieira da Universidade Nova, de Lisboa. Para a descrição de seções de choque é convencional utilizar-se o barn (b) como unidade de medida. Onde,  $1\text{ b} = 10^{-28}\text{ m}^2$  e  $1\text{ Mb} = 10^{-22}\text{ m}^2$ . As seções de choque na figura 3.2 estão divididas em bandas com o intuito de seguir a mesma ordem observada no trabalho de Jones et. al.<sup>[8]</sup>.

Analisando a figura 3.2 algumas diferenças entre as seções de choque para as três moléculas são perceptíveis. Por exemplo, na primeira banda energética do tiofeno existe uma grande quantidade de progressões vibracionais bem definidas na curva experimental, característica essa que não está presente nos espectros para os cloros tiofenos. Outra significativa diferença está na banda II, onde a curva experimental para o 2-cloro tiofeno é caracterizada por dois máximos bem definidos, enquanto os espectros para o tiofeno e o 3-cloro tiofeno possuem apenas um máximo bem definido nesta região. Ainda na banda II, os máximos do 2-cloro tiofeno são significativamente menos intensos quando comparados com os máximos do tiofeno e do 3-cloro tiofeno, estes que possuem praticamente a mesma intensidade na seção de choque. Os dois máximos do 2-cloro

tiofeno na seção de choque são de 44,31 Mb e 40,50 Mb, enquanto para as outras duas moléculas os máximos nesta região são próximos de 69 Mb.

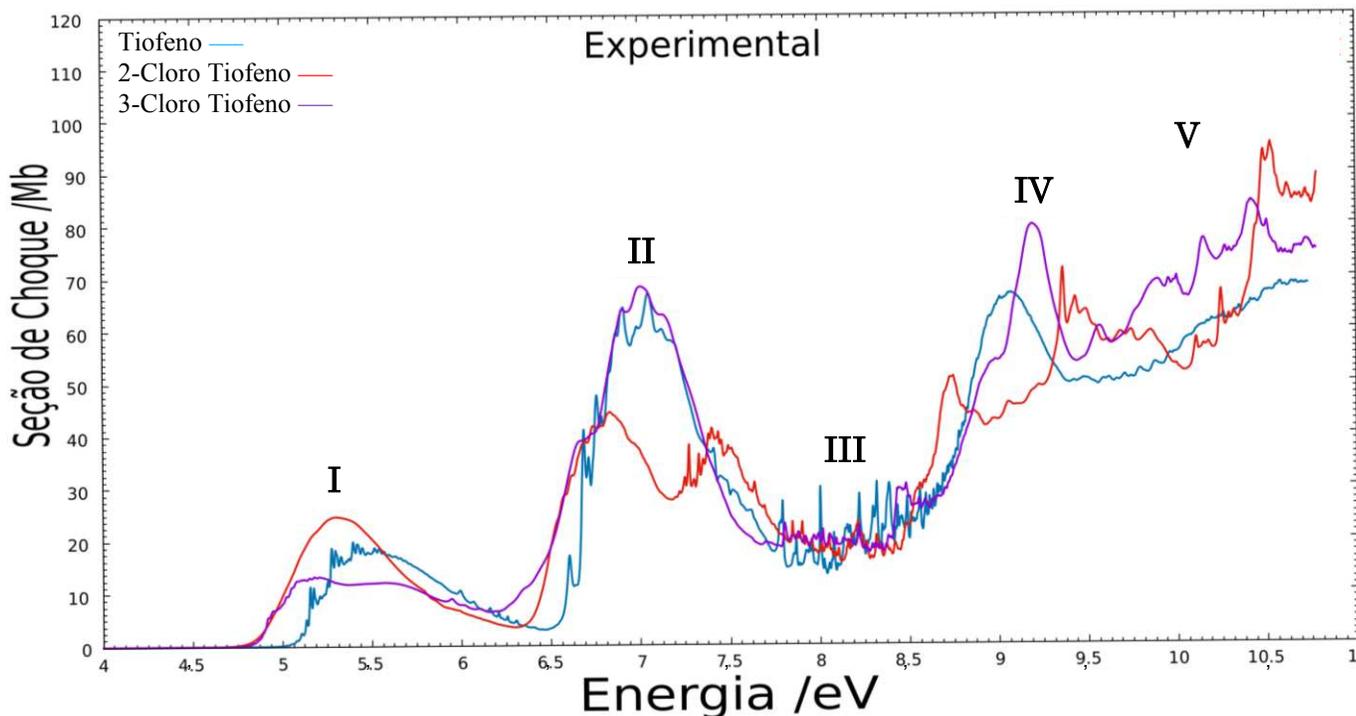


Figura 3.2: Comparação das seções de choque de fotoabsorção de alta resolução VUV, para as moléculas de tiofeno (curva azul), 2-cloro tiofeno (curva vermelha) e 3-cloro tiofeno (curva lilás).

Na banda III há uma enorme quantidade de progressões vibracionais presentes nas seções de choque das 3 moléculas. Segundo Jones et. al.<sup>[8]</sup> é esperado que a partir da banda III, e principalmente nas banda IV e V, tenhamos a seção de choque experimental para a molécula de tiofeno sendo dominada por fenômenos de fotoionização. Podemos especular que isto também é válido para os cloros tiofenos, uma vez que a primeira energia de ionização vertical do 2-cloro e do 3-cloro tiofeno ocorre em torno de 8,77 eV, o que pode estar relacionado com alta magnitude da seção de choque observada nas banda IV e V, para as três moléculas.

Ainda nesse sentido, como veremos adiante, nossos cálculos TDDFT apresentam um alto número de excitações eletrônicas associadas as bandas IV e V para os cloros tiofenos, gerando uma grande sobreposição de estados nestas duas regiões, o que também pode ajudar a explicar esta alta magnitude da seção de choque experimental.

### 3.3 Resultados dos Cálculos TDDFT

Nesta subseção discutiremos em paralelo os resultados obtidos com os cálculos TDDFT para as moléculas de 2-cloro e 3-cloro tiofeno. Para facilitar a comparação com as seções de choque experimental fizemos a convolução de gaussianas para os estados excitados que calculamos, ou seja, plotamos curvas gaussianas para os estados excitado registrados em nossos cálculos TDDFT e fizemos a sua sobreposição. Todas as gaussianas que utilizamos tinham largura de 0,36 eV.

Esse processo foi realizado para cada um dos funcionais nas duas bases escolhidas, os resultados obtidos com a convolução de gaussianas foram compilados na forma das figuras 3.3 para o 2-cloro tiofeno e 3.4 para o 3-cloro tiofeno. Nessas duas figuras, junto aos resultados dos cálculos TDDFT para os estados excitados estão presentes também as respectivas seções de choque experimental dos cloros tiofenos.

Além da convolução gaussiana dos resultados, foram inseridas barras, destacadas em vermelho, abaixo das curvas em todos os gráficos dos cálculos TDDFT, para que se possa ter uma visualização geral dos estados calculados, bem como destacar quais os que possuem força de oscilador mais intensa.

Ao analisar as 5 bandas energéticas destacadas nas seções de choque experimental presentes nas figuras 3.3 e 3.4, podemos perceber que para a banda I todos os cálculos conseguem suportar bem as características indicadas pelo espectro experimental, já para a banda II os cálculos utilizando a base aug-cc-pVDZ possuem uma curva que se assemelha mais com a que está descrita na seção de choque, principalmente para o 2-cloro tiofeno, já os cálculos na base aug-cc-pVTZ são os que possuem mais excitações com força de oscilador intensa nesta região. Para as demais bandas do espectro experimental, todos os cálculos TDDFT apresentam um desempenho semelhante para as duas moléculas. Optamos por utilizar o cálculo realizado com o funcional B3LYP na base aug-cc-pVTZ para basear nossa análise comparativa entre os cálculos TDDFT e as seções de choque experimental tanto para 2-cloro quanto para o 3-cloro tiofeno, que foi o mesmo nível de teoria utilizado nos cálculos teóricos de Jones et. al.<sup>[8]</sup> para o tiofeno.

Os gráficos de convolução gaussiana podem ser consultados individualmente, para cada cálculo TDDFT com um funcional e base, nas seções C1 e C2 do apêndice C para, respectivamente, o 2-cloro e o 3-cloro tiofeno. Todos os resultados dos cálculos para estados excitados podem ser consultados nas seções C3e C4 para, respectivamente, o 2-cloro e o 3-cloro

tiofeno. As seções de choque experimental do tiofeno, 2-cloro e 3-cloro tiofeno podem ser consultadas em maiores detalhes nos anexos deste trabalho.

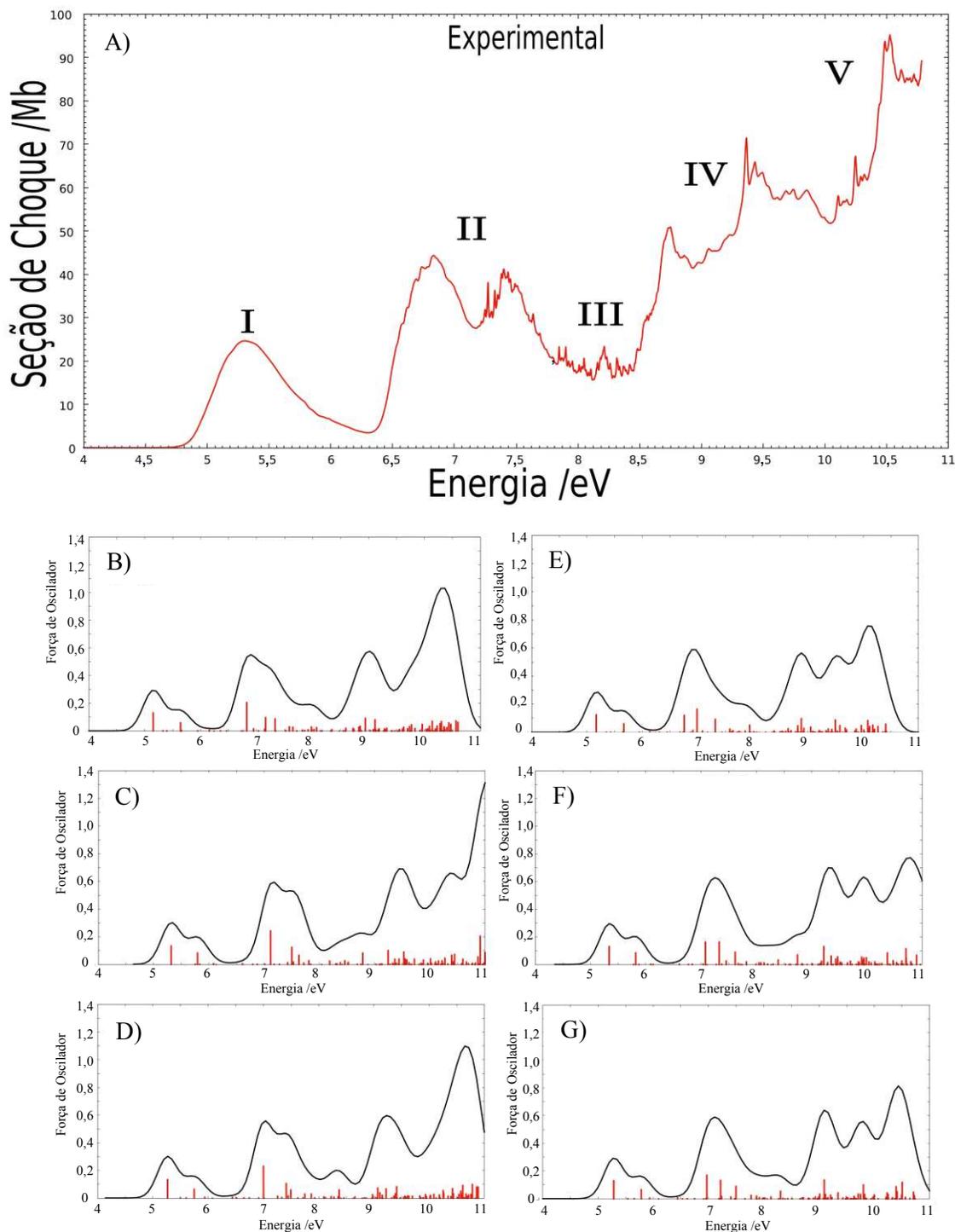


Figura 3.3: Comparação entre as convoluções gaussianas e a seção de choque experimental do 2-cloro tiofeno. (A) Seção de Choque experimental de fotoabsorção VUV para o 2-cloro tiofeno; (B) Cálculo TDDFT com o funcional B3LYP na base aug-cc-pVDZ; (C) Cálculo TDDFT com o funcional CAM-B3LYP na base aug-cc-pVDZ; (D) Cálculo TDDFT com o funcional PBE0 na base aug-cc-pVDZ; (E) Cálculo TDDFT com o funcional B3LYP na base aug-cc-pVTZ; (F) Cálculo

TDDFT com o funcional CAM-B3LYP na base aug-cc-pVTZ; (G) Cálculo TDDFT com o funcional PBE0 na base aug-cc-pVTZ.

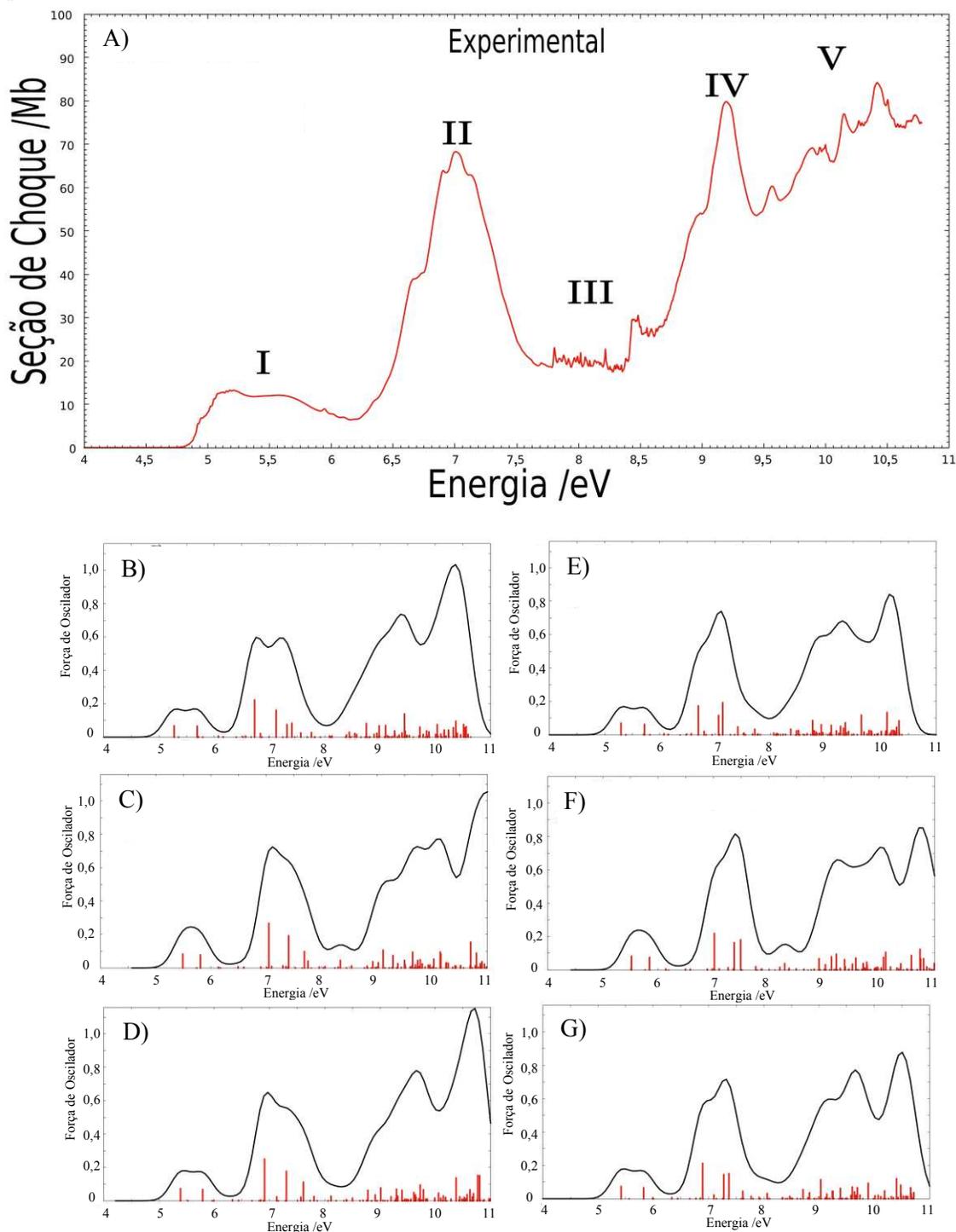


Figura 3.4: Comparação entre a convoluções gaussianas e a seção de choque experimental do 3-cloro tiofeno. (A) Seção de Choque experimental de fotoabsorção VUV para o 3-cloro tiofeno; (B) Cálculo TDDFT com o funcional B3LYP na base aug-cc-pVDZ; (C) Cálculo TDDFT com o funcional CAM-B3LYP na base aug-cc-pVDZ; (D) Cálculo TDDFT com o funcional PBE0 na base aug-cc-pVDZ; (E) Cálculo TDDFT com o funcional B3LYP na base aug-cc-pVTZ; (F) Cálculo TDDFT com o funcional CAM-B3LYP na base aug-cc-pVTZ; (G) Cálculo TDDFT com o funcional PBE0 na base aug-cc-pVTZ.

### 3.3.1 Principais Orbitais Moleculares do 2-Cloro Tiofeno

As transições eletrônicas mais intensas do 2-Cloro Tiofeno, segundo nossos resultados, são iniciadas nos orbitais moleculares mais externos. São eles: HOMO que é um orbital do tipo  $\pi$  com predominância nos átomos de carbono e com alguma contribuição no cloro; HOMO-1 que é um orbital do tipo  $\pi$  com predominância nos átomos de carbono da base do anel e no enxofre; HOMO-2 que é um orbital do tipo  $n$ , também chamado de *lone pair* (do inglês - par isolado), com predominância no cloro; HOMO-3 que é um orbital do tipo  $n$  com predominância no cloro e com características de  $\pi$ ; HOMO-4 e HOMO-5 podem ser classificados como orbitais do tipo  $\sigma$  com predominância na ligação C-S; HOMO-6 que é um orbital do tipo  $\pi$  com predominância em todo o anel. Todos esses orbitais são apresentados na figura 3.5.

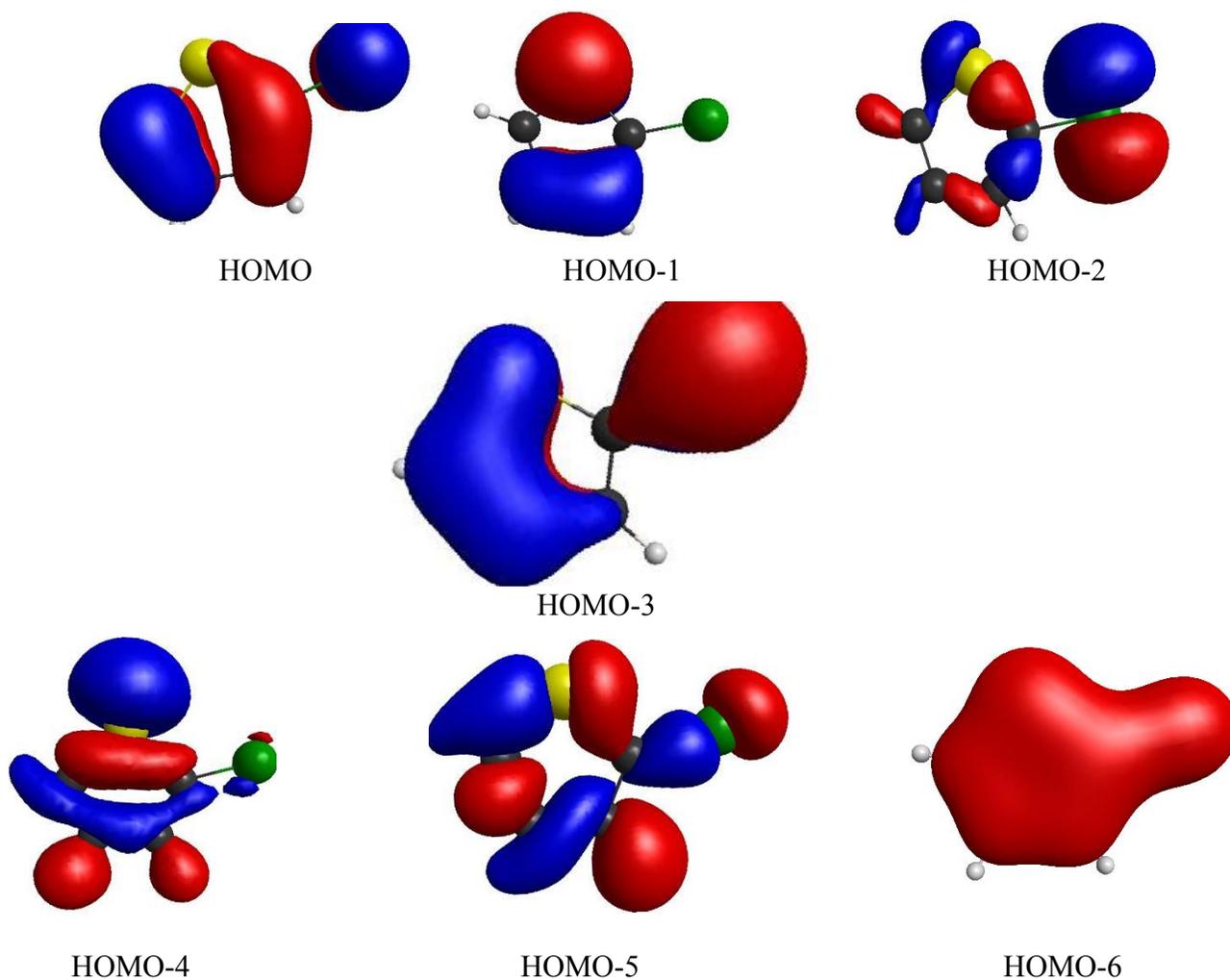


Figura 3.5: Caracterização de alguns dos principais orbitais moleculares ocupados do 2-cloro tiofeno envolvidos nas transições eletrônicas mais intensas registradas nos cálculos TDDFT/B3LYP/aug-cc-pVTZ.

Os orbitais desocupados, ou virtuais, envolvidos nas transições eletrônicas mais intensas no cálculo TDDFT para o 2-cloro tiofeno são: LUMO um orbital do tipo  $\pi^*$  predominantemente, o orbital LUMO+1 que é um orbital difuso, o LUMO+2 que é um orbital  $\sigma^*$  na ligação C-S, os orbitais LUMO+3 e LUMO+5 que são  $\sigma^*$  com predominância na ligação C-Cl e com caráter difuso ao longo do anel, o LUMO+6 que é um orbital misto com caráter  $\pi^*$  e difuso, os orbitais LUMO+7, LUMO+8 e LUMO+9 que são difusos, o LUMO+10 que é um orbital  $\sigma^*$  na ligação C-Cl, o orbital LUMO+12 que é misto de  $\pi^*$  com caráter difuso, o LUMO+13 que é  $\sigma^*$  na ligação C-H, o orbital LUMO+18 que pode ser classificado como um misto de  $\pi^*$  com caráter difuso, o LUMO+20 que pode ser classificados como  $\sigma^*$  com predominância na ligação C-Cl, o LUMO+21 que pode ser classificado como um misto de  $\pi^*$  com caráter difuso ao longo do anel, o LUMO+25 que é um misto de  $\sigma^*$  na ligação C-S com caráter difuso e o LUMO+27 que é um misto de  $\sigma^*$  na ligação C-H com caráter difuso. Todos esses orbitais são apresentados nas figuras 3.6 e 3.7.

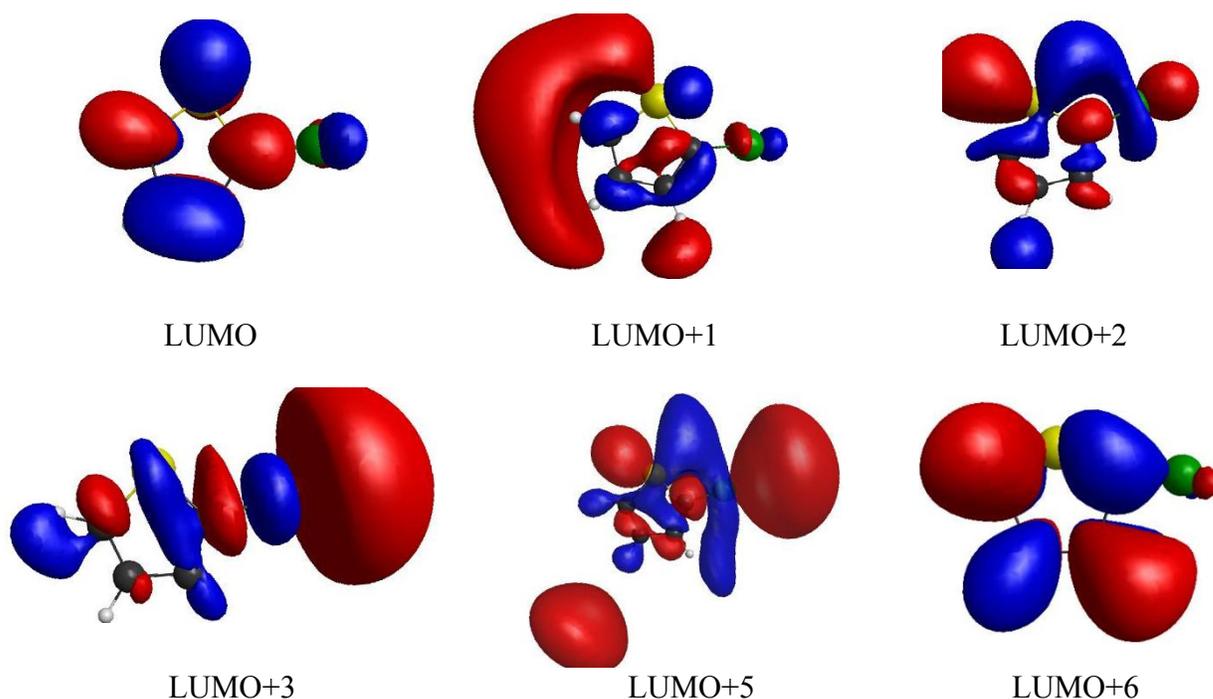


Figura 3.6: Caracterização de alguns dos principais orbitais moleculares virtuais do 2-cloro tiofeno envolvidos nas transições eletrônicas mais intensas registradas nos cálculos TDDFT/B3LYP/aug-cc-pVTZ.

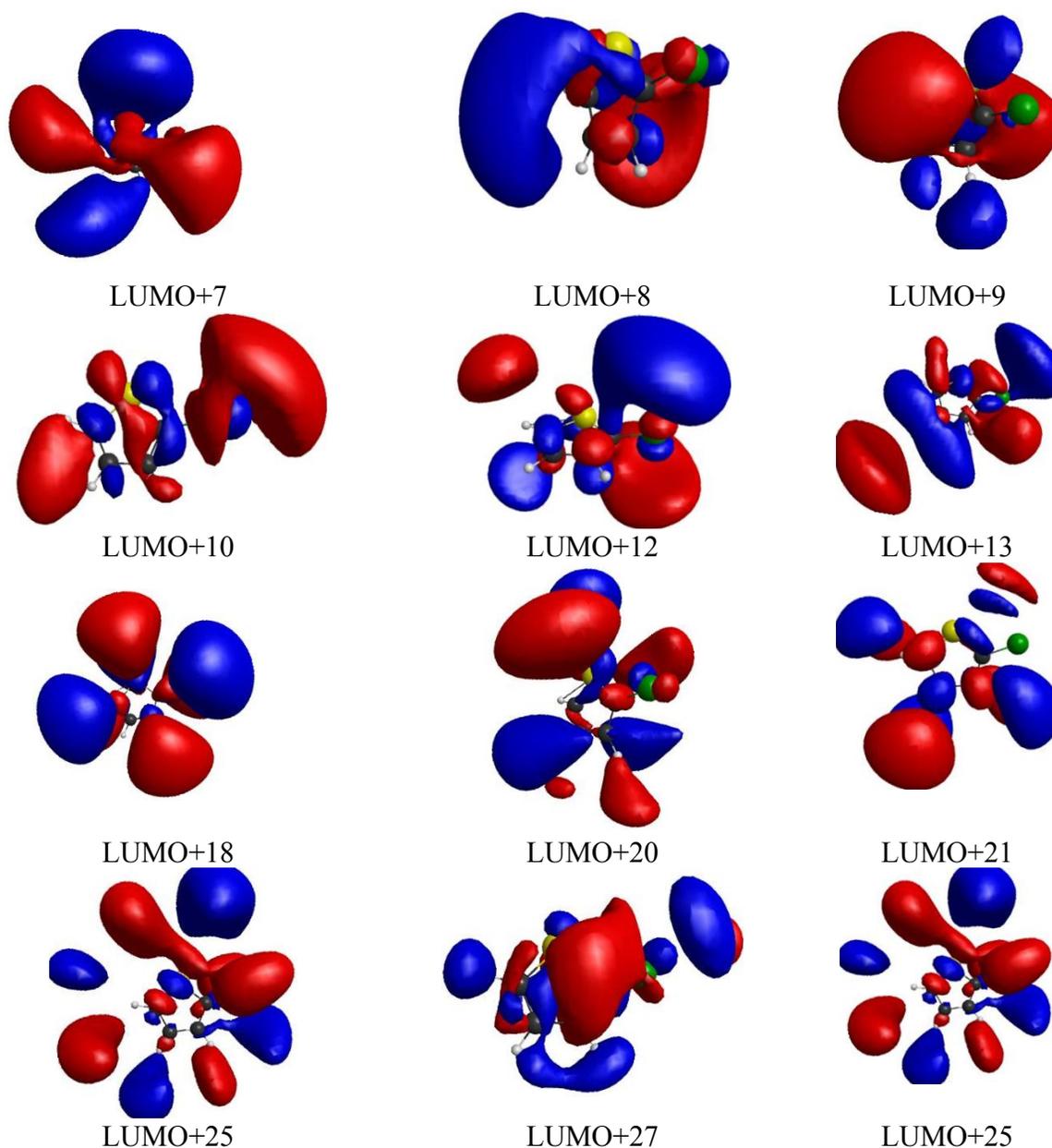


Figura 3.7: Caracterização de alguns dos principais orbitais moleculares virtuais do 2-cloro tiofeno envolvidos nas transições eletrônicas mais intensas registradas nos cálculos TDDFT/B3LYP/aug-cc-pVTZ.

### 3.3.2 Principais Orbitais Moleculares do 3-Cloro Tiofeno

Os orbitais moleculares mais externos do 3-cloro tiofeno podem ser caracterizados da seguinte forma: HOMO que é um orbital  $\pi$  com predominância nos átomos de carbono e com alguma contribuição do tipo  $n$  no átomo de cloro; o HOMO-1 é um orbital do tipo  $\pi$  com predominância nos átomos de carbono, o HOMO-2 é um orbital do tipo  $n$  com predominância no

átomo de cloro; HOMO-3 é um orbital do tipo  $n$  com predominância no cloro e com alguma características de  $\pi$  no anel; os orbitais HOMO-4 e HOMO-5 são do tipo  $\sigma$  com predominância nas ligações C-S; o orbital HOMO-6 é do tipo  $\pi$  com predominância em todo o anel. Todos esses orbitais são apresentados na figura 3.8.

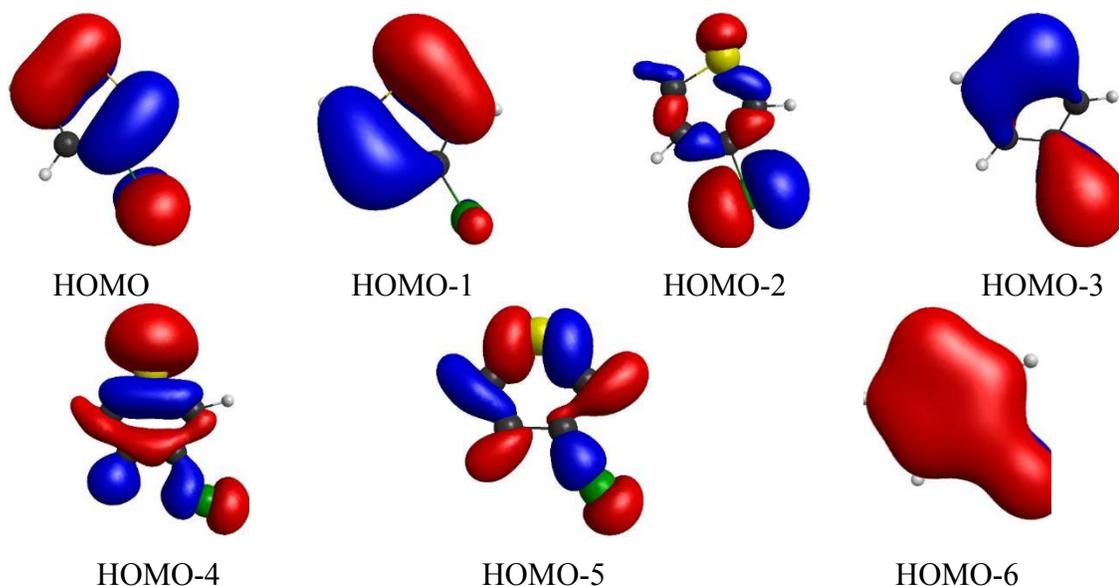
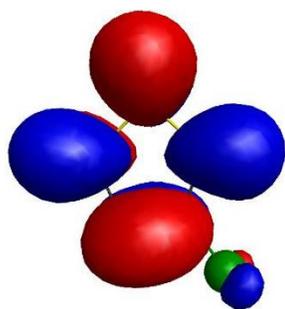
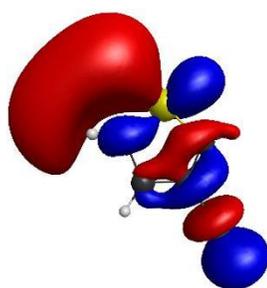


Figura 3.8: Caracterização dos principais orbitais moleculares ocupados do 3-cloro tiofeno envolvidos nas transições eletrônicas mais intensas registradas nos cálculos TDDFT/B3LYP/aug-cc-pVTZ.

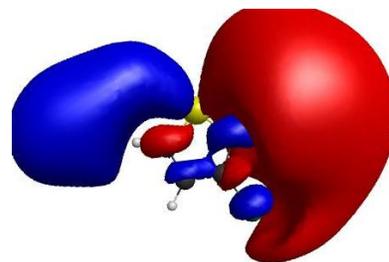
Os orbitais desocupados, ou virtuais, envolvidos nas transições eletrônicas mais intensas no cálculo TDDFT para o 3-cloro tiofeno são: LUMO que é um orbital do tipo  $\pi^*$  predominantemente, LUMO+1 que é um orbital  $\sigma^*$  com predominância na ligação C-Cl, o LUMO+2 que é um orbital difuso, LUMO+4 que é um orbital misto de  $\sigma^*$  com predominância na ligação C-Cl e caráter difuso, LUMO+5 que é um orbital misto de  $\pi^*$  com caráter difuso, LUMO+6 que é um orbital misto de  $\sigma^*$  com predominância na ligação C-S e caráter difuso, LUMO+8 que é um orbital misto de  $\pi^*$  com caráter difuso, LUMO+9 que é um orbital difuso, LUMO+10  $\sigma^*$  com predominância na ligação C-Cl, LUMO+12 que é um orbital misto de  $\pi^*$  com caráter difuso, LUMO+14 que é um orbital difuso, LUMO+17 que é um orbital misto  $\sigma^*$  com predominância na ligação C-S com caráter difuso, LUMO+19 que é um orbital misto de  $\pi^*$  com caráter difuso, LUMO+21 que é um orbital misto de  $\pi^*$  com caráter difuso, LUMO+23 que é um orbital difuso e o LUMO+27 que é um orbital  $\sigma^*$  com predominância na ligação C-Cl e caráter difuso. Todos esses orbitais são apresentados nas figuras 3.9 e 3.10.



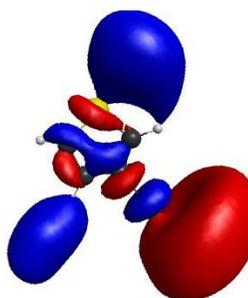
LUMO



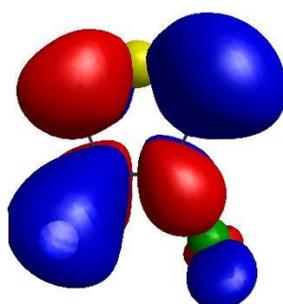
LUMO+1



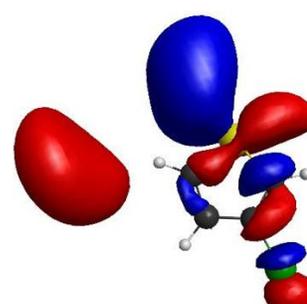
LUMO+2



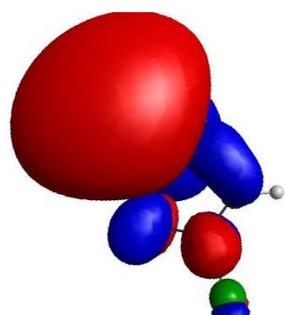
LUMO+4



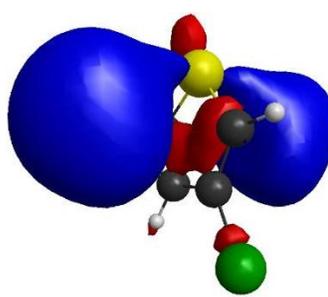
LUMO+5



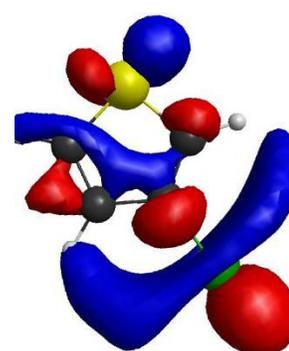
LUMO+6



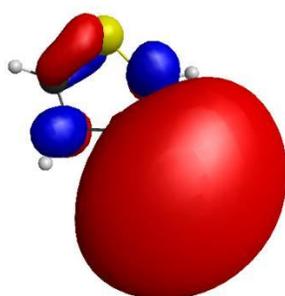
LUMO+8



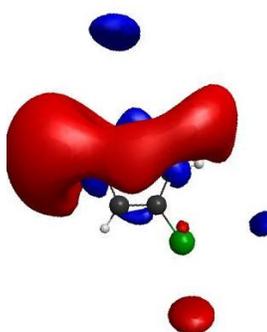
LUMO+9



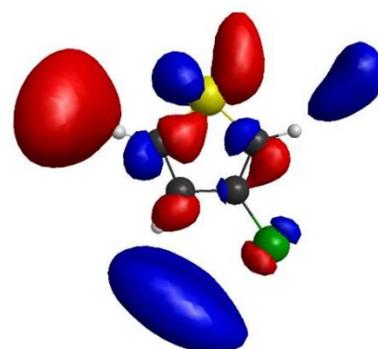
LUMO+10



LUMO+12



LUMO+14



LUMO+17

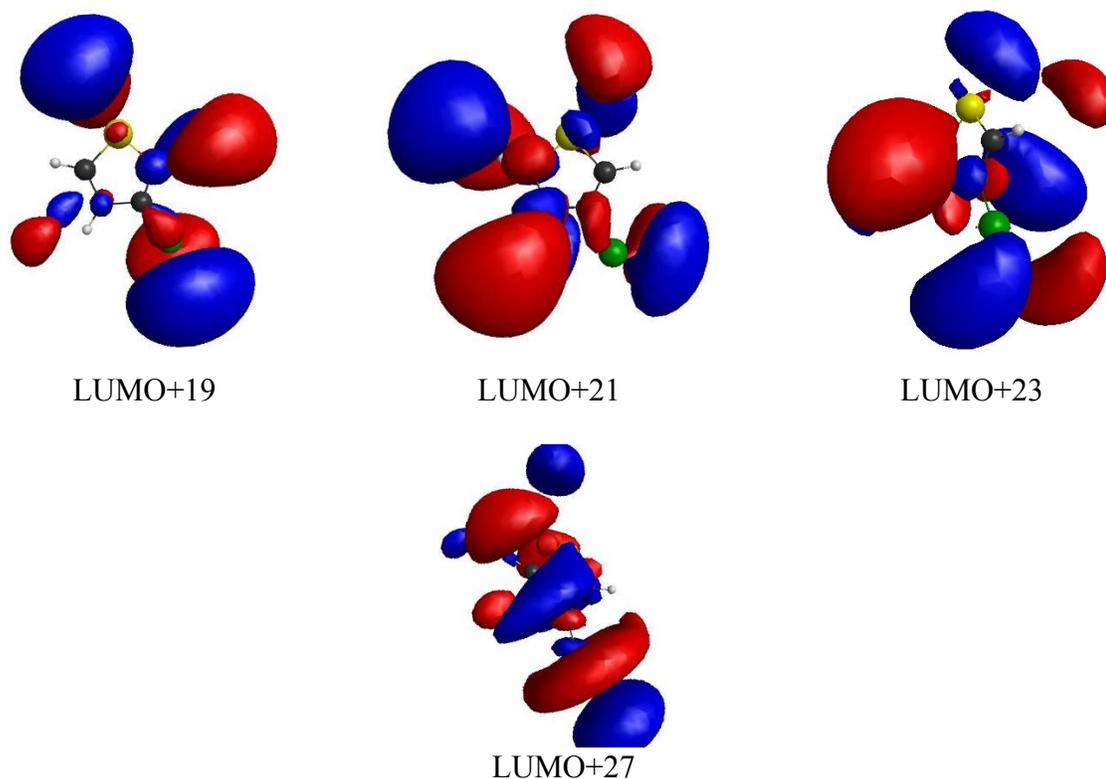


Figura 3.10: Caracterização de alguns dos principais orbitais moleculares virtuais do 3-cloro tiofeno envolvidos nas transições eletrônicas mais intensas registradas nos cálculos TDDFT/B3LYP/aug-cc-pVTZ.

A partir de agora iniciaremos a discussão dos principais resultados obtidos com os cálculos TDDFT para os cloros tiofenos. A análise será dividida de acordo com cada uma das 5 bandas energéticas que foram especificadas nas seções de choque experimental, conforme indicado na figura 3.2, levando em consideração as excitações eletrônicas mais intensas, ou seja, aquelas com força de oscilador mais intensa nos cálculos TDDFT. Todos os estados excitados que foram considerados na discussão para o 2-cloro e o 3-cloro tiofeno estão resumidos nas tabelas 3.1 e 3.2, respectivamente.

**Tabela 3.1:** Tabela com as características das transições eletrônicas com força de oscilador mais intensas obtidas no cálculo TDDFT/B3LYP/aug-cc-pVTZ para a molécula de 2-cloro tiofeno.

| Estado                           | Energia (eV) | Força de Oscilador | Característica |
|----------------------------------|--------------|--------------------|----------------|
| <b>Banda I (4,7 eV – 6,4 eV)</b> |              |                    |                |
| A'                               | 5,17         | 0,126              | HOMO-LUMO      |
| A'                               | 5,66         | 0,061              | (HOMO-1)-LUMO  |

**Banda II (6,4 eV – 7,7 eV)**

|    |      |       |                 |
|----|------|-------|-----------------|
| A' | 6,75 | 0,120 | HOMO-LUMO+6     |
| A' | 6,99 | 0,165 | HOMO-LUMO+8     |
| A' | 7,32 | 0,094 | (HOMO-1)-LUMO+6 |
| A' | 7,58 | 0,025 | (HOMO-2)-LUMO+3 |

**Banda III (7,7 eV – 8,7 eV)**

|     |      |       |                 |
|-----|------|-------|-----------------|
| A'  | 7,85 | 0,011 | (HOMO-2)-LUMO+2 |
| A'  | 7,94 | 0,051 | (HOMO-2)-LUMO+1 |
| A'  | 8,64 | 0,025 | (HOMO-2)-LUMO+5 |
| A'' | 8,69 | 0,013 | HOMO-LUMO+20    |

**Banda IV (8,7 eV – 9,7 eV)**

|     |      |       |                  |
|-----|------|-------|------------------|
| A'' | 8,81 | 0,047 | (HOMO-4)-LUMO+1  |
| A'  | 8,88 | 0,099 | (HOMO-4)-LUMO+2  |
| A'  | 8,92 | 0,028 | HOMO-LUMO+21     |
| A'  | 9,04 | 0,037 | (HOMO-4)-LUMO+3  |
| A'  | 9,36 | 0,024 | (HOMO-1)-LUMO+18 |
| A'  | 9,42 | 0,021 | (HOMO-2)-LUMO+10 |
| A'' | 9,49 | 0,090 | (HOMO-1)-LUMO+25 |
| A'  | 9,57 | 0,050 | (HOMO-6)-LUMO    |
| A'  | 9,67 | 0,03  | (HOMO-4)-LUMO+5  |

**Banda V (9,7 eV – 10,8 eV)**

|     |       |       |                  |
|-----|-------|-------|------------------|
| A'  | 9,87  | 0,024 | (HOMO-3)-LUMO+8  |
| A'' | 9,96  | 0,050 | (HOMO-4)-LUMO+7  |
| A'  | 10,08 | 0,085 | (HOMO-2)-LUMO+13 |
| A'' | 10,09 | 0,025 | HOMO-LUMO+27     |
| A'  | 10,11 | 0,042 | (HOMO-5)-LUMO+1  |
| A'  | 10,20 | 0,021 | (HOMO-4)-LUMO+9  |
| A'  | 10,26 | 0,043 | (HOMO-5)+LUMO+2  |

|    |       |       |                 |
|----|-------|-------|-----------------|
| A' | 10,40 | 0,059 | (HOMO-5)+LUMO+3 |
|----|-------|-------|-----------------|

**Tabela 3.2:** Tabela com as características das transições eletrônicas com força de oscilador mais intensas obtidas no cálculo TDDFT/B3LYP/aug-cc-pVTZ para a molécula de 3-cloro tiofeno.

| Estado                             | Energia (eV) | Força de Oscilador | Característica   |
|------------------------------------|--------------|--------------------|------------------|
| <b>Banda I (4,7 eV – 6,4 eV)</b>   |              |                    |                  |
| A'                                 | 5,29         | 0,069              | HOMO-LUMO        |
| A'                                 | 5,72         | 0,062              | (HOMO-1)-LUMO    |
| <b>Banda II (6,4 eV – 7,8 eV)</b>  |              |                    |                  |
| A'                                 | 6,69         | 0,174              | HOMO-LUMO+5      |
| A''                                | 6,80         | 0,019              | (HOMO-1)-LUMO+4  |
| A'                                 | 7,06         | 0,115              | (HOMO-1)-LUMO+5  |
| A'                                 | 7,13         | 0,192              | HOMO-LUMO+8      |
| A'                                 | 7,40         | 0,047              | (HOMO-2)-LUMO+1  |
| A'                                 | 7,51         | 0,010              | (HOMO-1)-LUMO+8  |
| <b>Banda III (7,7 eV – 8,7 eV)</b> |              |                    |                  |
| A'                                 | 7,72         | 0,034              | (HOMO-2)-LUMO+2  |
| A'                                 | 8,05         | 0,010              | HOMO-LUMO+12     |
| A'                                 | 8,36         | 0,032              | (HOMO-2)-LUMO+4  |
| A'                                 | 8,47         | 0,024              | (HOMO-2)-LUMO+6  |
| A'                                 | 8,51         | 0,025              | (HOMO-1)-LUMO+12 |
| <b>Banda IV (8,7 eV – 9,7 eV)</b>  |              |                    |                  |
| A'                                 | 8,76         | 0,085              | HOMO-LUMO+19     |
| A'                                 | 8,79         | 0,025              | (HOMO-4)-LUMO+1  |
| A'                                 | 8,92         | 0,060              | (HOMO-4)-LUMO+2  |
| A'                                 | 9,09         | 0,056              | (HOMO-3)-LUMO+5  |

|     |      |       |                  |
|-----|------|-------|------------------|
| A'' | 9,19 | 0,023 | (HOMO-3)-LUMO+6  |
| A'  | 9,32 | 0,038 | (HOMO-2)-LUMO+10 |
| A'  | 9,35 | 0,071 | (HOMO-1)-LUMO+21 |
| A'  | 9,41 | 0,020 | HOMO-LUMO+23     |
| A'  | 9,64 | 0,118 | (HOMO-6)-LUMO    |

#### Banda V (9,7 eV – 10,8 eV)

|     |       |       |                  |
|-----|-------|-------|------------------|
| A'  | 9,78  | 0,025 | (HOMO-4)-LUMO+6  |
| A'' | 9,81  | 0,024 | (HOMO-1)-LUMO+23 |
| A'' | 10,08 | 0,022 | (HOMO-3)-LUMO+10 |
| A'  | 10,11 | 0,132 | (HOMO-5)-LUMO+1  |
| A'  | 10,18 | 0,026 | (HOMO-5)-LUMO+2  |
| A'  | 10,22 | 0,025 | (HOMO-2)-LUMO+14 |
| A'' | 10,24 | 0,021 | HOMO-LUMO+27     |
| A'' | 10,28 | 0,044 | (HOMO-6)+LUMO+2  |
| A'  | 10,32 | 0,083 | (HOMO-4)+LUMO+9  |

### 3.3.3 Banda I (4,7 eV – 6,4 eV)

A seção de choque experimental nesta região é mais intensa para o 2-cloro tiofeno, com um máximo de 24,5 Mb em 5,28 eV, do que para o 3-cloro tiofeno, máximo de 13,24 Mb em 5,17 eV, e o tiofeno, máximo de 19,52 Mb em 5,39 eV. Nossos cálculos TDDFT indicam a existência de duas excitações eletrônicas nessa região para o 2-cloro e o 3-cloro tiofeno.

Para o 2-cloro tiofeno, os nossos resultados calculados suportam as excitações eletrônicas proveniente de transições entre os orbitais moleculares HOMO-LUMO em 5,17 eV com uma força de oscilador  $f_o = 0,126$  e (HOMO-1)-LUMO em 5,66 eV com uma força de oscilador  $f_o = 0,061$ . Essas duas transições podem ser visualizadas na figura 3.11, onde a primeira transição indicada é a HOMO-LUMO e a segunda é a (HOMO-1)-LUMO.

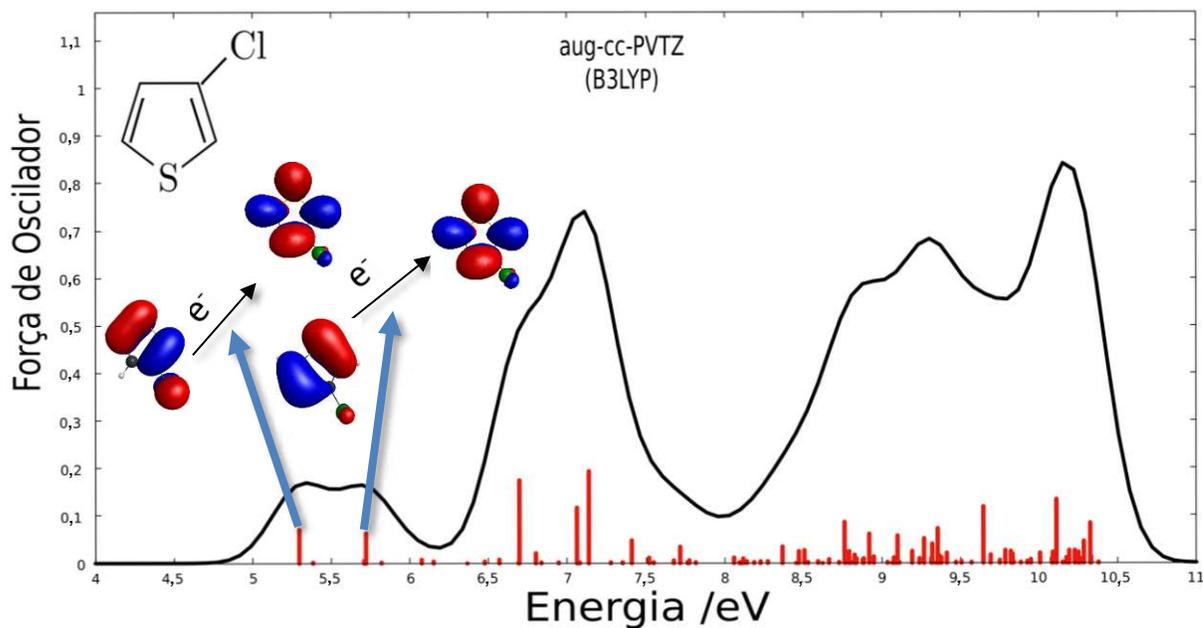


Figura 3.12: Caracterização das transições eletrônicas mais intensa para o 3-cloro tiofeno na banda I.

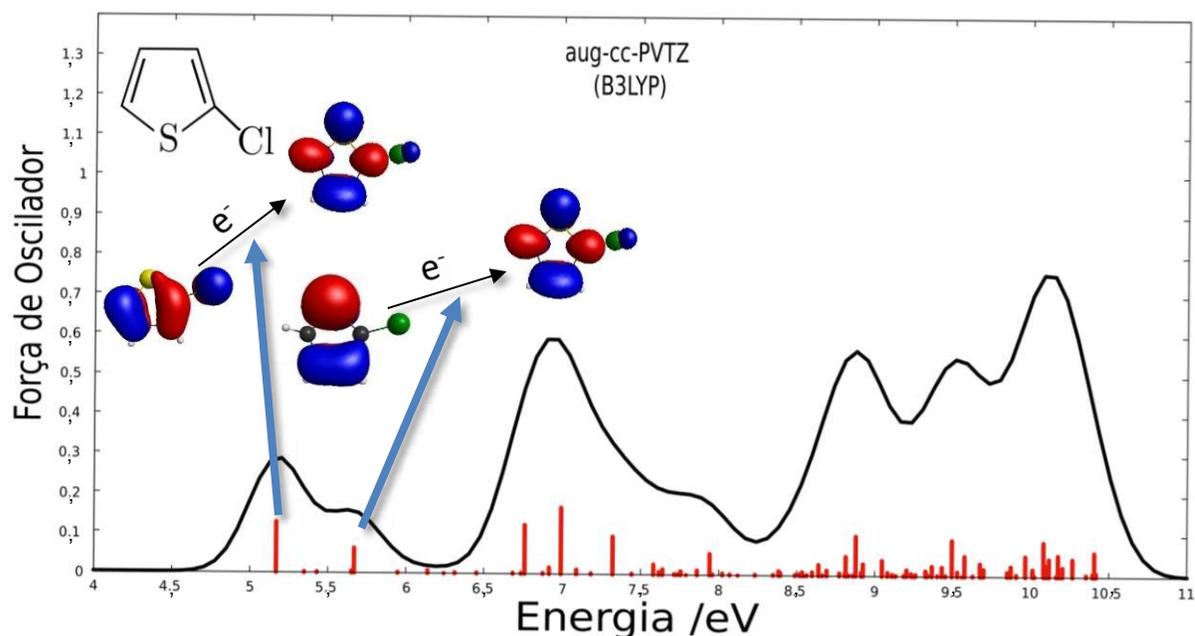


Figura 3.11: Caracterização das transições eletrônicas mais intensa para o 2-cloro tiofeno na banda I.

Para o 3-cloro tiofeno, as excitações eletrônicas calculadas também podem ser caracterizadas por transições entre os orbitais moleculares HOMO-LUMO em 5,29 eV com uma força de oscilador  $f_o = 0,069$  e (HOMO-1)-LUMO em 5,72 eV com uma força de oscilador  $f_o = 0,062$ . Essas duas transições podem ser vistas na figura 3.12, onde a primeira transição indicada é a HOMO-LUMO e a segunda é a (HOMO-1)-LUMO.

Os cálculos teóricos realizados por Jones et. al.<sup>[8]</sup> e Holland et. al.<sup>[15]</sup> também reportam a existência de duas excitações eletrônicas nesta região, que também foram caracterizadas por transições entre os orbitais HOMO-LUMO e (HOMO-1)-LUMO. Como pode ser visto na tabela 3.3, as duas excitações eletrônicas reportadas por Jones et. al.<sup>[8]</sup> para esta região ocorreram dentro de uma faixa de energia de  $\sim 0,08$  eV, enquanto as excitações eletrônicas registradas em nossos cálculos estão dentro de uma faixa de energia um pouco mais deslocada a direita, com uma distância entre uma e outra de  $\sim 0,5$  eV.

**Tabela 3.3:** Comparação os resultados calculados (energia e força de oscilador) para as transições eletrônicas do 2-cloro e 3-clorotiofeno comparadas com os resultados de Jones et al.<sup>[8]</sup> para o tiofeno.

| Molécula                | Energia (eV) | Força de Oscilador | Transição     |
|-------------------------|--------------|--------------------|---------------|
| <b>2-cloro tiofeno</b>  | 5,17         | 0,126              | HOMO-LUMO     |
|                         | 5,66         | 0,061              | (HOMO-1)-LUMO |
| <b>3- cloro tiofeno</b> | 5,29         | 0,069              | HOMO-LUMO     |
|                         | 5,72         | 0,062              | (HOMO-1)-LUMO |
| <b>tiofeno</b>          | 5,67         | 0,078              | HOMO-LUMO     |
|                         | 5,75         | 0,079              | (HOMO-1)-LUMO |

Outra característica interessante desta banda energética é ausência de progressões vibracionais na seção de choque experimental do 2-cloro tiofeno, uma vez que os trabalhos de Jones et al.<sup>[8]</sup> e Holland et al.<sup>[15]</sup> registraram significantes progressões vibracionais na faixa de 5,0 eV a 6,55 eV para a molécula de tiofeno. Já para o 3-cloro tiofeno, conseguimos observar algumas características de progressões de modos vibracionais. Tudo isto é um efeito prático da halogenação (substituição do hidrogênio por um elemento halogenado, que nesse caso é o cloro) e da diferença de posição onde isso ocorre.

Portanto, foi necessário realizar alguns cálculos adicionais para que, em conjunto com resultados experimentais disponíveis na literatura, fosse possível fazer uma caracterização das progressões vibracionais presentes na seção de choque experimental do 3-cloro tiofeno.

Esses novos cálculos foram realizados a luz da DFT nas bases aug-cc-pVDZ e aug-cc-pVTZ com os funcionais B3LYP e CAM-B3LYP. De forma geral, nossos resultados calculados com o funcional B3LYP na base aug-cc-pVDZ possuem um bom acordo com o que foi reportado por Paliani et. al.<sup>[59]</sup>. Na tabela 3.4 é possível ver em maiores detalhes os resultados que foram obtidos no trabalho de Paliani et. al.<sup>[59]</sup> *Erro! Fonte de referência não encontrada.* e os resultados do nosso cálculo teórico com o funcional B3LYP na base aug-cc-pVDZ.

**Tabela 3.4:** Características dos modos Vibracionais do 3-cloro tiofeno calculados na DFT utilizando o funcional B3LYP na base aug-cc-pVDZ. Estamos utilizando a mesma notação que de Paliani et al.<sup>[59]</sup>. (i. p. = in plane; o. o. p. = out of plane).

| <b>3-C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>ClS Calculado</b> |                 |   |                          |  |                                 |
|--|-----------------|---|--------------------------|--|---------------------------------|
| <b>Modo</b>                                      | <b>Simetria</b> | <b>Frequência<br/>(cm<sup>-1</sup>)</b> | <b>Energia<br/>(meV)</b> | <b>Experimental<sup>[59]</sup><br/>(meV)</b> | <b>Descrição<br/>Aproximada</b> |
| $\nu_1$  | A'              | 3265,415                                | 404                      | 386  | CH stretching                   |
| $\nu_2$  | A'              | 3252,435                                | 403                      | 383  | CH stretching                   |
| $\nu_3$  | A'              | 3233,124                                | 400                      | -  | CH stretching                   |
| $\nu_4$  | A'              | 1542,502                                | 192                      | 186  | ring stretching                 |
| $\nu_5$  | A'              | 1439,241                                | 178                      | 173  | ring stretching                 |
| $\nu_6$  | A'              | 1384,975                                | 171                      | 168  | ring stretching                 |
| $\nu_7$  | A'              | 1213,164                                | 150                      | 148  | CH i. p. bending                |
| $\nu_8$  | A'              | 1106,128                                | 137                      | 136  | CH i. p. bending                |
| $\nu_9$  | A'              | 1086,004                                | 134                      | 133  | CH i. p. bending                |
| $\nu_{10}$                                       | A'              | 900,510                                 | 111                      | 110  | ring stretching                 |
| $\nu_{11}$                                       | A'              | 859,984                                 | 106                      | 105  | CS stretching                   |
| $\nu_{12}$                                       | A'              | 815,152                                 | 91                       | 100  | ring stretching                 |
| $\nu_{13}$                                       | A'              | 639,241                                 | 79                       | 78   | x-sensitive                     |
| $\nu_{14}$                                       | A'              | 424,530                                 | 52                       | 52   | CCl stretching                  |
| $\nu_{15}$                                       | A'              | 283,580                                 | 35                       | 35   | x-sensitive                     |
| $\nu_{16}$                                       | A''             | 881,353                                 | 109                      | -  | CH o. o. p. bending             |
| $\nu_{17}$                                       | A''             | 770,549                                 | 95                       | 94   | CH o. o. p. bending             |
| $\nu_{18}$                                       | A''             | 668,353                                 | 82                       | 83   | CH o. o. p. bending             |
| $\nu_{19}$                                       | A''             | 608,856                                 | 75                       | 73   | Ring bending o. o. p            |
| $\nu_{20}$                                       | A''             | 460,073                                 | 57                       | 56   | Ring bending o. o. p            |
| $\nu_{21}$                                       | A'              | 211,497                                 | 26                       | 27   | Ring bending o. o. p            |

Assim, segundo nossos cálculos, nesta região a seção de choque experimental apresenta 3 progressões vibracionais do modo  $\nu_{19}$ , 5 progressões vibracionais do modo  $\nu_{21}$ , 3 progressões vibracionais do modo  $\nu_{14}$  e 2 progressões vibracionais do modo  $\nu_{20}$ . As progressões vibracionais da banda I na seção de choque experimental do 3-cloro tiofeno podem ser vistas na figura 3.13.

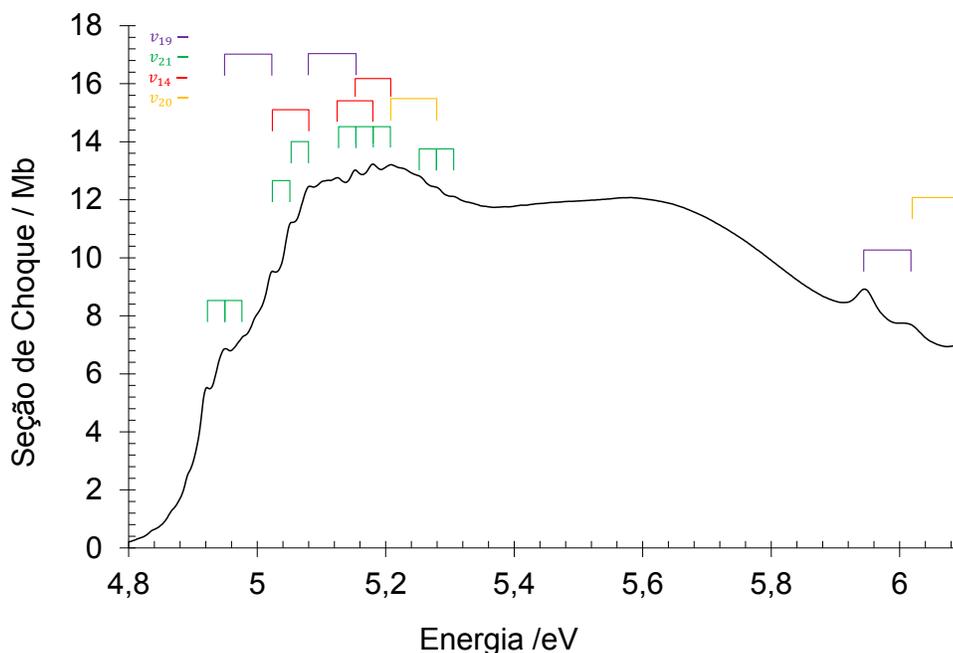


Figura 3.13: Caracterização de progressões vibracionais para o 3-Cloro Tiofeno na banda I.

### 3.3.4 Banda II (6,4 eV – 7,7 eV)

Essa região apresenta a mais significativa diferença entre as seções choque experimental do 2-cloro tiofeno com relação ao tiofeno e ao 3-cloro tiofeno. Uma vez que na banda II a seção de choque do 2-cloro tiofeno, como pode ser observado na figura 3.2, é caracterizada por dois máximos muito bem definidos, o primeiro em 6,82 eV com uma intensidade de 44,31 Mb e outro em 7,43 eV com uma intensidade de 40,50 Mb. Já para o tiofeno observasse apenas um máximo característico em 7,04 eV com uma intensidade de 66,56 Mb, isto também é visto para o 3-cloro tiofeno com um apenas um máximo bem definido em 7,00 eV com uma intensidade de 68,45 Mb na seção de choque. É perceptível também uma diferença significativa quanto a intensidade na seção de choque, os máximos do 2-cloro tiofeno são menos intensos que os vistos para o tiofeno e o 3-cloro tiofeno.

Uma possível explicação para essa diferença de intensidade entre o que se observa para o 2-cloro tiofeno em relação ao tiofeno e o 3-cloro tiofeno, na banda II, está no fato de que os máximos registrados na seção de choque para o 2-cloro tiofeno estão deslocados a direita, para o primeiro, e a esquerda, para o segundo, com relação a posição, em energia, de onde os máximos das outras duas moléculas estão centradas, que é em torno de 7,00 eV.

Para o 2-cloro tiofeno, nosso cálculo TDDFT registrou 4 excitações eletrônicas com uma força de oscilador intensa nesta região. A primeira delas pode ser caracterizada pela transição HOMO-LUMO+6 e foi registrada em 6,75 eV com força de oscilador  $f_o = 0,120$  e é de simetria A'; a segunda pode ser caracterizada pela transição HOMO-LUMO+8 e foi registrada em 6,99 eV com força de oscilador  $f_o = 0,165$  e é de simetria A'; a terceira excitação eletrônica nesta região pode ser caracterizada pela transição (HOMO-1)-LUMO+6, tendo sido registrada em 7,32 eV com uma força de oscilador de  $f_o = 0,094$  e simetria A'; a quarta excitação eletrônica nesta região pode ser caracterizada pela transição (HOMO-2)-LUMO+3, tendo sido registrada em 7,58 eV com uma força de oscilador de  $f_o = 0,025$  e simetria A'. Na figura 3.14, a primeira transição destacada é a HOMO-LUMO+6, a segunda é a HOMO-LUMO+8 e a terceira é a (HOMO-1)-LUMO+6.

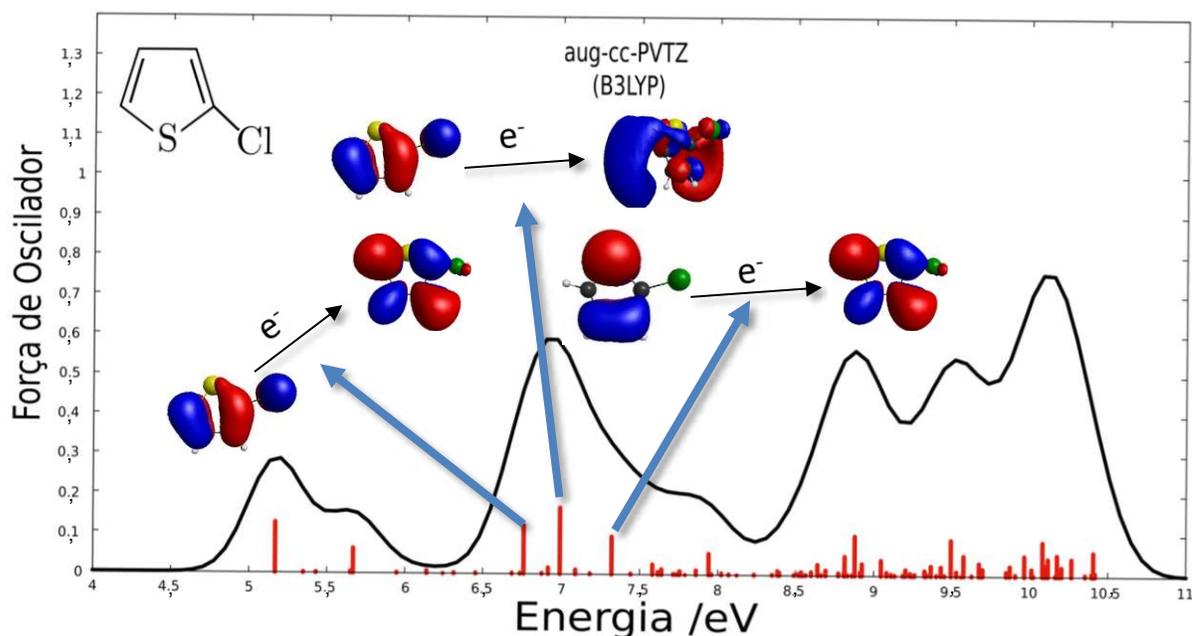


Figura 3.14: Caracterização das transições eletrônicas mais intensa para o 2-cloro tiofeno na banda II.

Para o 3-cloro tiofeno, nosso cálculo TDDFT indica 4 excitações eletrônicas, todas de simetria A', com força de oscilador mais intensa nesta região. A primeira está em 6,69 eV com força de oscilador  $f_o = 0,174$  e pode ser caracterizada pela transição HOMO-LUMO+5; a segunda

delas está em 7,06 eV com força de oscilador  $f_o = 0,115$ , sendo caracterizada pela transição (HOMO-1)-LUMO+5; a terceira está em 7,13 eV com força de oscilador  $f_o = 0,192$ , podendo ser caracterizada pela transição HOMO-LUMO+8; a quarta está em 7,40 eV com força de oscilador  $f_o = 0,047$ , podendo ser caracterizada pela transição (HOMO-2)-LUMO+1. Na figura 3.15, a primeira transição destacada é a HOMO-LUMO+5, a segunda é a (HOMO-1)-LUMO+5 e a terceira é a HOMO-LUMO+8.

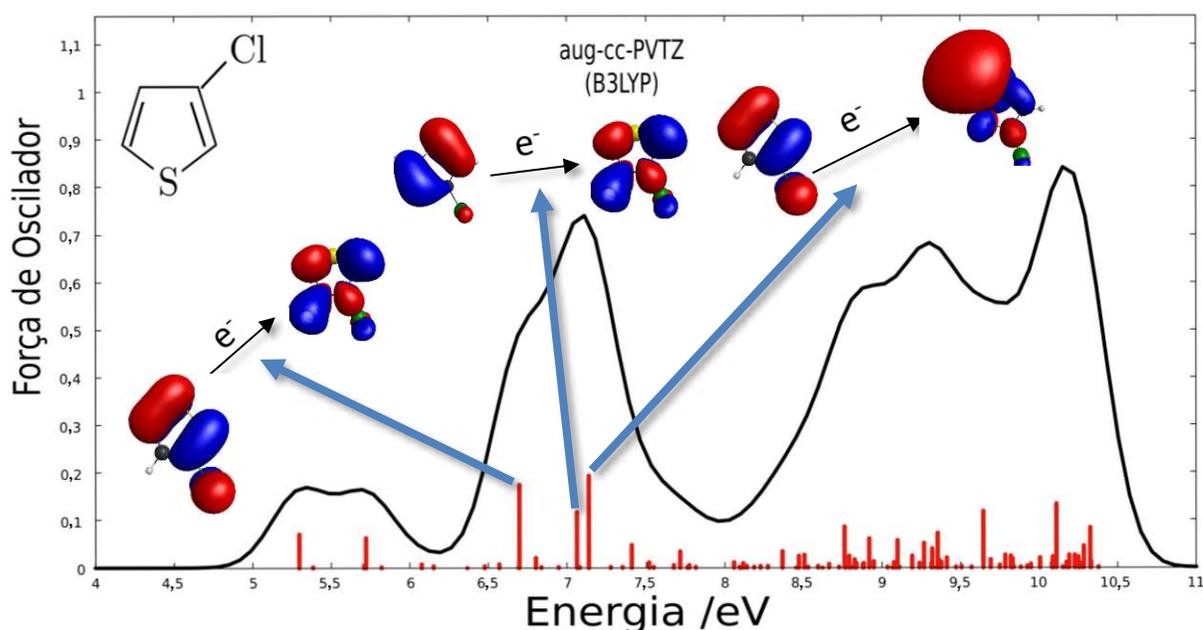


Figura 3.15: Caracterização das transições eletrônicas mais intensa para o 3-cloro tiofeno na banda II.

A banda II da seção de choque experimental do 2-cloro tiofeno possui algumas progressões vibracionais. Sendo assim, novamente realizamos cálculos adicionais para tentar fazer uma caracterização dessas progressões. Os cálculos também foram realizados usando a DFT nas bases aug-cc-pVDZ e aug-cc-pVTZ com os funcionais B3LYP e CAM-B3LYP, e a exemplo dos resultados obtidos para o 3-cloro tiofeno, o resultado calculado com o funcional B3LYP na base aug-cc-pVDZ é que possui melhor acordo com o que foi reportado experimentalmente por Paliani et al.<sup>[60]</sup> para o 2-cloro tiofeno. Na tabela 3.5 é possível ver em maiores detalhes os resultados que foram obtidos no trabalho de Paliani et al.<sup>[60]</sup> e os resultados do nosso cálculo com o funcional B3LYP na base aug-cc-pVDZ para os modos vibracionais do 2-cloro tiofeno.

**Tabela 3.5:** Características dos modos Vibracionais para o 2-cloro tiofeno. Os cálculos utilizaram o nível de teoria DFT/B3LYP/aug-cc-pVDZ. Estamos utilizando a mesma notação que de Paliani et al.<sup>[59]</sup>. (i. p. = in plane; o. o. p. = out of plane).

| <b>2-C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>ClS Calculado</b> |                 |                                     |                      |                               |                             |
|--|-----------------|-------------------------------------|----------------------|-------------------------------|-----------------------------|
| <b>Modo Vibracional</b>                          | <b>Simetria</b> | <b>Frequência (cm<sup>-1</sup>)</b> | <b>Energia (meV)</b> | <b>Experimental[60] (meV)</b> | <b>Descrição Aproximada</b> |
| $\nu_1$  | A'              | 3247,614                            | 402                  | 385                           | CH stretching               |
| $\nu_2$  | A'              | 3229,226                            | 400                  | 383                           | CH stretching               |
| $\nu_3$  | A'              | 3213,096                            | 398                  | 381                           | CH stretching               |
| $\nu_4$  | A'              | 1555,857                            | 192                  | 187                           | ring stretching             |
| $\nu_5$  | A'              | 1454,464                            | 180                  | 174                           | ring stretching             |
| $\nu_6$  | A'              | 1369,455                            | 169                  | 166                           | ring stretching             |
| $\nu_7$  | A'              | 1239,149                            | 153                  | 151                           | CH i. p. bending            |
| $\nu_8$  | A'              | 1095,307                            | 135                  | 134                           | CH i. p. bending            |
| $\nu_9$  | A'              | 1070,012                            | 132                  | 130                           | CH i. p. bending            |
| $\nu_{10}$                                       | A'              | 1004,338                            | 124                  | 123                           | CCl stretching              |
| $\nu_{11}$                                       | A'              | 858,625                             | 106                  | 104                           | ring stretching             |
| $\nu_{12}$                                       | A'              | 738,285                             | 91                   | 91                            | ring stretching             |
| $\nu_{13}$                                       | A'              | 646,040                             | 80                   | 79                            | x-sensitive                 |
| $\nu_{14}$                                       | A'              | 449,592                             | 55                   | 53                            | x-sensitive                 |
| $\nu_{15}$                                       | A'              | 260,846                             | 32                   | 31                            | CCl- i. p. bending          |
| $\nu_{16}$                                       | A''             | 896,626                             | 111                  | 110                           | CH o. o. p. bending         |
| $\nu_{17}$                                       | A''             | 823,574                             | 102                  | 101                           | CH o. o. p. bending         |
| $\nu_{18}$                                       | A''             | 685,165                             | 84                   | 85                            | CH o. o. p. bending         |
| $\nu_{19}$                                       | A''             | 562,484                             | 70                   | 68                            | Ring bending o. o. p        |
| $\nu_{20}$                                       | A''             | 466,078                             | 57                   | 57                            | Ring bending o. o. p        |
| $\nu_{21}$                                       | A'              | 210,384                             | 26                   | 27                            | Ring bending o. o. p        |

De posse desses resultados, podemos indicar que essa região da seção de choque experimental para o 2-cloro tiofeno apresenta 8 progressões vibracionais do modo  $\nu_8$ , 6 progressões vibracionais do modo  $\nu_{14}$ , 8 progressões vibracionais do modo  $\nu_8$ , uma progressão vibracional do modo  $\nu_{15}$  e 2 progressões vibracionais do modo  $\nu_{20}$ . Essas progressões vibracionais podem ser observadas na figura 3.16. A seção de choque experimental para o tiofeno também apresenta algumas progressões de modos vibracionais nesta região. Nenhuma progressão vibracional foi notada na seção de choque para o 3-cloro tiofeno na banda II.

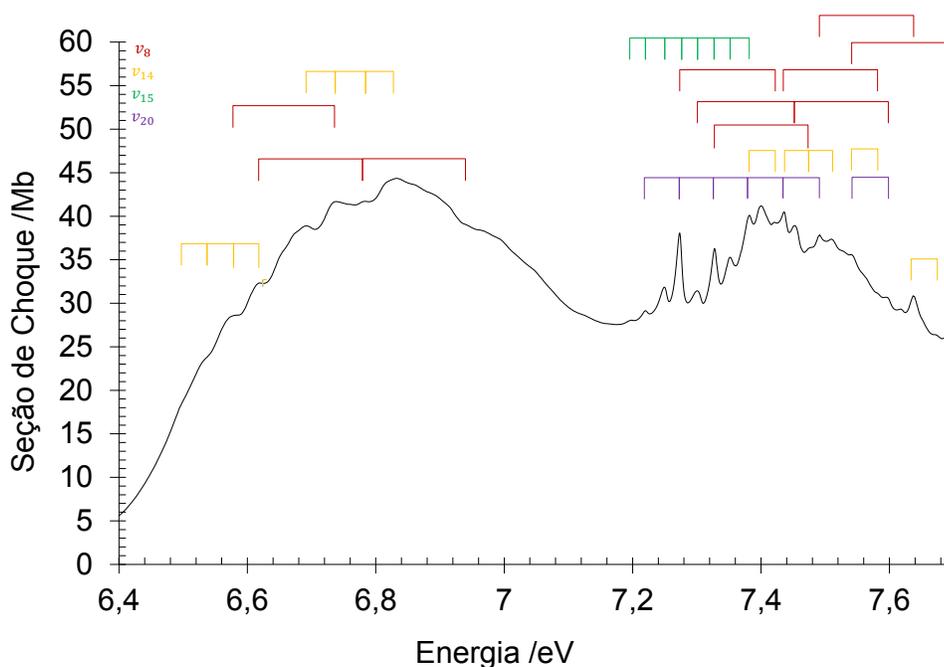


Figura 3.16: Caracterização das progressões vibracionais para o 2-Cloro Tiofeno na banda II.

### 3.3.5 Banda III (7,7 – 8,7 eV)

Essa região apresenta uma intensidade baixa na seção de choque tanto para os cloros tiofenos quanto para o tiofeno. Para o 2-cloro tiofeno a seção de choque tem um máximo de 23,36 Mb em 8,21 eV, para o 3-cloro tiofeno a seção de choque apresenta um máximo de 30,46 Mb em 8,40 eV e para o tiofeno a seção de choque apresenta um máximo de 30,82 Mb em 8,32 eV.

Para o 2-cloro tiofeno, nosso cálculo TDDFT indica 23 excitações eletrônicas associadas a esta banda, a maioria com força de oscilador pouco intensa. Destacaremos aqui as 4 excitações mais intensas. A primeira está indicada em 7,85 eV com força de oscilador  $f_o = 0,011$ , simetria  $A'$  e pode ser caracterizada pela transição (HOMO-2)-LUMO+2; a segunda está em 7,94 eV com força de oscilador  $f_o = 0,051$ , simetria  $A'$  e é caracterizada pela transição (HOMO-2)-LUMO+1; a terceira está em 8,67 eV com força de oscilador  $f_o = 0,025$ , simetria  $A'$  e pode ser caracterizada pela transição (HOMO-2)-LUMO+5; a quarta está em 8,69 eV com força de oscilador  $f_o = 0,013$ , simetria  $A''$  e pode ser caracterizada pela transição HOMO-LUMO+20. A transição (HOMO-2)-LUMO+1 está destacada na figura 3.17.

Para o 3-cloro tiofeno, nosso cálculo TDDFT indicou 21 excitações eletrônicas nesta região, das quais destacaremos as 4 mais intensas: a primeira está em 7,72 eV com força de oscilador

$f_o = 0,034$ , podendo ser caracterizada pela transição (HOMO-2)-LUMO+2; a segunda está em 8,36 eV com força de oscilador  $f_o = 0,032$ , sendo caracterizada pela transição (HOMO-2)-LUMO+4; a terceira está em 8,47 eV com força de oscilador  $f_o = 0,024$ , sendo caracterizada pela transição (HOMO-2)-LUMO+6; a quarta está em 8,51 eV com força de oscilador  $f_o = 0,025$ , sendo caracterizada pela transição (HOMO-1)-LUMO+12. Todas essas transições são de simetria  $A'$ . Na figura 3.18, a primeira transição destacada é a (HOMO-2)-LUMO+2 e a segunda é a (HOMO-2)-LUMO+4.

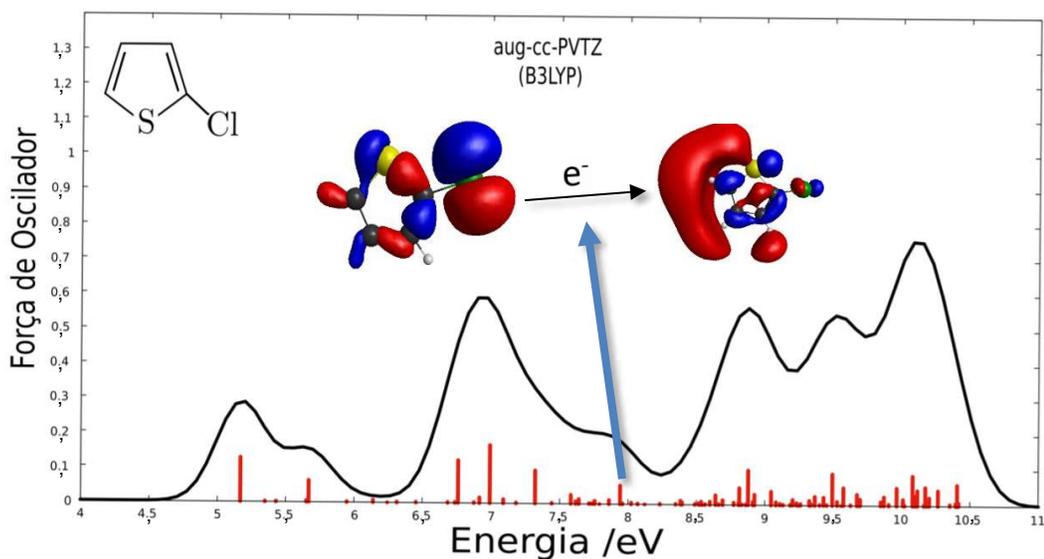


Figura 3.17: Caracterização das transições eletrônicas mais intensa para o 2-cloro tiofeno na banda III

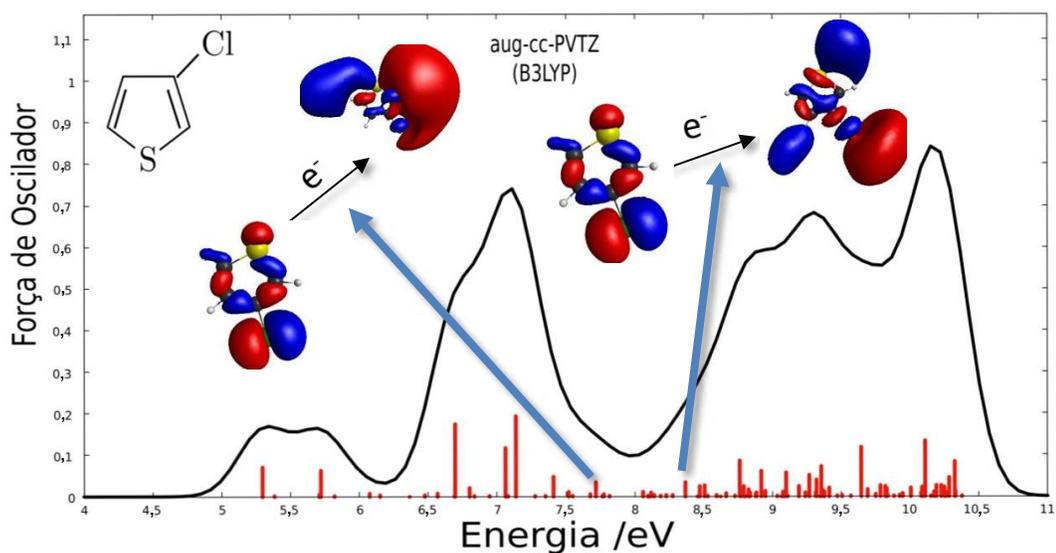


Figura 3.18: Caracterização das transições eletrônicas mais intensa para o 3-cloro tiofeno na banda III.

A banda III é mais rica em progressões vibracionais na seção de choque, tanto para os cloros tiofenos quanto para o tiofeno. Na figura 3.19, podem ser observadas 9 progressões vibracionais do modo  $\nu_{15}$  e 9 progressões vibracionais do modo  $\nu_{20}$  para o 2-cloro tiofeno.

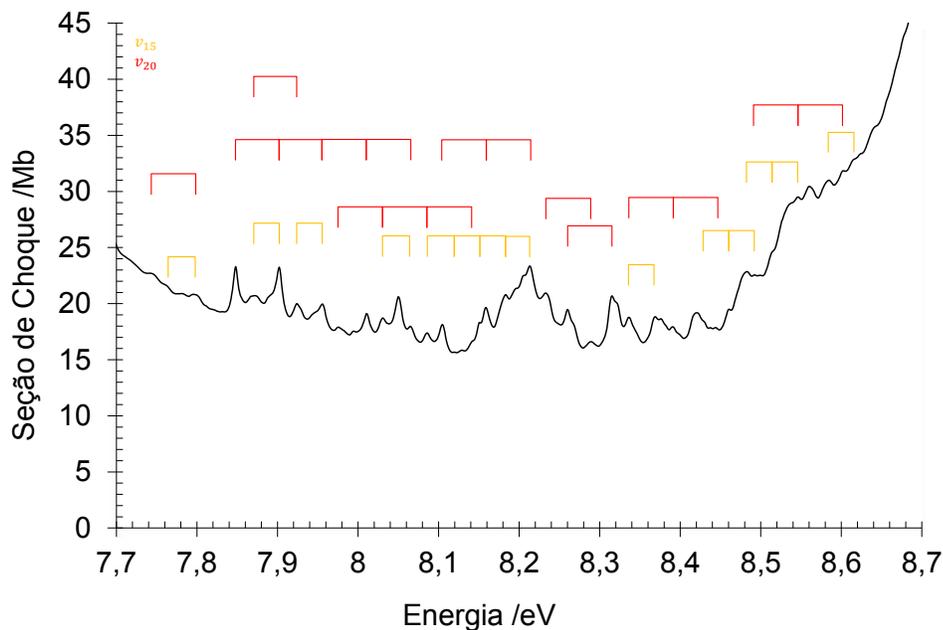


Figura 3.19: Caracterização de algumas progressões vibracionais para o 2-Cloro Tiofeno na banda III.

Na figura 3.20, destacamos algumas progressões vibracionais observadas na banda III para o 3-cloro tiofeno. São elas: 7 progressões vibracionais do modo  $\nu_{15}$ , 6 progressões vibracionais do modo  $\nu_{20}$  e 12 progressão vibracional do modo  $\nu_{18}$ .

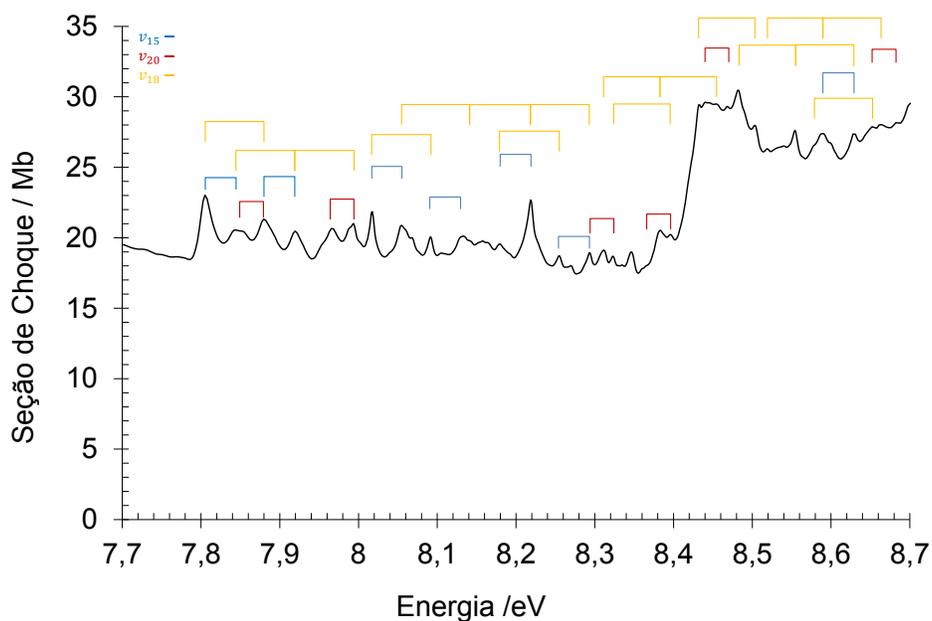


Figura 3.20: Caracterização de algumas progressões vibracionais para o 3-Cloro Tiofeno na banda III.

### 3.3.6 Banda IV (8,7 – 9,7 eV)

Essa é a região da seção de choque experimental com maior intensidade dentre as que foram analisadas até este momento, para as três moléculas. Para o 2-cloro tiofeno, a banda IV apresenta um máximo na seção de choque de 71,44 Mb em 9,364 eV, para o 3-cloro tiofeno o máximo nesta região é de 79,78 Mb em 9,19 eV e para o tiofeno esta região apresenta um máximo de 66,76 Mb em 9,07 eV. Como já falamos anteriormente, é possível que essa alta magnitude da seção de choque experimental observada na banda IV, e que também aparece na banda V, seja devido a processos de fotoionização.

Isto é possível uma vez que energia de ionização adiabática do 2-cloro tiofeno ocorre em cerca de 8,78 eV e a primeira energia de ionização vertical em 8,77 eV, a segunda em 8,92 eV, a terceira em 12,01 eV, a quarta em 12,48 eV e a quinta em 13,29 eV<sup>[61]</sup>. A energia de ionização adiabática do 3-cloro tiofeno ocorre em 8,92 eV, já a primeira energia de ionização vertical ocorre em 8,76 eV, a segunda em 9,78 eV, a terceira em 12,41 eV, a quarta em 13,01 eV e a quinta em 13,40 eV<sup>[61]</sup>. Essa expressiva magnitude das bandas IV e V também foi registrada na seção de choque experimental para o tiofeno, em uma faixa de 8,9 eV a 10,7 eV.

Para o 2-cloro tiofeno, nosso cálculo TDDFT indica 32 excitações eletrônicas nesta região, destacaremos a seguir 9 dessas excitações, que são aquelas que possuem força de oscilador mais intensa: a primeira está em 8,81 eV com força de oscilador de  $f_o = 0,047$  e simetria A'', podendo ser caracterizada pela transição (HOMO-4)-LUMO+1; a segunda está em 8,88 eV com força de oscilador  $f_o = 0,099$  e simetria A', podendo ser caracterizada pela transição (HOMO-4)-LUMO+2; a terceira está em 8,92 eV com força de oscilador de  $f_o = 0,028$  e simetria A', podendo ser caracterizada pela transição (HOMO-4)-LUMO+3; a quarta está em 9,04 eV com força de oscilador de  $f_o = 0,037$  e simetria A', podendo ser caracterizada pela transição (HOMO-2)-LUMO+3; a quinta está em 9,36 eV com força de oscilador de  $f_o = 0,024$  e simetria A', podendo ser caracterizada pela transição (HOMO-1)-LUMO+18; a sexta está em 9,42 eV com força de oscilador de  $f_o = 0,021$  e simetria A', podendo ser caracterizada pela transição (HOMO-2)-LUMO+10; a sétima está em 9,49 eV com força de oscilador de  $f_o = 0,090$  e simetria A'', podendo ser caracterizada pela transição (HOMO-1)-LUMO+25; a oitava está em 9,57 eV com força de oscilador de  $f_o = 0,050$  e simetria A', podendo ser caracterizada pela transição (HOMO-6)-LUMO; a nona está em 9,67 eV com força de oscilador de  $f_o = 0,030$  e simetria A', podendo

ser caracterizada pela transição (HOMO-4)-LUMO+5. Na figura 3.21, a primeira transição destacada é a (HOMO-4)-LUMO+2 e a segunda é a (HOMO-1)-LUMO+25.

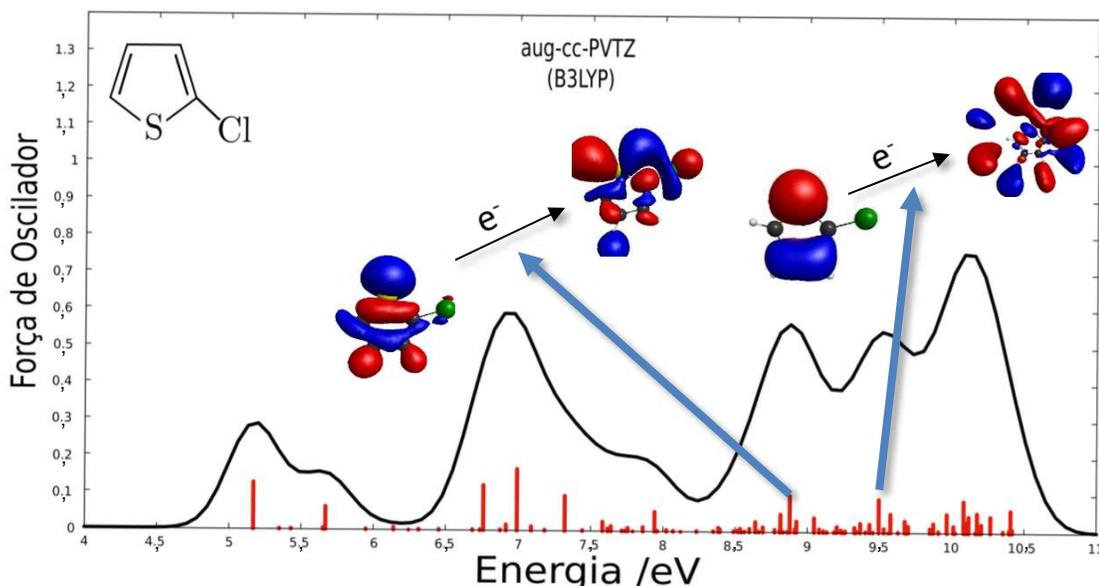


Figura 3.21: Caracterização das transições eletrônicas mais intensa para o 2-cloro tiofeno na banda IV.

Para o 3-cloro tiofeno, nosso cálculo TDDFT indicou 9 excitações eletrônicas com força de oscilador mais intensa na banda IV. A primeira está em 8,76 eV com força de oscilador  $f_o = 0,085$ , sendo caracterizada pela transição HOMO-LUMO+19; a segunda está em 8,79 eV com força de oscilador  $f_o = 0,025$ , sendo caracterizada pela transição (HOMO-4)-LUMO+1; a terceira está em 8,92 eV com força de oscilador  $f_o = 0,060$ , sendo caracterizada pela transição (HOMO-4)-LUMO+2; a quarta está em 9,09 eV com força de oscilador  $f_o = 0,056$ , sendo caracterizada pela transição (HOMO-3)-LUMO+5; a quinta está em 9,19 eV com força de oscilador  $f_o = 0,023$  podendo ser caracterizada pela transição (HOMO-3)-LUMO+6; a sexta está em 9,32 eV com força de oscilador  $f_o = 0,038$  podendo ser caracterizada pela transição (HOMO-2)-LUMO+10; a sétima está em 9,35 eV com força de oscilador  $f_o = 0,071$  podendo ser caracterizada pela transição (HOMO-1)-LUMO+21; a oitava está em 9,41 eV com força de oscilador  $f_o = 0,020$  podendo ser caracterizada pela transição HOMO-LUMO+23; a nona está em 9,64 eV com força de oscilador  $f_o = 0,118$  podendo ser caracterizada pela transição (HOMO-6)-LUMO. Na figura 3.22, a primeira transição destacada é a HOMO-LUMO+19, a segunda é a (HOMO-1)-LUMO+21 e a terceira é a (HOMO-6)-LUMO.

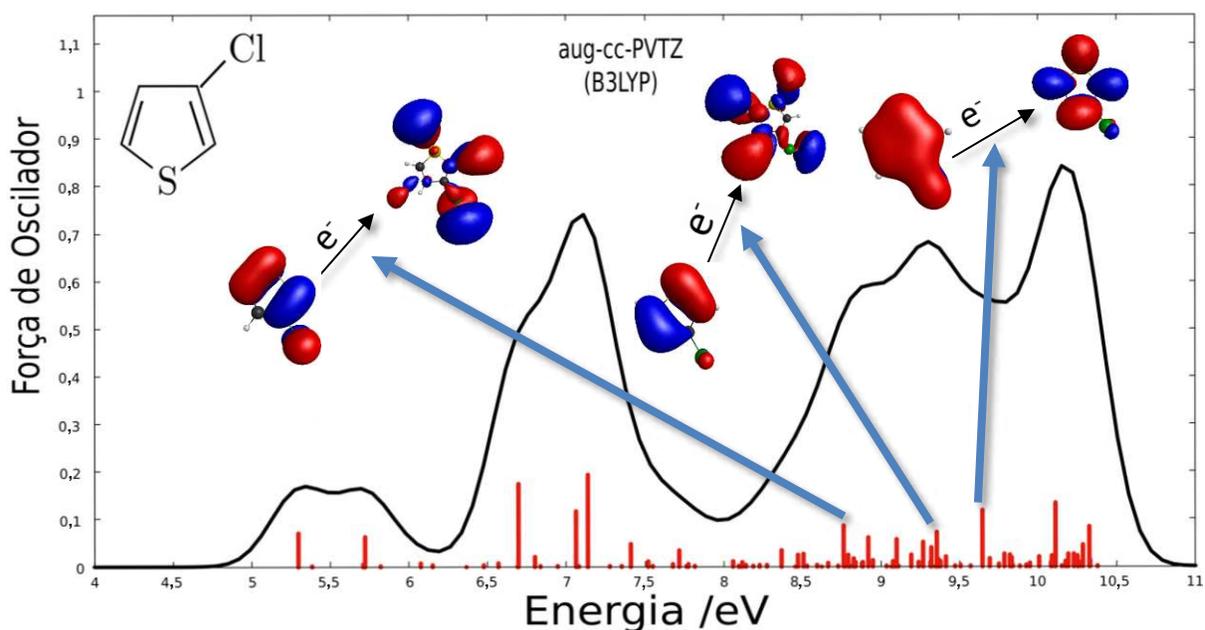


Figura 3.22: Caracterização das transições eletrônicas mais intensa para o 3-cloro tiofeno na banda IV.

Para o 2-cloro tiofeno, é possível notar a existência de algumas progressões vibracionais na seção de choque experimental. Algumas delas estão destacadas a figura 3.23: 2 progressões vibracionais do modo  $\nu_{10}$ , uma progressão vibracional do modo  $\nu_{12}$ , uma progressão vibracional do modo  $\nu_{16}$ , 2 progressões vibracionais do modo  $\nu_{19}$  e 4 progressões vibracionais do modo  $\nu_{20}$ .

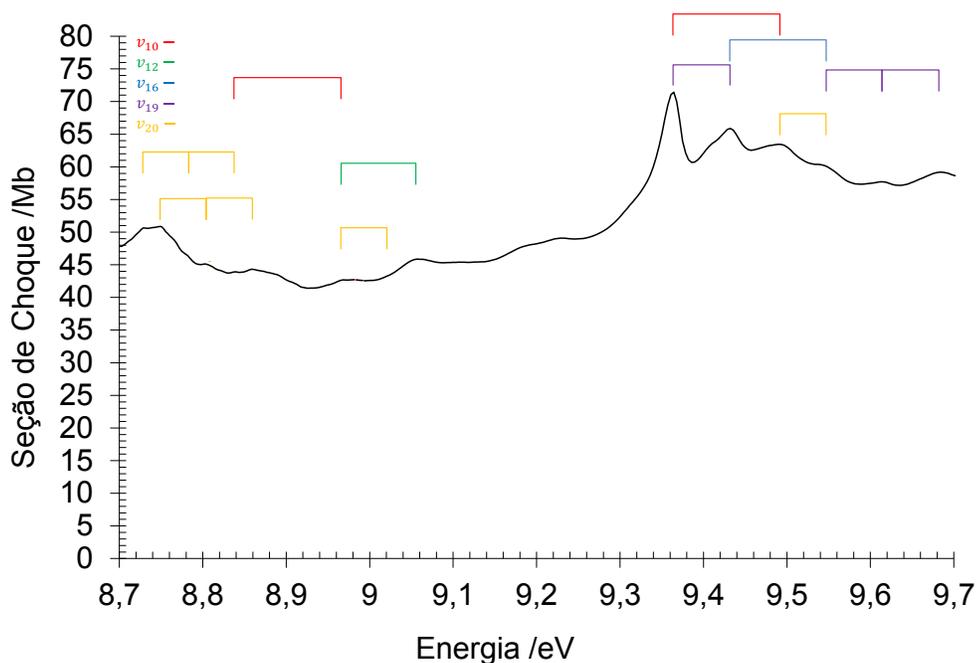


Figura 3.23: Caracterização de algumas progressões vibracionais para o 2-Cloro Tiofeno na banda IV.

### 3.3.7 Banda V (9,7 – 10,8 eV)

A região representada pela banda V é a mais intensa da seção de choque de experimental tanto para os cloros tiofenos quanto para o tiofeno. Para o 2-cloro tiofeno essa região apresenta um máximo de 95,19 Mb em 10,525 eV, para o 3-cloro tiofeno essa região possui um máximo de 84,15 Mb em 10,41 eV e para o tiofeno apresenta um máximo de 68,54 Mb em 10,66 eV. Assim, percebemos que as seções de choque dos cloros tiofenos são bem mais intensas na banda V do que a seção de choque experimental do tiofeno. Isto pode estar relacionado com o número de fenômenos de fotoionização, que, provavelmente, dominam as seções de choque nesta região. Nesta região, nosso cálculo TDDFT uma alta densidade de estados excitados nesta faixa de energia, como pode ser visto nas figuras de convolução gaussianas. Essa tendência pode estar relacionada com essa alta magnitude da seção de choque experimental da banda V.

Para o 2-cloro tiofeno, o cálculo TDDFT indica 21 excitações eletrônicas nesta faixa de energia. Destacamos a seguir as 8 excitações eletrônicas com força de oscilador mais intensa nesta região. A primeira excitação eletrônica é de simetria A' e foi indicada em 9,87 eV com uma força de oscilador  $f_o = 0,024$ , sendo caracterizada pela transição (HOMO-3)-LUMO+8; a segunda, de simetria A'', foi indicada em 9,96 eV com força de oscilador  $f_o = 0,050$  e é caracterizada pela transição (HOMO-4)-LUMO+7; a terceira, de simetria A', está em 10,08 eV com força de oscilador  $f_o = 0,085$  e é caracterizada pela transição (HOMO-2)-LUMO+13; a quarta, de simetria A'', está em 10,09 eV com força de oscilador  $f_o = 0,025$  e é caracterizada pela transição HOMO-LUMO+27; a quinta, simetria A', está em 10,11 eV com força de oscilador  $f_o = 0,042$  e é caracterizada pela transição (HOMO-5)-LUMO+1; a sexta, simetria A', está em 10,20 eV com força de oscilador  $f_o = 0,021$  e é caracterizada pelas transições (HOMO-4)-LUMO+9; a sétima, simetria A', está em 10,26 eV com força de oscilador  $f_o = 0,043$  e é caracterizada pela transição (HOMO-5)-LUMO+2; a oitava, simetria A', está em 10,40 eV com força de oscilador  $f_o = 0,059$  e é caracterizada pela transição (HOMO-5)-LUMO+3. Na figura 3.24, a primeira transição destacada é a (HOMO-2)-LUMO+13 e a segunda é a (HOMO-5)-LUMO+3.

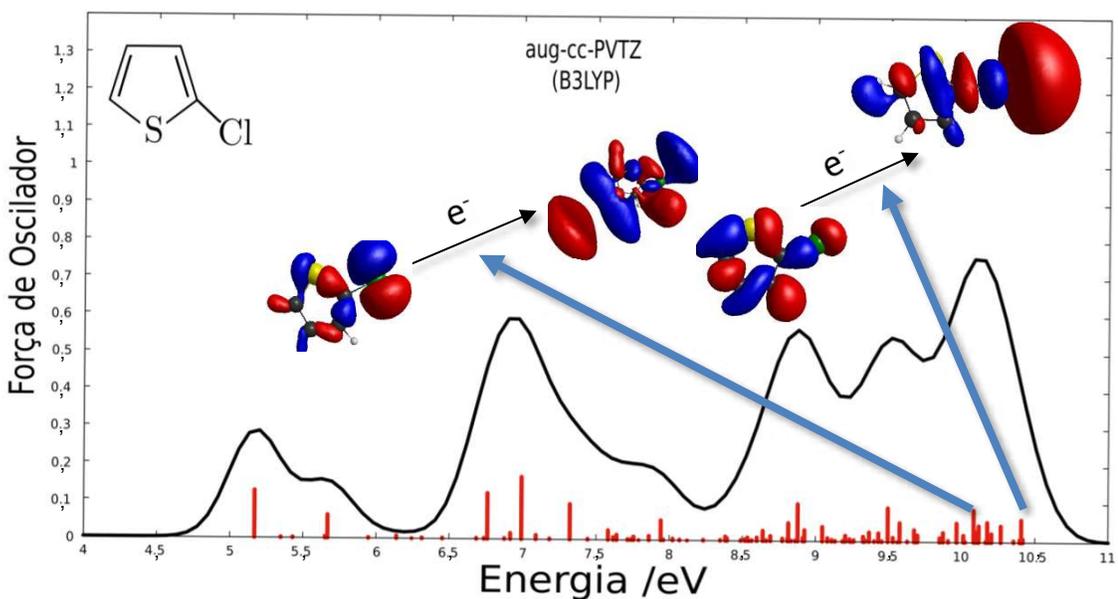


Figura 3.24: Caracterização das transições eletrônicas mais intensa para o 2-cloro tiofeno na banda V.

Para o 3-cloro tiofeno, nosso cálculo TDDFT indica 22 excitações eletrônicas nesta faixa de energia, destacaremos a seguir 9 dessas excitações eletrônicas, que são as que possuem força de oscilador mais intensa. A primeira está em 9,78 eV com força de oscilador  $f_o = 0,025$  podendo ser caracterizada pela transição (HOMO-4)-LUMO+6; a segunda está em 9,81 eV com força de oscilador  $f_o = 0,024$  podendo ser caracterizada pelas transições (HOMO-1)-LUMO+23; a terceira está em 10,08 eV com força de oscilador  $f_o = 0,022$  podendo ser caracterizada pelas transições (HOMO-3)-LUMO+10; a quarta está em 10,11 eV com força de oscilador  $f_o = 0,132$  podendo ser caracterizada pela transição (HOMO-5)-LUMO+1; a quinta está em 10,18 eV com força de oscilador  $f_o = 0,026$  podendo ser caracterizada pelas transições (HOMO-5)-LUMO+2; a sexta está em 10,22 eV com força de oscilador  $f_o = 0,025$  podendo ser caracterizada pelas transições (HOMO-2)-LUMO+14; a sétima está em 10,24 eV com força de oscilador  $f_o = 0,021$  podendo ser caracterizada pelas transições HOMO-LUMO+27; a oitava está em 10,28 eV com força de oscilador  $f_o = 0,044$  podendo ser caracterizada pela transição (HOMO-6)-LUMO+2; a nova está em 10,32 eV com força de oscilador  $f_o = 0,083$ , podendo ser caracterizada pela transição (HOMO-4)-LUMO+9. Na figura 3.25, a primeira transição destacada é a (HOMO-5)-LUMO+1 e segunda é a (HOMO-4)-LUMO+9.

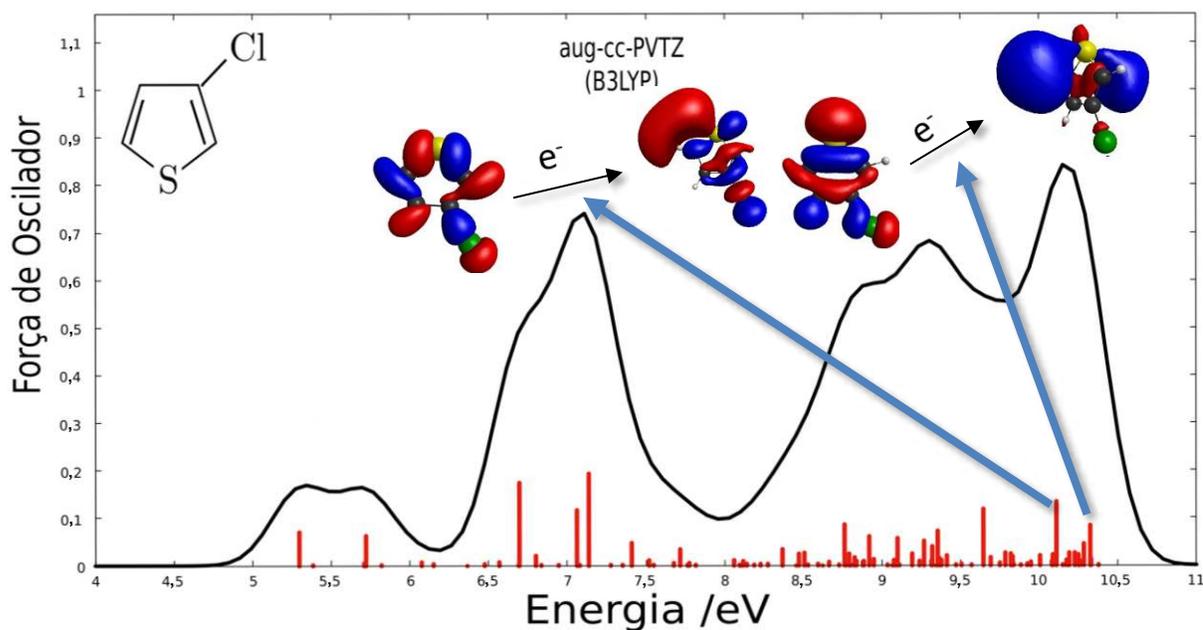


Figura 3.25: Caracterização das transições eletrônicas mais intensa para o 3-cloro tiofeno na banda V.

Para o 2-cloro tiofeno na banda V observamos a existência de algumas progressões vibracionais, que estão destacadas a figura 3.26. São elas: uma progressão vibracional do modo  $\nu_{12}$ , 2 progressões vibracionais do modo  $\nu_{13}$ , 4 progressões vibracionais do modo  $\nu_{14}$  e 2 progressões vibracionais do modo  $\nu_{16}$ .

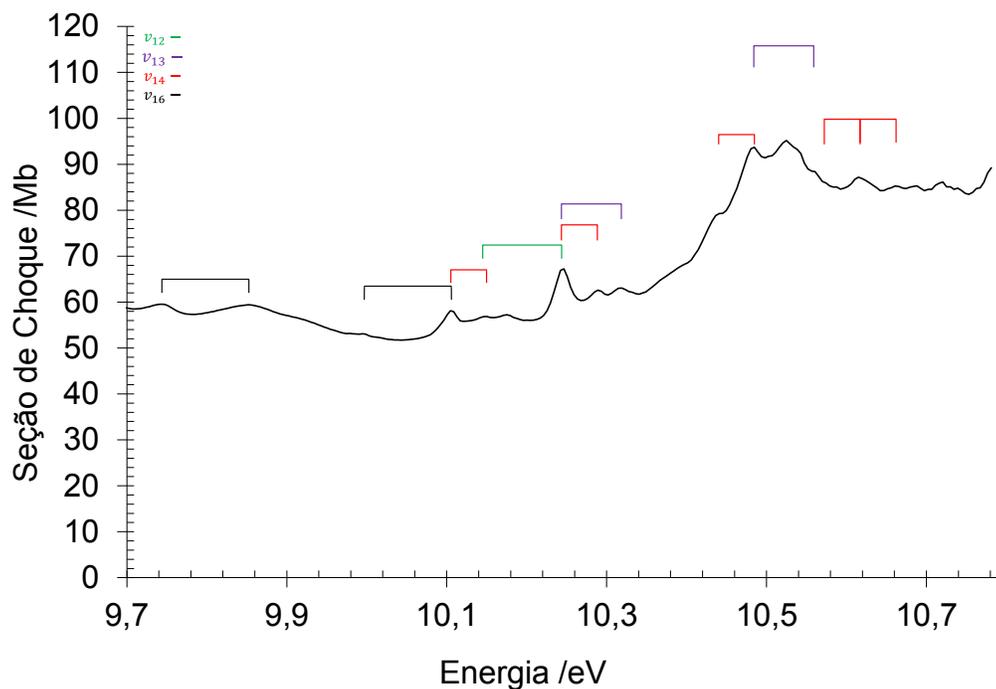


Figura 3.26: Caracterização de algumas progressões vibracionais para o 2-Cloro Tiofeno na banda V.

Para o 3-cloro tiofeno na banda V também observamos a existência de algumas progressões vibracionais, que estão destacadas a figura 3.27. São elas: 3 progressões vibracionais do modo  $\nu_{14}$ , uma progressão vibracional do modo  $\nu_{15}$ , 2 progressões vibracionais do modo  $\nu_{20}$  e 6 progressões vibracionais do modo  $\nu_{21}$ .

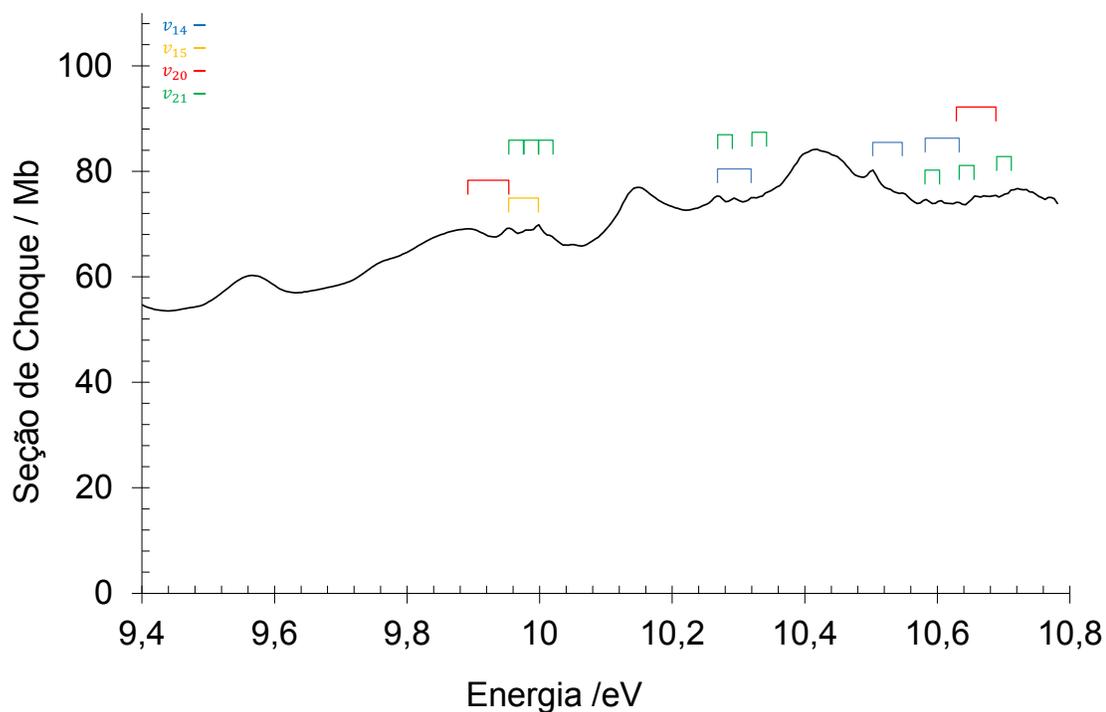


Figura 3.27: Caracterização de algumas progressões vibracionais para o 3-Cloro Tiofeno na banda V.

## CAPÍTULO 4

### Considerações Finais

Nesta dissertação foi feito um estudo teórico sobre os estados eletronicamente excitados para as moléculas de 2-cloro tiofeno e 3-cloro tiofeno. Esses cálculos foram realizados a luz da TDDFT com uso de 3 funcionas híbridos, B3LYP, PBE0 e CAM-B3LYP, nos conjuntos de funções de base aug-cc-pVDZ e aug-cc-pVTZ. O objetivo principal deste trabalho foi o de fazer uma caracterização das transições eletrônicas que podem estar associadas com as seções de choque experimental de fotoabsorção VUV. Esses resultados experimentais foram fornecidos pelo professor Paulo Limão-Vieira da Universidade Nova de Lisboa.

Tanto para o 2-cloro tiofeno quanto para o 3-cloro tiofeno tivemos um bom acordo entre os resultados calculados para os estados excitados obtidos na primeira banda da seção de choque, tanto quando comparados entre si e também quando comparados com o que foi reportado por Jones et al.<sup>[8]</sup> e Holland et al.<sup>[15]</sup> para a molécula de tiofeno nesta mesma faixa de energia, havendo nos três casos a indicação de duas excitações eletrônicas que foram caracterizadas por transições do tipo  $\pi \rightarrow \pi^*$ , partindo dos orbitais HOMO e HOMO-1 para o LUMO. A primeira banda da seção de choque do 2-cloro tiofeno não apresentou progressões vibracionais, em contraste com o que foi registrado nas seções de choque para o tiofeno e o 3-cloro tiofeno.

Na segunda banda energética, tivemos para o 2-cloro tiofeno a indicação, segundo os nossos cálculos, de 4 excitações eletrônicas, todas de simetria A'. Para o 3-cloro tiofeno tivemos a indicação de 6 excitações eletrônicas, todas de simetria A'. No que diz respeito às seções de choque, o 3-cloro tiofeno apresentou um máximo bem próximo do que foi registrado nesta mesma banda para o tiofeno, um com 68,45 Mb e o outro com 66,9 Mb, respectivamente. Enquanto que para o 2-cloro tiofeno tivemos dois máximos menos intenso com 44,31 Mb e 40,5 Mb, cada. Dessa vez a seção de choque do 2-cloro tiofeno apresentou progressões vibracionais, enquanto no espectro experimental do 3-cloro tiofeno não foram observadas nenhuma progressão vibracional.

A terceira banda dos espectros experimentais para as duas moléculas estudadas nesta dissertação e também para o tiofeno, apresentaram a mesma característica: é uma região dominada por progressões vibracionais. Os cálculos TDDFT indicaram 4 excitações eletrônicas para o 2-cloro tiofeno e 5 excitações eletrônicas, com baixa força de oscilador, para o 3-cloro tiofeno. A maioria

dessas excitações eletrônicas, para as duas moléculas, poderiam ser caracterizadas por mais de um tipo de transição entre orbitais moleculares. Essa diversidade das transições eletrônicas pode ser uma causa para a grande quantidade de progressões vibracionais vista na banda III.

A banda 4 mostrou uma intensidade na seção de choque bem maior que as anteriores para as duas moléculas, tendo máximos de 71,44 Mb e 79,78 Mb para o 2-cloro tiofeno e 3-cloro tiofeno, respectivamente, e para a primeira molécula foram registrados algumas poucas progressões de modos vibracionais enquanto que para a segunda não foi percebida nenhuma progressão de modos vibracionais. Para o 2-cloro tiofeno nossos cálculos indicaram 9 excitações eletrônicas, onde apenas uma era de simetria A<sup>''</sup>. Para o 3-cloro tiofeno também tivemos a indicação de 9 excitações eletrônicas, novamente apenas uma era de simetria A<sup>''</sup>.

A quinta e última banda das respectivas seções de choque apresentam, para as duas moléculas, os máximos de maior intensidade com 95,19 Mb para o 2-cloro tiofeno e 84,15 Mb para o 3-cloro tiofeno. Para as duas moléculas foi possível identificar a presença de progressões vibracionais nesta região. Isto pode estar relacionado ao fato de nossos cálculos TDDFT terem registrados um uma grande quantidade de excitações eletrônicas com força de oscilador intensa nesta região. Para o 2-cloro tiofeno os nossos cálculos indicaram 8 excitações eletrônicas e para o 3-cloro tiofeno 9 excitações eletrônicas. Embora as excitações eletrônicas registradas em nossos cálculos para as bandas IV e V não sejam tão intensas, a sua sobreposição pode estar associada a alta magnitude apresentada pela seção de choque experimental nesta região.

Ainda, é esperado que as regiões III, IV e V sejam dominadas por processos de fotoionização, uma vez que a primeira energia de ionização vertical do 2-cloro tiofeno ocorre em 8,90 eV e a 3-cloro tiofeno ocorre em 9,05 eV. Ainda estamos analisando os espectros experimentais do 2-cloro e 3-cloro tiofeno com relação a possíveis processos de fotoionização.

De maneira geral, entendemos que há um bom acordo entre as seções de choque experimental do 2-cloro e do 3-cloro tiofeno quando comparadas entre si e com o tiofeno. As principais diferenças entre elas ocorrem devido a substituição do átomo de hidrogênio pelo cloro. Como, por exemplo, na banda I, onde a magnitude na seção de choque é próxima para as três curvas, mas o espectro experimental do tiofeno apresenta uma enorme quantidade de progressões vibracionais, característica que não é observada para os cloros tiofenos. Ainda, com perspectiva de ser feito em breve, pretendemos finalizar a análise, e também, analisar o espectro experimental com relação a possíveis fenômenos de fotoionização.

## REFERÊNCIAS

- [1] Resnick, Robert, and Robert Eisberg. "Física Quântica-Átomos, Moléculas, Sólidos, Núcleos e Partículas." Editora Campus (1979).
- [2] Lever, A. B. P. *Inorganic Electronic Spectroscopy*. Elsevier, Amsterdam, 1968; *ibidem*, 2nd. Edition, 1984.
- [3] Born, M., & Oppenheimer, R. (1927). *Zur Quantentheorie der Molekeln. Annalen Der Physik, 389(20), 457–484*. doi:10.1002/andp.19273892002
- [4] J. M. Hollas, "Modern Spectroscopy", 4th Edition, Jon Wiley & Sons, 2004.
- [5] In Wikipedia, The Free Encyclopedia. Franck–Condon principle. Disponível em < [https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Franck%E2%80%93Condon\\_principle&oldid=1015858739](https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Franck%E2%80%93Condon_principle&oldid=1015858739) > Último acesso em 08 de abr. de 2021.
- [6] Shirani IL Beigi, H., & Jameh-Bozorghi, S. (2011). Theoretical study on the electronic, structural, properties and reactivity of a series of mono-, di-, tri- and tetrachlorothiophenes as well as corresponding radical cation forms as monomers for conducting polymers. *Chemistry Central Journal, 5(1), 13*. doi:10.1186/1752-153x-5-13.
- [7] Runge, E., & Gross, E. K. U. (1984). *Density-Functional Theory for Time-Dependent Systems. Physical Review Letters, 52(12), 997–1000*. doi:10.1103/physrevlett.52.997
- [8] Becke, A. D. (1992). *Density-functional thermochemistry. I. The effect of the exchange-only gradient correction. The Journal of Chemical Physics, 96(3), 2155–2160*. doi:10.1063/1.462066
- [9] Becke, A. D. (1993). *A new mixing of Hartree–Fock and local density-functional theories. The Journal of Chemical Physics, 98(2), 1372–1377*. doi:10.1063/1.464304

- [10] Becke, A. D. (1993). *Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. The Journal of Chemical Physics*, 98(7), 5648–5652. doi:10.1063/1.464913.
- [11] Adamo, C., & Barone, V. (1999). *Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model. The Journal of Chemical Physics*, 110(13), 6158–6170. doi:10.1063/1.478522
- [12] Yanai, T., Tew, D. P., & Handy, N. C. (2004). *A new hybrid exchange–correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP). Chemical Physics Letters*, 393(1-3), 51–57. doi:10.1016/j.cplett.2004.06.011
- [13] Woon, D. E., & Dunning, T. H. (1994). Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. IV. Calculation of static electrical response properties. *The Journal of Chemical Physics*, 100(4), 2975–2988. doi:10.1063/1.466439.
- [14] Jones, D. B., Mendes, M., Limão-Vieira, P., Ferreira da Silva, F., Jones, N. C., Hoffmann, S. V., & Brunger, M. J. (2019). *Electronic structure and VUV photoabsorption measurements of thiophene. The Journal of Chemical Physics*, 150(6), 064303. doi:10.1063/1.5089505.
- [15] Holland, D. M. P., Trofimov, A. B., Seddon, E. A., Gromov, E. V., Korona, T., de Oliveira, N., ... Nahon, L. (2014). *Excited electronic states of thiophene: high resolution photoabsorption Fourier transform spectroscopy and ab initio calculations. Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16(39), 21629–21644. doi:10.1039/c4cp02420f.
- [16] Barbosa, Alessandra de Souza. *Espalhamento de elétrons por halopirimidinas e piridina*. Curitiba, 2013.
- [17] Ira N. Levine. *Quantum Chemistry*, 5 ed. Prentice Hall, 1999.
- [18] Szabo, N. S. Ostlund. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. Dover Publications, 1996.

- [19] Hartree, D. R. (1928). *The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and Methods. Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 24(01), 89. doi:10.1017/s0305004100011919
- [20] HARTREE, D. R. (1975). *The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part II. Some Results and Discussion. Self-Consistent Fields in Atoms*, 167–193. doi:10.1016/b978-0-08-017819-6.50028-9
- [21] Slater, J. C. (1928). *The Self Consistent Field and the Structure of Atoms. Physical Review*, 32(3), 339–348. doi:10.1103/physrev.32.339
- [22] Fock, V. (1930). *Naherungsmethode zur Losung des quantenmechanischen Mehrkorperproblems. Zeitschrift For Physik*, 61(1-2), 126–148. doi:10.1007/bf01340294
- [23] Hartree, D. R., & Hartree, W. (1935). *Self-Consistent Field, with Exchange, for Beryllium. Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 150(869), 9–33. doi:10.1098/rspa.1935.0085
- [24] A Primer in Density Functional Theory C. Fiolhais, F. Nogueira, M. Marques (Eds) Springer (2003).
- [25] Bransden, B. H. e Joachain, C. J., *Physics of Atoms and Molecules*, 1 ed. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1983.
- [26] Roothaan, C. C. J. (1951). New Developments in Molecular Orbital Theory. *Reviews of Modern Physics*, 23(2), 69–89. doi:10.1103/revmodphys.23.69
- [27] Thomas, L. H. (1927). *The calculation of atomic fields. Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 23(05), 542. doi:10.1017/s0305004100011683
- [28] Fermi, Enrico (1927). "Un Metodo Statistico per la Determinazione di alcune Prioprietà dell'Atomo". *Rend. Accad. Naz. Lincei*. 6: 602–607.

- [29] Hohenberg, P., & Kohn, W. (1964). *Inhomogeneous Electron Gas*. *Physical Review*, *136(3B)*, B864–B871. doi:10.1103/physrev.136.b864
- [30] Kohn, W., & Sham, L. J. (1965). *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*. *Physical Review*, *140(4A)*, A1133–A1138. doi:10.1103/physrev.140.a1133
- [31] J. D. M. Vianna, A. Fazzio and Sylvio Canuto. *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos* - Livraria da Física, 2004.
- [32] Van Leeuwen, R. (1999). *Mapping from Densities to Potentials in Time-Dependent Density-Functional Theory*. *Physical Review Letters*, *82(19)*, 3863–3866. doi:10.1103/physrevlett.82.3863
- [33] GaussView, Versão 6, Dennington, Roy; Keith, Todd A. ; Millam, John M. Semichem Inc., Shawnee Mission, KS, 2016.
- [34] Barca, G. M. J., Bertoni, C., Carrington, L., Datta, D., De Silva, N., Deustua, J. E., ... Gordon, M. S. (2020). *Recent developments in the general atomic and molecular electronic structure system*. *The Journal of Chemical Physics*, *152(15)*, 154102. doi:10.1063/5.0005188
- [35] CASIDA, M. E. (1995). *Time-Dependent Density Functional Response Theory for Molecules*. *Recent Advances in Computational Chemistry*, 155–192. doi:10.1142/9789812830586\_0005
- [36] Sundahl, Bryan Edman, "Time Dependent Density-Functional Theory - Linear Response." Master's Thesis, University of Tennessee, 2013.
- [37] Perdew, J. P., Burke, K., & Ernzerhof, M. (1996). *Generalized Gradient Approximation Made Simple*. *Physical Review Letters*, *77(18)*, 3865–3868. doi:10.1103/physrevlett.77.3865

- [38] Becke, A. D. (1988). *Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior*. *Physical Review A*, 38(6), 3098–3100. doi:10.1103/physreva.38.3098
- [39] Lee, C.; Yang, W. Parr, R. G. *Phys. Rev. B*, 1988, 37, 785.
- [40] Vosko, S. H., Wilk, L., & Nusair, M. (1980). *Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis*. *Canadian Journal of Physics*, 58(8), 1200–1211. doi:10.1139/p80-159
- [41] Dreuw, A., & Head-Gordon, M. (2005). *Single-Reference ab Initio Methods for the Calculation of Excited States of Large Molecules*. *Chemical Reviews*, 105(11), 4009–4037. doi:10.1021/cr0505627
- [42] W. Koch and M. C. Holthausen, *A Chemists Guide to Density Functional Theory* (2 Ed.; Wiley-VCH Verlag: Weinheim; 2001).
- [43] Boys, S. F. (1950). *Electronic Wave Functions. I. A General Method of Calculation for the Stationary States of Any Molecular System*. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 200(1063), 542–554. doi:10.1098/rspa.1950.0036
- [44] Jensen, F., *Introduction to Computational Chemistry*, 2 ed. Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2007.
- [45] CRAMER, C. J. *Essentials of Computational Chemistry*. Chichester: John Wiley & Sons, 2002.
- [46] Davidson, E. R., & Feller, D. (1986). *Basis set selection for molecular calculations*. *Chemical Reviews*, 86(4), 681–696. doi:10.1021/cr00074a002.
- [47] Assis, O. B. G. (2013). *A asa da borboleta e a nanotecnologia: cor estrutural*. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, 35(2). doi:10.1590/s1806-11172013000200001

- [48] STEINFELD, J. I. *Molecules and radiation, An introduction to modern molecular spectroscopy*, Dover Publications, INC, (2005).
- [49] National Institute of Standards and Technology, c2021. Disponível em <<https://cccbdb.nist.gov/adiabatic.asp>>. Último acesso em 25 de mar. de 2021.
- [50] Condon, E. (1926). *A Theory of Intensity Distribution in Band Systems. Physical Review*, 28 (6), 1182–1201. doi: 10.1103 / physrev.28.1182.
- [51] Condon, E. U. (1928). *Nuclear Motions Associated with Electron Transitions in Diatomic Molecules. Physical Review*, 32(6), 858–872. doi:10.1103/physrev.32.858.
- [52] Georgia State University. HyperPhysics, c2021. Disponível em < <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbasees/molecule/molelect.html>>. Último acesso em 30 de mar. de 2021.
- [53] SAMSON, J. A.; EDERER, D. L. *Vacuum ultraviolet spectroscopy II*, Editora Elsevier, 1999.
- [54] J. B. Birks, *Photophysics of Aromatic Molecules*. John Wiley & Sons Ltda, 1970.
- [55] GRIFFITHS, D. J. *Mecânica Quântica*. Tradução de Lara Freitas. 2 ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2011.
- [56] Rocha, AB (2007). *Intensidade de d – d Symmetry-Forbidden Electronic Transition in Cr (CO) 6. The Journal of Physical Chemistry A*, 111 (21), 4711–4713. doi: 10.1021 / jp070334b
- [57] Bode, B. M., & Gordon, M. S. (1998). *Macmolplt: a graphical user interface for GAMESS. Journal of Molecular Graphics and Modelling*, 16(3), 133–138. doi:10.1016/s1093-3263(99)00002-9
- [58] Horak, M., Hyams, I. J., & Lippincott, E. R. (1966). *The vibrational spectra thiophene derivatives: the monohalogenothiophenes. Spectrochimica Acta*, 22(7), 1355–1363. doi:10.1016/0371-1951(66)80039-5

- [59] Paliani, G., & Cataliotti, R. (1982). *Vibrational spectra and assignments for 3-halogeno-derivatives of thiophene*. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, 38(7), 751–754. doi:10.1016/0584-8539(82)80062-7
- [60] Paliani, G., & Cataliotti, R. (1981). *Vibrational spectra and assignments for 2-chloro and 2-bromo derivatives of thiophene, selenophene and tellurophene*. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, 37(8), 707–710. doi:10.1016/0584-8539(81)80071-2
- [61] Trofimov, A., Schirmer, J., Holland, DM., Karlsson, L., Maripuu, R., Siegbahn, K., & Potts, A.. (2001). *Um estudo experimental e teórico dos espectros de fotoelétrons da concha de valência do tiofeno, 2-clorotiofeno e 3-clorotiofeno*. *Chemical Physics*, 263 (1), 167–193. doi: 10.1016 / s0301-0104 (00) 00334-7 .

## APÊNDICE A - Aproximação de Hartree-Fock (HF)

O desenvolvimento do método aproximativo de HF inicia-se a partir da equação do Hamiltoniano eletrônico, dado pela equação (2). Nela podemos aplicar uma outra aproximação, a de Born-Oppenheimer<sup>[3]</sup>, ao considerar que os elétrons se movem mais rapidamente que os núcleos, desta maneira é possível considerar que os núcleos estejam estáticos em relação ao movimento dos elétrons. Com isto, a equação (2) torna-se:

$$\hat{H}_{mol} = H_{el} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} \quad (\text{A-1})$$

como o último termo da equação (A-1) também diz respeito somente aos núcleos das moléculas, ele é constante para um certo conjunto de átomos. Então, o Hamiltoniano a ser tratado será,

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

e para resolve-lo retornaremos para as contribuições de John Clarke Slater<sup>[21]</sup>. Um método por ele desenvolvido, denominado de determinante de Slater, fornece uma combinação antissimétrica para um dado conjunto  $\{\chi_a\}$  de  $N$  spin-orbitais. Este determinante respeita o princípio da exclusão de Pauli, ou seja, dois elétrons descritos por um mesmo orbital espacial devem ter spins diferentes.

A forma geral de um determinante de Slater é:

$$\langle x_1, x_2, \dots, x_N | \Phi_0 \rangle = (N!)^{-1/2} \begin{bmatrix} \chi_i(x_1) & \chi_j(x_1) & \dots & \chi_k(x_N) \\ \chi_i(x_2) & \chi_j(x_2) & \dots & \chi_k(x_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_i(x_N) & \chi_j(x_N) & \dots & \chi_k(x_N) \end{bmatrix} \quad (\text{A-3})$$

assim, na aproximação de HF vamos usar um determinante de Slater  $|\Phi_0\rangle$  formado a partir de um conjunto de spin-orbitais:

$$|\Phi_0\rangle = |\chi_1 \chi_2 \dots \chi_N\rangle \quad (\text{A-4})$$

podemos substituir o  $H_{el}$  na equação (1) escrevendo-o em termos da equação (A-4). Chegamos, assim, a uma equação que fornece a energia média para o estado, que, por sua vez, é a representação da energia eletrônica  $E_0$  na aproximação de HF,

$$E_0 = \langle |\Phi_0| H_{el} | |\Phi_0\rangle \quad (\text{A-5})$$

minimizando a energia eletrônica  $E_0$ , teremos a equação diferencial abaixo, na forma geral, que é utilizada para encontrar os orbitais de HF:

$$\hat{f}\chi_j = \varepsilon_j\chi_j \quad (\text{A-6})$$

onde  $\chi_j$  é o  $j$ -ésimo spin-orbital,  $\varepsilon_j$  é o autovalor para o spin-orbital  $j$  e  $\hat{F}$  é o operador de Fock (ou de HF) que representa o Hamiltoniano HF efetivo. Para um elétron  $i = 1$ , o operador de Fock tem a seguinte forma:

$$\hat{f}(1) = -\frac{\nabla_1^2}{2} - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{1A}} + v^{HF}(1) \quad (\text{A-7})$$

$v^{HF}$  é conhecido como *potencial de HF* e fornece a interação média do elétron 1 com todos os outros  $N - 1$  elétrons presentes no sistema.

Para os sistemas de camada fechada podemos usar a propriedade de ortonormalidade das funções de spin para reescrever o conjunto de  $N$  equações, de spin-orbital, equação (A-5), em função somente da parte espacial dos spins orbitais<sup>[25]</sup>, obtendo assim um conjunto de  $N/2$  equações:

$$\hat{f}(i)\psi_j(i) = \varepsilon_j \psi_j(i) \quad (\text{A-8})$$

considerando  $i = 1$ , com  $\varepsilon_j$  sendo a energia orbital,  $\hat{f}$  será:

$$\hat{f}(1) = \hat{H}^{core} + \sum_{a=1}^{\frac{N}{2}} [2\hat{J}_a(1) - \hat{K}_a(1)] \quad (\text{A-9})$$

$$\hat{H}^{core}(1) = -\frac{\nabla_1^2}{2} - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{1A}} \quad (\text{A-11})$$

na equação (A-9) temos dois novos operadores,  $\hat{J}_a$  e  $\hat{K}_a$ , que são conhecidos como os operadores de Coulomb e de troca, respectivamente, definidos na forma:

$$J_a(1)\psi_b(1) = \left[ \int d\vec{r}_2 \psi_a^*(2) \frac{1}{|\vec{r}_{12}|} \psi_a(2) \right] \psi_b(1) \quad (\text{A-12})$$

$$K_a(1)\psi_b(1) = \left[ \int d\vec{r}_2 \psi_a^*(2) \frac{1}{|\vec{r}_{12}|} \psi_b(2) \right] \psi_a(1) \quad (\text{A-13})$$

Até este ponto o método de aproximação HF mostrava-se satisfatório para cálculos de propriedades atômicas, pois era possível resolver numericamente as equações de HF, já para moléculas era computacionalmente inviável. Então, em 1951, o físico-químico holandês Clemens Roothan propôs o método de combinação linear de orbitais atômicos<sup>[26]</sup>, que consistia no uso de funções para orbitais moleculares obtidas como combinações de funções que representassem orbitais atômicos.

E, a partir de então, para solucionar a equação (A-9) passou-se a expandir os orbitais espaciais  $\psi_i$  como combinações lineares de um conjunto de funções de base conhecidas  $\phi_\mu$ :

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^k C_{\mu i} \phi_\mu \quad (\text{A-14})$$

substituindo a equação (A-13) na equação (A-8), obtemos:

$$\hat{f}(1) \sum_{v=1}^k C_{vi} \phi_v(1) = \varepsilon_i \sum_{v=1}^k C_{vi} \phi_v(1) \quad (\text{A-15})$$

multiplicando a equação (A-14) por  $\phi_\mu^*$ , o problema passará a ser tratado de forma matricial.

$$\sum_{v=1}^k F_{\mu v} C_{vi} = \varepsilon_i \sum_{v=1}^k S_{\mu v} C_{vi} \quad (\text{A-16})$$

sendo  $F_{\mu v}$  a matriz de Fock, na qual para cada um dos elementos tem-se o operador de Fock  $\hat{f}(i)$  atuando sobre um orbital atômico. Integrando sobre as coordenadas do elétron 1, obtém-se:

$$F_{\mu v} = \int d\vec{r}_1 \phi_{\mu}^*(1) f(1) \phi_v(1) \quad (\text{A-17})$$

já  $S_{\mu v}$  é a matriz de sobreposição, na qual cada elemento é uma integral de sobreposição de um orbital atômico sobre o outro. Integrando sobre as coordenadas do elétron 1,

$$S_{\mu v} = \int d\vec{r}_1 \phi_{\mu}^*(1) \phi_v(1) \quad (\text{A-18})$$

agora, podemos reescrever a equação (A-15) na sua forma mais conhecida: equação de Hartree-Fock-Roothaan,

$$\sum_{v=1}^k C_{vi} (F_{\mu v} - \varepsilon_i S_{\mu v}) = 0 \quad \mu = 1, 2, \dots, k \quad (\text{A-19})$$

que forma um conjunto de  $k$  equações homogêneas lineares simultâneas nos  $k$  coeficientes  $C_{vi}$  que descrevem os orbitais atômicos  $\psi_i$  da equação (A-14). Como queremos um conjunto completo de soluções, devemos obter uma solução não trivial para equação (A-19),

$$\det(f_{\mu v} - \varepsilon_i S_{\mu v}) = 0 \quad (\text{A-20})$$

essa equação irá fornecer os valores de energia orbital  $\varepsilon_i$ . A matriz de Fock, equação (A-16), pode ser dividida em duas partes,

$$F_{\mu v} = H_{\mu v}^{core} + G_{\mu v} \quad (\text{A-21})$$

podemos escrever os termos da equação (A-21) com funções de base:

$$H_{\mu\nu}^{core} = \int d\vec{r}_1 \phi_\mu^*(1) \left[ -\frac{\nabla_1^2}{2} - \sum_A \frac{Z_A}{r_{1A}} \right] \phi_\nu(1) \quad (\text{A-22})$$

na equação (A-22) estão envolvidos apenas termos de 1 elétron: energia cinética do elétron  $\left(\frac{\nabla_1^2}{2}\right)$ ; interação elétron-núcleo  $\left(\sum_A \frac{Z_A}{r_{1A}}\right)$ .

$$G_{\mu\nu} = \sum_{a=1}^{\frac{N}{2}} \int d\vec{r}_1 \phi_\mu^*(1) [2J_a(1) - K_a(1)] \phi_\nu(1) \quad (\text{A-23})$$

na equação (A-23) estão envolvidos termos de 2 elétrons: operadores de Colomb  $J_a$  e de troca  $K_a$ .

Podemos substituir as equações (A-11) e (A-12) na equação (A-23),

$$G_{\mu\nu} = \sum_{a=1}^{\frac{N}{2}} \int d\vec{r}_1 \phi_\mu^*(1) \left[ 2 \int d\vec{r}_2 \psi_a^*(2) \frac{1}{r_{12}} \psi_a(2) - \int d\vec{r}_2 \psi_a^*(2) \frac{1}{r_{12}} \psi_b(2) \right] \phi_\nu(1) \quad (\text{A-24})$$

reescrevendo,

$$G_{\mu\nu} = \sum_{a=1}^{\frac{N}{2}} 2 \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \phi_\mu^*(1) \left[ \psi_a^*(2) \frac{1}{r_{12}} \psi_a(2) \right] \phi_\nu(1) - \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \phi_\mu^*(1) \left[ \psi_a^*(2) \frac{1}{r_{12}} \psi_b(2) \right] \phi_\nu(1) \quad (\text{A-25})$$

na equação (A-25), a parte destacada em vermelho representa um operador de troca. Sendo assim,

$$G_{\mu\nu} = \sum_{a=1}^{\frac{N}{2}} 2 \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \phi_\mu^*(1) \left[ \psi_a^*(2) \frac{1}{r_{12}} \psi_a(2) \right] \phi_\nu(1) - \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \phi_\mu^*(1) \left[ \psi_a^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_\nu(2) \right] \psi_a(1) \quad (\text{A-26})$$

usando a equação (A-13) na equação (A-26), chegamos a seguinte forma:

$$G_{\mu\nu} = \sum_{a=1}^{\frac{N}{2}} \sum_{\lambda=1}^k \sum_{\sigma=1}^k C_{\sigma a}^* C_{\lambda a} \left\{ 2 \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \phi_{\mu}^*(1) \left[ \phi_{\sigma}^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_{\lambda}(2) \right] \phi_{\nu} \right. \\ \left. - \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \phi_{\mu}^*(1) \left[ \phi_{\sigma}^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_{\nu}(2) \right] \phi_{\lambda} \right\} \quad (\text{A-27})$$

multiplicando a segunda parte da equação (A-27) por  $\frac{2}{2}$ :

$$G_{\mu\nu} = \sum_{a=1}^{\frac{N}{2}} \sum_{\lambda=1}^k \sum_{\sigma=1}^k C_{\sigma a}^* C_{\lambda a} 2 \left\{ \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \phi_{\mu}^*(1) \left[ \phi_{\sigma}^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_{\lambda}(2) \right] \phi_{\nu} \right. \\ \left. - \frac{1}{2} \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \phi_{\mu}^*(1) \left[ \phi_{\sigma}^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_{\nu}(2) \right] \phi_{\lambda} \right\} \quad (\text{A-28})$$

definindo as integrais de repulsão para dois elétrons como sendo:

$$(\mu\lambda|\sigma\nu) = \int d\vec{r}_1 \int \frac{d\vec{r}_2 \phi_{\mu}^*(1) \phi_{\lambda}(1) \phi_{\sigma}^*(2) \phi_{\nu}(2)}{r_{12}} \quad (\text{A-29})$$

podemos, também, tomar  $P_{\lambda\sigma}$  como sendo os elementos da matriz densidade:

$$P_{\lambda\sigma} = 2 \sum_{a=1}^{\frac{N}{2}} C_{\mu a} C_{\nu a}^* \quad (\text{A-30})$$

então, usando as equações (A-29) e (A-30) podemos escrever a equação (A-28) da seguinte forma:

$$G_{\mu\nu} = \sum_{\lambda=1}^k \sum_{\sigma=1}^k P_{\lambda\sigma} \left[ (\mu\nu|\sigma\lambda) - \frac{1}{2} (\mu\lambda|\sigma\nu) \right] \quad (\text{A-31})$$

Para solucionar as equações de Hartree-Fock-Roothaan será necessário, primeiramente, fornecer o número de elétrons, a posição e o número atômico dos núcleos. Posteriormente é fornecido um conjunto de funções de base, os  $\phi_{\mu}$  da equação (A-14), onde, em geral, são usadas funções gaussianas cartesianas.

Então, para se calcular o operador de Fock  $\hat{f}$  faz-se uma escolha inicial para os coeficientes  $C_{\mu i}$ , da equação (A-13), e a partir disso é possível calcular os elementos da matriz de Fock, equação (A-20) e resolver a equação (A-19). Ao fazer isso obtém-se um conjunto de  $\varepsilon_i$  inicial, estes que por sua vez são utilizados para solucionar a equação (A-18) e, com isso, encontrar um novo conjunto de coeficientes  $C_{\mu i}$ ; então com os novos coeficientes é recalculada a matriz de Fock, os autovalores  $\varepsilon_i$  e um novo conjunto de  $C_{\mu i}$  é obtido. O processo deve ser repetido até que a energia eletrônica tenha convergido. Quando isto ocorrer pode-se então calcular algumas propriedades, como, por exemplo, a energia do estado fundamental, que é dada na seguinte forma:

$$E_{TOT} = \langle \Phi_0 | H_{mol} | \Phi_0 \rangle \quad (A-32)$$

substituindo (A-1) em (A-32),

$$E_{TOT} = \langle \Phi_0 | H_{el} | \Phi_0 \rangle + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (A-33)$$

relembrando (A-5) chegamos finalmente em:

$$E_{TOT} = E_0 + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (A-34)$$

## APÊNDICE B – GEOMETRIA OTIMIZADA

**Tabela B.1:** Geometria otimizada da molécula de 2-cloro tiofeno na base aug-cc-pVDZ com o funcional B3LYP.

| ÁTOMO | X (Å)         | Y (Å)         | Z (Å)        |
|-------|---------------|---------------|--------------|
| CL    | -2,0594621997 | 0,0078467922  | 0,0000000000 |
| S     | 0,7098136004  | -1,1410515651 | 0,0000000000 |
| C     | -0,3512477022 | 0,2232794703  | 0,0000000000 |
| C     | 2,0901310454  | -0,1094435578 | 0,0000000000 |
| C     | 1,7355549609  | 1,2075380729  | 0,0000000000 |
| C     | 0,3266847900  | 1,4059653934  | 0,0000000000 |
| H     | 3,0794587921  | -0,5363129182 | 0,0000000000 |
| H     | 2,4519231577  | 2,0161673935  | 0,0000000000 |
| H     | -0,1593955315 | 2,3696473165  | 0,0000000000 |

**Tabela B.2:** Geometria otimizada da molécula de 3-cloro tiofeno na base aug-cc-pVDZ com o funcional B3LYP.

| ÁTOMO | X (Å)         | Y (Å)         | Z (Å)        |
|-------|---------------|---------------|--------------|
| CL    | 1,4494210263  | 1,1734929998  | 0,0000000000 |
| S     | 0,0926660220  | 1,3057856896  | 0,0000000000 |
| C     | -0,5555531683 | 0,0402238462  | 0,0000000000 |
| C     | 0,3013907798  | -10200271149  | 0,0000000000 |
| C     | 1,9316884011  | -0,4766581282 | 0,0000000000 |
| C     | -0,4318031993 | 2,2489451336  | 0,0000000000 |
| H     | 0,0627281332  | -2,0691106970 | 0,0000000000 |
| H     | 2,1908357402  | 1,9547299755  | 0,0000000000 |
| H     | -2,2835169292 | 0,23696473165 | 0,0000000000 |

**Tabela B.3:** Geometria otimizada da molécula de tiofeno na base aug-cc-pVDZ com o funcional B3LYP.

| ÁTOMO | X (Å)         | Y (Å)         | Z (Å)         |
|-------|---------------|---------------|---------------|
| S     | -0,0000000000 | 0,0000000000  | 1,7572905022  |
| S     | -0,0000000000 | -1,2291282945 | 0,5640940628  |
| C     | 0,0000000000  | 1,2291282945  | 0,5640940628  |
| C     | -0,0000000000 | -0,7152892148 | -0,6788933727 |
| C     | 0,0000000000  | 0,7152892148  | -0,6788933727 |
| H     | -0,0000000000 | -1,3123067495 | -1,5686169888 |
| H     | 0,0000000000  | 1,3123067495  | -1,5686169888 |
| H     | -0,0000000000 | -2,2603815464 | 0,8444410476  |
| H     | 0,0000000000  | 2,2603815464  | 0,8444410476  |

## APÊNDICE C – Resultados Calculados

### Apêndice C.1- Convolução Gaussiana do 2-cloro tiofeno

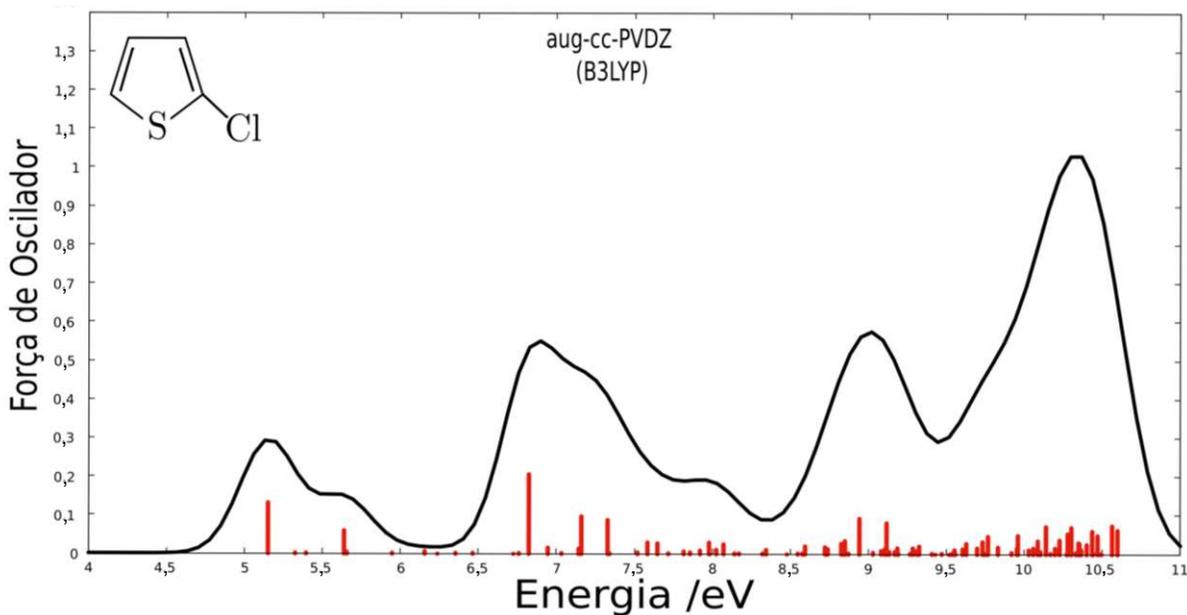


Figura C.1.1: Convolução gaussiana dos cálculos TDDFT para estados excitados com o funcional B3LYP na base aug-cc-pVDZ para o 2-cloro tiofeno.

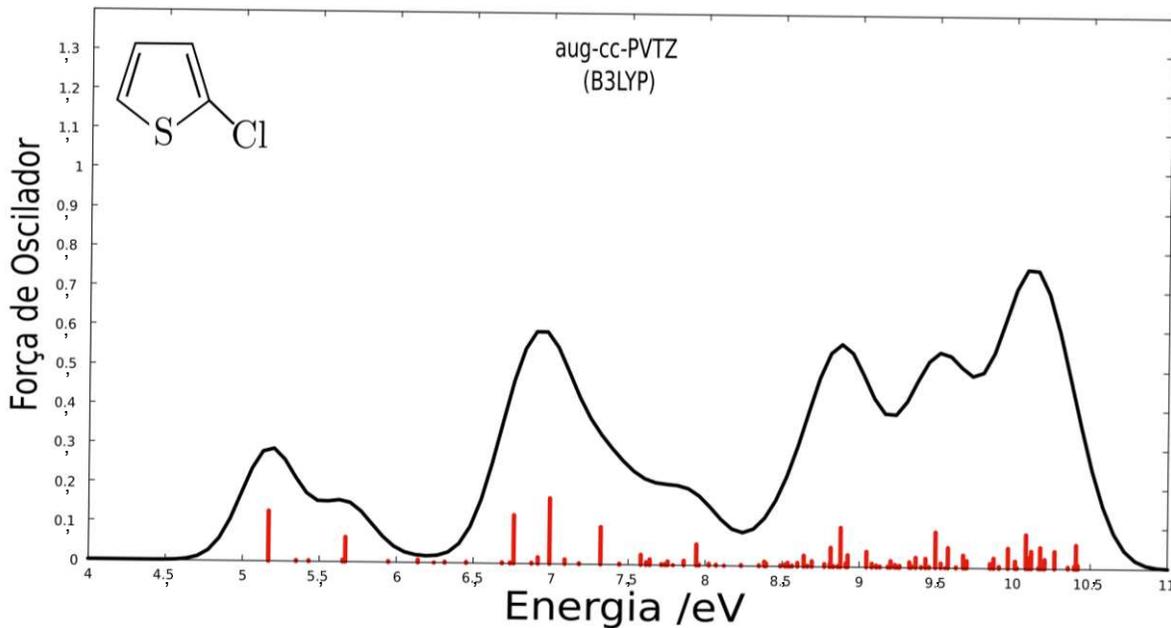


Figura C.1.2: Convolução gaussiana dos cálculos TDDFT para estados excitados com o funcional CAM-B3LYP na base aug-cc-pVDZ para o 2-cloro tiofeno.

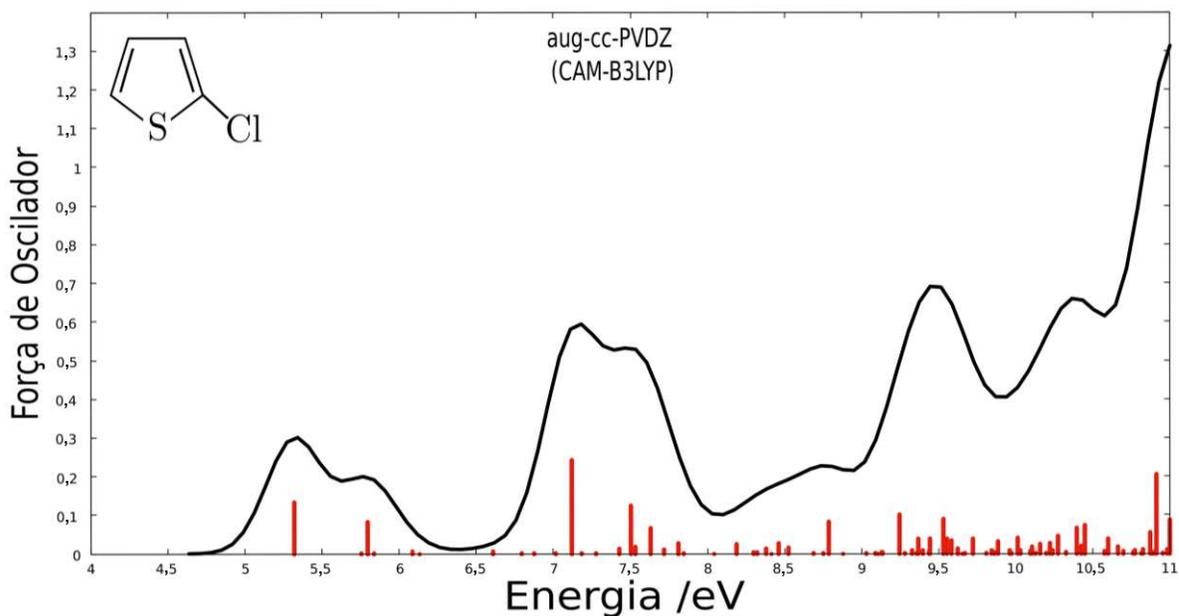


Figura C.1.3: Convolução gaussiana dos cálculos TDDFT para estados excitados com o funcional CAM-B3LYP na base aug-cc-pVDZ para o 2-cloro tiofeno.

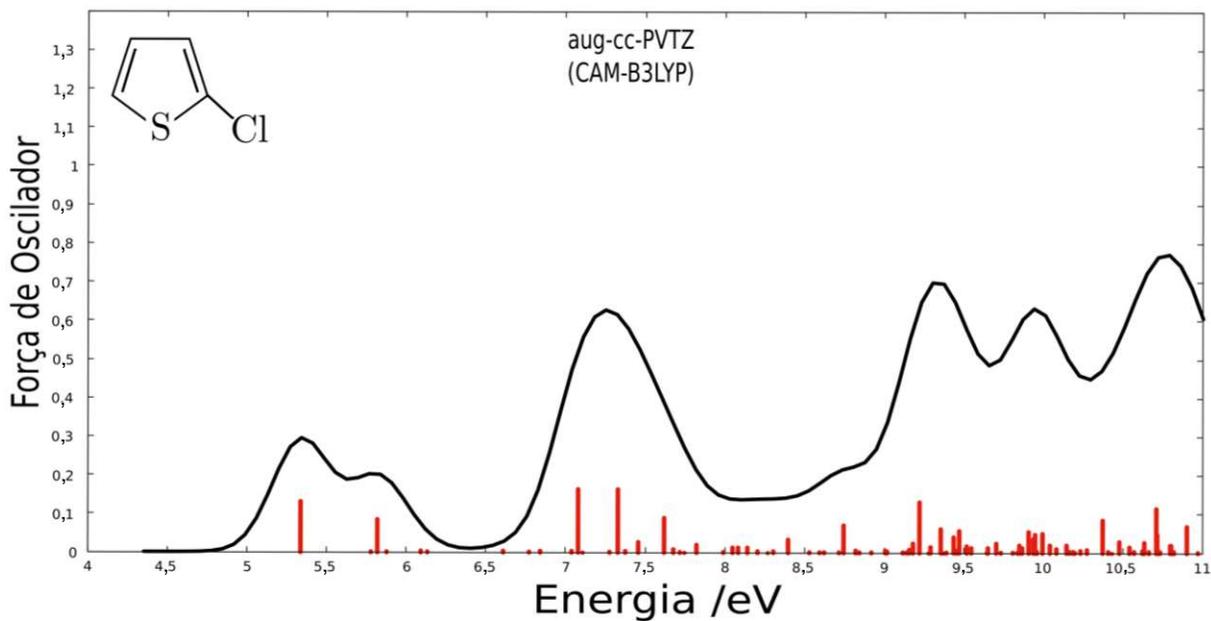


Figura C.1.4: Convolução gaussiana dos cálculos TDDFT para estados excitados com o funcional CAM-B3LYP na base aug-cc-pVTZ para o 2-cloro tiofeno.

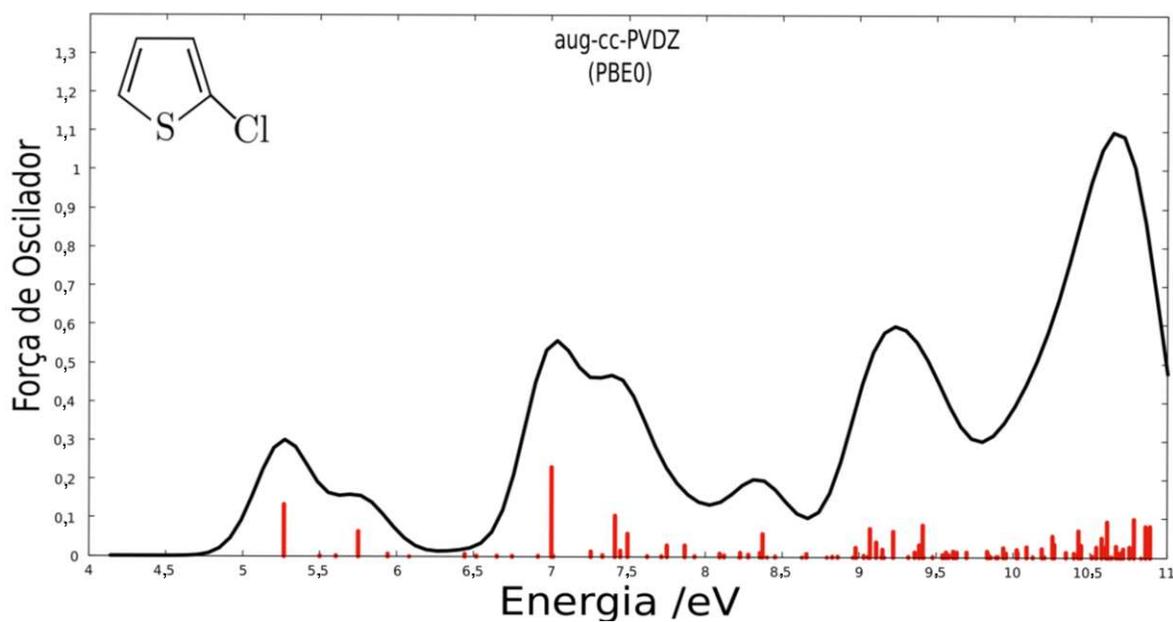


Figura C.1.5: Convolução gaussiana dos cálculos TDDFT para estados excitados com o funcional PBE0 na base aug-cc-pVDZ para o 2-cloro tiofeno.

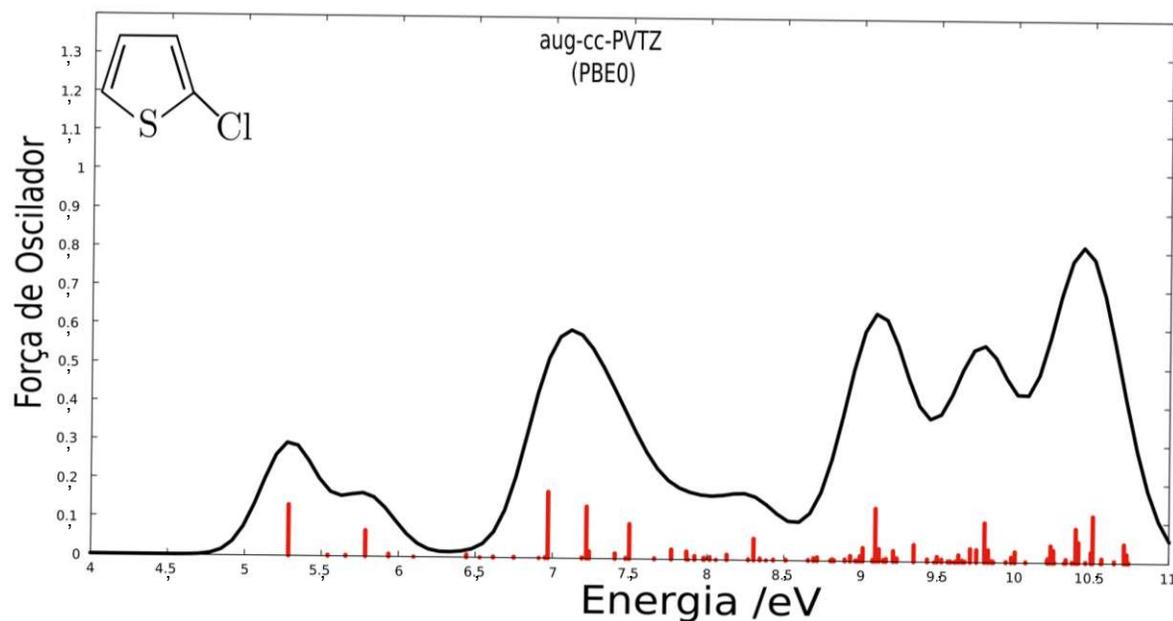


Figura C.1.6: Convolução gaussiana dos cálculos TDDFT para estados excitados com o funcional PBE0 na base aug-cc-pVTZ para o 2-cloro tiofeno.

## APÊNDICE C.2 - Convolução Gaussiana do 3-Cloro Tiofeno

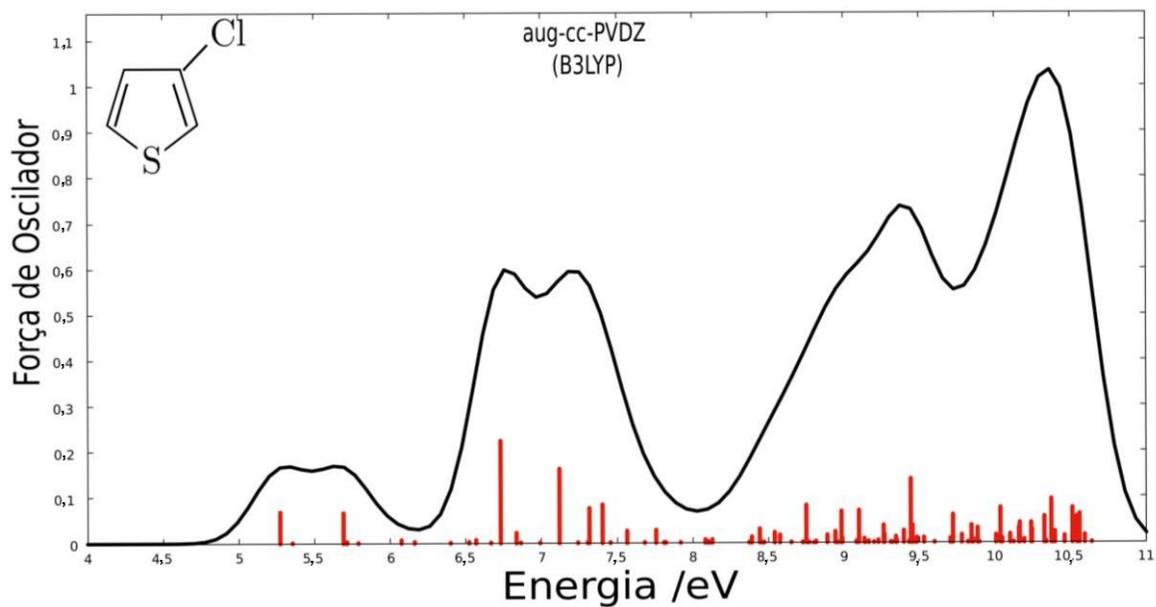


Figura C.2.1: Convolução gaussiana dos cálculos TDDFT para estados excitados com o funcional B3LYP na base aug-cc-pVDZ para o 3-cloro tiofeno.

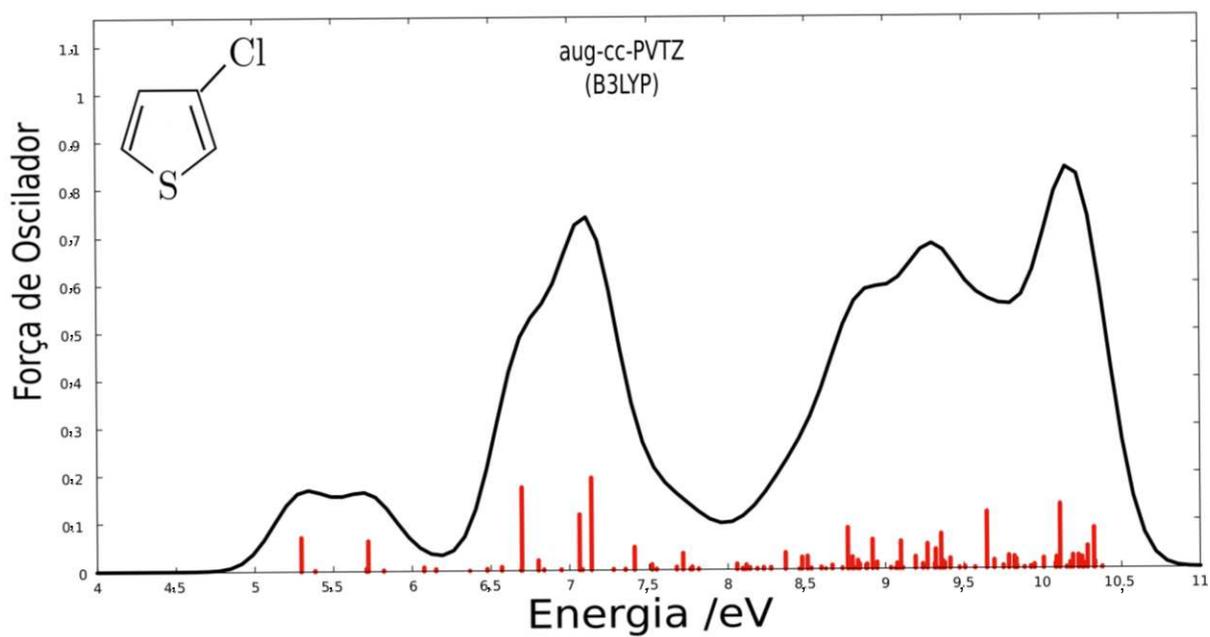


Figura C.2.2: Convolução gaussiana dos cálculos TDDFT para estados excitados com o funcional B3LYP na base aug-cc-pVTZ para o 3-cloro tiofeno.

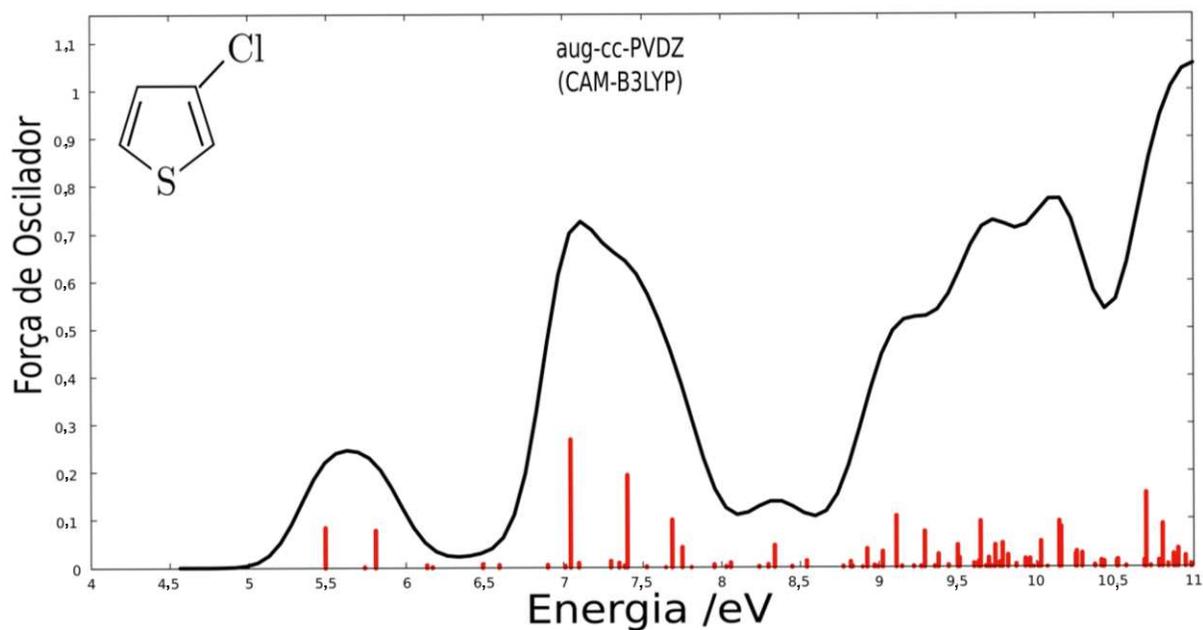


Figura C.2.3: Convolução gaussiana dos cálculos TDDFT para estados excitados com o funcional CAM-B3LYP na base aug-cc-pVDZ para o 3-cloro tiofeno.

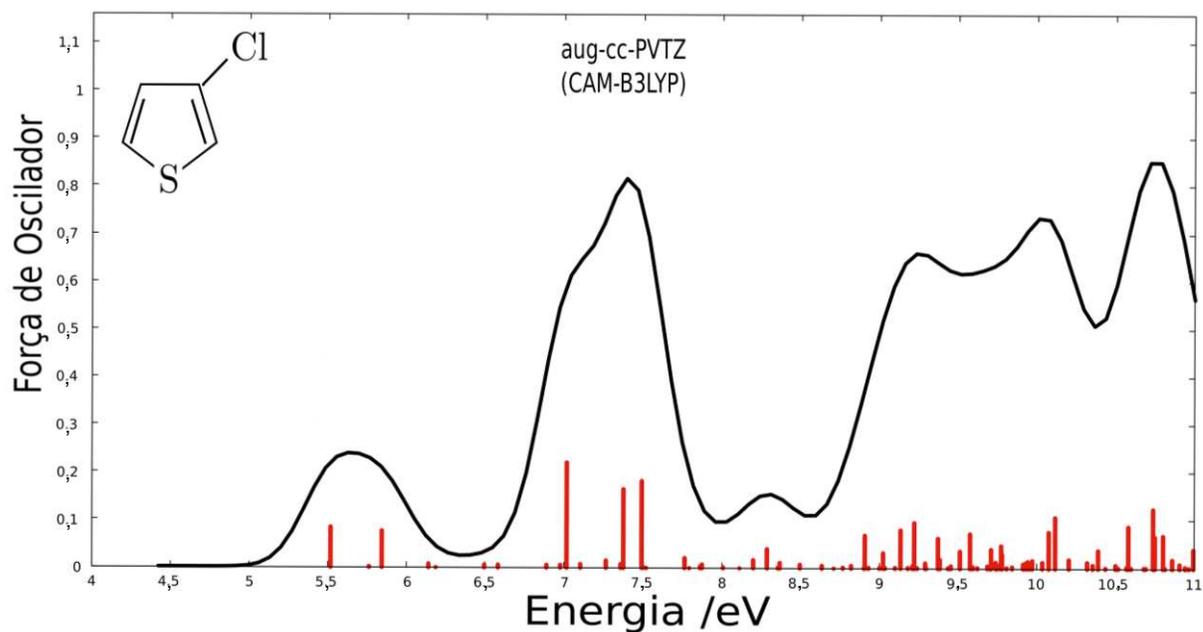


Figura C.2.4: Convolução gaussiana dos cálculos TDDFT para estados excitados com o funcional CAM-B3LYP na base aug-cc-pVTZ para o 3-cloro tiofeno.

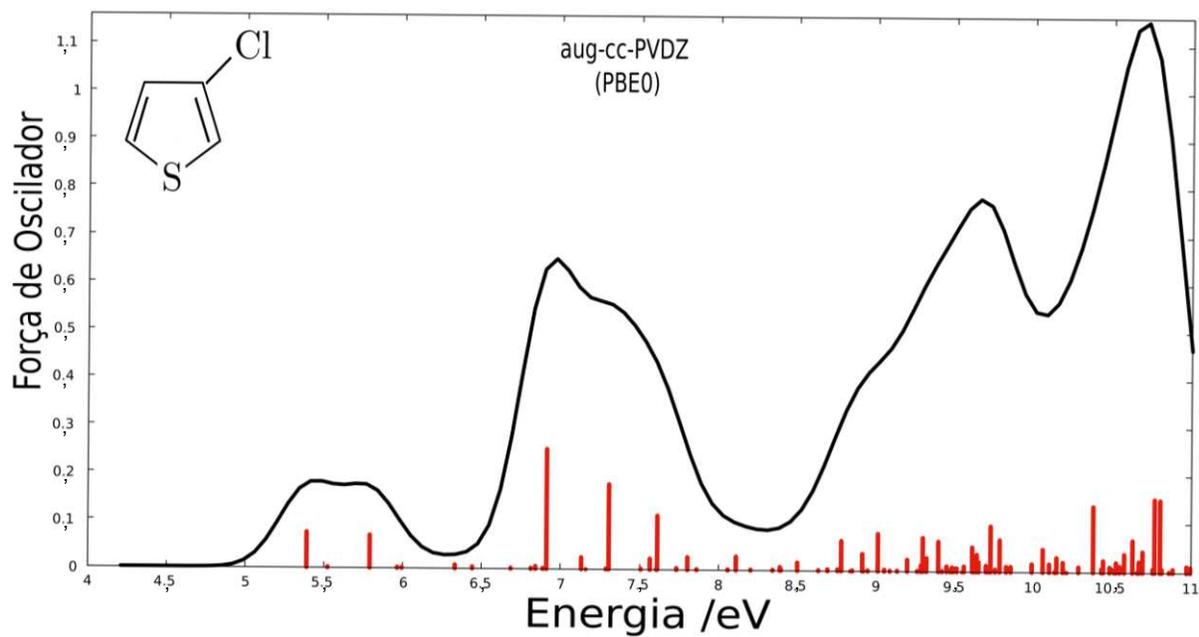


Figura C.2.5: Convolução gaussiana dos cálculos TDDFT para estados excitados com o funcional PBE0 na base aug-cc-pVDZ para o 3-cloro tiofeno.

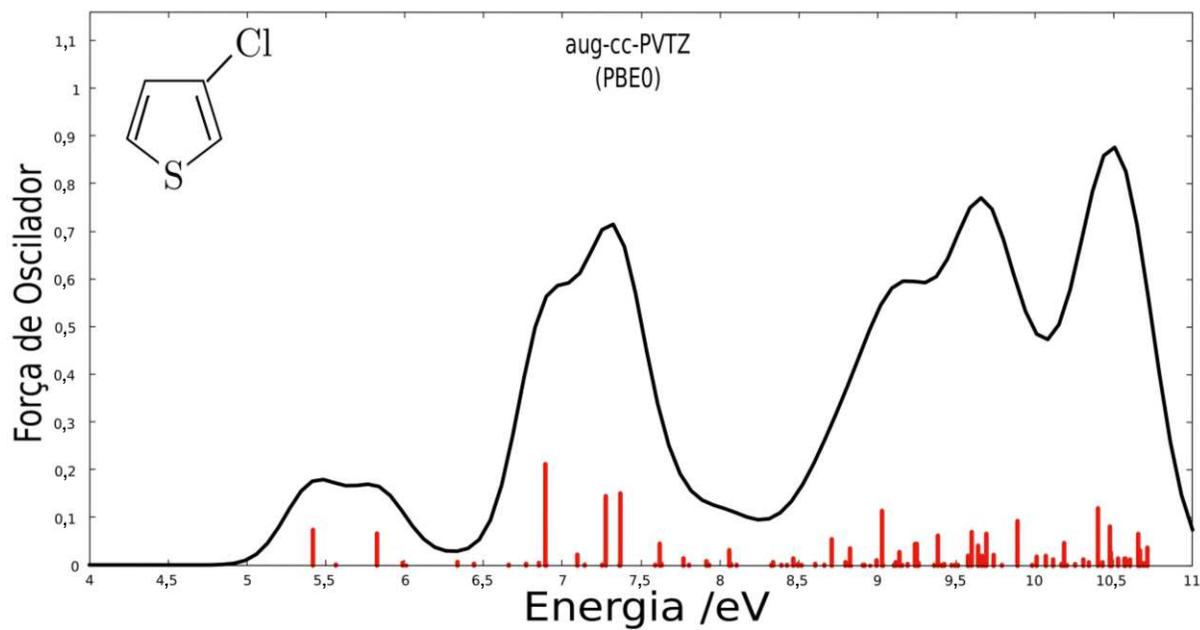


Figura C.2.6: Convolução gaussiana dos cálculos TDDFT para estados excitados com o funcional PBE0 na base aug-cc-pVTZ para o 3-cloro tiofeno.

## APÊNDICE C.3 - Cálculos dos Estados Excitados do 2-Cloro Tiofeno

**Tabela C.3.1:** Resultado dos cálculos TDDFT para 100 estado excitados com os funcionais B3LYP, CAM-B3LYP e PBE0 na base aug-cc-pVDZ para o 2-cloro tiofeno.

| B3LYP  |              |                    | CAM-B3LYP |              |                    | PBE0   |              |                    |        |
|--------|--------------|--------------------|-----------|--------------|--------------------|--------|--------------|--------------------|--------|
| Estado | Energia (eV) | Força de Oscilador | Estado    | Energia (eV) | Força de Oscilador | Estado | Energia (eV) | Força de Oscilador |        |
| 1      | A'           | 5,151              | 0,1301    | A'           | 5,319              | 0,1335 | A'           | 5,266              | 0,1334 |
| 2      | A''          | 5,326              | 0,0009    | A''          | 5,757              | 0,0006 | A''          | 5,499              | 0,0004 |
| 3      | A''          | 5,398              | 0,0018    | A'           | 5,797              | 0,0817 | A''          | 5,607              | 0,0014 |
| 4      | A'           | 5,641              | 0,0597    | A''          | 5,837              | 0,0020 | A'           | 5,752              | 0,0636 |
| 5      | A''          | 5,658              | 0,0040    | A''          | 6,087              | 0,0053 | A''          | 5,942              | 0,0050 |
| 6      | A''          | 5,946              | 0,0002    | A''          | 6,131              | 0,0001 | A''          | 6,078              | 0,0001 |
| 7      | A''          | 6,155              | 0,0062    | A''          | 6,608              | 0,0063 | A''          | 6,439              | 0,0052 |
| 8      | A''          | 6,239              | 0,0000    | A''          | 6,794              | 0,0011 | A''          | 6,518              | 0,0010 |
| 9      | A''          | 6,351              | 0,0004    | A''          | 6,874              | 0,0021 | A''          | 6,652              | 0,0002 |
| 10     | A''          | 6,462              | 0,0002    | A''          | 7,017              | 0,0015 | A''          | 6,749              | 0,0004 |
| 11     | A''          | 6,723              | 0,0000    | A'           | 7,122              | 0,2422 | A''          | 6,914              | 0,0003 |
| 12     | A''          | 6,758              | 0,0024    | A''          | 7,184              | 0,0006 | A'           | 7,002              | 0,2312 |
| 13     | A'           | 6,825              | 0,2040    | A''          | 7,277              | 0,0008 | A''          | 7,017              | 0,0019 |
| 14     | A''          | 6,945              | 0,0145    | A''          | 7,428              | 0,0132 | A''          | 7,258              | 0,0135 |
| 15     | A''          | 7,034              | 0,0014    | A'           | 7,503              | 0,1228 | A''          | 7,334              | 0,0033 |
| 16     | A''          | 7,143              | 0,0135    | A''          | 7,532              | 0,0168 | A'           | 7,413              | 0,1064 |
| 17     | A'           | 7,161              | 0,0965    | A'           | 7,632              | 0,0655 | A''          | 7,452              | 0,0143 |
| 18     | A'           | 7,331              | 0,0873    | A''          | 7,720              | 0,0110 | A'           | 7,498              | 0,0599 |
| 19     | A''          | 7,338              | 0,0018    | A''          | 7,809              | 0,0004 | A''          | 7,627              | 0,0018 |
| 20     | A''          | 7,518              | 0,0034    | A'           | 7,813              | 0,0269 | A''          | 7,716              | 0,0023 |
| 21     | A'           | 7,586              | 0,0296    | A''          | 7,846              | 0,0014 | A'           | 7,752              | 0,0287 |
| 22     | A'           | 7,649              | 0,0270    | A''          | 8,044              | 0,0000 | A'           | 7,870              | 0,0286 |
| 23     | A''          | 7,715              | 0,0004    | A'           | 8,189              | 0,0238 | A''          | 7,935              | 0,0004 |
| 24     | A'           | 7,817              | 0,0068    | A'           | 8,298              | 0,0031 | A'           | 8,093              | 0,0084 |
| 25     | A''          | 7,856              | 0,0029    | A''          | 8,320              | 0,0039 | A''          | 8,126              | 0,0035 |
| 26     | A'           | 7,922              | 0,0091    | A'           | 8,378              | 0,0125 | A''          | 8,224              | 0,0000 |
| 27     | A'           | 7,981              | 0,0286    | A''          | 8,412              | 0,0000 | A'           | 8,226              | 0,0100 |
| 28     | A''          | 7,982              | 0,0000    | A'           | 8,458              | 0,0264 | A'           | 8,281              | 0,0055 |
| 29     | A'           | 8,023              | 0,0107    | A'           | 8,522              | 0,0160 | A'           | 8,357              | 0,0102 |
| 30     | A'           | 8,073              | 0,0242    | A''          | 8,689              | 0,0005 | A'           | 8,372              | 0,0590 |
| 31     | A''          | 8,139              | 0,0006    | A''          | 8,750              | 0,0004 | A''          | 8,405              | 0,0001 |
| 32     | A''          | 8,171              | 0,0003    | A'           | 8,788              | 0,0832 | A''          | 8,457              | 0,0008 |
| 33     | A''          | 8,321              | 0,0002    | A''          | 8,879              | 0,0001 | A''          | 8,629              | 0,0000 |
| 34     | A''          | 8,346              | 0,0101    | A''          | 9,032              | 0,0012 | A''          | 8,657              | 0,0090 |
| 35     | A''          | 8,480              | 0,0001    | A''          | 9,087              | 0,0008 | A''          | 8,789              | 0,0001 |
| 36     | A''          | 8,547              | 0,0005    | A''          | 9,103              | 0,0000 | A''          | 8,826              | 0,0019 |

|    |    |        |        |    |        |        |    |        |        |
|----|----|--------|--------|----|--------|--------|----|--------|--------|
| 37 | A" | 8,575  | 0,0017 | A' | 9,130  | 0,0045 | A" | 8,863  | 0,0004 |
| 38 | A" | 8,585  | 0,0001 | A" | 9,134  | 0,0041 | A" | 8,958  | 0,0000 |
| 39 | A' | 8,595  | 0,0204 | A' | 9,243  | 0,1002 | A' | 8,977  | 0,0254 |
| 40 | A' | 8,722  | 0,0171 | A" | 9,282  | 0,0002 | A" | 8,984  | 0,0000 |
| 41 | A" | 8,733  | 0,0010 | A" | 9,327  | 0,0085 | A' | 9,027  | 0,0033 |
| 42 | A' | 8,738  | 0,0122 | A" | 9,355  | 0,0009 | A" | 9,058  | 0,0019 |
| 43 | A' | 8,828  | 0,0257 | A' | 9,369  | 0,0372 | A' | 9,072  | 0,0736 |
| 44 | A" | 8,836  | 0,0007 | A" | 9,398  | 0,0082 | A' | 9,109  | 0,0372 |
| 45 | A" | 8,850  | 0,0001 | A" | 9,435  | 0,0061 | A" | 9,144  | 0,0014 |
| 46 | A' | 8,851  | 0,0342 | A' | 9,439  | 0,0375 | A' | 9,150  | 0,0189 |
| 47 | A" | 8,873  | 0,0014 | A' | 9,527  | 0,0899 | A" | 9,163  | 0,0000 |
| 48 | A' | 8,942  | 0,0923 | A" | 9,550  | 0,0386 | A' | 9,222  | 0,0665 |
| 49 | A' | 9,028  | 0,0042 | A' | 9,582  | 0,0340 | A" | 9,322  | 0,0016 |
| 50 | A" | 9,084  | 0,0088 | A' | 9,621  | 0,0122 | A' | 9,359  | 0,0132 |
| 51 | A" | 9,103  | 0,0131 | A" | 9,623  | 0,0013 | A" | 9,392  | 0,0317 |
| 52 | A' | 9,116  | 0,0798 | A" | 9,652  | 0,0001 | A' | 9,411  | 0,0812 |
| 53 | A" | 9,134  | 0,0067 | A" | 9,668  | 0,0003 | A" | 9,417  | 0,0008 |
| 54 | A" | 9,166  | 0,0055 | A' | 9,721  | 0,0381 | A" | 9,476  | 0,0006 |
| 55 | A' | 9,188  | 0,0150 | A" | 9,809  | 0,0010 | A' | 9,542  | 0,0057 |
| 56 | A" | 9,194  | 0,0010 | A' | 9,840  | 0,0093 | A" | 9,553  | 0,0064 |
| 57 | A" | 9,270  | 0,0014 | A" | 9,862  | 0,0037 | A' | 9,563  | 0,0130 |
| 58 | A' | 9,286  | 0,0158 | A" | 9,884  | 0,0304 | A" | 9,581  | 0,0053 |
| 59 | A' | 9,306  | 0,0076 | A' | 9,958  | 0,0075 | A' | 9,608  | 0,0153 |
| 60 | A" | 9,317  | 0,0070 | A" | 9,969  | 0,0003 | A" | 9,610  | 0,0017 |
| 61 | A" | 9,325  | 0,0187 | A' | 10,012 | 0,0414 | A" | 9,614  | 0,0001 |
| 62 | A" | 9,407  | 0,0002 | A" | 10,030 | 0,0071 | A" | 9,635  | 0,0137 |
| 63 | A" | 9,431  | 0,0000 | A" | 10,089 | 0,0055 | A" | 9,699  | 0,0125 |
| 64 | A' | 9,472  | 0,0012 | A' | 10,102 | 0,0175 | A' | 9,832  | 0,0151 |
| 65 | A" | 9,520  | 0,0000 | A" | 10,128 | 0,0010 | A' | 9,839  | 0,0081 |
| 66 | A" | 9,535  | 0,0006 | A' | 10,155 | 0,0235 | A" | 9,855  | 0,0002 |
| 67 | A' | 9,553  | 0,0095 | A" | 10,199 | 0,0010 | A" | 9,890  | 0,0006 |
| 68 | A" | 9,559  | 0,0019 | A" | 10,222 | 0,0265 | A" | 9,902  | 0,0023 |
| 69 | A' | 9,607  | 0,0131 | A' | 10,239 | 0,0092 | A' | 9,936  | 0,0248 |
| 70 | A' | 9,629  | 0,0278 | A" | 10,273 | 0,0447 | A' | 9,954  | 0,0106 |
| 71 | A" | 9,696  | 0,0143 | A' | 10,325 | 0,0045 | A' | 10,020 | 0,0205 |
| 72 | A' | 9,732  | 0,0319 | A' | 10,393 | 0,0117 | A" | 10,029 | 0,0133 |
| 73 | A" | 9,749  | 0,0022 | A" | 10,394 | 0,0665 | A' | 10,086 | 0,0269 |
| 74 | A' | 9,768  | 0,0451 | A' | 10,423 | 0,0203 | A" | 10,127 | 0,0011 |
| 75 | A' | 9,830  | 0,0164 | A" | 10,444 | 0,0061 | A' | 10,182 | 0,0221 |
| 76 | A" | 9,915  | 0,0046 | A' | 10,447 | 0,0732 | A" | 10,203 | 0,0007 |
| 77 | A" | 9,952  | 0,0160 | A" | 10,572 | 0,0058 | A" | 10,253 | 0,0540 |
| 78 | A" | 9,960  | 0,0483 | A' | 10,599 | 0,0378 | A" | 10,265 | 0,0327 |
| 79 | A" | 10,028 | 0,0112 | A' | 10,661 | 0,0169 | A' | 10,342 | 0,0125 |
| 80 | A' | 10,059 | 0,0163 | A" | 10,695 | 0,0057 | A" | 10,394 | 0,0116 |
| 81 | A' | 10,086 | 0,0326 | A" | 10,762 | 0,0035 | A' | 10,424 | 0,0693 |
| 82 | A" | 10,103 | 0,0056 | A" | 10,773 | 0,0081 | A' | 10,443 | 0,0309 |
| 83 | A' | 10,140 | 0,0711 | A' | 10,812 | 0,0009 | A" | 10,443 | 0,0019 |
| 84 | A" | 10,169 | 0,0005 | A' | 10,823 | 0,0107 | A" | 10,508 | 0,0031 |
| 85 | A' | 10,199 | 0,0157 | A' | 10,871 | 0,0534 | A' | 10,536 | 0,0267 |

|     |     |        |        |     |        |        |     |        |        |
|-----|-----|--------|--------|-----|--------|--------|-----|--------|--------|
| 86  | A'' | 10,226 | 0,0365 | A'' | 10,880 | 0,0003 | A'  | 10,576 | 0,0508 |
| 87  | A'' | 10,269 | 0,0014 | A'' | 10,895 | 0,0035 | A'' | 10,601 | 0,0287 |
| 88  | A'  | 10,276 | 0,0518 | A'  | 10,912 | 0,2055 | A'  | 10,607 | 0,0917 |
| 89  | A'  | 10,299 | 0,0676 | A'' | 10,951 | 0,0004 | A'' | 10,619 | 0,0005 |
| 90  | A'' | 10,329 | 0,0044 | A'' | 10,980 | 0,0105 | A'' | 10,639 | 0,0008 |
| 91  | A'' | 10,350 | 0,0302 | A'  | 10,998 | 0,0871 | A'  | 10,666 | 0,0295 |
| 92  | A'  | 10,355 | 0,0268 | A'  | 11,058 | 0,0272 | A'  | 10,682 | 0,0106 |
| 93  | A'  | 10,367 | 0,0101 | A'' | 11,064 | 0,0295 | A'' | 10,699 | 0,0119 |
| 94  | A'' | 10,397 | 0,0240 | A'' | 11,080 | 0,0009 | A'' | 10,712 | 0,0214 |
| 95  | A'  | 10,437 | 0,0594 | A'' | 11,127 | 0,0349 | A'  | 10,754 | 0,0268 |
| 96  | A'' | 10,438 | 0,0047 | A'  | 11,166 | 0,1343 | A'' | 10,780 | 0,0001 |
| 97  | A'  | 10,472 | 0,0466 | A'' | 11,178 | 0,0352 | A'  | 10,784 | 0,0982 |
| 98  | A'' | 10,490 | 0,0008 | A'  | 11,241 | 0,1023 | A'' | 10,831 | 0,0000 |
| 99  | A'  | 10,562 | 0,0729 | A'  | 11,255 | 0,0145 | A'' | 10,860 | 0,0792 |
| 100 | A'' | 10,595 | 0,0610 | A'' | 11,362 | 0,0645 | A'  | 10,886 | 0,0790 |

**Tabela C.3.2:** Resultado dos cálculos TDDFT para 100 estado excitados com os funcionais B3LYP, CAM-B3LYP e PBE0 na base aug-cc-pVTZ para o 2-cloro tiofeno.

|    |               | <b>B3LYP</b>        |                           | <b>CAM-B3LYP</b> |                     | <b>PBE0</b>               |               |                     |                           |
|----|---------------|---------------------|---------------------------|------------------|---------------------|---------------------------|---------------|---------------------|---------------------------|
|    | <b>Estado</b> | <b>Energia (eV)</b> | <b>Força de Oscilador</b> | <b>Estado</b>    | <b>Energia (eV)</b> | <b>Força de Oscilador</b> | <b>Estado</b> | <b>Energia (eV)</b> | <b>Força de Oscilador</b> |
| 1  | A'            | 5,171               | 0,1268                    | A'               | 5,340               | 0,1306                    | A'            | 5,287               | 0,1306                    |
| 2  | A''           | 5,347               | 0,0010                    | A''              | 5,779               | 0,0005                    | A''           | 5,539               | 0,0005                    |
| 3  | A''           | 5,432               | 0,0018                    | A'               | 5,821               | 0,0836                    | A''           | 5,655               | 0,0015                    |
| 4  | A''           | 5,654               | 0,0038                    | A''              | 5,878               | 0,0023                    | A'            | 5,782               | 0,0655                    |
| 5  | A'            | 5,668               | 0,0618                    | A''              | 6,090               | 0,0047                    | A''           | 5,938               | 0,0049                    |
| 6  | A''           | 5,949               | 0,0002                    | A''              | 6,133               | 0,0002                    | A''           | 6,099               | 0,0001                    |
| 7  | A''           | 6,141               | 0,0048                    | A''              | 6,610               | 0,0046                    | A''           | 6,438               | 0,0048                    |
| 8  | A''           | 6,241               | 0,0001                    | A''              | 6,774               | 0,0009                    | A''           | 6,528               | 0,0001                    |
| 9  | A''           | 6,315               | 0,0005                    | A''              | 6,840               | 0,0030                    | A''           | 6,617               | 0,0004                    |
| 10 | A''           | 6,454               | 0,0006                    | A''              | 7,037               | 0,0026                    | A''           | 6,746               | 0,0007                    |
| 11 | A''           | 6,687               | 0,0017                    | A'               | 7,080               | 0,1644                    | A''           | 6,909               | 0,0001                    |
| 12 | A''           | 6,734               | 0,0008                    | A''              | 7,107               | 0,0001                    | A''           | 6,951               | 0,0019                    |
| 13 | A'            | 6,760               | 0,1208                    | A''              | 7,276               | 0,0006                    | A'            | 6,970               | 0,1702                    |
| 14 | A''           | 6,877               | 0,0024                    | A'               | 7,328               | 0,1626                    | A''           | 7,191               | 0,0013                    |
| 15 | A''           | 6,917               | 0,0148                    | A''              | 7,378               | 0,0038                    | A'            | 7,216               | 0,1326                    |
| 16 | A'            | 6,991               | 0,1653                    | A''              | 7,459               | 0,0259                    | A''           | 7,238               | 0,0179                    |
| 17 | A''           | 7,093               | 0,0113                    | A'               | 7,620               | 0,0891                    | A''           | 7,406               | 0,0124                    |
| 18 | A''           | 7,181               | 0,0008                    | A''              | 7,677               | 0,0085                    | A''           | 7,473               | 0,0005                    |
| 19 | A'            | 7,325               | 0,0944                    | A''              | 7,719               | 0,0006                    | A'            | 7,495               | 0,0897                    |
| 20 | A''           | 7,444               | 0,0017                    | A''              | 7,749               | 0,0000                    | A''           | 7,660               | 0,0015                    |
| 21 | A'            | 7,587               | 0,0255                    | A'               | 7,825               | 0,0203                    | A'            | 7,769               | 0,0249                    |
| 22 | A'            | 7,617               | 0,0069                    | A''              | 7,991               | 0,0005                    | A'            | 7,871               | 0,0189                    |

|    |    |       |        |    |        |        |    |       |        |
|----|----|-------|--------|----|--------|--------|----|-------|--------|
| 23 | A" | 7,640 | 0,0019 | A' | 8,048  | 0,0124 | A" | 7,881 | 0,0000 |
| 24 | A' | 7,644 | 0,0124 | A' | 8,085  | 0,0127 | A' | 7,923 | 0,0082 |
| 25 | A' | 7,716 | 0,0024 | A' | 8,143  | 0,0131 | A" | 7,979 | 0,0039 |
| 26 | A" | 7,738 | 0,0019 | A" | 8,203  | 0,0034 | A' | 7,982 | 0,0044 |
| 27 | A' | 7,757 | 0,0078 | A" | 8,269  | 0,0000 | A' | 8,022 | 0,0069 |
| 28 | A" | 7,793 | 0,0000 | A' | 8,302  | 0,0046 | A" | 8,059 | 0,0000 |
| 29 | A' | 7,860 | 0,0111 | A' | 8,396  | 0,0347 | A' | 8,132 | 0,0130 |
| 30 | A' | 7,943 | 0,0517 | A" | 8,528  | 0,0003 | A" | 8,270 | 0,0006 |
| 31 | A" | 7,962 | 0,0006 | A" | 8,594  | 0,0019 | A' | 8,303 | 0,0545 |
| 32 | A" | 8,027 | 0,0027 | A" | 8,621  | 0,0011 | A" | 8,346 | 0,0027 |
| 33 | A" | 8,070 | 0,0003 | A" | 8,717  | 0,0007 | A" | 8,383 | 0,0001 |
| 34 | A" | 8,125 | 0,0001 | A' | 8,743  | 0,0718 | A" | 8,434 | 0,0004 |
| 35 | A" | 8,236 | 0,0005 | A' | 8,821  | 0,0055 | A" | 8,514 | 0,0006 |
| 36 | A" | 8,348 | 0,0005 | A" | 8,841  | 0,0020 | A" | 8,658 | 0,0006 |
| 37 | A" | 8,388 | 0,0095 | A" | 8,922  | 0,0009 | A' | 8,693 | 0,0059 |
| 38 | A' | 8,397 | 0,0069 | A' | 9,005  | 0,0059 | A" | 8,718 | 0,0088 |
| 39 | A' | 8,492 | 0,0020 | A" | 9,020  | 0,0040 | A' | 8,802 | 0,0018 |
| 40 | A" | 8,518 | 0,0033 | A" | 9,119  | 0,0002 | A" | 8,812 | 0,0040 |
| 41 | A' | 8,539 | 0,0080 | A' | 9,142  | 0,0006 | A" | 8,825 | 0,0005 |
| 42 | A" | 8,548 | 0,0000 | A" | 9,156  | 0,0083 | A' | 8,898 | 0,0043 |
| 43 | A" | 8,568 | 0,0013 | A" | 9,182  | 0,0253 | A" | 8,930 | 0,0049 |
| 44 | A' | 8,601 | 0,0092 | A" | 9,220  | 0,0007 | A' | 8,932 | 0,0131 |
| 45 | A' | 8,643 | 0,0258 | A' | 9,224  | 0,1307 | A" | 8,963 | 0,0014 |
| 46 | A" | 8,662 | 0,0016 | A" | 9,278  | 0,0001 | A" | 8,976 | 0,0008 |
| 47 | A" | 8,693 | 0,0136 | A" | 9,291  | 0,0141 | A" | 8,997 | 0,0120 |
| 48 | A" | 8,776 | 0,0051 | A' | 9,354  | 0,0623 | A' | 9,011 | 0,0348 |
| 49 | A" | 8,808 | 0,0066 | A" | 9,370  | 0,0001 | A" | 9,076 | 0,0047 |
| 50 | A' | 8,817 | 0,0478 | A" | 9,389  | 0,0012 | A' | 9,093 | 0,1362 |
| 51 | A" | 8,835 | 0,0016 | A' | 9,433  | 0,0395 | A' | 9,116 | 0,0313 |
| 52 | A" | 8,862 | 0,0002 | A" | 9,453  | 0,0067 | A" | 9,146 | 0,0036 |
| 53 | A' | 8,881 | 0,0996 | A' | 9,473  | 0,0572 | A" | 9,163 | 0,0048 |
| 54 | A" | 8,911 | 0,0079 | A" | 9,515  | 0,0178 | A' | 9,212 | 0,0256 |
| 55 | A' | 8,923 | 0,0284 | A' | 9,547  | 0,0133 | A" | 9,233 | 0,0084 |
| 56 | A' | 9,049 | 0,0377 | A" | 9,645  | 0,0002 | A' | 9,341 | 0,0429 |
| 57 | A' | 9,081 | 0,0088 | A' | 9,652  | 0,0122 | A" | 9,345 | 0,0028 |
| 58 | A" | 9,111 | 0,0044 | A' | 9,703  | 0,0241 | A' | 9,429 | 0,0050 |
| 59 | A" | 9,135 | 0,0002 | A" | 9,732  | 0,0008 | A" | 9,475 | 0,0001 |
| 60 | A" | 9,186 | 0,0008 | A" | 9,808  | 0,0004 | A' | 9,496 | 0,0136 |
| 61 | A' | 9,201 | 0,0141 | A" | 9,838  | 0,0023 | A" | 9,521 | 0,0053 |
| 62 | A" | 9,233 | 0,0052 | A' | 9,850  | 0,0192 | A" | 9,566 | 0,0022 |
| 63 | A" | 9,251 | 0,0002 | A" | 9,863  | 0,0122 | A" | 9,578 | 0,0014 |
| 64 | A" | 9,258 | 0,0016 | A" | 9,904  | 0,0543 | A" | 9,583 | 0,0022 |
| 65 | A' | 9,263 | 0,0047 | A" | 9,935  | 0,0356 | A" | 9,604 | 0,0000 |
| 66 | A' | 9,327 | 0,0118 | A' | 9,947  | 0,0466 | A' | 9,614 | 0,0024 |
| 67 | A" | 9,339 | 0,0041 | A' | 9,956  | 0,0047 | A' | 9,631 | 0,0186 |
| 68 | A' | 9,367 | 0,0243 | A" | 9,960  | 0,0014 | A" | 9,658 | 0,0044 |
| 69 | A" | 9,401 | 0,0005 | A' | 9,992  | 0,0492 | A" | 9,672 | 0,0006 |
| 70 | A' | 9,429 | 0,0217 | A" | 10,037 | 0,0196 | A' | 9,710 | 0,0342 |
| 71 | A" | 9,454 | 0,0002 | A" | 10,078 | 0,0100 | A' | 9,749 | 0,0317 |

|     |    |        |        |    |        |        |    |        |        |
|-----|----|--------|--------|----|--------|--------|----|--------|--------|
| 72  | A" | 9,495  | 0,0902 | A" | 10,145 | 0,0202 | A" | 9,800  | 0,1003 |
| 73  | A' | 9,530  | 0,0094 | A' | 10,163 | 0,0042 | A' | 9,824  | 0,0320 |
| 74  | A" | 9,560  | 0,0001 | A" | 10,187 | 0,0033 | A" | 9,847  | 0,0028 |
| 75  | A' | 9,576  | 0,0503 | A' | 10,199 | 0,0002 | A' | 9,859  | 0,0018 |
| 76  | A" | 9,626  | 0,0003 | A' | 10,232 | 0,0053 | A" | 9,941  | 0,0002 |
| 77  | A' | 9,672  | 0,0316 | A' | 10,274 | 0,0090 | A' | 9,973  | 0,0120 |
| 78  | A" | 9,688  | 0,0013 | A' | 10,371 | 0,0852 | A' | 10,001 | 0,0258 |
| 79  | A' | 9,699  | 0,0182 | A' | 10,406 | 0,0033 | A" | 10,069 | 0,0003 |
| 80  | A" | 9,848  | 0,0111 | A" | 10,427 | 0,0000 | A' | 10,210 | 0,0054 |
| 81  | A' | 9,874  | 0,0241 | A' | 10,474 | 0,0286 | A" | 10,215 | 0,0112 |
| 82  | A' | 9,904  | 0,0028 | A" | 10,540 | 0,0143 | A' | 10,231 | 0,0425 |
| 83  | A" | 9,905  | 0,0000 | A" | 10,566 | 0,0035 | A' | 10,248 | 0,0306 |
| 84  | A" | 9,962  | 0,0025 | A" | 10,619 | 0,0011 | A" | 10,254 | 0,0005 |
| 85  | A' | 9,963  | 0,0503 | A" | 10,621 | 0,0068 | A" | 10,255 | 0,0017 |
| 86  | A" | 9,967  | 0,0009 | A' | 10,631 | 0,0276 | A" | 10,319 | 0,0001 |
| 87  | A" | 10,010 | 0,0179 | A" | 10,663 | 0,0044 | A" | 10,332 | 0,0085 |
| 88  | A" | 10,024 | 0,0003 | A' | 10,706 | 0,1136 | A" | 10,370 | 0,0004 |
| 89  | A' | 10,082 | 0,0850 | A" | 10,711 | 0,0475 | A' | 10,394 | 0,0862 |
| 90  | A" | 10,100 | 0,0259 | A" | 10,732 | 0,0041 | A" | 10,414 | 0,0529 |
| 91  | A" | 10,117 | 0,0425 | A" | 10,796 | 0,0187 | A" | 10,460 | 0,0013 |
| 92  | A" | 10,164 | 0,0004 | A' | 10,800 | 0,0201 | A" | 10,494 | 0,0277 |
| 93  | A' | 10,174 | 0,0517 | A" | 10,820 | 0,0025 | A' | 10,495 | 0,0024 |
| 94  | A" | 10,193 | 0,0000 | A' | 10,898 | 0,0675 | A' | 10,504 | 0,1182 |
| 95  | A' | 10,203 | 0,0210 | A" | 10,967 | 0,0020 | A" | 10,559 | 0,0000 |
| 96  | A' | 10,267 | 0,0434 | A' | 11,008 | 0,0584 | A' | 10,560 | 0,0108 |
| 97  | A' | 10,351 | 0,0040 | A" | 11,021 | 0,0058 | A" | 10,643 | 0,0033 |
| 98  | A" | 10,395 | 0,0064 | A' | 11,031 | 0,0218 | A' | 10,707 | 0,0484 |
| 99  | A' | 10,403 | 0,0592 | A' | 11,104 | 0,0566 | A' | 10,724 | 0,0223 |
| 100 | A' | 10,417 | 0,0087 | A" | 11,107 | 0,0093 | A" | 10,735 | 0,0011 |

## APÊNDICE C.4 - Cálculos dos Estados Excitados do 3-Cloro Tiofeno

**Tabela C.4.1:** Resultado dos cálculos TDDFT para 100 estado excitados com os funcionais B3LYP, CAM-B3LYP e PBE0 na base aug-cc-pVDZ para o 3-cloro tiofeno.

| B3LYP  |              |                    | CAM-B3LYP |              |                    | PBE0   |              |                    |        |
|--------|--------------|--------------------|-----------|--------------|--------------------|--------|--------------|--------------------|--------|
| Estado | Energia (eV) | Força de Oscilador | Estado    | Energia (eV) | Força de Oscilador | Estado | Energia (eV) | Força de Oscilador |        |
| 1      | A'           | 5,271              | 0,0688    | A'           | 5,491              | 0,0831 | A'           | 5,391              | 0,0730 |
| 2      | A''          | 5,355              | 0,0015    | A''          | 5,737              | 0,0010 | A''          | 5,522              | 0,0013 |
| 3      | A'           | 5,689              | 0,0661    | A'           | 5,807              | 0,0783 | A'           | 5,791              | 0,0688 |
| 4      | A''          | 5,715              | 0,0035    | A''          | 6,132              | 0,0052 | A''          | 5,965              | 0,0020 |
| 5      | A''          | 5,793              | 0,0006    | A''          | 6,169              | 0,0001 | A''          | 5,994              | 0,0014 |
| 6      | A''          | 6,073              | 0,0074    | A''          | 6,487              | 0,0062 | A''          | 6,328              | 0,0076 |
| 7      | A''          | 6,163              | 0,0021    | A''          | 6,590              | 0,0047 | A''          | 6,443              | 0,0025 |
| 8      | A''          | 6,399              | 0,0003    | A''          | 6,900              | 0,0058 | A''          | 6,687              | 0,0014 |
| 9      | A''          | 6,521              | 0,0024    | A''          | 7,011              | 0,0035 | A''          | 6,811              | 0,0019 |
| 10     | A''          | 6,569              | 0,0064    | A'           | 7,043              | 0,2684 | A''          | 6,842              | 0,0056 |
| 11     | A''          | 6,669              | 0,0012    | A''          | 7,096              | 0,0081 | A''          | 6,889              | 0,0007 |
| 12     | A'           | 6,731              | 0,2239    | A''          | 7,301              | 0,0135 | A'           | 6,912              | 0,2502 |
| 13     | A''          | 6,837              | 0,0217    | A''          | 7,352              | 0,0084 | A''          | 7,129              | 0,0236 |
| 14     | A''          | 6,865              | 0,0002    | A''          | 7,384              | 0,0023 | A''          | 7,163              | 0,0000 |
| 15     | A''          | 6,993              | 0,0004    | A'           | 7,406              | 0,1933 | A''          | 7,290              | 0,0005 |
| 16     | A'           | 7,120              | 0,1624    | A''          | 7,527              | 0,0001 | A'           | 7,303              | 0,1784 |
| 17     | A''          | 7,243              | 0,0003    | A''          | 7,646              | 0,0000 | A''          | 7,511              | 0,0003 |
| 18     | A''          | 7,308              | 0,0007    | A'           | 7,687              | 0,0982 | A'           | 7,567              | 0,0226 |
| 19     | A'           | 7,316              | 0,0764    | A'           | 7,754              | 0,0422 | A''          | 7,609              | 0,0006 |
| 20     | A'           | 7,403              | 0,0828    | A''          | 7,812              | 0,0000 | A'           | 7,614              | 0,1116 |
| 21     | A''          | 7,457              | 0,0020    | A''          | 7,958              | 0,0041 | A''          | 7,737              | 0,0023 |
| 22     | A'           | 7,566              | 0,0261    | A''          | 8,034              | 0,0007 | A'           | 7,805              | 0,0267 |
| 23     | A''          | 7,685              | 0,0008    | A'           | 8,063              | 0,0096 | A''          | 7,863              | 0,0010 |
| 24     | A'           | 7,758              | 0,0270    | A''          | 8,238              | 0,0002 | A''          | 8,059              | 0,0000 |
| 25     | A'           | 7,809              | 0,0006    | A'           | 8,297              | 0,0045 | A'           | 8,062              | 0,0011 |
| 26     | A''          | 7,822              | 0,0004    | A'           | 8,338              | 0,0457 | A'           | 8,110              | 0,0285 |
| 27     | A''          | 7,920              | 0,0002    | A''          | 8,448              | 0,0013 | A''          | 8,206              | 0,0004 |
| 28     | A'           | 8,086              | 0,0067    | A'           | 8,541              | 0,0126 | A''          | 8,343              | 0,0011 |
| 29     | A''          | 8,099              | 0,0029    | A''          | 8,772              | 0,0015 | A'           | 8,393              | 0,0071 |
| 30     | A''          | 8,119              | 0,0013    | A'           | 8,823              | 0,0108 | A''          | 8,394              | 0,0021 |
| 31     | A'           | 8,128              | 0,0064    | A''          | 8,835              | 0,0004 | A'           | 8,499              | 0,0156 |
| 32     | A''          | 8,371              | 0,0011    | A''          | 8,898              | 0,0000 | A''          | 8,634              | 0,0002 |
| 33     | A'           | 8,392              | 0,0122    | A'           | 8,925              | 0,0377 | A'           | 8,690              | 0,0021 |
| 34     | A'           | 8,446              | 0,0294    | A''          | 8,973              | 0,0034 | A''          | 8,757              | 0,0033 |
| 35     | A''          | 8,462              | 0,0004    | A''          | 8,996              | 0,0004 | A'           | 8,781              | 0,0631 |
| 36     | A''          | 8,472              | 0,0019    | A'           | 9,026              | 0,0318 | A''          | 8,838              | 0,0000 |
| 37     | A'           | 8,544              | 0,0222    | A'           | 9,108              | 0,1064 | A'           | 8,852              | 0,0018 |
| 38     | A'           | 8,575              | 0,0158    | A''          | 9,145              | 0,0013 | A'           | 8,913              | 0,0355 |

|    |    |        |        |    |        |        |    |        |        |
|----|----|--------|--------|----|--------|--------|----|--------|--------|
| 39 | A" | 8,655  | 0,0011 | A" | 9,221  | 0,0001 | A" | 8,919  | 0,0002 |
| 40 | A" | 8,729  | 0,0013 | A" | 9,265  | 0,0007 | A" | 8,947  | 0,0007 |
| 41 | A' | 8,750  | 0,0825 | A' | 9,292  | 0,0745 | A' | 9,013  | 0,0786 |
| 42 | A" | 8,769  | 0,0004 | A" | 9,356  | 0,0011 | A" | 9,055  | 0,0024 |
| 43 | A" | 8,795  | 0,0000 | A' | 9,376  | 0,0255 | A" | 9,085  | 0,0001 |
| 44 | A" | 8,813  | 0,0022 | A" | 9,440  | 0,0024 | A" | 9,135  | 0,0002 |
| 45 | A' | 8,889  | 0,0155 | A' | 9,497  | 0,0448 | A' | 9,198  | 0,0245 |
| 46 | A' | 8,943  | 0,0245 | A" | 9,510  | 0,0184 | A" | 9,259  | 0,0008 |
| 47 | A" | 8,958  | 0,0008 | A" | 9,607  | 0,0059 | A" | 9,285  | 0,0124 |
| 48 | A' | 8,982  | 0,0685 | A" | 9,632  | 0,0103 | A' | 9,297  | 0,0693 |
| 49 | A" | 8,988  | 0,0086 | A' | 9,642  | 0,0958 | A' | 9,317  | 0,0285 |
| 50 | A" | 9,081  | 0,0024 | A" | 9,679  | 0,0001 | A' | 9,393  | 0,0633 |
| 51 | A' | 9,098  | 0,0709 | A' | 9,697  | 0,0190 | A" | 9,416  | 0,0017 |
| 52 | A" | 9,132  | 0,0094 | A" | 9,708  | 0,0008 | A" | 9,448  | 0,0108 |
| 53 | A" | 9,139  | 0,0033 | A" | 9,732  | 0,0001 | A" | 9,473  | 0,0035 |
| 54 | A" | 9,165  | 0,0036 | A" | 9,739  | 0,0460 | A" | 9,482  | 0,0085 |
| 55 | A" | 9,198  | 0,0003 | A" | 9,767  | 0,0092 | A" | 9,490  | 0,0000 |
| 56 | A' | 9,228  | 0,0050 | A' | 9,782  | 0,0491 | A" | 9,510  | 0,0072 |
| 57 | A" | 9,260  | 0,0368 | A" | 9,820  | 0,0250 | A" | 9,548  | 0,0000 |
| 58 | A' | 9,268  | 0,0177 | A' | 9,874  | 0,0047 | A' | 9,560  | 0,0106 |
| 59 | A" | 9,311  | 0,0003 | A' | 9,929  | 0,0170 | A' | 9,609  | 0,0501 |
| 60 | A" | 9,322  | 0,0013 | A" | 9,958  | 0,0002 | A" | 9,622  | 0,0008 |
| 61 | A" | 9,341  | 0,0127 | A' | 9,960  | 0,0168 | A" | 9,640  | 0,0356 |
| 62 | A" | 9,348  | 0,0043 | A" | 9,982  | 0,0000 | A" | 9,653  | 0,0208 |
| 63 | A' | 9,394  | 0,0256 | A" | 10,010 | 0,0051 | A' | 9,695  | 0,0127 |
| 64 | A" | 9,428  | 0,0039 | A" | 10,026 | 0,0019 | A" | 9,713  | 0,0000 |
| 65 | A' | 9,442  | 0,1399 | A' | 10,028 | 0,0536 | A' | 9,727  | 0,0951 |
| 66 | A' | 9,456  | 0,0383 | A" | 10,068 | 0,0000 | A" | 9,758  | 0,0049 |
| 67 | A" | 9,468  | 0,0002 | A" | 10,144 | 0,0950 | A' | 9,784  | 0,0661 |
| 68 | A' | 9,484  | 0,0115 | A' | 10,157 | 0,0832 | A' | 9,823  | 0,0114 |
| 69 | A" | 9,529  | 0,0108 | A" | 10,250 | 0,0263 | A" | 9,856  | 0,0110 |
| 70 | A" | 9,598  | 0,0009 | A' | 10,257 | 0,0314 | A" | 9,989  | 0,0167 |
| 71 | A' | 9,704  | 0,0081 | A' | 10,288 | 0,0273 | A" | 10,055 | 0,0480 |
| 72 | A" | 9,720  | 0,0604 | A" | 10,370 | 0,0035 | A' | 10,056 | 0,0123 |
| 73 | A' | 9,780  | 0,0157 | A' | 10,409 | 0,0124 | A' | 10,095 | 0,0168 |
| 74 | A" | 9,819  | 0,0009 | A" | 10,425 | 0,0025 | A" | 10,132 | 0,0011 |
| 75 | A' | 9,843  | 0,0371 | A' | 10,431 | 0,0113 | A' | 10,143 | 0,0298 |
| 76 | A" | 9,855  | 0,0062 | A' | 10,510 | 0,0132 | A' | 10,183 | 0,0210 |
| 77 | A' | 9,880  | 0,0324 | A' | 10,514 | 0,0138 | A" | 10,184 | 0,0080 |
| 78 | A" | 9,895  | 0,0015 | A" | 10,570 | 0,0010 | A" | 10,209 | 0,0000 |
| 79 | A' | 10,003 | 0,0170 | A" | 10,684 | 0,0128 | A' | 10,284 | 0,0111 |
| 80 | A' | 10,035 | 0,0766 | A' | 10,694 | 0,1536 | A' | 10,375 | 0,1378 |
| 81 | A" | 10,044 | 0,0086 | A" | 10,724 | 0,0016 | A" | 10,428 | 0,0074 |
| 82 | A' | 10,100 | 0,0189 | A' | 10,778 | 0,0131 | A' | 10,443 | 0,0236 |
| 83 | A" | 10,122 | 0,0008 | A' | 10,799 | 0,0892 | A' | 10,480 | 0,0114 |
| 84 | A" | 10,157 | 0,0316 | A" | 10,835 | 0,0040 | A" | 10,508 | 0,0043 |
| 85 | A' | 10,161 | 0,0441 | A' | 10,868 | 0,0269 | A" | 10,521 | 0,0209 |
| 86 | A" | 10,189 | 0,0067 | A" | 10,882 | 0,0002 | A" | 10,545 | 0,0126 |
| 87 | A' | 10,239 | 0,0436 | A' | 10,899 | 0,0382 | A' | 10,576 | 0,0378 |

|     |     |        |        |     |        |        |     |        |        |
|-----|-----|--------|--------|-----|--------|--------|-----|--------|--------|
| 88  | A'' | 10,244 | 0,0283 | A'' | 10,945 | 0,0214 | A'  | 10,627 | 0,0661 |
| 89  | A'  | 10,324 | 0,0574 | A'' | 10,979 | 0,0044 | A'' | 10,654 | 0,0003 |
| 90  | A'' | 10,337 | 0,0026 | A'' | 10,983 | 0,0032 | A'' | 10,664 | 0,0010 |
| 91  | A'  | 10,369 | 0,0954 | A'  | 11,033 | 0,1479 | A'  | 10,665 | 0,0227 |
| 92  | A'' | 10,376 | 0,0143 | A'' | 11,069 | 0,0043 | A'' | 10,689 | 0,0424 |
| 93  | A'  | 10,392 | 0,0238 | A'' | 11,096 | 0,0432 | A'' | 10,755 | 0,0063 |
| 94  | A'' | 10,460 | 0,0152 | A'  | 11,132 | 0,0009 | A'  | 10,764 | 0,1533 |
| 95  | A'  | 10,508 | 0,0755 | A'  | 11,174 | 0,1301 | A'  | 10,802 | 0,1503 |
| 96  | A'  | 10,536 | 0,0561 | A'  | 11,217 | 0,0019 | A'' | 10,814 | 0,0071 |
| 97  | A'' | 10,551 | 0,0005 | A'' | 11,241 | 0,0274 | A'  | 10,856 | 0,0010 |
| 98  | A'  | 10,555 | 0,0620 | A'' | 11,261 | 0,0183 | A'  | 10,879 | 0,0071 |
| 99  | A'' | 10,591 | 0,0160 | A'  | 11,276 | 0,0233 | A'' | 10,969 | 0,0133 |
| 100 | A'  | 10,638 | 0,0009 | A'' | 11,299 | 0,0112 | A'  | 10,989 | 0,0105 |

**Tabela C.4.2:** Resultado dos cálculos TDDFT para 100 estado excitados com os funcionais B3LYP, CAM-B3LYP e PBE0 na base aug-cc-pVTZ para o 3-cloro tiofeno.

|    | B3LYP  |              |                    | CAM-B3LYP |              |                    | PBE0   |              |                    |
|----|--------|--------------|--------------------|-----------|--------------|--------------------|--------|--------------|--------------------|
|    | Estado | Energia (eV) | Força de Oscilador | Estado    | Energia (eV) | Força de Oscilador | Estado | Energia (eV) | Força de Oscilador |
| 1  | A'     | 5,299        | 0,0696             | A'        | 5,518        | 0,0837             | A'     | 5,419        | 0,0737             |
| 2  | A''    | 5,383        | 0,0014             | A''       | 5,764        | 0,0008             | A''    | 5,564        | 0,0012             |
| 3  | A''    | 5,709        | 0,0042             | A'        | 5,840        | 0,0752             | A'     | 5,827        | 0,0659             |
| 4  | A'     | 5,722        | 0,0628             | A''       | 6,139        | 0,0063             | A''    | 5,988        | 0,0044             |
| 5  | A''    | 5,818        | 0,0008             | A''       | 6,187        | 0,0000             | A''    | 6,013        | 0,0000             |
| 6  | A''    | 6,074        | 0,0064             | A''       | 6,494        | 0,0055             | A''    | 6,335        | 0,0070             |
| 7  | A''    | 6,151        | 0,0021             | A''       | 6,579        | 0,0046             | A''    | 6,438        | 0,0024             |
| 8  | A''    | 6,367        | 0,0000             | A''       | 6,887        | 0,0043             | A''    | 6,660        | 0,0007             |
| 9  | A''    | 6,473        | 0,0025             | A''       | 6,974        | 0,0040             | A''    | 6,770        | 0,0028             |
| 10 | A''    | 6,568        | 0,0066             | A'        | 7,018        | 0,2195             | A''    | 6,852        | 0,0052             |
| 11 | A''    | 6,689        | 0,0014             | A''       | 7,100        | 0,0076             | A'     | 6,891        | 0,2124             |
| 12 | A'     | 6,697        | 0,1744             | A''       | 7,263        | 0,0141             | A''    | 6,898        | 0,0009             |
| 13 | A''    | 6,800        | 0,0195             | A''       | 7,355        | 0,0063             | A''    | 7,094        | 0,0217             |
| 14 | A''    | 6,835        | 0,0003             | A''       | 7,368        | 0,0030             | A''    | 7,142        | 0,0008             |
| 15 | A''    | 6,948        | 0,0003             | A'        | 7,378        | 0,1639             | A''    | 7,253        | 0,0003             |
| 16 | A'     | 7,063        | 0,1155             | A'        | 7,494        | 0,1804             | A'     | 7,276        | 0,1455             |
| 17 | A''    | 7,082        | 0,0001             | A''       | 7,500        | 0,0002             | A''    | 7,361        | 0,0001             |
| 18 | A'     | 7,135        | 0,1923             | A''       | 7,520        | 0,0000             | A'     | 7,370        | 0,1511             |
| 19 | A''    | 7,277        | 0,0006             | A'        | 7,763        | 0,0204             | A''    | 7,588        | 0,0006             |
| 20 | A''    | 7,350        | 0,0019             | A''       | 7,796        | 0,0000             | A'     | 7,617        | 0,0446             |
| 21 | A'     | 7,409        | 0,0478             | A''       | 7,865        | 0,0035             | A''    | 7,633        | 0,0024             |
| 22 | A'     | 7,519        | 0,0108             | A'        | 7,875        | 0,0068             | A'     | 7,769        | 0,0147             |
| 23 | A''    | 7,552        | 0,0001             | A''       | 8,010        | 0,0006             | A''    | 7,805        | 0,0005             |
| 24 | A'     | 7,679        | 0,0057             | A''       | 8,115        | 0,0000             | A'     | 7,917        | 0,0088             |

|    |    |       |        |    |        |        |    |       |        |
|----|----|-------|--------|----|--------|--------|----|-------|--------|
| 25 | A' | 7,720 | 0,0342 | A' | 8,197  | 0,0162 | A" | 7,932 | 0,0003 |
| 26 | A" | 7,766 | 0,0009 | A' | 8,289  | 0,0389 | A' | 8,060 | 0,0310 |
| 27 | A' | 7,773 | 0,0050 | A" | 8,355  | 0,0004 | A' | 8,071 | 0,0032 |
| 28 | A" | 7,815 | 0,0001 | A' | 8,368  | 0,0114 | A" | 8,106 | 0,0003 |
| 29 | A' | 8,059 | 0,0101 | A' | 8,498  | 0,0069 | A" | 8,328 | 0,0011 |
| 30 | A" | 8,097 | 0,0017 | A' | 8,637  | 0,0052 | A' | 8,340 | 0,0076 |
| 31 | A" | 8,107 | 0,0003 | A" | 8,637  | 0,0003 | A" | 8,390 | 0,0002 |
| 32 | A' | 8,118 | 0,0084 | A" | 8,709  | 0,0000 | A" | 8,424 | 0,0019 |
| 33 | A" | 8,140 | 0,0036 | A" | 8,768  | 0,0020 | A' | 8,469 | 0,0151 |
| 34 | A" | 8,187 | 0,0019 | A" | 8,821  | 0,0057 | A" | 8,498 | 0,0034 |
| 35 | A' | 8,226 | 0,0026 | A" | 8,902  | 0,0011 | A' | 8,520 | 0,0014 |
| 36 | A" | 8,277 | 0,0026 | A' | 8,908  | 0,0682 | A" | 8,605 | 0,0034 |
| 37 | A" | 8,368 | 0,0006 | A" | 8,928  | 0,0009 | A" | 8,663 | 0,0005 |
| 38 | A' | 8,370 | 0,0328 | A" | 9,002  | 0,0003 | A' | 8,713 | 0,0548 |
| 39 | A" | 8,456 | 0,0000 | A' | 9,022  | 0,0316 | A' | 8,800 | 0,0061 |
| 40 | A' | 8,471 | 0,0247 | A" | 9,035  | 0,0006 | A" | 8,821 | 0,0000 |
| 41 | A' | 8,510 | 0,0254 | A" | 9,100  | 0,0013 | A' | 8,824 | 0,0360 |
| 42 | A" | 8,530 | 0,0007 | A' | 9,132  | 0,0788 | A" | 8,830 | 0,0000 |
| 43 | A" | 8,596 | 0,0028 | A" | 9,180  | 0,0017 | A" | 8,910 | 0,0003 |
| 44 | A" | 8,626 | 0,0000 | A" | 9,212  | 0,0049 | A" | 8,918 | 0,0008 |
| 45 | A" | 8,666 | 0,0073 | A' | 9,219  | 0,0951 | A" | 8,956 | 0,0000 |
| 46 | A" | 8,725 | 0,0006 | A" | 9,241  | 0,0002 | A" | 8,994 | 0,0115 |
| 47 | A' | 8,761 | 0,0850 | A' | 9,292  | 0,0100 | A' | 9,032 | 0,1133 |
| 48 | A" | 8,768 | 0,0000 | A" | 9,294  | 0,0002 | A" | 9,037 | 0,0001 |
| 49 | A' | 8,791 | 0,0250 | A" | 9,371  | 0,0616 | A' | 9,107 | 0,0008 |
| 50 | A" | 8,805 | 0,0013 | A" | 9,385  | 0,0191 | A" | 9,119 | 0,0077 |
| 51 | A" | 8,826 | 0,0167 | A" | 9,435  | 0,0007 | A" | 9,138 | 0,0286 |
| 52 | A" | 8,840 | 0,0086 | A' | 9,452  | 0,0048 | A" | 9,155 | 0,0003 |
| 53 | A" | 8,880 | 0,0069 | A' | 9,512  | 0,0359 | A" | 9,193 | 0,0032 |
| 54 | A' | 8,885 | 0,0081 | A' | 9,576  | 0,0713 | A' | 9,239 | 0,0447 |
| 55 | A' | 8,922 | 0,0606 | A" | 9,595  | 0,0029 | A' | 9,252 | 0,0445 |
| 56 | A' | 8,947 | 0,0135 | A" | 9,620  | 0,0017 | A' | 9,262 | 0,0040 |
| 57 | A" | 9,038 | 0,0008 | A" | 9,688  | 0,0044 | A" | 9,363 | 0,0004 |
| 58 | A" | 9,067 | 0,0000 | A" | 9,702  | 0,0002 | A' | 9,384 | 0,0631 |
| 59 | A' | 9,074 | 0,0116 | A' | 9,710  | 0,0396 | A" | 9,406 | 0,0008 |
| 60 | A" | 9,081 | 0,0002 | A" | 9,740  | 0,0130 | A" | 9,421 | 0,0000 |
| 61 | A' | 9,099 | 0,0568 | A' | 9,752  | 0,0061 | A' | 9,422 | 0,0033 |
| 62 | A" | 9,109 | 0,0012 | A' | 9,774  | 0,0472 | A" | 9,473 | 0,0004 |
| 63 | A" | 9,192 | 0,0233 | A" | 9,778  | 0,0299 | A" | 9,493 | 0,0002 |
| 64 | A' | 9,238 | 0,0093 | A' | 9,807  | 0,0020 | A" | 9,511 | 0,0011 |
| 65 | A" | 9,269 | 0,0514 | A" | 9,841  | 0,0021 | A' | 9,576 | 0,0206 |
| 66 | A" | 9,316 | 0,0086 | A' | 9,910  | 0,0090 | A" | 9,578 | 0,0122 |
| 67 | A' | 9,322 | 0,0387 | A" | 9,925  | 0,0112 | A" | 9,599 | 0,0693 |
| 68 | A" | 9,341 | 0,0000 | A' | 9,940  | 0,0136 | A' | 9,638 | 0,0417 |
| 69 | A' | 9,356 | 0,0720 | A" | 9,954  | 0,0030 | A" | 9,639 | 0,0088 |
| 70 | A" | 9,368 | 0,0148 | A" | 9,971  | 0,0169 | A' | 9,665 | 0,0197 |
| 71 | A' | 9,378 | 0,0113 | A" | 10,031 | 0,0135 | A" | 9,682 | 0,0186 |
| 72 | A' | 9,414 | 0,0202 | A" | 10,072 | 0,0318 | A' | 9,693 | 0,0662 |
| 73 | A" | 9,469 | 0,0008 | A' | 10,076 | 0,0767 | A' | 9,735 | 0,0231 |

|     |    |        |        |    |        |        |    |        |        |
|-----|----|--------|--------|----|--------|--------|----|--------|--------|
| 74  | A" | 9,507  | 0,0021 | A' | 10,117 | 0,1057 | A" | 9,789  | 0,0004 |
| 75  | A" | 9,569  | 0,0019 | A' | 10,202 | 0,0176 | A' | 9,886  | 0,0927 |
| 76  | A' | 9,647  | 0,1183 | A' | 10,319 | 0,0129 | A" | 9,983  | 0,0015 |
| 77  | A' | 9,693  | 0,0156 | A" | 10,353 | 0,0060 | A' | 10,012 | 0,0180 |
| 78  | A" | 9,751  | 0,0044 | A" | 10,385 | 0,0048 | A' | 10,070 | 0,0193 |
| 79  | A' | 9,784  | 0,0251 | A' | 10,385 | 0,0382 | A" | 10,113 | 0,0040 |
| 80  | A' | 9,820  | 0,0243 | A' | 10,432 | 0,0017 | A' | 10,117 | 0,0124 |
| 81  | A" | 9,829  | 0,0010 | A" | 10,496 | 0,0065 | A" | 10,168 | 0,0022 |
| 82  | A' | 9,830  | 0,0180 | A" | 10,514 | 0,0001 | A" | 10,184 | 0,0006 |
| 83  | A" | 9,835  | 0,0039 | A" | 10,567 | 0,0033 | A' | 10,187 | 0,0464 |
| 84  | A" | 9,880  | 0,0017 | A' | 10,578 | 0,0865 | A" | 10,200 | 0,0001 |
| 85  | A" | 9,923  | 0,0030 | A" | 10,595 | 0,0011 | A" | 10,256 | 0,0025 |
| 86  | A" | 9,944  | 0,0074 | A" | 10,677 | 0,0001 | A" | 10,305 | 0,0128 |
| 87  | A' | 10,006 | 0,0198 | A' | 10,691 | 0,0008 | A' | 10,339 | 0,0066 |
| 88  | A' | 10,080 | 0,0089 | A' | 10,734 | 0,1242 | A' | 10,399 | 0,1206 |
| 89  | A" | 10,085 | 0,0230 | A" | 10,740 | 0,0014 | A" | 10,430 | 0,0070 |
| 90  | A' | 10,112 | 0,1329 | A" | 10,745 | 0,0670 | A' | 10,477 | 0,0820 |
| 91  | A" | 10,151 | 0,0014 | A' | 10,798 | 0,0682 | A" | 10,478 | 0,0285 |
| 92  | A" | 10,175 | 0,0113 | A" | 10,812 | 0,0015 | A" | 10,487 | 0,0109 |
| 93  | A' | 10,190 | 0,0267 | A' | 10,859 | 0,0178 | A' | 10,529 | 0,0143 |
| 94  | A' | 10,224 | 0,0255 | A' | 10,902 | 0,0094 | A" | 10,565 | 0,0146 |
| 95  | A" | 10,248 | 0,0214 | A" | 10,937 | 0,0036 | A' | 10,571 | 0,0141 |
| 96  | A' | 10,260 | 0,0096 | A" | 10,964 | 0,0001 | A' | 10,604 | 0,0132 |
| 97  | A" | 10,281 | 0,0447 | A' | 10,994 | 0,0396 | A' | 10,657 | 0,0664 |
| 98  | A' | 10,324 | 0,0840 | A" | 11,038 | 0,0292 | A' | 10,667 | 0,0315 |
| 99  | A' | 10,329 | 0,0129 | A' | 11,055 | 0,0502 | A" | 10,688 | 0,0047 |
| 100 | A" | 10,377 | 0,0001 | A' | 11,148 | 0,0045 | A" | 10,713 | 0,0375 |

---

## ANEXOS – Seções de Choque Experimental

### ANEXO 1 – Seção de Choque Experimental do 2-Cloro Tiofeno

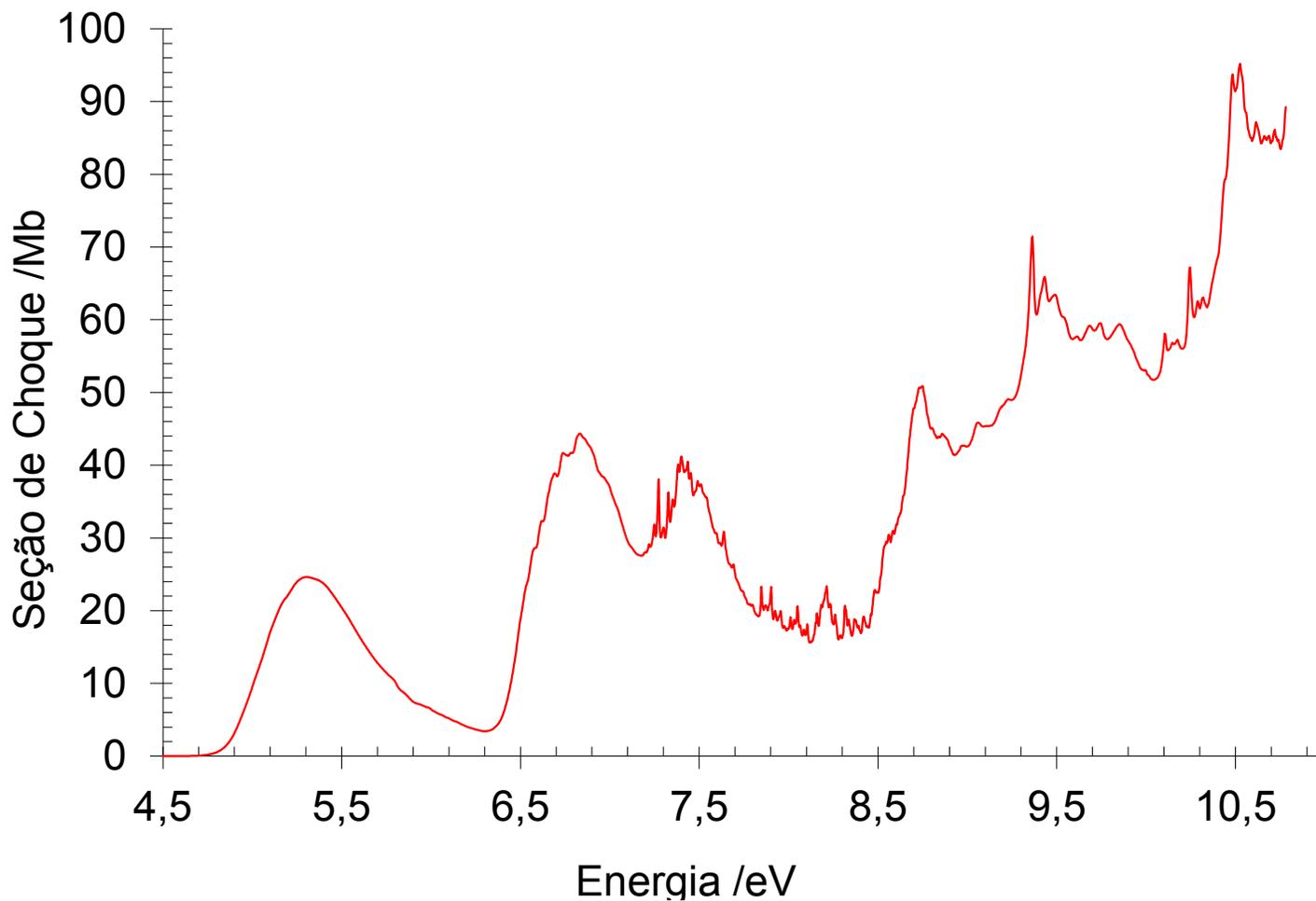


Figura anexo 1.1: Seção de choque de fotoabsorção de alta resolução VUV para o 2-cloro tiofeno.

## ANEXO 2 – Seção de Choque Experimental do 3-Cloro Tiofeno

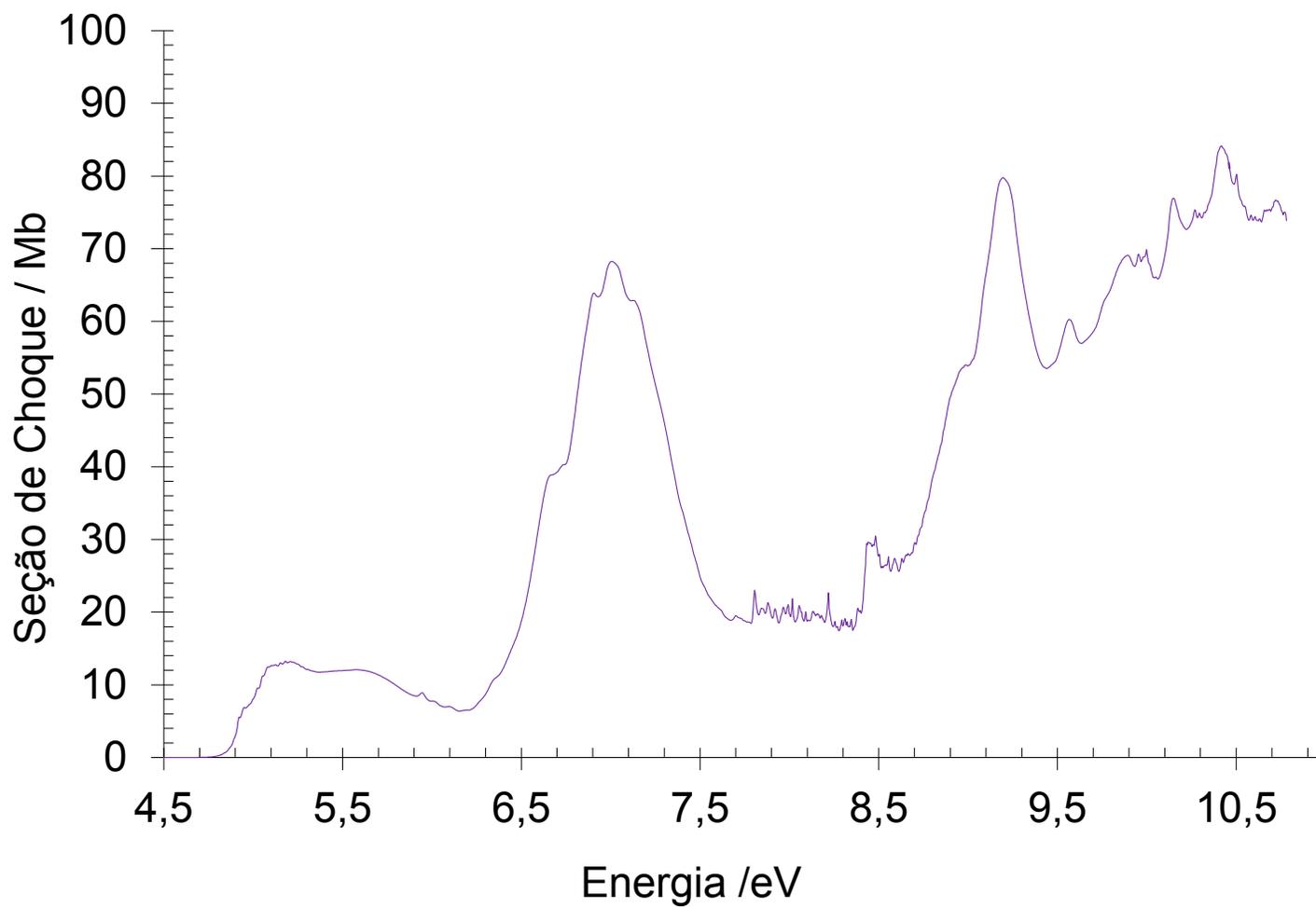


Figura anexo 2.1: Seção de choque de fotoabsorção de alta resolução VUV para o 3-cloro tiofeno.

## ANEXO 3 – Seções de Choque Experimental do 3-Cloro Tiofeno

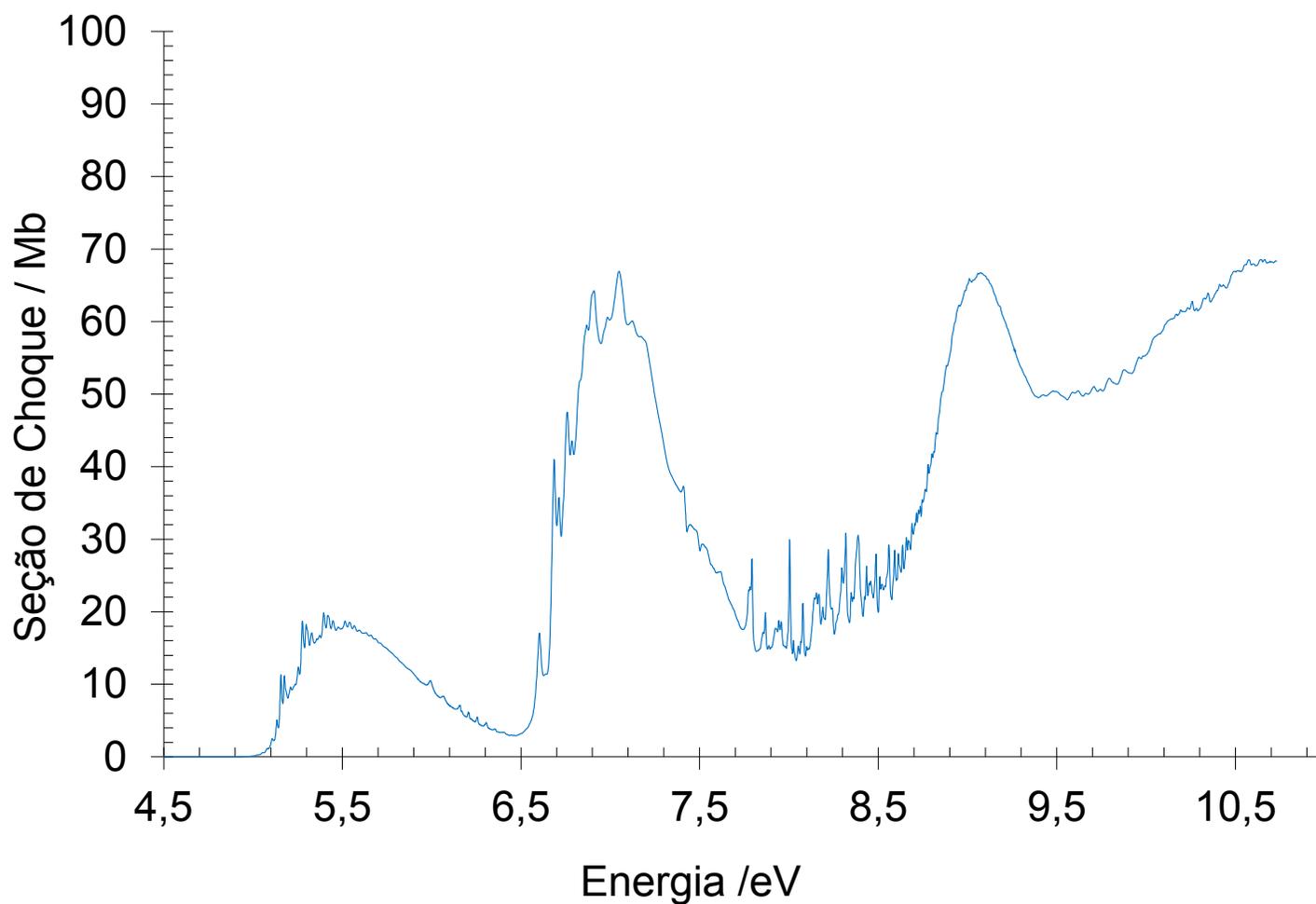


Figura anexo 3.1: Seção de choque de fotoabsorção de alta resolução VUV para o tiofeno.