

**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**TESE DE DOUTORADO**

**ESTUDO TEÓRICO DA TRANSFERÊNCIA DE HIDROGÊNIO  
FOTOINDUZIDA NO TIOFENOL E EM ALGUNS DE SEUS DERIVADOS**



**Filipe Belarmino de Lima**

**João Pessoa – PB – Brasil**

**Junho/2020**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**TESE DE DOUTORADO**

**ESTUDO TEÓRICO DA TRANSFERÊNCIA DE HIDROGÊNIO  
FOTOINDUZIDA NO TIOFENOL E EM ALGUNS DE SEUS DERIVADOS**

**Filipe Belarmino de Lima\***

Tese de Doutorado apresentada como  
requisito para obtenção do título de  
Doutor em Química pela Universidade  
Federal da Paraíba.

**Orientador(a): Silmar Andrade do Monte**

**2º Orientador(a): Elizete Ventura do Monte**

**Coorientador: Gessenildo Pereira Rodrigues**

**\*Bolsista CAPES**

**João Pessoa – PB – Brasil**

**Junho/2020**

**Catálogo na publicação**  
**Seção de Catalogação e Classificação**

D278e de Lima, Filipe Belarmino.

ESTUDO TEÓRICO DA TRANSFERÊNCIA DE HIDROGÊNIO  
FOTOINDUZIDA NO TIOFENOL E EM ALGUNS DE SEUS DERIVADOS  
/ Filipe Belarmino de Lima. - João Pessoa, 2020.  
103 f. : il.

Orientação: Silmar Andrade do Monte, Elizete Ventura do Monte.

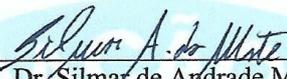
Coorientação: Gessenildo Pereira Rodrigues.  
Tese (Doutorado) - UFPB/CCEN.

1. Tiofenol. Intersecção cônica. Dinâmica. I. do Monte, Silmar Andrade. II. do Monte, Elizete Ventura. III. Rodrigues, Gessenildo Pereira. IV. Título.

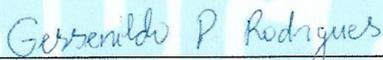
UFPB/BC

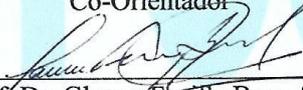
**Estudo teórico da transferência de hidrogênio fotoinduzida no tiofenol e em alguns de seus derivados.**

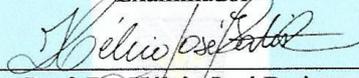
Tese de Doutorado apresentada pelo aluno Filipe Belarmino de Lima e aprovada pela banca examinadora em 21 de maio de 2020.

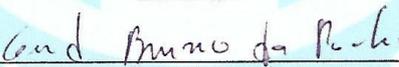
  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Silmar de Andrade Monte  
Orientador/Presidente

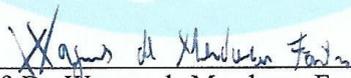
  
\_\_\_\_\_  
Profa. Dra. Elizete Ventura do Monte  
2ª. Orientadora

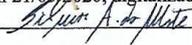
  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Gessenildo Pereira Rodrigues  
Co-Orientador

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Glauco Favilla Bauerfeldt  
Examinador

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Hércio José Batista  
Examinador

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Gerd Bruno da Rocha  
Examinador

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Wagner de Mendonça Faustino  
Examinador

Assinaturas da Banca realizadas em modo Webconferência em 21/05/2020, digitalizadas e certificadas pelo Prof. Dr. Silmar Andrade do Monte (SIAPE 1226713) em 21/05/2020 

## **DEDICATÓRIA**

Com respeito à minha família, dedico aos meus pais e à minha vó o presente trabalho. Também manifesto minha dedicatória ao Povo Brasileiro, o qual pagou todas as minhas bolsas durante a minha vida acadêmica.

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, o criador do universo, o permissor dos acontecimentos. Aos meus pais terrenos, os quais chamo carinhosamente de pai e mãe. Estes foram muito importantes na minha vida escolar/acadêmica, que apesar de difícil, tendo em vista o meu contexto social, procuraram me apoiar no máximo de suas energias. Também agradeço à minha vizinha, a qual esteve fortemente presente na minha. No que concerne ao meu ambiente de trabalho, agradeço imensamente aos meus orientadores Prof. Dr. Silmar Monte, Prof. Dra. Elizete Ventura e o coorientador Prof. Dr. Gessenildo Rodrigues. Eles foram fundamentais para a lapidação do meu lado científico. Com sua forma paciente e competente de ser, inclusive bem metódica, o professor Silmar foi um exímio orientador. A professora Elizete, mesmo diante de tarefas burocráticas extensas e complexas frente à reitoria, mostrou-se presente no acompanhamento do meu trabalho, de forma exemplar e extremamente competente. Quanto ao professor Gessenildo, deixo meus agradecimentos quanto à sua supervisão e ricas sugestões na condução do trabalho. É bem verdade que minha relação com os professores foi mais profissional, mas posso dizer, sem nenhum cometimento de equívoco, que eles foram e procuraram ser pessoas agradáveis frente a mim. Sou imensamente grato aos mesmos. Aos meus amigos de laboratório deixo também a minha consideração: Antonio (Toinho), Thayana (Garotinha), Dr. Railton, Rodolfo (Dolphinho), Carlos, Albert, Daniel, Mayzza, Mariana, Fernanda, Sayonara, Yane, Jonathan e Zé Roberto. Fazer referência às pessoas mencionadas anteriormente é também uma forma de agradecer ao LMMRQ. Ao meu ex-orientador, Dr. Hércio Batista, deixo meus sinceros agradecimentos. Seu papel como *advisor* no meu mestrado foi de suma importância para o meu desenvolvimento na pesquisa; também adquiri à época um grande aprendizado de vida no tocante ao lado humano. Meus agradecimentos também se estendem aos outros pesquisadores que me ajudaram, mesmo que não presencialmente (por razão geográfica), nesses primeiros 30 meses do doutorado: Anita Das (Tianjin University), Felix Plasser (Loughborough University), Hans Lischka (Tianjin University), Mario Barbatti (AixMarseille University), Mike Ashfold (University of Bristol), Thomas Müller (University of Vienna) e Tolga Karsili (University of Bristol). Agradeço à CAPES, órgão de fomento de extrema importância para a pesquisa no país. Agradeço também aos centros de computação de alto desempenho, CESUP-RS e CENAPAD-SP, os quais contribuíram para a continuação do meu trabalho.

# EPÍGRAFE

*“O software não sabe química.”*

Prof. Dr. Hécio Batista.

---

**Sumário**

LISTA DE FIGURAS .....	iv
LISTA DE TABELAS .....	viii
RESUMO .....	1
ABSTRACT .....	2
1 INTRODUÇÃO .....	3
1.1 Motivação .....	3
1.2 Revisão bibliográfica .....	6
1.2.1 Cálculos de excitação vertical .....	6
1.2.2 Processo de transferência fotoinduzida de hidrogênio (PTFH) .....	7
1.2.3 Fotoquímica dissociativa dos sistemas HF, H <sub>2</sub> O, fenol e tiofenol .....	13
2 OBJETIVOS .....	17
2.1 Objetivo geral .....	17
2.2 Objetivos específicos .....	17
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA .....	18
3.1 Correlações dinâmica e estática .....	18
3.2 O Método de Interação de Configuração (CI) .....	18
3.2.1 Extensividade .....	19
3.2.2 O Método SCF Multiconfiguracional (MCSCF) .....	20
3.2.3 O Método CI Multireferência (MR-CI) .....	22
3.3 Comparativo entre os cálculos RHF, CASSCF e CI completo na dissociação simétrica da molécula de água .....	23
3.4 Teoria de perturbações .....	23
3.5 Intersecções cônicas .....	25
3.6 <i>Trajectory surface hopping</i> (TSH) .....	27

---

3.7	Interpolação Linear .....	29
3.8	Teoria do Funcional da Densidade (DFT) .....	30
3.8.1	Aproximação da densidade local (LDA) .....	32
3.8.2	Aproximação do gradiente generalizado (GGA) .....	33
3.8.3	Funcionais híbridos .....	33
3.9	Teoria do Funcional de Densidade Dependente do Tempo (TD-DFT) .....	34
4	Procedimentos Computacionais .....	37
4.1	Geometrias dos Isômeros .....	37
4.2	Estados Excitados .....	37
4.2.1	Espaço ativo .....	38
4.2.2	Curvas de energia potencial .....	43
4.3	Dinâmica Quântica .....	43
5	Resultados e Discussões .....	45
5.1	Energias de excitação vertical .....	45
5.1.1	Tiofenol ( <b>PhSH</b> ) .....	45
5.1.2	<b>Tiona-24</b> .....	50
5.1.3	<b>Tiona-25</b> .....	53
5.2	Curvas de energia potencial .....	56
5.2.1	<b>PhSH</b> → <b>Tiona-24</b> .....	56
5.2.2	<b>Tiona-24</b> → <b>Tiona-25</b> .....	60
5.2.3	<b>PhSH</b> → <b>Tiona-25</b> .....	61
5.3	Dinâmica do PhSH .....	64
5.3.1	Evolução dos estados .....	64
5.3.2	Caminhos de reação .....	68
6	Conclusões .....	74

---

7	Perspectivas .....	75
8	Bibliografia .....	76
9	Apêndices .....	86
9.1	Apêndice - A .....	86
9.2	Apêndice - B .....	87
9.3	Apêndice - C .....	88
9.4	Apêndice - D .....	89

---

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Espécies presentes na fotoquímica do <b>PhSH</b> na matriz de <b>Ar</b> , sob excitação UV. Excitar o <b>PhSH</b> a $\lambda < 291$ nm pode levar à formação do radical <b>PhS•</b> . Experimento realizado por Reva et al (2015). ....	3
Figura 2. Isômeros do tiofenol ( <b>PhSH</b> ) observados no experimento fotoquímico realizado por Reva <i>et al</i> (2015).....	4
Figura 3. Reações fotoquímicas observadas por Reva et al. (2015). A reação direta entre os isômeros <b>PhSH</b> e <b>Tiona-25</b> não foi confirmada (ou descartada) pelos autores. ....	5
Figura 4. Estrutura da molécula tioanisol.....	6
Figura 5. Reação entre os tautômeros amino-oxo (AO) e imino-oxo (IO) da metilcitosina. ....	7
Figura 6. Curvas de energia potencial CASPT2 ao longo da tautomerização <b>AO</b> $\rightarrow$ <b>IO</b> . A partir da intersecção cônica <b>IC S0/S1</b> , o tautômero <b>IO</b> é obtido. Figura adaptada de Li e BLANCAFORT (2013). ....	8
Figura 7. Estrutura da molécula 8-(pirimidina-2-yl)quinolin-ol (PQol).....	8
Figura 8. Diferentes geometrias na migração do hidrogênio a partir do <b>PQol</b> . ....	9
Figura 9. Estruturas de mínimo <b>DHAQ-2B</b> e <b>DHAQ-1B</b> nos estados <b>S1</b> e <b>S2</b> , respectivamente.....	9
Figura 10. (a) Espectro de absorção teórico (adaptado) e (b) esquema do processo de transferência induzida de hidrogênio para a molécula <b>DHAQ</b> . ....	10
Figura 11. Processo de transferência próton após excitação em <b>S1</b> na molécula <b>9,10-HBQ</b> . Figura adaptada de Yang et al. (2018). ....	11
Figura 12. Espectro de absorção (laranja) e fluorescência (violeta) para as espécies <b>9,10-HBQ</b> e <b>9,10-HBQ-PT1</b> a nível TD-DFT/B3LYP. Figura adaptada de Yang et al. (2018). ....	12
Figura 13. Esquema PTFH via intersecção cônica <b>S0/S1</b> , a partir da qual a molécula <b>oNBA</b> é regenerada por energia térmica. ....	13

- Figura 14. Curvas de energia potencial para os dois primeiros estados excitados do  $H_2O$  ao longo da coordenada  $OH$ . Em (a) há restrição de colinearidade; em (b) não foi imposta tal restrição. Perfis foram obtidos a nível MR-CI. Para mais detalhes acerca do cálculo empregado, ver Ashfold *et al.* (2010). A figura foi adaptada de Ashfold *et al.* (2010). ..... 14
- Figura 15. Perfil de energia potencial CASPT2/aug-cc-pVTZ com respeito à coordenada S–H no **PhSH**. O espaço ativo é constituído de 12 elétrons distribuídos entre onze orbitais. Figura adaptada de ASHFOLD *et al.* (2010). ..... 16
- Figura 16. Matriz hamiltoniana CI. A parte triangular inferior é o espelho da triangular superior..... 19
- Figura 17. Matriz CI contendo a referência e os determinantes das excitações duplas ( $\Psi_1$  e  $\Psi_2$ ). ..... 20
- Figura 18. Curvas de energia potencial da dissociação simétrica do  $H_2O$ . Cálculos RHF, CASSCF e *Full CI*. Figura adaptada da figura de Bultinck *et al.* (2003)..... 23
- Figura 19. Perfil ilustrativo energético de uma interseção cônica ao longo do plano g-h..... 26
- Figura 20. Estruturas **PhSH**, **Tiona-24** e **Tiona-25** caracterizadas a nível MP2aug-cc-pVDZ. .... 37
- Figura 21. Espaço ativo para o **PhSH**. Orbitais obtidos a nível CASSCF(12,11)/aug-cc-pVDZ(C,H)/TZ(S)..... 39
- Figura 22. Espaço ativo para a **Tiona-24**. Orbitais obtidos a nível CASSCF(12,11)/aug-cc-pVDZ(C,H)/TZ(S). ..... 41
- Figura 23. Espaço ativo para a **Tiona-25**. Orbitais obtidos a nível CASSCF(12,11)/aug-cc-pVDZ(C,H)/TZ(S). ..... 42
- Figura 24. Energias de excitação vertical para o **PhSH**: diferenças dos valores obtidos com CASSCF(12,11),  $w_1(+Q)$ ,  $w_2(+Q)$  e  $w_3(+Q)$ , na base aug-cc-pVDZ(C,H)/TZ(S), em relação aos valores CASPT2/aug-cc-pVTZ (ASHFOLD, KING, *et al.*, 2010)..... 49

Figura 25. Valores de $\alpha CSSH$ ao longo da reação <b>PhSH</b> $\rightarrow$ <b>Tiona-24</b> . Valores obtidos por <i>scan</i> relaxado MP2/aug-cc-pVDZ. Para alguns pontos, as estruturas são mostradas, além dos respectivos ângulos. ....	57
Figura 26. Valores de $\alpha CSSH$ ao longo da reação <b>PhSH</b> $\rightarrow$ <b>Tiona-24</b> . Comparação entre o <i>scan</i> relaxado (MP2/aug-cc-pVDZ) e a interpolação. ....	58
Figura 27. Curvas de energia potencial obtidas para a reação <b>PhSH</b> $\rightarrow$ <b>Tiona-24</b> . Cálculos CASSCF, t-HCTHHYB, $w_1$ e $w_1(+Q)$ , na base aug-cc-pVDZ(C,H)/TZ(S). ....	59
Figura 28. <b>IC S0/S1</b> obtida com o cálculo CASSCF(12,11) para a reação <b>PhSH</b> $\rightarrow$ <b>Tiona-24</b> , na base aug-cc-pVDZ(C,H)/TZ(S). ....	60
Figura 29. Curvas de energia potencial obtidas para a reação <b>Tiona-24</b> $\rightarrow$ <b>Tiona-25</b> . Cálculos CASSCF, t-HCTHHYB, $w_1$ e $w_1(+Q)$ , na base aug-cc-pVDZ(C,H)/TZ(S). ....	61
Figura 30. Curvas de energia potencial obtidas para a reação <b>PhSH</b> $\rightarrow$ <b>Tiona-24</b> $\rightarrow$ <b>Tiona-25</b> . Cálculos CASSCF, t-HCTHHYB, $w_1$ e $w_1/+Q$ , na base aug-cc-pVDZ(C,H)/TZ(S). ....	62
Figura 31. Curvas de energia potencial obtidas para a reação <b>PhSH</b> $\rightarrow$ <b>Tiona-25</b> . Cálculos CASSCF, t-HCTHHYB, $w_1$ e $w_1(+Q)$ , na base aug-cc-pVDZ(C,H)/TZ(S). ....	63
Figura 32. Número de trajetórias não convertidas para o estado fundamental ao longo da dinâmica do <b>PhSH</b> , a nível t-HCTHHYB/aug-cc-pVDZ(C,H)/TZ(S). Dinâmicas iniciadas em $S_2$ (à esquerda) e $S_3$ (à direita). ....	64
Figura 33. Evolução da população de trajetórias iniciando em $S_2$ (à esquerda) e $S_3$ (à direita) na dinâmica do <b>PhSH</b> , a nível t-HCTHHYB/aug-cc-pVDZ(C,H)/TZ(S). ....	65
Figura 34. Estruturas <b>PhSH</b> $\cdots$ <b>Ar</b> , <b>PhSH</b> $\cdots$ <b>2Ar</b> e <b>PhSH</b> $\cdots$ <b>3Ar</b> , otimizadas a nível MP2/aug-cc-pVDZ(C,H,S)/STO-3G(Ar). ....	66
Figura 35. Número de trajetórias não convertidas para o estado fundamental ao longo das dinâmicas do <b>PhSH</b> com um (à esquerda) e dois (à direita) <b>Ar</b> , a nível t-HCTHHYB/aug-cc-pVDZ(C,H)/TZ(S)/STO-3G(Ar). Dinâmicas iniciadas em $S_2$ . ....	67
Figura 36. Evolução da população de trajetórias iniciando em $S_2$ nas dinâmicas <b>PhSH</b> $\cdots$ <b>Ar</b> e <b>PhSH</b> $\cdots$ <b>2Ar</b> , a nível t-HCTHHYB/aug-cc-pVDZ(C,H)/TZ(S)/STO-3G(Ar). ....	67

---

Figura 37. Evolução do parâmetro $\alpha_{CCSH}$ nas 100 trajetórias na dinâmica iniciando nos estados $S2$ e $S3$ do <b>PhSH</b> , a nível t-HCTHHYB/aug-cc-pVDZ(C,H)/TZ(S).....	68
Figura 38. Parâmetros geométricos avaliados para as trajetórias na dinâmica do <b>PhSH</b> . .....	69
Figura 39. Valores de $R(H---C)$ , $\beta$ e $\alpha$ nas trajetórias obtidas na dinâmica do <b>PhSH</b> iniciando em $S2$ (à esquerda) e $S3$ (à direita) no nível t-HCTHHYB/aug-cc-pVDZ(C,H)/TZ(S). O ponto vermelho nos gráficos apresenta os pares de coordenadas (1,91;51,8) e (1,91;120,9), que são referentes à estrutura <b>IC S0/S1</b> obtida para a reação <b>PhSH</b> $\rightarrow$ <b>Tiona-24</b> no cálculo CASSCF.....	70
Figura 40. Valores de $H---C$ , $\beta$ e $\alpha$ nas trajetórias obtidas na dinâmica dos sistemas <b>PhSH</b> $\cdots$ <b>Ar</b> , <b>PhSH</b> $\cdots$ <b>2Ar</b> e <b>PhSH</b> $\cdots$ <b>3Ar</b> , iniciando em $S2$ , no nível t-HCTHHYB/aug-cc-pVDZ(C,H)/TZ(S)/STO-3G(Ar). O ponto vermelho apresenta os pares de coordenadas (1,91;51,8) e (1,91;120,9), que são referentes à estrutura <b>IC S0/S1</b> obtida para a reação <b>PhSH</b> $\rightarrow$ <b>Tiona-24</b> no cálculo CASSCF.....	73

---

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Diferenças médias nas energias de excitação vertical (eV) do <b>PhSH</b> obtidas com o método CASSCF (12,11) e diversas bases em relação aos resultados da referência (ASHFOLD, KING, <i>et al.</i> , 2010). .....	45
Tabela 2. Energias de excitação vertical e principais configurações para o <b>PhSH</b> . Resultados CASSCF(12,11), na base aug-cc-pVDZ(C,H)/TZ(S). .....	46
Tabela 3. Energias de excitação vertical e principais configurações para o <b>PhSH</b> . Resultados $w_1$ , $w_2$ e $w_3$ , na base aug-cc-pVDZ(C,H)/TZ(S). .....	47
Tabela 4. Energias de excitação vertical e principais configurações para a estrutura MP2/aug-cc-pVDZ da <b>PhSH</b> , nível t-HCTHHYB/aug-cc-pVDZ(C,H)/TZ(S). .....	50
Tabela 5. Energias de excitação vertical e principais configurações para a <b>Tiona-24</b> $C_1$ obtidas com os níveis CASSCF e $w_1$ na base aug-cc-pVDZ(C,H)/TZ(S). .....	51
Tabela 6. Energias de excitação vertical e principais configurações para a estrutura MP2/aug-cc-pVDZ da <b>Tiona-24</b> , nível t-HCTHHYB/aug-cc-pVDZ(C,H)/TZ(S). .....	53
Tabela 7. Energias de excitação vertical e principais configurações para a estrutura MP2/aug-cc-pVDZ da <b>Tiona-25</b> , nível CASSCF(12,11)/aug-cc-pVDZ(C,H)/TZ(S). .....	54
Tabela 8. Energias de excitação vertical e principais configurações para a <b>Tiona-25</b> obtidas com as funções de onda $w_1$ , $w_2$ e $w_4$ com a base aug-cc-pVDZ(C,H)/TZ(S). .....	55
Tabela 9. Energias de excitação vertical e principais configurações para a estrutura MP2/aug-cc-pVDZ da <b>Tiona-25</b> , nível t-HCTHHYB/aug-cc-pVDZ(C,H)/TZ(S). .....	56
Tabela 10. Valores de erro médio nas energias de excitação vertical para três estados excitados do <b>PhSH</b> , utilizando vários funcionais, na base aug-cc-pVDZ(C,H)/TZ(S), tendo como valores de referência o CAS-PT2 (Ashfold et al. (2010)). .....	89
Tabela 11. Valores de erro médio nas energias de excitação vertical para quatro estados excitado do <b>PhSH</b> , utilizando vários funcionais, na base aug-cc-pVDZ(C,H)/TZ(S), tendo como valores de referência o CAS-PT2 (Ashfold et al. (2010)). .....	90

## RESUMO

Reva *et al.* (2015) investigaram algumas reações de transferência de hidrogênio fotoinduzidas do tiofenol (**PhSH**) numa matriz de argônio. Antes desse estudo, os isômeros fotogerados ciclohexa-2,4-dien-1-tiona (**Tiona-24**) e ciclohexa-2,5-dien-1-tiona (**Tiona-25**) ainda não haviam sido observados. De modo a explicar os resultados experimentais, nosso grupo tem realizado cálculos altamente correlacionados (CASSCF e MR-CI) para entender as reações **PhSH** → **Tiona-24**, **Tiona-24** → **Tiona-25** e **PhSH** → **Tiona-25** em estados eletrônicos excitados. Este é o primeiro estudo teórico sobre as reações fotoquímicas estudadas por Reva *et al.* (2015). O principal espaço ativo CAS consiste de doze elétrons distribuídos entre onze orbitais. Energias de excitação vertical dos isômeros **PhSH**, **Tiona-24** e **Tiona-25** foram calculadas a níveis CASSCF, MR-CIS e t-HCTHHYB, com os resultados para o **PhSH** sendo comparadas com os valores CASPT2/aug-cc-pVTZ (ASHFOLD, KING, *et al.*, 2010). O funcional t-HCTHHYB descreveu os estados dos isômeros de forma similar à descrição obtida com as maiores funções de onda apresentadas nesse trabalho. Os caminhos de reação foram gerados por interpolação linear, e as geometrias obtidas foram usadas para computar as energias de excitação vertical a níveis CASSCF, MR-CI e t-HCTHHYB. Foram obtidas intersecções cônicas, as quais são consistentes com a formação da **Tiona-24** a partir dos três estados excitados estudados. O rendimento na formação da **Tiona-25** a partir do **PhSH** foi bastante reduzida, embora também ocorra. A inclusão de apenas um átomo de **Ar** não trouxe mais eficiência para a desativação do **PhSH** em direção à formação da **Tiona-24**, além de incrementar o tempo de vida da dinâmica.

Palavras-chave: Tiofenol. Intersecção cônica. Dinâmica.

## ABSTRACT

Reva et al. (2015) investigated some photoinduced H-transfer isomerization reactions of thiophenol (**PhSH**) in a solid argon matrix. In this study, the photogenerated isomers cyclohexa-2,4-diene-1-thione (**Thione-24**) and cyclohexa-2,5-diene-1-thione (**Thione-25**) have never been observed so far. In order to explain the experimental results, our group has performed high level excited-state calculations (CASSCF and MR-CIS) to understand the reactions **PhSH** → **Thione-24**, **Thione-24** → **Thione-25** and **PhSH** → **Thione-25** in excited states. This is the first theoretical study concerning the photochemistry reactions studied by Reva et al. (2015). The main active space CAS consists of twelve electrons distributed among eleven orbitals. Vertical excitation energies of the **PhSH**, **Thione-24** and **Thione-25** isomers were calculated at CASSCF, MR-CIS and t-HCTHHYB levels, with the results for **PhSH** being compared with the CASPT2/aug-cc-pVTZ (ASHFOLD, KING, *et al.*, 2010). For **PhSH**, **Thione-24** and **Thione-25**, the functional t-HCTHHYB described the states similarly to the description obtained with the largest wave functions presented in this work. The reaction paths were generated by linear interpolation, and the obtained geometries were used to compute the vertical excitation energies at CASSCF, MR-CI and t-HCTHHYB levels. Conical intersections were obtained, which are consistent with the formation of **Thione-24** from the three studied excites. The yield in the formation of **Thione-25** from **PhSH** was quite low, although it also occurs. The inclusion of only 1 **Ar** atom did not bring more efficiency for the deactivation of **PhSH** towards the formation of **Thione-24**, besides increasing the time of the dynamics.

Keywords: Thiophenol. Conical intersection. Dynamics.

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 Motivação

Nos estudos compreendendo a molécula tiofenol (**PhSH**), é possível encontrar na literatura diversos relatos sobre fotodissociação (ASHFOLD, KING, *et al.*, 2010; DEVINE, NIX, *et al.*, 2008; LIM, CHOI e LIM, 2009). A fotodissociação referida é representada pela seguinte equação química:



De forma a complementar os estudos mencionados anteriormente, Reva et al (2015) estudaram a fotoquímica do **PhSH** em uma matriz de argônio. Em se tratando do **PhSH**, esse tipo de experimento nunca havia sido realizado antes. A partir do **PhSH** sob excitação UV, os autores identificaram o radical **PhS•** (Figura 1).

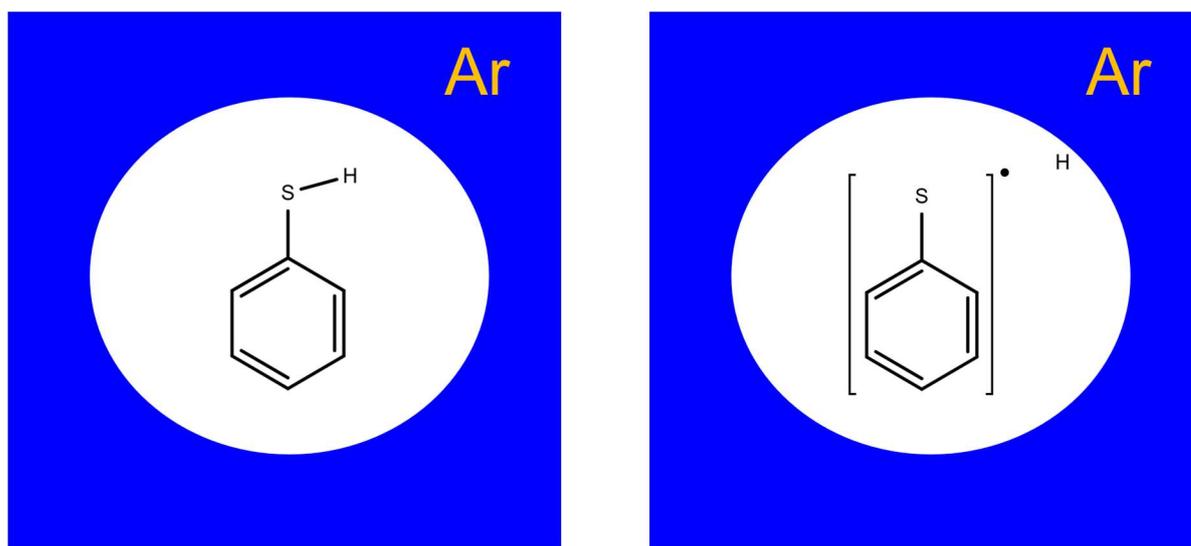


Figura 1. Espécies presentes na fotoquímica do **PhSH** na matriz de **Ar**, sob excitação UV. Excitar o **PhSH** a  $\lambda < 291$  nm pode levar à formação do radical **PhS•**. Experimento realizado por Reva et al (2015).

A recombinação do radical tiofenoxil com o átomo de hidrogênio, na posição orto, constitui uma possibilidade para a formação da ciclohexa-2,4-dieno-1-tiona (**Tiona-24**). A estrutura ciclohexa-2,4-dieno-1-tiona (**Tiona-25**) também foi observada a partir do

fotoconsumo da **Tiona-24**. “**24**” e “**25**” devem ser lidos com “dois-quatro” e “dois-cinco” (REVA, NOWAK, *et al.*, 2015). As tionas seguem representadas na Figura 2.



Figura 2. Isômeros do tiofenol (**PhSH**) observados no experimento fotoquímico realizado por Reva *et al* (2015).

O efeito de matriz (átomos de **Ar**) potencializa essa recombinação (HARRIS, MURDOCK, *et al.*, 2013). Vale ressaltar que Reva *et al* (2015) não descartaram a formação da **Tiona-24** (e **Tiona-25**) em fase gás.

Nesse estudo experimental, foi observado que a **Tiona-24** é consumida no comprimento de onda  $\lambda < 427$  nm. Ou seja, para valores de  $\lambda$  que induzem a fototransformação do **PhSH** ( $< 291$  nm), a **Tiona-24** também é fototransformada.

Outra fotorreação que se faz presente é a formação da **Tiona-25** a partir da **Tiona-24**. Estas duas reações foram caracterizadas como sendo fotoreversíveis. O processo englobando os três isômeros é ilustrado na Figura 3:

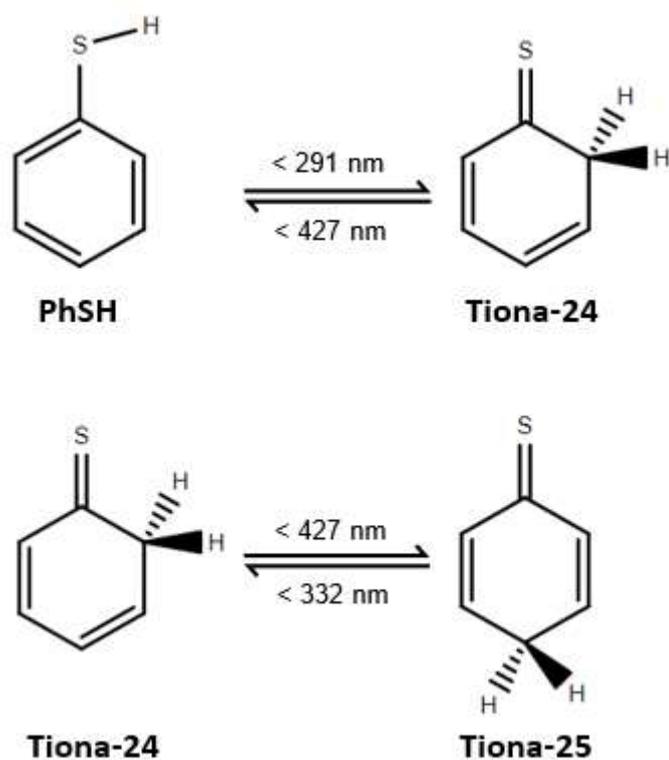


Figura 3. Reações fotoquímicas observadas por Reva et al. (2015). A reação direta entre os isômeros **PhSH** e **Tiona-25** não foi confirmada (ou descartada) pelos autores.

À luz do experimento fotoquímico, é importante destacar que a partir do **PhSH** há dissociação (saída do hidrogênio do grupo SH), com a subsequente recombinação do hidrogênio com o radical **PhS•**.

Para o **PhSH**, é sabido que há na literatura estudos versando sobre energias de excitação vertical e fotoquímica de dissociação, fornecendo informações preliminares importantes para o presente trabalho (DEVINE, NIX, *et al.*, 2008; LIM, CHOI e LIM, 2009; ASHFOLD, KING, *et al.*, 2010). Porém, a relevância do presente trabalho é que nossa abordagem vai na direção da fotoquímica reacional estudada por Reva *et al.* (2015). De modo a cumprir isso, serão empregados aqui métodos altamente correlacionados, bem como a metodologia TD-DFT, de modo a avaliar energias de excitação vertical, configurações eletrônicas, curvas de energias potencial e aspectos referentes aos cálculos de dinâmica.

## 1.2 Revisão bibliográfica

### 1.2.1 Cálculos de excitação vertical

Os cálculos de energias de excitação vertical são extremamente importantes para fornecer a natureza dos estados eletrônicos na região de Frank-Condon (KUTATELADZE, 2005). A depender do tamanho do sistema e do número de estados eletrônicos envolvidos, esse tipo de cálculo pode necessitar de uma demanda computacional alta. Além disso, quando efeitos de dinâmica são importantes para descrever a reação fotoquímica, é necessário validar um método de custo computacional menor. Nesse sentido, o formalismo do TD-DFT tem sido amplamente utilizado. Os resultados TD-DFT têm se mostrado comparáveis aos de métodos altamente correlacionados (DREUW e WORMIT, 2015). O bom compromisso entre o baixo custo computacional e a acurácia é um fator que viabiliza o uso de métodos TD-DFT para cálculos de dinâmica molecular.

Na investigação dos estados excitados do fenol, o método TD-DFT/B3LYP forneceu resultados consistentes com os valores experimentais (JONES, DA SILVA, *et al.*, 2014). Outra molécula semelhante ao **PhSH** estudada recentemente foi o tioanisol (Figura 4).

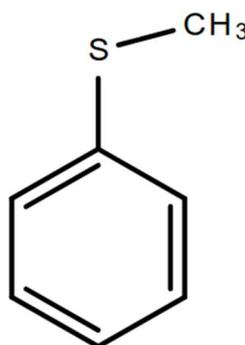


Figura 4. Estrutura da molécula tioanisol.

Com o espectro experimental já determinado, a natureza dos 4 primeiros estados singletos excitados do tioanisol foi investigada (LI, XU e TRUHLAR, 2015). Os valores de excitação vertical obtidos, em nível TDA-t-HCTHHYB/6-31+G\*, foram muito próximos aos obtidos com o cálculo CREOM-CCSD(T)/aug-cc-pV(T+d)Z. O espectro eletrônico foi, portanto, simulado a nível TDA-t-HCTHHYB/6-31+G\*, tendo em vista o baixo custo do cálculo e seu bom desempenho.

Para o **PhSH**, o funcional HCTH descreve muito bem as energias de excitação vertical (DEVINE, NIX, *et al.*, 2008), cujos valores são bem concordantes com os do método CASPT2 na base aug-cc-pVTZ (ASHFOLD, KING, *et al.*, 2010). Este último representa o maior nível de cálculo empregado no estudo do **PhSH** até o momento.

### 1.2.2 Processo de transferência fotoinduzida de hidrogênio (PTFH)

A Figura 5 ilustra a reação de fototautomerização envolvendo os tautômeros amino-oxo (**AO**) e imino-oxo (**IO**) da metilcitosina (LI e BLANCAFORT, 2013):

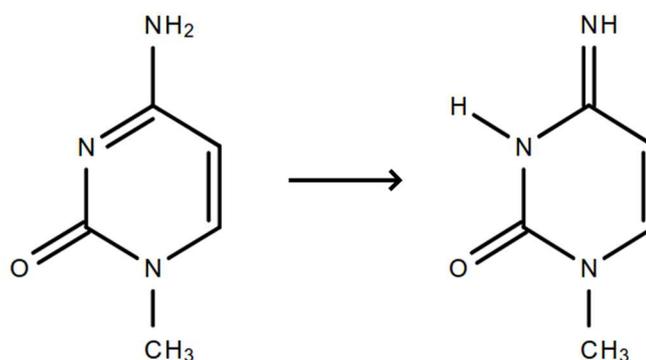


Figura 5. Reação entre os tautômeros amino-oxo (**AO**) e imino-oxo (**IO**) da metilcitosina.

Os cálculos foram feitos nível CASSCF/CASPT2, sendo os caminhos de reação gerados através do método de interpolação de coordenadas (ver seção 3.5) entre as estruturas otimizadas. Nas intersecções cônicas, o cálculo CASSCF/CASPT2, com espaço ativo envolvendo 14 elétrons em 10 orbitais (CAS(14,10)), foi capaz de descrever corretamente a degenerescência energética da região de cruzamento. Além disso, a estrutura de transição conectando os mínimos das estruturas **AO** e **IO** foi caracterizada com sendo de simetria  $C_s$ , e a barreira de tautomerização calculada no estado fundamental foi de 1,80 eV. Foi constatado que, com a excitação na região de Frank-Condon na geometria do estado fundamental da estrutura **AO**, o tautômero **IO** pode ser obtido a partir da intersecção cônica **IC S<sub>0</sub>/S<sub>1</sub>**. Na Figura 6 é mostrado o perfil CASPT2 das curvas de energia potencial:

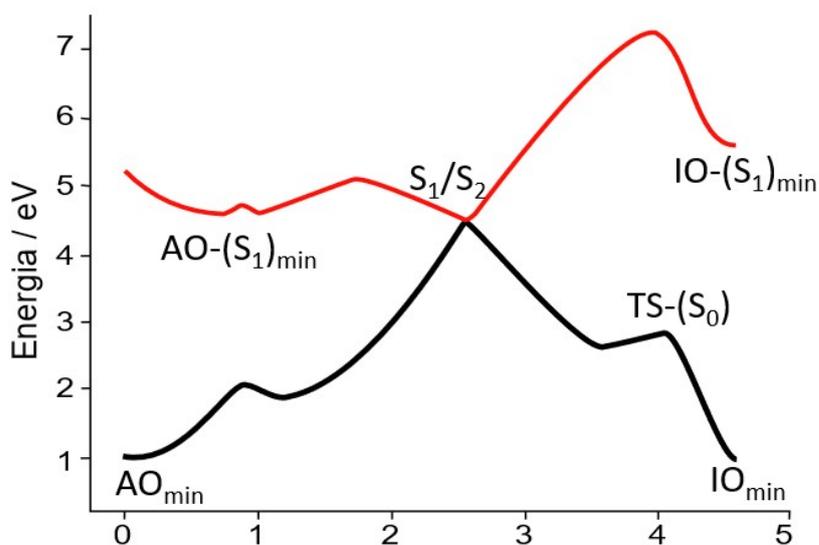


Figura 6. Curvas de energia potencial CASPT2 ao longo da tautomerização **AO**  $\rightarrow$  **IO**. A partir da intersecção cônica **IC**  $S_0/S_1$ , o tautômero **IO** é obtido. Figura adaptada de Li e BLANCAFORT (2013).

Outro estudo fotoquímico importante foi realizado para a molécula do 8-(pirimidina-2-yl)quinolin-ol (**PQol**), cuja estrutura é mostrada na Figura 7 (CSEHI, WOYWOD, *et al.*, 2013):

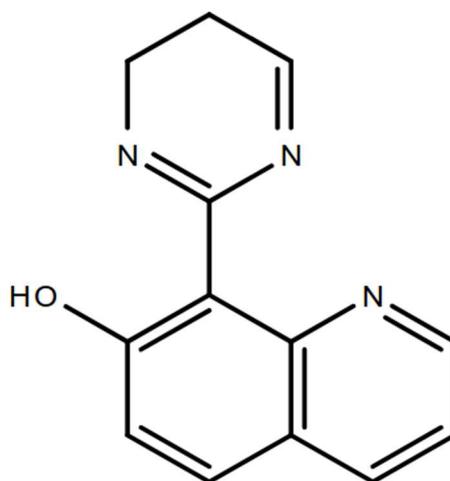


Figura 7. Estrutura da molécula 8-(pirimidina-2-yl)quinolin-ol (**PQol**).

Para esta molécula, o método CASSCF foi empregado, considerando seis estados excitados. Os resultados mostraram que na reação de transferência de hidrogênio o processo é também controlado pelo ângulo de torção (Figura 8).

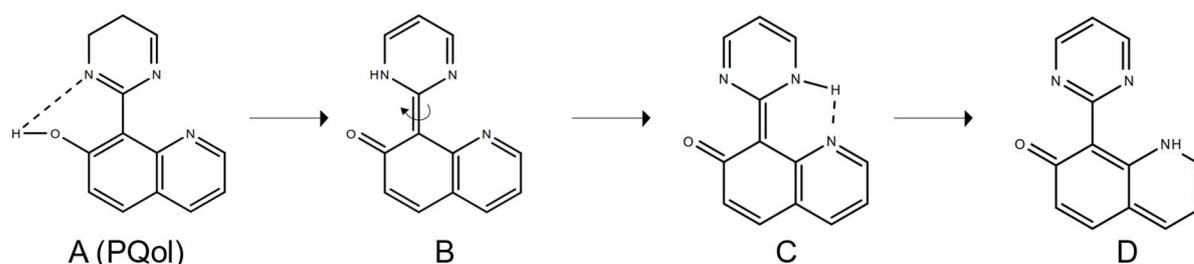


Figura 8. Diferentes geometrias na migração do hidrogênio a partir do **PQol**.

Os autores empregaram o método MP2 para determinação das geometrias dos isômeros terminais (A e D). Os resultados do CASSCF mostraram que não há estabilização nos estados excitados para as geometrias que não contém o plano  $C_s$ .

Na investigação teórico/experimental do processo PTFH na molécula 1,8-dihidroxi-9,10-antraquinona (**DHAQ**), Mohammed e colaboradores (2014) observaram que a forma mais estável da molécula **DHAQ** no estado  $S_2$  corresponde àquela contendo duas ligações de hidrogênio intramoleculares (**DHAQ-2B**), enquanto que no estado  $S_1$  a molécula apresenta somente uma ligação de hidrogênio intramolecular (**DHAQ-1B**) (Figura 9).

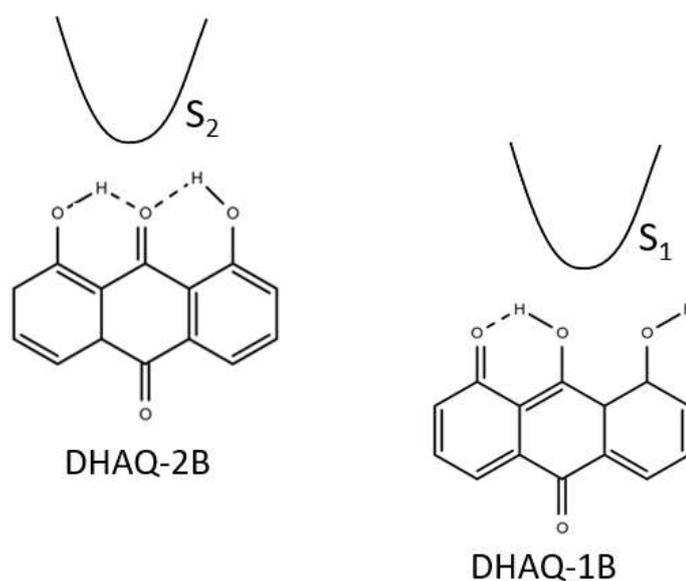


Figura 9. Estruturas de mínimo **DHAQ-2B** e **DHAQ-1B** nos estados  $S_1$  e  $S_2$ , respectivamente.

Em concordância com o experimento, o espectro de absorção/emissão TD-DFT, a nível B3LYP/6-31g\*, mostra um considerável deslocamento de Stokes, conforme mostrado na Figura 10 (a):

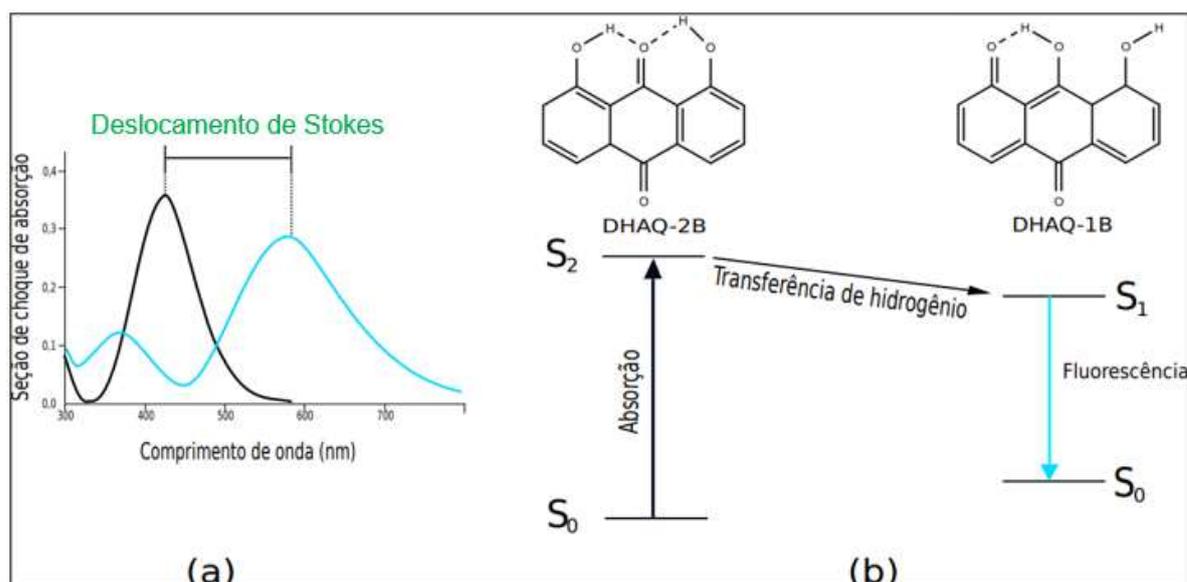


Figura 10. (a) Espectro de absorção teórico (adaptado) e (b) esquema do processo de transferência induzida de hidrogênio para a molécula DHAQ.

Após excitação para o segundo estado excitado, uma relaxação estrutural ocorre, recaindo na forma **DHAQ-2B**, com uma subsequente fluorescência atribuída à transição  $S_0 \leftarrow S_1$ , a partir da **DHAQ-1B**, conforme mostrado na Figura 10 (b).

Com uma estrutura muito similar ao **DHAQ**, a 9,10-dihidroxibenzo[h]quinolína (**9-10-HBQ**) também foi estudada com o cálculo TD-DFT/B3LYP, no âmbito da transferência fotoinduzida de próton (PTFP) (YANG, WU, *et al.*, 2018). O processo é esquematizado na Figura 11:



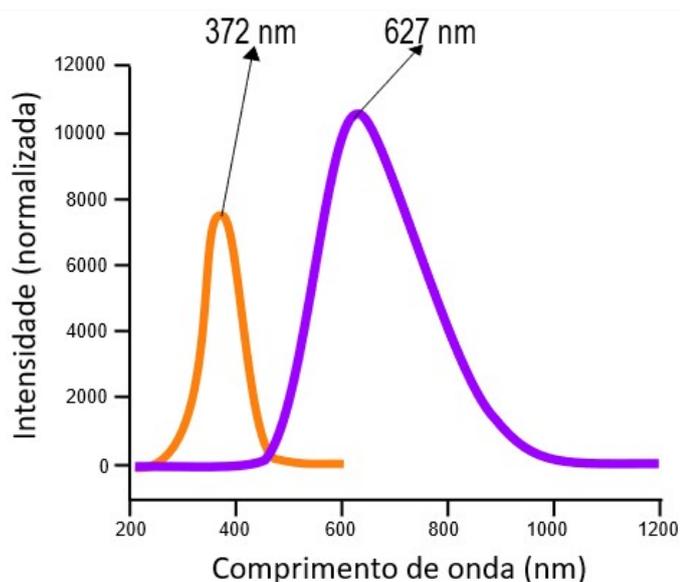


Figura 12. Espectro de absorção (laranja) e fluorescência (violeta) para as espécies **9,10-HBQ** e **9,10-HBQ-PT1** a nível TD-DFT/B3LYP. Figura adaptada de Yang et al. (2018).

Os comprimentos de onda de absorção e fluorescência, respectivamente 372 e 627 nm, mostrados na Figura 12, concordam muito bem com os resultados experimentais (381 e 645 nm) (YANG, WU, *et al.*, 2018).

Outra aplicação importante do formalismo TD-DFT no estudo de processos de transferência fotoinduzida de hidrogênio foi realizado para a molécula ortonitrobenzilacetato (**oNBA**). Mewes e Dreuw (MEWES e DREUW, 2013) mostraram que o cálculo TD-DFT com o funcional PBE, na base def2-TZVP, para os estados fundamental e tripleto, fornece superfícies de energia potencial concordantes com os resultados RI-CC2 (Figura 13):

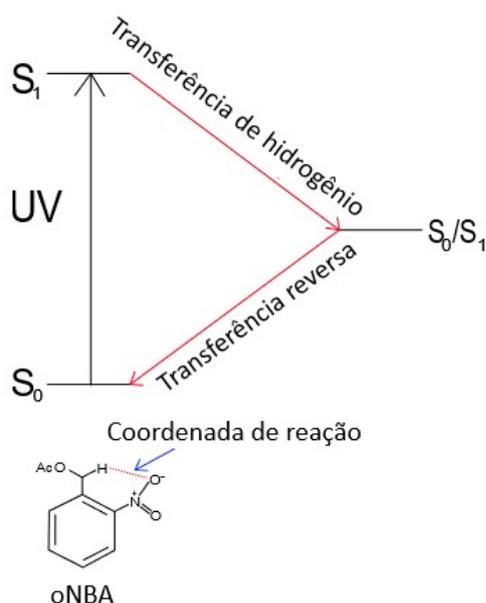


Figura 13. Esquema PTFH via intersecção cônica  $S_0/S_1$ , a partir da qual a molécula **oNBA** é regenerada por energia térmica.

### 1.2.3 Fotoquímica dissociativa dos sistemas HF, H<sub>2</sub>O, fenol e tiofenol

Antes de explorar a fotoquímica do do **PhSH**, seria interessante abordar resultados de outros sistemas, inclusive menores, que forneçam informações preliminares relevantes para a condução do nosso trabalho.

No artigo de Ashdold *et al.* (2010), *HF*, *H<sub>2</sub>O*, *CH<sub>3</sub>OH*, fenol (**PhOH**) e tiofenol (**PhSH**) foram alguns dos sistemas discutido. Os autores enfatizaram o caráter repulsivo do estado  $n\sigma^*$  (ou  $\pi\sigma^*$ ), o qual leva à quebra da ligação X—H (X = F, O e S), com subsequente dissociação na saída do hidrogênio. *HF* e *H<sub>2</sub>O* são espécies isoeletrônicas, mas a segunda contém um maior número de elétrons que a primeira, enriquecendo e tornando mais complexa a fotoquímica. Se a restrição de colinearidade é imposta para a estrutura *H<sub>2</sub>O*, o estado fundamental se correlaciona diabaticamente com o átomo de H mais o radical OH no primeiro estado excitado;  $^1\Pi$  (primeiro estado excitado) se correlaciona diabaticamente com átomo de H mais o radical OH no estado fundamental (Figura 14 (a)).

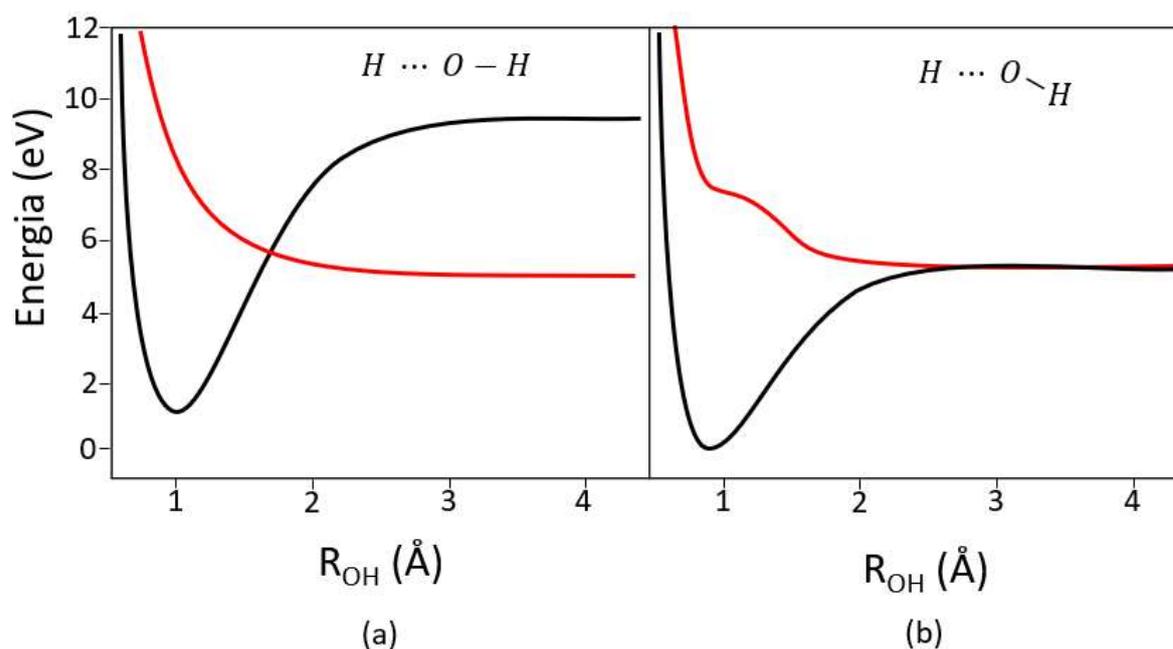


Figura 14. Curvas de energia potencial para os dois primeiros estados excitados do  $H_2O$  ao longo da coordenada  $OH$ . Em (a) há restrição de colinearidade; em (b) não foi imposta tal restrição. Perfis foram obtidos a nível MR-Cl. Para mais detalhes acerca do cálculo empregado, ver Ashfold *et al.* (2010). A figura foi adaptada de Ashfold *et al.* (2010).

Removendo a restrição de colinearidade no  $H_2O$ , degenerescência entre os dois primeiros estados é obtida no limite dissociativo (Figura 14(b)). Vale salientar que na região de Franck-Condon o orbital  $\sigma^*$  apresenta um substancial caráter de Rydberg 3s na molécula  $H_2O$ . Porém, ao longo da dissociação, orbital  $\sigma^*$  vai ganhando um aspecto predominante de valência; essa perda de caráter de Rydberg também é observada na fotodissociação do  $CH_3OH$ , mas com um aspecto adicional: o aumento progressivo do caráter de valência  $\sigma^*$  via extensão da ligação O—H ou C—O. O orbital HOMO no **PhOH**, por sua vez, é de caráter  $\pi$ , de modo que a probabilidade de transição  $\sigma^* \leftarrow \pi$  é menor em relação à transição  $n\sigma^*$  no  $H_2O$  e  $CH_3OH$ . O caráter  $\pi$  também enfraquece a ligação  $OH$ . Ao preparar o estado  $\pi\pi^*$  no **PhOH**, a fotoquímica rapidamente caminha para um acoplamento, a uma distância  $R_{OH}$  maior, com o estado  $\pi\sigma^*$ , a partir do qual a dissociação leva diabaticamente à formação dos produtos no estado fundamental (átomo de  $H$  + radical  $OH$ ). Vale salientar que a fotodissociação do **PhOH** também pode ser promovida preparando o estado  $\pi\sigma^*$ . Outra observação na fotoquímica do **PhOH** é que o estado fundamental se correlaciona diabaticamente com a formação do radical  $OH$  no primeiro estado excitado. A fotoquímica do **PhSH**, embora muito similar a do **PhOH**, apresenta um aspecto interessante: para todos os comprimentos de onda utilizados por Ashfold *et al.* (2010) os radicais **PhS•** são formados nos estados fundamental e primeiro

excitado. Isto é consequência de que no limite dissociativo a separação energética entre os dois primeiros estados do radical **PhS•** é menor em relação aos correspondentes estados do radical **PhO•**. No comprimento de onda 193 nm, Ashfold *et al.* (2010) observaram que o canal que leva à quebra da ligação C—S também compete na fotoquímica do **PhSH**. Na técnica de Espectrometria de Massa de Tempo de Voo (TOF MS), Devine *et al.* (2008) utilizaram vários pulsos de laser na faixa  $225 < \lambda < 290$  nm, com intuito de fazer uma elucidação acerca da formação dos fotofragmentos da fotodissociação do **PhSH**. Na técnica TKER (*Total Kinetic Energy Release*), Devine *et al.* (2008) mostram que  $\lambda = 290$  nm é o comprimento de onda mais longo que leva à formação do átomo de hidrogênio (e radicais), além de que os autores atribuíram  $\lambda = 290$  nm à origem  $S_1$ - $S_0$ . Para o **PhSH**, Devine *et al.* (2008) e Ashfold *et al.* (2008) mostram que ao popular os níveis quase-ligados do estado  $S_1$ , este decai por tunelamento para o estado  $\pi\sigma^*$ , com o modo torsional S—H promovendo o acoplamento  $\pi\pi^*/\pi\sigma^*$ . Esses autores também ressaltam que a barreira torsional S—H é muito menor em relação ao **PhOH**, de modo que a transferência de população na intersecção cônica  $\pi\pi^*/\pi\sigma^*$  é mais favorecida no **PhSH**.

Para o **PhSH**, molécula de partida do nosso trabalho, Reva *et al.* (2015) estudaram a fotoquímica dessa estrutura em matriz de argônio. Esse estudo de 2015 é a principal referência do nosso trabalho. É possível encontrar na literatura cálculos da estrutura fenol com átomos de argônio inclusos (KALKMAN, BRAND, *et al.*, 2009). Nosso estudo teórico buscará avaliar o efeito dos argônios na fotoquímica do **PhSH**, através de cálculos de dinâmica a nível TD-DFT.

Até a concepção do presente trabalho, a investigação teórica da fotoquímica do **PhSH** tem sido feita somente para fotodissociação do hidrogênio do grupo tiol (SH) (LIM, CHOI e LIM, 2009; ASHFOLD, KING, *et al.*, 2010). Porém, os resultados provenientes desse estudo são úteis na nossa investigação envolvendo a migração intramolecular fotoinduzida de hidrogênio nesta molécula. No perfil da curva de energia potencial para a reação de fotodissociação do **PhSH** a nível CASPT2/aug-cc-pVTZ (ASHFOLD, KING, *et al.*, 2010), a intersecção cônica  $S_1/S_2$  (**IC S<sub>1</sub>/S<sub>2</sub>**) apresenta estrutura idêntica à geometria de mínimo do estado fundamental (Figura 15). Portanto, mesmo para a transferência intramolecular fotoinduzida de hidrogênio no **PhSH**, tal **IC S<sub>1</sub>/S<sub>2</sub>** é esperada.

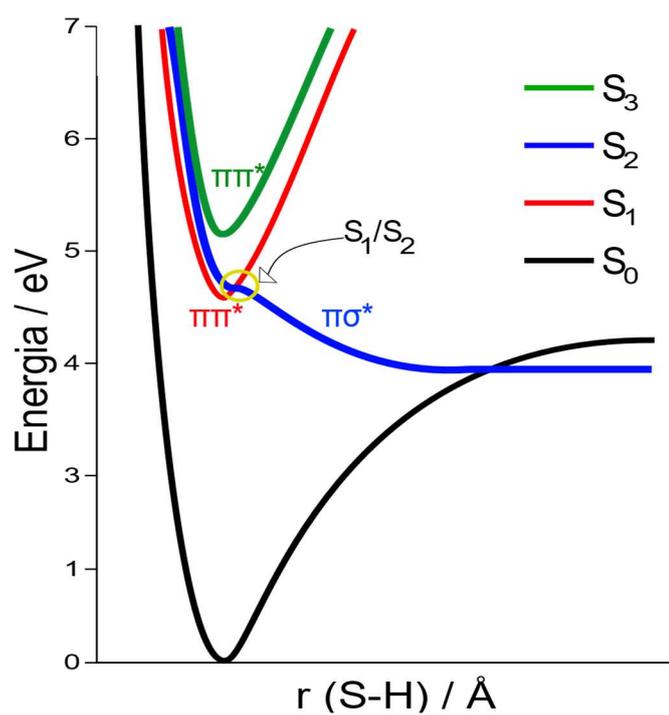


Figura 15. Perfil de energia potencial CASPT2/aug-cc-pVTZ com respeito à coordenada S–H no **PhSH**. O espaço ativo é constituído de 12 elétrons distribuídos entre onze orbitais. Figura adaptada de ASHFOLD et al. (2010).

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo geral

- Estudar o processo de transferência de hidrogênio no tiofenol, de modo a investigar formação dos isômeros a partir de estados excitados, de modo a averiguar quais os caminhos mais eficientes na fotoquímica.

### 2.2 Objetivos específicos

- Descrever apropriadamente as energias de excitação vertical e os estados eletrônicos do **PhSH**, **Tiona-24** e **Tiona-25**, via cálculos CASSCF e MR-CI;
- De modo a explorar teoricamente a fotoquímica de Reva *et al.* (2015), obter curvas de energia potencial CASSCF e MR-CI para 4 estados no processo de migração intramolecular fotoinduzida de hidrogênio;
- Estender as etapas anteriores para o cálculo TD-DFT, testando diversos funcionais.
- Com o funcional criteriosamente escolhido, investigar a dinâmica do **PhSH**, empregando a metodologia TD-DFT.

## 3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 3.1 Correlações dinâmica e estática

Quando falamos em cálculos de estrutura eletrônica, duas quantidades são extremamente importantes em termos de energia: correlação dinâmica e correlação estática. A contribuição dinâmica representa a correlação instantânea entre elétrons, enquanto que a estática se refere ao evitamento entre elétrons (JENSEN, 2016). Em termos de quase-degenerescência, a contribuição estática torna-se importante. Contabilizando a correlação estática, os elétrons evitam cada outro, diminuindo os *cups de Kato* (ROOS, LINDH, *et al.*, 2016). Em contrapartida, a inclusão de estados excitados traz um efeito contrário, aumentando a parcela de correlação dinâmica. Abordemos os átomos He, Be e a molécula H<sub>2</sub> (JENSEN, 2016). No primeiro, a correlação é puramente dinâmica; esta correlação também impera na descrição da molécula de H<sub>2</sub> na geometria de mínimo; no limite dissociativo a partir do H<sub>2</sub>, a correlação é puramente estática, pois os orbitais ligante e antiligante tornam-se degenerados. Para o átomo de Be, correlações dinâmica e estática devem ser incluídas para uma boa descrição no cálculo de estrutura eletrônica.

### 3.2 O Método de Interação de Configuração (CI)

Designando por  $E$  a energia limite Hartree-Fock (HF), a energia de correlação eletrônica é definida como:

$$E_{corr} = \varepsilon - E, \quad 3-1$$

onde  $\varepsilon$  é a energia exata numa dada base. A falha do método HF para descrever, por exemplo, a dissociação de moléculas, impulsionou buscas por melhores níveis de aproximação (MERCERO, MATXAIN, *et al.*, 2005). Um dos formalismos amplamente conhecidos é o método de interação de configuração (do inglês *configuration interaction* – CI), cuja função de onda é dada por uma combinação linear de determinantes de Slater gerados a partir da própria função Hartree-Fock (HF). A partir do determinante HF, outros determinantes de Slater ( $|S\rangle$ ,  $|D\rangle$ ,  $|T\rangle$ , ...) são construídos, cada qual representando configurações de excitações simples, duplas, triplas, etc. (Equação 3-2) (SZABO e OSTLUND, 1989):

$$|\Phi_0\rangle = |\Psi_0\rangle + c_1|S\rangle + c_2|D\rangle + c_3|T\rangle + c_4|Q\rangle + \dots \quad 3-2$$

É importante mencionar que o símbolo  $|D\rangle$  não representa um único determinante, mas sim um conjunto de determinantes respeitantes às excitações duplas; o mesmo raciocínio vale para os outros termos.

Fazer um CI completo (*full CI*) é incluir todos os determinantes em 3-2, recupera integralmente o valor de  $E_{corr}$ , mas tal procedimento mostra-se computacionalmente impraticável, até mesmo para sistemas de poucos elétrons (MARUANI, LEFEBVRE e BRÄNDAS, 2003). Diagonalizar a matriz hamiltoniana CI (Figura 16) leva à obtenção dos coeficientes (e das energias dos estados) via *princípio variacional* (RAMACHANDRAN, DEEPA e NAMBOORI, 2008). Com respeito às excitações simples, os correspondentes determinantes não se misturam com o determinante HF, ( $\langle\Psi_0|\hat{H}|S\rangle = 0$ ), em conformidade com o teorema de Brillouin (SHARMA e SRIRANKANATHAN, 1980). O efeito das excitações simples não é nulo em virtude da mistura entre  $|S\rangle$  e  $|D\rangle$ , que por sua vez se mistura com  $\langle\Psi_0|$ . Vale salientar que não há acoplamento entre  $\langle\Psi_0|$  e os determinantes triplos, quádruplos, e assim por diante.

$$\begin{pmatrix} \langle\Phi_0|\hat{H}|\Phi_0\rangle & 0 & \langle\Phi_0|\hat{H}|D\rangle & 0 & 0 & \dots \\ & \langle S|\hat{H}|S\rangle & \langle S|\hat{H}|D\rangle & \langle S|\hat{H}|T\rangle & 0 & \dots \\ & & \langle D|\hat{H}|D\rangle & \langle D|\hat{H}|T\rangle & \langle D|\hat{H}|Q\rangle & \dots \\ & & & \langle T|\hat{H}|T\rangle & \langle T|\hat{H}|Q\rangle & \dots \\ & & & & \langle Q|\hat{H}|Q\rangle & \dots \\ & & & & & \vdots \end{pmatrix}$$

Figura 16. Matriz hamiltoniana CI. A parte triangular inferior é o espelho da triangular superior.

### 3.2.1 Extensividade

Dada a inviabilidade de se fazer um CI completo, o método CI truncado surge como aproximação. Porém, há o seguinte ônus: a quebra de consistência com o tamanho do sistema (MEUNIER e LEVY, 1979). Por exemplo, para o dímero  $H_2 \cdots H_2$ , com os monômeros  $H_2$  sendo não interagentes, a energia estimada a nível CI truncado não equivale a duas vezes à do monômero  $H_2$  (SZABO e OSTLUND, 1989). Valendo-se do teorema de Brillouin e da simetria do sistema, podemos aproximar a matriz CISD por uma matriz CID (Figura 17):

$$\begin{pmatrix} \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle & \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_1 \rangle & \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_2 \rangle \\ \langle \Psi_1 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle & \langle \Psi_1 | \hat{H} | \Psi_1 \rangle & \langle \Psi_1 | \hat{H} | \Psi_2 \rangle \\ \langle \Psi_2 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle & \langle \Psi_2 | \hat{H} | \Psi_1 \rangle & \langle \Psi_2 | \hat{H} | \Psi_2 \rangle \end{pmatrix},$$

Figura 17. Matriz CI contendo a referência e os determinantes das excitações duplas ( $\Psi_1$  e  $\Psi_2$ ).

onde  $\Psi_1$  e  $\Psi_2$  são os determinantes das excitações duplas. A falha na consistência com o tamanho é consequência da não inclusão de excitações quádruplas para o dímero (SZABO e OSTLUND, 1989). Há alternativas para corrigir o problema da extensividade da função CISD. A correção de Davidson que consiste numa correção, *a posteriori*, na energia CISD com vistas a simular o efeito das excitações quádruplas, tem sido amplamente utilizado (VENTURA e DO MONTE, 2020; RODRIGUES, LIMA, *et al.*, 2019; DE MEDEIROS, DE ANDRADE, *et al.*, 2016; GULANIA, JAGAU e KRYLOV, 2019).

### 3.2.2 O Método SCF Multiconfiguracional (MCSCF)

Em um CI completo (Equação 3-2), é desnecessário otimizar os orbitais, uma vez que todos os determinantes possíveis são incluídos (BULTINCK, DE WINTER, *et al.*, 2003). Para tornar factível o cálculo CI, seria plausível truncar a expansão em uma dada excitação. Seria sugestivo otimizar também os orbitais no CI truncado. Esta é a metodologia do método SCF multiconfiguracional (do inglês *Multiconfigurational Self-Consistent Field* – MCSCF). É sabido que a qualidade de um CI de grande escala depende do nível de expansão dos CSFs (*Configuration State Functions*), que governa o quanto de correlação dinâmica será recuperada. Um cálculo MCSCF, porém, segue uma direção diferente, a da recuperação da parcela de correlação estática, pois o seu uso está centrado em descrever de forma coerente aspectos de quase-degenerescência e cruzamentos evitados, por exemplo (LAWLEY, 2009). Em situações envolvendo quase-degenerescência, inclusive na geometria de equilíbrio do estado fundamental, o uso do método Harte-Fock não deve ser empregado, pois sua descrição monoconfiguracional não possibilita descrever duas ou mais configurações envolvidas na quase-degenerescência (BULTINCK, DE WINTER, *et al.*, 2003). Portanto, a descrição do estado eletrônico deve ser multiconfiguracional, de modo que a função de onda MCSCF é a generalização do modelo Harte-Fock incluindo várias configurações:

$$|MCSCF\rangle = \sum_{\mu} c_{\mu} \Phi_{\mu}, \quad 3-3$$

em que os coeficientes e os orbitais moleculares são simultaneamente determinados aplicando o princípio variacional na energia. Cabe ressaltar que para estados excitados a energia MCSCF pode resultar inferior à correspondente energia exata (BULTINCK, DE WINTER, *et al.*, 2003). A minimização da função de onda MCSCF pode ser feita tanto para o estado fundamental como para os estados excitados. O teorema de *braketing* afirma que uma nova diminuição na energia de um estado excitado é restrita quando uma nova expansão CSF é adicionada. Em outras palavras, independentemente da forma como a nova expansão, maior que a precedente, é escolhida, a energia do estado excitado não pode ser melhorada para além de um certo ponto (energia) (LAWLEY, 2009). Em se tratando de estados excitados no cálculo MCSCF, a expansão de configurações deve ser suficientemente flexível. Se assim não for, no processo iterativo a energia do estado fundamental pode se aproximar da energia do *root* superior, o que pode ser uma pseudo-degenerescência via método MCSCF. Se os respectivos *roots* forem suficientemente separados em energia, segundo uma expansão flexível, a otimização do *root* superior não oferecerá dificuldades (LAWLEY, 2009).

No cálculo MCSCF, é conveniente dividir o espaço de orbitais em vários subespaços, gerando configurações a partir da distribuição de elétrons nesses subespaços. Na aproximação CASSCF, o espaço é dividido nos subespaços inativo, ativo e externo. Orbitais duplamente ocupados pertencem ao conjunto dos ativos, enquanto que o conjunto dos externos compreendem os orbitais desocupados. Dentro do espaço ativo um *full CI* é realizado, mas com a ressalva de que, além dos coeficientes, os orbitais também são otimizados (BULTINCK, DE WINTER, *et al.*, 2003). A definição do espaço ativo deve condizer com o problema químico de interesse, exigindo uma análise periciosa na escolha dos orbitais. Tal procedimento é muito peculiar a cada sistema químico, não havendo uma forma padrão e generalizada (CRAMER, 2004).

### 3.2.2.1 *State-Average* CASSCF

Pode ser vantajoso e eficiente otimizar os orbitais em uma média dos vários estados de interesse. Ou seja, ao invés de utilizar um conjunto específico de orbitais para cada estado eletrônico, o cálculo multi-estados pode ser feito com um único conjunto de orbitais, salientando que tal conjunto deve compreender um espaço ativo adequado para uma boa

descrição do sistema. Esse procedimento é conhecido como *State-Average* CASSCF (SA-CASSCF). A energia é assim calculada (OLIVUCCI, 2005):

$$E = \sum_i \omega_i E_i, \quad 3-4$$

onde  $\omega_i$  e  $E_i$  são o peso (valor positivo) e a energia do estado  $i$ , respectivamente. Geralmente os pesos são definidos como tendo o mesmo valor. Falando mais rigorosamente, trata-se de otimizar o funcional de energia média (DRAKE, 2006). A otimização dos orbitais via cálculo CASSCF pode ser problemática em regiões onde há grande proximidade energética entre os estados. Isto é consequência de um problema conhecido como “*root flipping*”, que é a mudança repentina do estado (*root*) ao longo da otimização, levando à instabilidade no cálculo CASSCF; isso pode ser contornado via cálculo SA-CASSCF (CRAMER, 2004).

### 3.2.3 O Método CI Multireferência (MR-CI)

Diferentemente da aproximação CCSD (*Coupled Cluster Single and Doubles*), o modelo CISD não contabiliza excitações cruzadas (ou desconectadas), somente simples e duplas. Isto implica erros de extensividade, que são ainda mais evidentes para sistemas grandes (BULTINCK, DE WINTER, *et al.*, 2003). Em contrapartida, se o cálculo CI for empregado incluindo mais determinantes na referência, para um mesmo sistema, o erro de extensividade é diminuído (SABIN, ZERNER, *et al.*, 1999). Nesse contexto, levando em conta a recuperação da inclusão da correlação dinâmica, faz-se necessário utilizar no cálculo CI uma referência multideterminantal (MR-CI) (XU, ZHAO, *et al.*, 2018). Para dar início a um cálculo MR-CI, o primeiro passo consiste em calcular as integrais de 1 e 2 elétrons utilizando como base os orbitais atômicos (ROOS, 2012). A partir dessas integrais, na segunda etapa é realizado um cálculo MCSCF. Os orbitais atômicos desse cálculo são transformados em orbitais moleculares. Na terceira etapa são obtidas as energias dos estados de referência baseados no cálculo MCSCF precedente. É importante ressaltar que o cálculo MR-CI não é extensivo, o que pode ser remediado via aproximação de Davidson (GIBSON e DE JONG, 2018).

### 3.3 Comparativo entre os cálculos RHF, CASSCF e CI completo na dissociação simétrica da molécula de água

No livro de Bultinck *et al.* (2003), os autores mostram curvas de energia potencial RHF (*Restricted Hartree-Fock*), CASSCF e *Full-CI* para a dissociação simétrica da molécula de água (Figura 18). A comparação entre os métodos indica que na geometria de equilíbrio há similaridade entre os resultados RHF e CASSCF. À medida que as ligações são aumentadas, porém, a descrição dissociativa não é bem representada via cálculo RHF. Nota-se também que, embora sejam paralelas as curvas CASSCF e MR-CI no limite dissociativo, há um desvio entre as respectivas curvas, o que é atribuído à não descrição da correlação dinâmica por parte do método CASSCF. O cálculo *full CI*, por sua vez, contabiliza esse tipo de correlação.

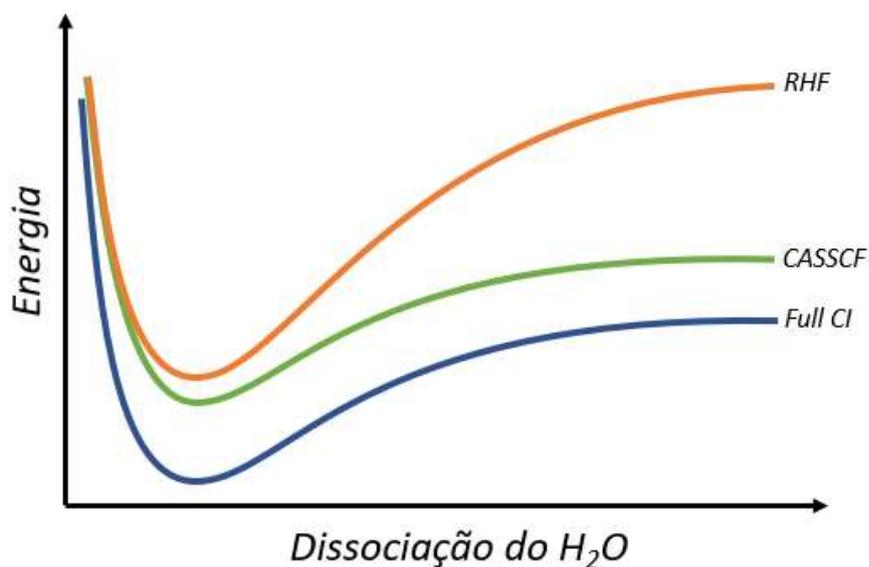


Figura 18. Curvas de energia potencial da dissociação simétrica do H<sub>2</sub>O. Cálculos RHF, CASSCF e *Full CI*. Figura adaptada da figura de Bultinck *et al.* (2003).

### 3.4 Teoria de perturbações

Na Teoria de perturbações (Rayleigh-Schrödinger), a ideia central consiste em desmembrar um operador original em duas partes: uma com soluções conhecidas (autovalores e autofunções), e a outra como perturbação (WILSON e DIERCKSEN, 2013). Considerando um operador *A*, este pode ser expresso como:

$$A = A^{(0)} + \lambda A', \quad 3-5$$

onde  $\lambda$  é um parâmetro adimensional, variando entre 0 e 1. A matemática que emerge dessa aproximação é que os autovalores (e as autofunções) de A podem ser expandidos como séries de Taylor em  $\lambda$ . Considerando que o autovalor de energia é contínua  $\lambda$ , a seguinte expansão pode ser feita:

$$E = E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \dots + \lambda^n E^{(n)}, \quad 3-6$$

onde os termos  $E^{(n)}$  são do tipo  $\frac{1}{n!} \frac{\partial^n E}{\partial \lambda^n}$ , em que n é a ordem da derivada. Partindo da teoria de perturbações, a aproximação de Møller Plesset (CRAMER, 2004) pauta-se em considerar o operador  $A^{(0)}$  como sendo  $\hat{H}^{(0)}$ , definido como a soma de operadores Fock *one-electron*:

$$\hat{H}^{(0)} = \sum_{i=1}^n f_i. \quad 3-7$$

Aplicar esse operador na função de onda Hartree-Fock leva à obtenção de um autovalor igual à soma das energias dos orbitais ocupados,  $\sum_{i=1}^{ocup.} \varepsilon_i$ . Em comparação com a energia Hartree-Fock do sistema, essa soma superestima o potencial médio,  $V_{ee}$ , em duas vezes. Portanto, subtraindo  $\sum_{i=1}^{ocup.} \varepsilon_i$  de  $V_{ee}$ , a energia HartreeFock é obtida. Para  $\lambda = 1$ , e considerando o negativo de  $V_{ee}$  como uma perturbação de primeira ordem, vem a seguinte igualdade:

$$E(MP1) = E^{(0)} - V_{ee} = \sum_{i=1}^{ocup.} \varepsilon_i + E^{(1)} = E_{HF}. \quad 3-8$$

Portanto, na teoria de perturbações de Møller-Plesset, incluir somente a correção de primeira ordem leva à obtenção da energia Hartree-Fock. A energia MP2 é obtida fazendo:

$$E = E_{HF} + E^{(2)}, \quad 3-9$$

onde  $E^{(2)}$  é dado por:

$$\sum_i^{ocup.} \sum_{j>i}^{ocup.} \sum_a^{ocup.} \sum_{b>a}^{ocup.} \frac{\langle \Psi_0 | E^{(1)} | \Psi_{ij}^{ab} \rangle \langle \Psi_{ij}^{ab} | E^{(1)} | \Psi_0 \rangle}{E^{(0)} - E_{ij}^{ab}}, \quad 3-10$$

com i e j designando os orbitais ocupados, e a e b, os orbitais virtuais.

No intuito de corrigir a energia CASSCF através da inclusão de correlação dinâmica, pode-se aplicar a teoria de perturbação tomando a função de onda CASSCF como referência

(SHUKLA e LESZCZYNSKI, 2008). Esta é metodologia do método CASPT2, o qual possibilita obter, mesmo com um menor custo computacional, resultados comparáveis aos do MRCI nas energias de excitação vertical e curvas de energia potencial (YING, ZHOU, *et al.*, 2019; SHEN, FANG, *et al.*, 2008; DE MEDEIROS, DO MONTE e VENTURA, 2014; BAO, DONG, *et al.*, 2018).

### 3.5 Intersecções cônicas

Regiões onde superfícies de energia potencial se intersectam, nas quais a aproximação de Born-Oppenheimer falha, são vitais para o entendimento de processos fotoquímicos (YARKONY, 1998). Para sistemas poliatômicos, há ocorrência de intersecções cônicas (ICs), pontos em que duas ou mais superfícies se cruzam, promovendo processos fotoquímicos. Para a ocorrência de intersecções cônicas, no mínimo duas coordenadas independentes são necessárias, o que impossibilita obter intersecções cônicas para sistemas diatômicos. É importante salientar que na literatura há artigos mostrando que a aplicação de laser de campo forte pode produzir um IC artificial nestes sistemas. Tais ICs artificiais podem ser criados a partir de campos magnéticos intensos, mas que são inviáveis na prática de laboratório (MOISEYEV, ŠINDELKA e CEDERBAUM, 2008; SINDELKA, MOISEYEV e CEDERBAUM, 2010; NATAN, WARE e BUCKSBAUM, 2014; NATAN, WARE, *et al.*, 2016). Moiseyev *et al.* (2008) mostraram pela primeira vez a criação de ICs artificiais aplicando laser de campo permanente. Esse laser acopla o movimento translacional do centro de massa com os movimentos internos rotovibracionais, introduzindo assim novos graus de liberdade necessários para a ocorrência do CI. Moiseyev *et al.* (2008) também pontuaram que esse campo de laser pode ser empregado no laboratório.

Considerando a intersecção de dois estados, temos a seguinte matriz hamiltoniana (MALHADO, BEARPARK e HYNES, 2014):

$$\begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} \\ H_{21} & H_{22} \end{pmatrix}.$$

Designando por  $V$  o autovalor associado ao operador  $H$ , a resolução de

$$\begin{pmatrix} H_{11} - V & H_{12} \\ H_{21} & H_{22} - V \end{pmatrix} = 0 \quad 3-11$$

dá as seguintes raízes de  $V$ :

$$V_1 = \frac{H_{11} + H_{22}}{2} + \frac{\sqrt{(H_{11} - H_{22})^2 + 4H_{12}^2}}{2} \quad 3-12$$

e

$$V_2 = \frac{H_{11} + H_{22}}{2} - \frac{\sqrt{(H_{11} - H_{22})^2 + 4H_{12}^2}}{2} \quad 3-13$$

A degenerescência é obtida fazendo  $V_1 = V_2$ , o que exige as seguintes condições:

$$H_{11} = H_{22}, \quad 3-14$$

$$H_{12} = 0. \quad 3-15$$

De modo a satisfazer estas condições, são necessárias duas coordenadas independentes, convenientemente definidas como (MALHADO, BEARPARK e HYNES, 2014):

$$\vec{g} = \frac{\vec{v}(H_{11} - H_{22})}{|\vec{v}(H_{11} - H_{22})|}, \quad 3-16$$

$$\vec{h} = \frac{\vec{v}(H_{12})}{|\vec{v}(H_{12})|}. \quad 3-17$$

As coordenadas nessas direções definem um espaço bidimensional chamado de espaço g-h. A definição desses vetores é crucial na vizinhança de uma intersecção cônica, pois o movimento ao longo das coordenadas nesse espaço quebra com a degenerescência (Figura 19).

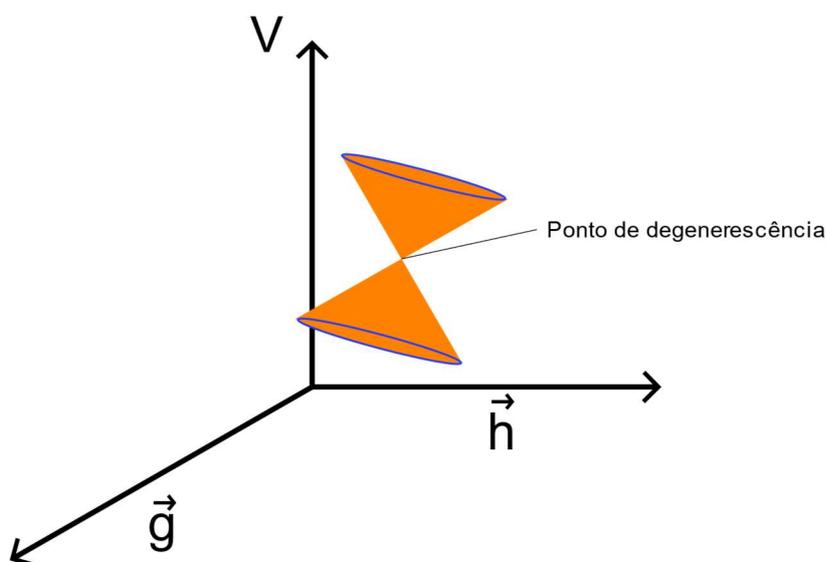


Figura 19. Perfil ilustrativo energético de uma intersecção cônica ao longo do plano g-h.

### 3.6 Trajectory surface hopping (TSH)

Consideremos uma função de onda  $\Xi$  expandida em termos de funções de base eletrônicas:

$$\Xi = \sum_j c_j(t) \Psi_j(\vec{r}; \vec{R}), \quad 3-18$$

onde  $c_j$  são coeficientes dependentes do tempo. Designemos por  $H_{ij}$  o elemento de matriz seguinte:

$$H_{ij} = \langle \Psi_i | \hat{H} | \Psi_j \rangle. \quad 3-19$$

Aplicando a equação de Schrödinger dependente do tempo (LEVINE, 2000), tem-se:

$$\begin{aligned} \hat{H} \sum_j c_j \Psi_j &= i\hbar \frac{\partial \sum_j c_j \Psi_j}{\partial t} \\ &= i\hbar \sum_j (\dot{c}_j \Psi_j + c_j \dot{\Psi}_j). \end{aligned} \quad 3-20$$

Multiplicando a equação acima por  $\Psi_k^*$  à esquerda em ambos os lados e integrando em  $\vec{r}$ :

$$\sum_j c_j \int \Psi_k^* \hat{H} \Psi_j d\vec{r} = i\hbar \sum_j (\dot{c}_j \int \Psi_k^* \Psi_j + c_j \int \Psi_k^* \dot{\Psi}_j d\vec{r}). \quad 3-21$$

Considerando a ortonormalidade do conjunto  $\{\Psi_k\}$ :

$$\sum_j c_j H_{kj} d\vec{r} = i\hbar \dot{c}_k + i\hbar \sum_j c_j \int \Psi_k^* \dot{\Psi}_j d\vec{r}. \quad 3-22$$

Empregando a regra da cadeia, consideremos a seguinte igualdade (TULLY, 1990):

$$\int \Psi_k^* \dot{\Psi}_j d\vec{r} = \dot{\vec{R}} \cdot \vec{d}_{kj}, \quad 3-23$$

onde

$$\int \Psi_k^* \vec{\nabla}_R \Psi_j d\vec{r} = \vec{d}_{kj}. \quad 3-24$$

Usando a seguinte definição:

$$a_{kj} = c_k c_j^* \tag{3-25}$$

A Equação 3-25, derivada no tempo, se torna:

$$\dot{a}_{kj} = \dot{c}_k c_j^* + c_k \dot{c}_j^* \tag{3-26}$$

Multiplicando à esquerda a Equação 3-22 por  $c_l^*$ , e utilizando as Equações 3-25 e 3-26, obtém-se:

$$\sum_l (a_{lj} H_{kl} - a_{kl} H_{lk}) = i\hbar a_{kj} + i\hbar \sum_l (a_{lj} \dot{\vec{R}} \cdot \vec{d}_{kl} - a_{kl} \dot{\vec{R}} \cdot \vec{d}_{lj}), \tag{3-27}$$

onde a propriedade  $\vec{d}_{kj}^* = -\vec{d}_{jk}$  foi aplicada;  $a_{kk}$  são as populações eletrônicas (TULLY, 1990).

Dessa forma, considerando as seguintes igualdades:

$$(a_{lk} H_{kl})^* = a_{kl} H_{lk} \tag{3-28}$$

e

$$(a_{lk} \dot{\vec{R}} \cdot \vec{d}_{kl})^* = -a_{kl} \dot{\vec{R}} \cdot \vec{d}_{lk} \tag{3-29}$$

Para um número complexo  $z$ , pode-se utilizar a seguinte propriedade:

$$\begin{aligned} Re(z) &= \frac{z + \bar{z}}{2}, \\ Im(z) &= \frac{z - \bar{z}}{2i}. \end{aligned} \tag{3-30}$$

De forma a obter a igualdade:

$$\dot{a}_{kk} = \sum_l 2\hbar^{-1} Im(a_{lk} H_{kl}) - \sum_l Re(a_{lk} \dot{\vec{R}} \cdot \vec{d}_{lk}). \tag{3-31}$$

Com a definição a seguir:

$$b_{kl} = 2\hbar^{-1} Im(a_{lk} H_{kl}) - Re(a_{lk} \dot{\vec{R}} \cdot \vec{d}_{lk}), \tag{3-32}$$

a Equação 3-32 pode ser reescrita como:

$$\dot{a}_{kk} = \sum_{l \neq k} b_{kl}. \tag{3-33}$$

Num tempo  $t$ , para um número  $N$  de trajetórias há  $a'_{11}N$  trajetórias no estado 1. Para uma mudança temporal  $t + \Delta t$ , um número  $(a'_{11} - a_{11})N$  de trajetórias indo do estado 1 para o estado 2 se faz presente, onde  $a'_{11} > a_{11}$ . Portanto, a probabilidade desse salto é dada por:

$$\frac{(a'_{11} - a_{11})N}{a'_{11}N} = \frac{(a'_{11} - a_{11})}{a'_{11}}. \quad 3-34$$

Para um  $\Delta t$  pequeno, a seguinte aproximação é estabelecida (TULLY, 1990):

$$\frac{(a'_{11} - a_{11})N}{a'_{11}N} \approx \frac{\dot{a}_{22}\Delta t}{a_{11}}. \quad 3-35$$

Um salto do estado 1 para o estado 2 ocorrerá se

$$\frac{b_{21}\Delta t}{a_{11}} > \xi. \quad 3-36$$

Portanto, a partir de um estado eletrônico  $k$ , a probabilidade de um salto  $k \rightarrow j$  é dada por:

$$g_{kj} = \frac{b_{jk}\Delta t}{a_{kk}}. \quad 3-37$$

Quando  $g_{kj}$  é negativo, ele é definido como zero no algoritmo TSH. Exemplificando, para  $k = 1$ , um salto para o estado 2 ocorre se  $\xi < g_{12}$ .

O algoritmo TSH possibilita, portanto, avaliar a dinâmica incluindo transições eletrônicas. Em cada etapa temporal, probabilidades de transição são calculadas, de modo que um procedimento de natureza estocástica dita em que estado a dinâmica procederá (*fewest-switches*) (BARBATTI, RUCKENBAUER, *et al.*, 2014). A metodologia TSH tem ganhado muita atenção nos cálculos de dinâmica não-adiabática, em virtude de sua eficiência (CRESPO-OTERO e BARBATTI, 2018; BARBATTI, 2011).

### 3.7 Interpolação Linear

Um caminho de reação pode ser construído por interpolação linear em coordenadas internas (ILCI). Sendo  $Q_A$  e  $Q_B$  as coordenadas internas do reagente e do produto, respectivamente, a ideia do método ILCI consiste em gerar um caminho de  $N$  pontos

conectando essas duas estruturas. Definindo o reagente como a estrutura de partida, a equação geradora de pontos é dada por (BARBATTI, VAZDAR, *et al.*, 2006):

$$Q_n = Q_A + \frac{n(Q_B - Q_A)}{N}, \quad n = 0, 1, 2, \dots, N. \quad 3-38$$

no qual  $n = 0$  corresponde a estrutura reagente.

A vantagem deste método é que os pontos pertencem a um caminho conectado; a desvantagem reside na grande possibilidade de elevar para valores energéticos altos a altura da barreira no caminho de reação, o que pode levar a previsões errôneas como, por exemplo, a não obtenção de cruzamentos singlete-triplete (LESZCZYNSKI, 2012).

O método ILCI tem sido aplicado em diversos trabalhos envolvendo estados excitados (DOMMETT e CRESPO-OTERO, 2017; DUAN, ZHOU, *et al.*, 2018; DING, PENG, *et al.*, 2019; CARLOS BORIN, MAI, *et al.*, 2017; ZHAO, ZHOU e ZHAO, 2016).

### 3.8 Teoria do Funcional da Densidade (DFT)

Para um sistema de  $N$  elétrons, as propriedades do estado fundamental podem ser determinadas por  $N$  e pelo potencial externo,  $V$ . Uma vez que a estrutura nuclear da molécula é determinada por  $V$ , esta informação conjuntamente com  $N$  determina todas as propriedades eletrônicas (PARR e WEITAO, 1994).

Quanto ao potencial externo, o teorema de Hohenberg-Kohn estabelece que este pode ser determinado a partir de uma relação unívoca com a densidade eletrônica  $\rho$  (RINDT, GAASTRA-NEDEA e CABEZA, 2015). Por integração no espaço,  $\rho$  também determina o número de elétrons,  $N$  (PARR e WEITAO, 1994). A relação unívoca  $\rho \rightarrow V$  é facilmente demonstrada a partir das seguintes definições:

$$H = T + V, \quad 3-39$$

$$H' = T + V', \quad 3-40$$

$$\Psi \neq \Psi'. \quad 3-41$$

Considerando que as funções de onda  $\Psi$  e  $\Psi'$  estão associadas a uma mesma densidade,  $\rho$ , e utilizando o princípio variacional, tem-se que:

$$\begin{aligned}
E_0 < \langle \Psi' | H | \Psi' \rangle &= \langle \Psi' | H' | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | H - H' | \Psi' \rangle \\
&= E'_0 + \langle \Psi' | (T + V) - (T + V') | \Psi' \rangle \\
&= E'_0 + \langle \Psi' | V - V' | \Psi' \rangle \\
&= E'_0 + \int \rho(\vec{r})(V(\vec{r}) - V'(\vec{r})) d\vec{r}.
\end{aligned} \tag{3-42}$$

De maneira análoga:

$$\begin{aligned}
E'_0 < \langle \Psi | H | \Psi \rangle &= \langle \Psi | H | \Psi \rangle + \langle \Psi' | H' - H | \Psi' \rangle \\
&= E_0 + \langle \Psi | (T + V') - (T + V) | \Psi' \rangle \\
&= E_0 + \langle \Psi | V' - V | \Psi' \rangle \\
&= E_0 + \int \rho(\vec{r})(V'(\vec{r}) - V(\vec{r})) d\vec{r}.
\end{aligned} \tag{3-43}$$

Combinando as igualdades (3-44) e (3-45), tem-se:

$$E_0 + E'_0 < E'_0 + E_0, \tag{3-44}$$

o que é uma contradição matemática. Portanto, dois diferentes potenciais externos não dão uma mesma densidade,  $\rho$ .

Considerando que o funcional da energia exato não é conhecido, o formalismo DTF utiliza o princípio variacional para obter o funcional aproximado,  $\tilde{\rho}$ , a partir da seguinte relação:

$$E_0 \leq E[\tilde{\rho}], \tag{3-45}$$

onde  $E[\tilde{\rho}]$  é o funcional de energia. Em outras palavras, este teorema assegura que à medida que  $[\tilde{\rho}]$  aproxima-se da densidade eletrônica exata, a energia é minimizada.

O funcional de energia,  $E[\tilde{\rho}]$ , pode ser particionado em dois termos:

$$E[\tilde{\rho}] = E'[\tilde{\rho}] + E_{XC}[\tilde{\rho}], \tag{3-46}$$

onde  $E'$  contém o termo de energia cinética dos elétrons, as interações coulômbicas entre os núcleos e os elétrons e entre os núcleos. O termo  $E_{XC}$ , chamado de troca e correlação, inclui efeitos não presentes em  $E'$ .

Na abordagem de Kohn-Sham, é possível obter o melhor funcional para a densidade a partir de um processo de minimização da energia. Levando em conta esse aspecto, as equações de Kohn-Sham têm a seguinte forma:

$$\frac{-\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V + V_H + E_{XC} = \varepsilon_i \Psi_i, \quad 3-47$$

onde  $\Psi_i$  são funções de onda monoelétrônicas. O potencial  $V$  representa a interação entre um elétron e os núcleos;  $V_H$  é o potencial de Hartree, representando a interação entre um elétron e a densidade total. Tal elétron está contido na densidade total, o que leva  $V_H$  estimar uma auto-interação. A energia de troca e correlação,  $E_{XC}$ , corrige essa auto-interação, além de incluir efeitos não presentes nos outros termos.

As equações de Kohn-Sham são resolvidas a partir de um processo iterativo que envolve as seguintes etapas:

1. Definição da densidade tentativa,  $\tilde{\rho}$ ;
2. Resolução das equações de Kohn-Sham;
3. Cálculo da nova densidade e comparação com a anterior;
4. Se as duas densidades forem iguais (dentro de critérios pré-estabelecidos), o processo iterativo termina na etapa 3. Se não, o processo iterativo é reiniciado.

Vale ressaltar que o tratamento DFT reduz um problema de  $3N$  variáveis a um problema de três variáveis espaciais, trazendo uma enorme vantagem no custo computacional (SHOLL e STECKEL, 2011).

### 3.8.1 Aproximação da densidade local (LDA)

O modelo de gás uniforme de elétrons, com o qual o funcional de troca-correlação pode ser obtido de maneira exata, encontra muita aplicação em problemas físicos simples (KOCH e HOLTHAUSEN, 2015). Porém, tal modelo não descreve de forma realística átomos e moléculas, uma vez que nestes a densidade varia rapidamente. Na aproximação da densidade local (LDA),  $E_{xc}$  é escrito assim:

$$E_{XC} = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}(\rho(\vec{r})) d\vec{r}, \quad 3-48$$

onde  $\varepsilon_{XC}$  é a energia de troca-correlação por partícula de um gás uniforme de elétrons de densidade  $\rho(\vec{r})$ . Portanto, temos a definição local de  $E_{XC}$ . Chamamos isso de aproximação da densidade local (LDA). Para situações de camada aberta, há a aproximação da densidade local de spin (LSDA).

### 3.8.2 Aproximação do gradiente generalizado (GGA)

Na aproximação LDA, a não-homogeneidade não densidade eletrônica não é considerada, o que implica erros consideráveis na energia. Além da própria densidade, seria plausível quantificar os gradientes da densidade, o que daria informações acerca da variação da verdadeira densidade eletrônica; esta abordagem corresponde à aproximação da expansão do gradiente (GEA) (KOCH e HOLTHAUSEN, 2015). Porém, esta última metodologia não é muito bem sucedida, uma vez que em sistemas reais os gradientes são muitos elevados, comprometendo a metodologia GEA (MARTIN, 2004). Em contrapartida, a aproximação do gradiente generalizado (GGA), que também incorpora a contabilização do gradiente, estima corretamente a regra de soma para os buracos de troca e correlação, superando as aproximações LDA e GEA (OHNO, ESFARJANI e KAWAZOE, 1999).

Quanto ao funcional PBE, este foi desenvolvido por Perdew, Burke e Ernzerhof, não incorporando parâmetros empíricos, o que viabilizou o emprego eficiente desse funcional em diversos cálculos de estrutura eletrônica (PERDEW, BURKE e ERNZERHOF, 1996).

### 3.8.3 Funcionais híbridos

Podemos definir funcionais híbridos como aqueles que misturam a integral de troca Hartree-Fock com os funcionais de troca. Nessa abordagem, os funcionais de troca são referentes a um sistema de elétrons independentes. A parte Hartree-Fock é tomada para o sistema interagente. Nessa abordagem, temos a seguinte expressão:

$$E_{XC} = \int E_X^\lambda d\lambda, \quad 3-49$$

em que  $\lambda$  é denominado de parâmetro de comprimento do acoplamento (TSUNEDA, 2014). Para  $\lambda = 0$ ,  $E_X^{\lambda=0}$  representa a energia de troca do determinante de Slater compreendendo os orbitais de Kohn-Sham, de modo que a correlação não é incluída. Para  $\lambda = 1$ , contribuições não clássicas são contabilizadas, de modo que as partes de troca e correlação são incluídas.

Em 1993, Becke propôs a seguinte expressão para  $E_{XC}$  (BECKE, 1993):

$$E_{XC} = E_{XC}^{LSDA} + 0,20(E_X^{exato} - E_X^{LSDA}) + 0,72\Delta E_X^{B88} + 0,81\Delta E_C^{PW91}. \quad 3-50$$

$E_X^{exato}$  é a energia de troca exata para o sistema de elétrons não interagentes (orbitais de Kohn-Sham);  $\Delta E_X^{B88}$  corresponde à correção de gradiente para a troca de Becke;  $\Delta E_C^{PW91}$  é a correção de gradiente para a correlação de Perdew e Wang. Um funcional híbrido muito conhecido e utilizado é o B3LYP, que se assenta na seguinte expressão para  $E_{XC}$  (STEPHENS, DEVLIN, *et al.*, 1994):

$$E_{XC} = 0,80E_{XC}^{LSDA} + 0,20E_X^{HF} + 0,72\Delta E_X^{B88} + 0,81E_C^{LYP} + 0,19E_C^{VWN}. \quad 3-51$$

Os parâmetros imbutidos na expressão acima foram determinados inicialmente por Becke para o funcional B3WP91 (BECKE, 1993).

Quanto ao funcional híbrido t-HCTHHYB, este foi proposto ampliando o funcional t-HCTH com um termo de troca exata. Vale ressaltar que na nossa validação TD-DFT o funcional t-HCTHHYB foi escolhido como o mais apropriado para o estudo da fotoquímica neste presente trabalho (JENSEN, 2016).

### 3.9 Teoria do Funcional de Densidade Dependente do Tempo (TD-DFT)

De modo a incluir a componente temporal em sistemas sujeitos a campos eletromagnéticos externos, a equação de Schrödinger dependente do tempo deve ser empregada. Nessa perspectiva, para cálculos de estados excitados, a metodologia TD-DFT (*time-dependent density functional theory*) surge como uma extensão da aproximação DFT (GISBERGEN e BAERENDS, 2003). Para tanto, Runge e Gross (GIULIANI e VIGNALE, 2005) provaram e estenderam a univocidade da densidade eletrônica para o caso dependente do tempo. Dessa forma, o esquema de Kohn-Sham, à luz do teorema de Runge e Gross (GIULIANI e VIGNALE, 2005), pode ser aplicada para o caso dependente do tempo. Para sistemas que sofre pequenas perturbações, ou seja, situações em que o estado fundamental é apenas levemente alterado, resolver completamente a equação de Kohn-Sham dependente do tempo não é conveniente. Ao invés, os desvios podem ser computados diretamente fazendo uso da *Teoria da Resposta Linear* (ULLRICH, 2012). Considerando  $V_0$  o potencial externo estático, a partir de um tempo  $t > t_0$ , tem-se que  $V_1$  pode ser considerado como uma perturbação

dependente do tempo adicionada  $V_0$ . Assume-se que para  $t \leq t_0$  o sistema se encontra no estado fundamental. Para  $V_1$  muito pequeno, o funcional  $\rho$  pode ser expandido em uma série de Taylor em ordem a  $V_1$ . Consideramos uma resposta linear da densidade, esta pode ser expandida até a primeira ordem. Assumindo um potencial externo no cálculo DFT, as energias e os orbitais de Kohn-Sham são obtidos, levando à obtenção da densidade. A partir da pequena variação da densidade no tempo, a polarizabilidade pode ser obtida, que é definida aqui como a função resposta (WOIKE, SCHANIEL, *et al.*, 2018). A teoria da resposta linear aliada com a metodologia TD-DFT encontra muita aplicação em estudos de sistemas grandes na computação de espectros de absorção (YANG, 2018; BRABEC, LIN, *et al.*, 2015).

Em conjunção com a Teoria da Resposta Linear, as energias de excitação,  $\Omega$ , são dadas por

$$\mathbf{CZ} = \Omega^2 \mathbf{Z}, \quad 3-52$$

onde

$$\mathbf{C} = (\mathbf{A} - \mathbf{B})^{\frac{1}{2}} (\mathbf{A} + \mathbf{B}) (\mathbf{A} - \mathbf{B})^{\frac{1}{2}}, \quad 3-53$$

sendo os elementos de  $\mathbf{A}$  e  $\mathbf{B}$  dados por

$$A_{ia,jb} = \delta_{ij} \delta_{ab} \Delta \varepsilon_{jb} + K_{ia,jb}, \quad 3-54$$

$$B_{ia,jb} = K_{ia,jb}. \quad 3-55$$

Nestas equações, os orbitais ocupados são denotados por  $i$  e  $j$ ; os orbitais virtuais são representados por  $a$  e  $b$ . Vale ressaltar que as equações acima não constituem uma abordagem geral, uma vez que a fração de troca Hartree-Fock não está incluída. Adicionalmente,  $\mathbf{A}$  e  $\mathbf{B}$  incluem somente excitações simples. A diferença de energia entre os orbitais de Kohn-Sham é dada por  $\Delta \varepsilon_{jb}$ ; a quantidade  $K_{ia,jb}$  inclui  $f_{xc}$ , que é obtido, na aproximação ALDA (*Adiabatic Local Density Approximation*) (BARBATTI e CRESPO-OTERO, 2016), usando a seguinte expressão:

$$f_{xc} = \frac{\delta^2 E_{xc}}{\delta \rho(\mathbf{r}) \delta \rho(\mathbf{r}')}. \quad 3-56$$

É importante pontuar que, independentemente da metodologia a ser empregada nos cálculos de dinâmica não-adiabática, faz-se necessária para o cálculo de *overlaps* a existência de funções de onda explícitas para quantificação dos acoplamentos não-adiabáticos. Dada a impossibilidade da obtenção de funções de onda para os estados eletrônicos na metodologia original TD-DFT, as funções de onda para o estado fundamental ( $\Psi_0$ ) e excitados ( $\Psi$ ), de forma aproximada, são obtidas empregando as equações a seguir (BARBATTI e CRESPO-OTERO, 2016):

$$\Psi_0 = |KS\rangle, \quad 3-57$$

$$\Psi = \sum_{j,b} \sqrt{\frac{\Delta\varepsilon_{jb}}{\Omega}} Z^{jb} |jb\rangle, \quad 3-58$$

onde KS é a sigla para Kohn-Sham. Embora haja alguns aspectos restritivos nessa abordagem, é possível encontrar na literatura resultados TD-DFT comparáveis com os resultados CASSCF e MR-Cl a nível de dinâmica (TAVERNELLI, TAPAVICZA e ROTH LISBERGER, 2009; BARBATTI, PITTNER, *et al.*, 2010).

## 4 Procedimentos Computacionais

### 4.1 Geometrias dos Isômeros

Na Figura 20 são ilustradas as geometrias das estruturas **PhSH**, **Tiona-24** (contendo um plano de simetria) e **Tiona-25** (estrutura  $C_{2v}$ ). Para a **Tiona-24**, ainda não há consenso quanto à presença ou não do plano de simetria. No nível B3LYP/aug-cc-pVTZ, a **Tiona-24** foi caracterizada como contendo este plano, enquanto no nível MP2/aug-cc-pVTZ (e aug-cc-pVDZ) há a perda do mesmo. Para forçar uma simetria  $C_s$  para a **Tiona-24**, uma otimização com critérios mais apertados (*verytight*) é requerida, trazendo mudanças significativas em certos parâmetros geométricos da estrutura original, descaracterizando a descrição MP2. Contudo, é bem provável que a SEP ao longo de coordenadas responsáveis por quebrar a planaridade seja muito rasa, o que dificulta bastante a sua descrição teórica. As interpolações foram feitas a partir das estruturas caracterizadas a nível MP2/aug-cc-pVDZ (sem o plano de simetria) (Figura 20).

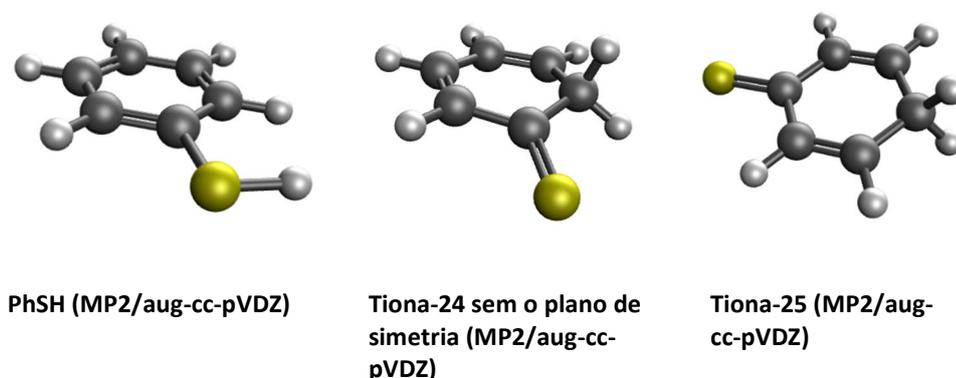


Figura 20. Estruturas **PhSH**, **Tiona-24** e **Tiona-25** caracterizadas a nível MP2/aug-cc-pVDZ.

### 4.2 Estados Excitados

Os cálculos CASSCF e MR-CI foram realizados com o programa Columbus (LISCHKA, MÜLLER, *et al.*, 2011; LISCHKA, SHEPARD, *et al.*, 2001) (LISCHKA, SHEPARD, *et al.*, 2011). O programa Dalton, conforme implantado no programa Columbus, foi utilizado para o cálculo das integrais de 1 e 2 elétrons (AIDAS, ANGELI, *et al.*, 2014). As intersecções cônicas foram otimizadas utilizando o algoritmo GDIIS (CSÁSZÁR e PULAY, 1984); gradientes analíticos (SHEPARD, 1987; SHEPARD, LISCHKA, *et al.*, 1992; YARKONY, 1995; LISCHKA, DALLOS e

SHEPARD, 2002) e acoplamentos não-adiabáticos (LISCHKA, DALLOS, *et al.*, 2004; DALLOS, LISCHKA, *et al.*, 2004) também foram calculados para as intersecções cônicas.

Os orbitais foram visualizados com o programa Gabedit (ALLOUCHE, 2011). Para visualização das estruturas geométricas, o programa IQmol foi utilizado (<http://iqmol.org/>).

## 4.2.1 Espaço ativo

### 4.2.1.1 Tiofenol (**PhSH**)

Na Figura 21 é mostrado o conjunto de orbitais ativos otimizados a nível CASSCF/aug-cc-pVDZ(C,H)/TZ(S) para o **PhSH**:

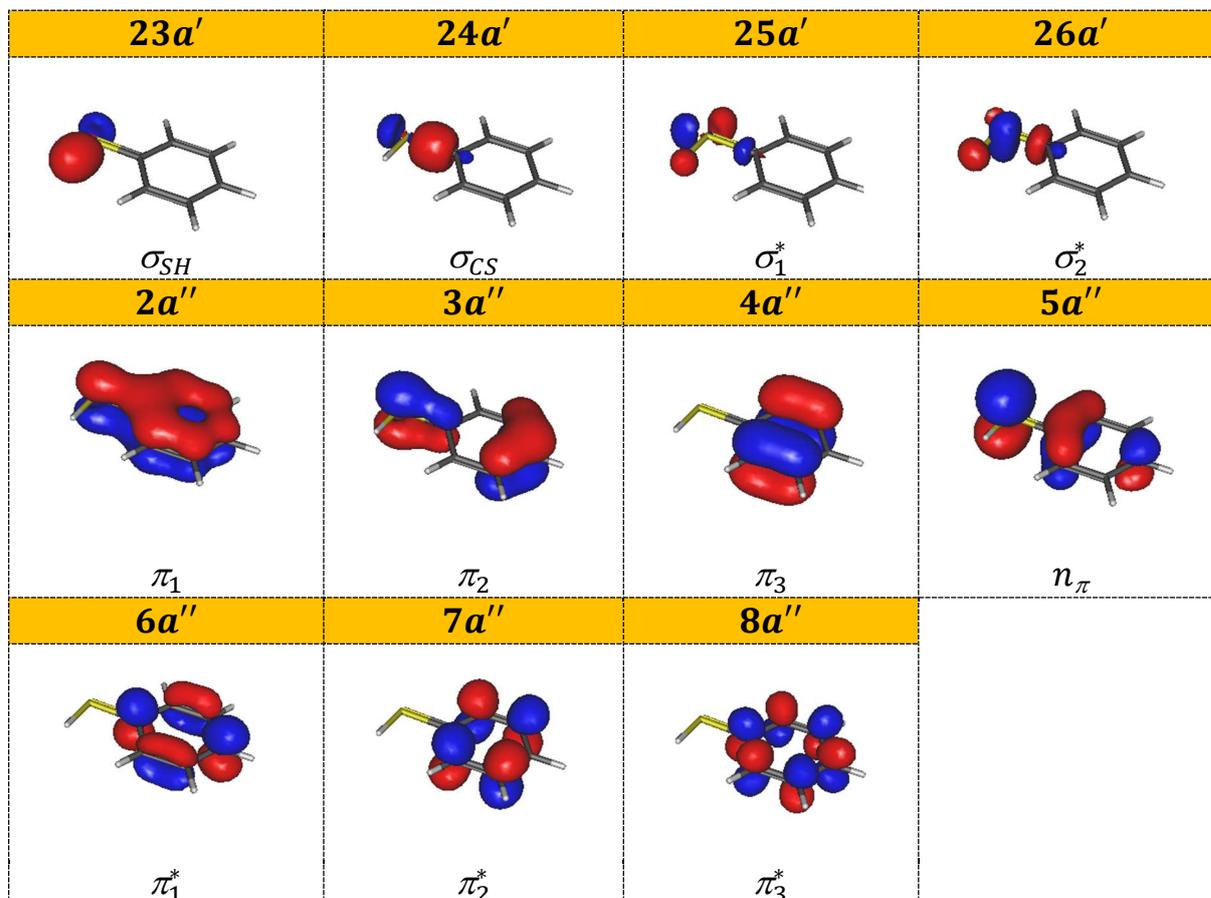


Figura 21. Espaço ativo para o **PhSH**. Orbitais obtidos a nível CASSCF(12,11)/aug-cc-pVDZ(C,H)/TZ(S).

O conjunto de orbitais da Figura 21 foi obtido considerando quatro estados eletrônicos. Os orbitais  $\sigma_1^*$  e  $\sigma_2^*$  apresentam misturas entre si, com localização nas coordenadas SH e CS, sendo que, para quatro estados eletrônicos, o orbital  $\sigma_2^*$  não participa de nenhuma transição. No orbital  $5A''$ , há mistura do orbital  $n$  com os orbitais  $\pi$  do anel. O orbital  $\pi_1^*(6A'')$  é uma mistura entre os antiligantes de  $3A''$  e  $5A''$ .

Para a obter as energias de excitação vertical do **PhSH** com os métodos MCSCF e MR-Cl, na base aug-cc-pVDZ(C,H)/TZ(S), foram definidas três funções de onda para gerar as configurações de referência:

- $w_1$ : [excitações até triplas ocupados  $\rightarrow$  antiligantes];
- $w_2$ : [CAS(12,11)];
- $w_3$ : [excitações simples ocupados  $\rightarrow$  antiligantes].

“Ocupados” compreende o conjunto dos seis orbitais com os maiores números de ocupação; “antiligantes” é constituído pelo conjunto dos cinco orbitais com os menores números de ocupação. Todos os orbitais de caroço foram considerados como congelados na construção de  $w_1$ ,  $w_2$  e  $w_3$ . Nas definições de  $w_1$  e  $w_2$ , foram permitidas apenas excitações simples dos orbitais internos (DOCC + CAS + AUX) para os externos (int  $\rightarrow$  ext), resultando em um cálculo MR-CIS. Na de  $w_3$ , excitações simples e duplas int  $\rightarrow$  ext foram permitidas, resultando em um cálculo MR-CISD.

Embora um comparativo entre as funções de onda tenha sido feita nas energias de excitação vertical, a presente tese visa principalmente a investigação da fotoquímica reacional. Nas reações **PhSH**  $\rightarrow$  **Tiona-24**, **Tiona-24**  $\rightarrow$  **Tiona-25** e **PhSH**  $\rightarrow$  **Tiona-25**, há quebra de simetria, o que inviabilizou o emprego de funções de onda maiores que  $w_1$ . Portanto, as curvas de energia potencial foram computadas utilizando a função de onda  $w_1$ .

#### 4.2.1.2 **Tiona-24**

Para quatro estados eletrônicos, o conjunto de orbitais otimizados a nível CASSCF/aug-cc-pVDZ(C,H)/TZ(S) para a estrutura  $C_1$  da **Tiona-24** é mostrado na Figura 22:

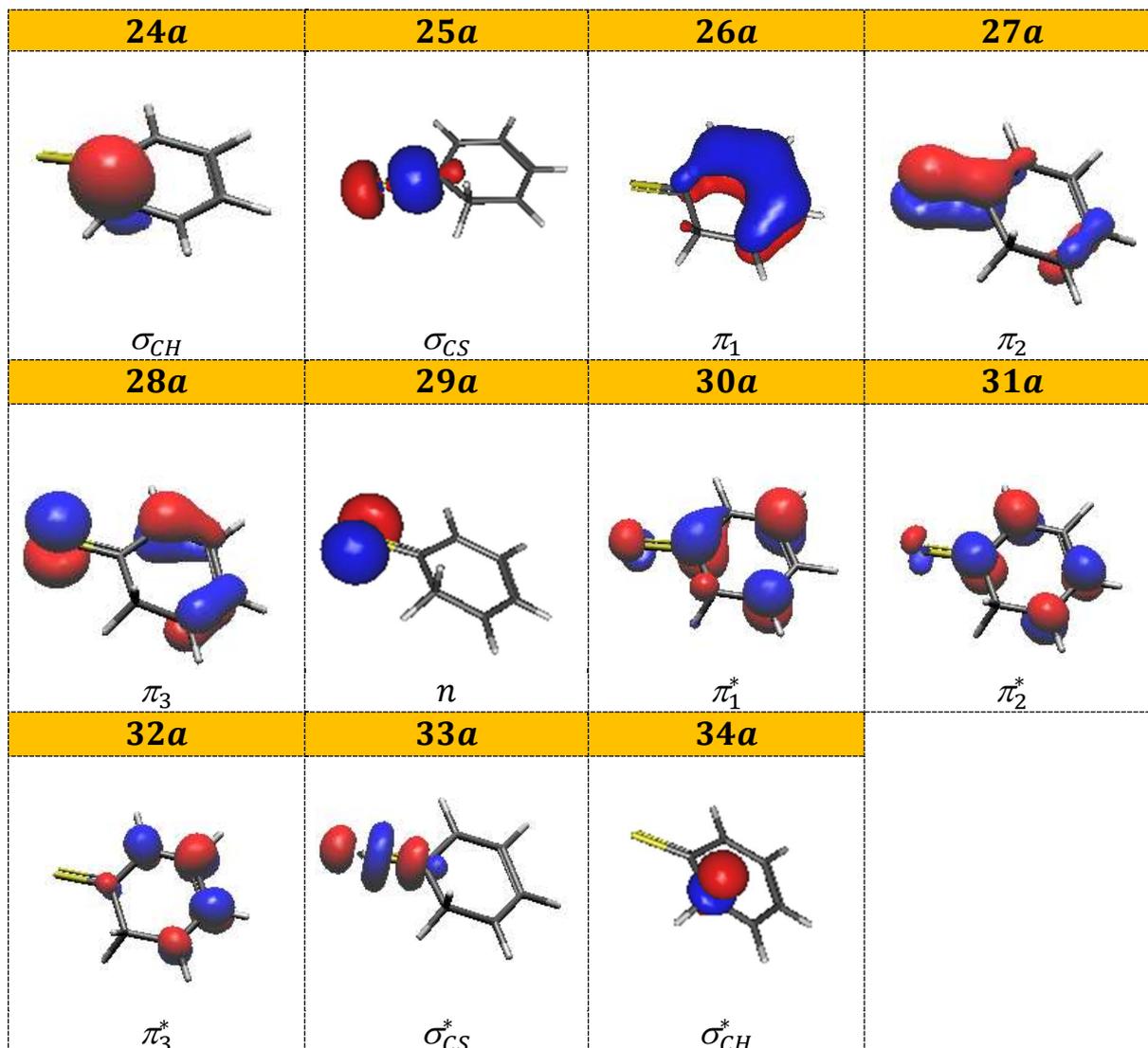


Figura 22. Espaço ativo para a **Tiona-24**. Orbitais obtidos a nível CASSCF(12,11)/aug-cc-pVDZ(C,H)/TZ(S).

Para o orbital **29a**, não há mistura entre o orbital  $n$  e os orbitais  $\pi$  do anel, o que não ocorre para o **PhSH**. A não ocorrência dessa mistura é devido ao orbital  $n$  estar em uma direção que desfavorece o alinhamento com os orbitais  $2p_z$  dos carbonos. Quanto ao orbital **30a**, este tem contribuições antiligantes de **27a** e **28a**. Para a geometria  $C_1$  da **Tiona-24**, obtida a nível MP2/aug-cc-pVDZ, foram utilizadas as funções de onda CASSCF e  $w_1$ .

4.2.1.3 **Tiona-25**

No cálculo de quatro estados, a nível CASSCF/aug-cc-pVDZ(C,H)/TZ(S), o seguinte espaço ativo foi obtido para a **Tiona-25** (Figura 23):

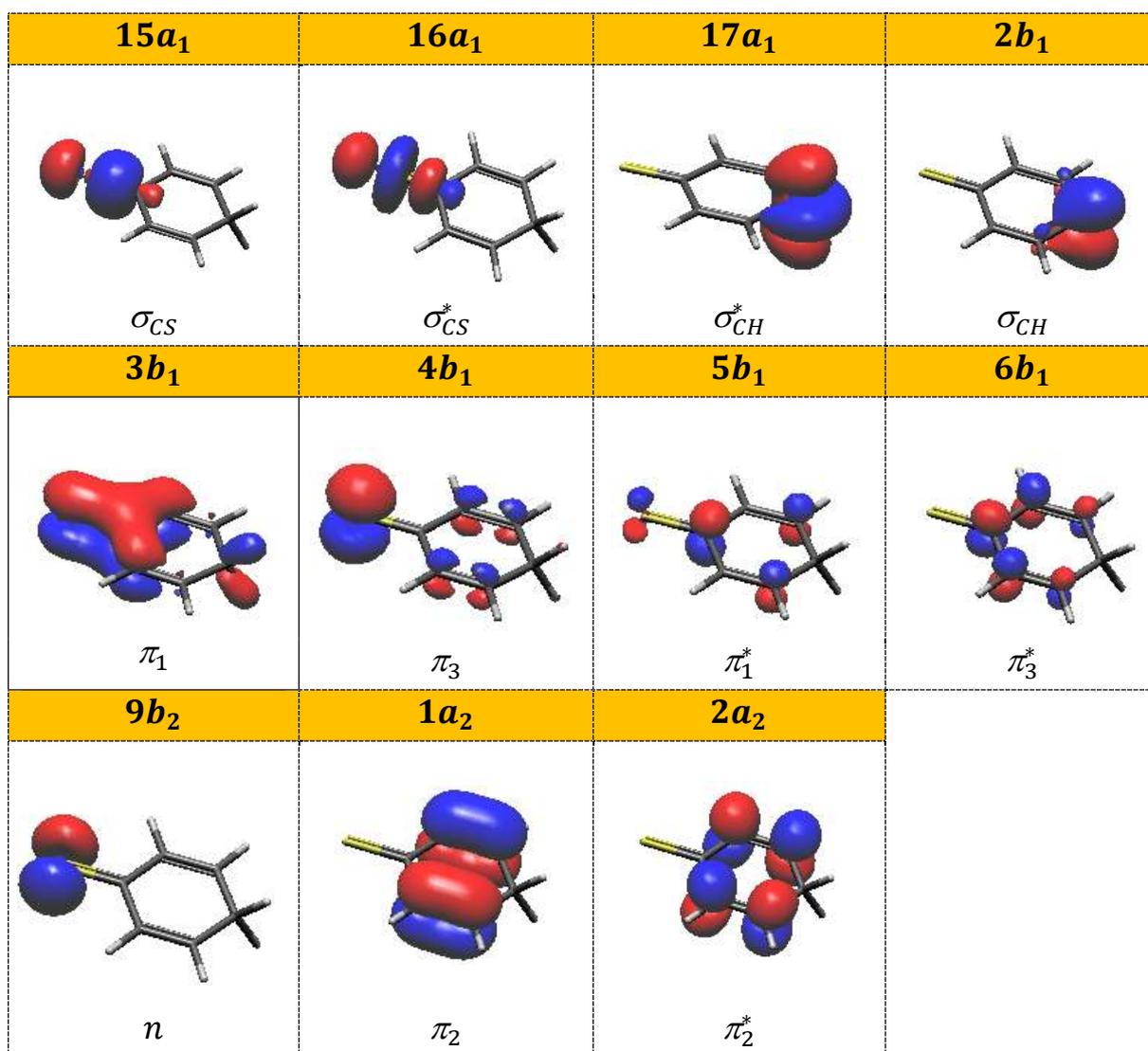


Figura 23. Espaço ativo para a **Tiona-25**. Orbitais obtidos a nível CASSCF(12,11)/aug-cc-pVDZ(C,H)/TZ(S).

Igualmente ao que ocorre na **Tiona-24**, a descrição de **9b<sub>2</sub>** mostra um orbital  $n$  bem localizado, com ausência de mistura deste com os orbitais  $\pi$  do anel. Para a **Tiona-25**, os seguintes esquemas foram utilizados no cálculo MR-CI:

- $w_1$ : [excitações até triplas ocupados  $\rightarrow$  antiligantes];
- $w_2$ : [CAS(12,11)];
- $w_4$ : [CAS(6,5) + excitações simples CAS  $\rightarrow$  AUX].

O espaço ativo em  $w_4$  foi definido da seguinte maneira: os orbitais  $\sigma_{CS}$ ,  $\sigma_{CH}$  e  $\pi_1$  foram incluídos no conjunto dos orbitais ocupados; os antiligantes  $\sigma_{CS}^*$ ,  $\sigma_{CH}^*$  e  $\pi_3^*$  foram incluídos no espaço auxiliar. Portanto, tem-se um espaço ativo de seis elétrons para cinco orbitais na definição de  $w_4$ . Excitações simples e duplas int  $\rightarrow$  ext foram permitidas na definição de  $w_4$ , resultando em um cálculo MR-CISD.

#### 4.2.2 Curvas de energia potencial

O cálculo das curvas de energia potencial utilizou dois procedimentos. O primeiro consistiu no chamado *scan relaxado* no qual a coordenada S---H foi mantida fixa e as demais coordenadas otimizadas a cada passo do progresso da reação **PhSH**  $\rightarrow$  **Tiona-24**, no estado fundamental, a nível MP2/aug-cc-pVDZ. As geometrias geradas foram utilizadas para cálculos de energias de excitação vertical para os três primeiros estados excitados a nível CASSCF. O segundo procedimento consistiu em gerar caminho de reação por interpolação linear para a mesma reação, partindo das geometrias de mínimo MP2/aug-cc-pVDZ do estado fundamental. Como no primeiro procedimento, cálculos single-point CASSCF nas geometrias geradas por interpolação foram feitos para obtenção e avaliação dos perfis de energia potencial. Terminada a avaliação dos dois procedimentos, a metodologia escolhida foi estendida para as outras reações. Os perfis das curvas de energia potencial foram gerados pelo programa Qtiplot (<https://www.qtiplot.com/>).

### 4.3 Dinâmica Quântica

Para fornecer as condições iniciais da dinâmica, 500 pontos (geometrias e velocidades) foram gerados a partir da distribuição de Wigner (LEYVA, CORRAL, *et al.*, 2011; SELLNER, BARBATTI e LISCHKA, 2009), com as equações clássicas sendo integradas a cada 0,5 fs. O ensemble de trajetórias foi iniciado nos estados  $S_2$  e  $S_3$ , com cada trajetória evoluindo classicamente em um único estado eletrônico a cada passo. O algoritmo *fewest-switches* avalia a probabilidade de transição eletrônica em cada etapa temporal, de modo que “saltos” entre estados também são considerados ao longo da dinâmica (TAPAVICZA, BELLCHAMBERS, *et al.*, 2013). A investigação da dinâmica foi feita com os cálculos TD-DFT. Os cálculos TD-DFT foram executados utilizando o pacote Newton-X (BARBATTI, GRANUCCI, *et al.*, 2018) em

---

interface com o programa Gaussian (PLASSER, CRESPO-OTERO, *et al.*, 2014). É importante pontuar que intersecções cônicas também foram consideradas durante a dinâmica (FERRETTI, GRANUCCI, *et al.*, 1996). Parâmetros geométricos foram arbitrariamente e criteriosamente escolhidos para serem analisados, inclusive estatisticamente (KOSSOSKI e BARBATTI, 2018). O programa Molden foi empregado para visualização dos *movies* das trajetórias (SCHAFTENAAR, VLIEG e VRIEND, 2017). Para a dinâmica, o software Qtiplo (<https://www.qtiplot.com/>) foi empregado para plotagem dos dados geométricos e análise da evolução dos estados.

## 5 Resultados e Discussões

### 5.1 Energias de excitação vertical

Nessa seção apresentaremos os resultados para as energias de excitação vertical para as moléculas **PhSH**, **Tiona-24** e **Tiona-25** obtidas os métodos CASSCF e MR-CI. A energia de excitação vertical também foi utilizada no estudo para escolha de um funcional DFT para posterior cálculo de dinâmica e caminhos de reação. Esse estudo é mostrado no Apêndice D. O funcional com os melhores resultados foi o t-HCTHHYB com a base aug-cc-pVDZ(C,H)/TZ(S). Os resultados desse funcional também serão discutidos nessa sessão.

#### 5.1.1 Tiofenol (**PhSH**)

Os resultados para as energias de excitação vertical obtidas com diversas bases para a molécula do **PhSH** foram comparados com aqueles obtidos anteriormente por Ashfold *et al.* (2010), cálculo CASPT2/aug-cc-pVTZ (4,28, 4,47 e 5,06 eV) (Tabela 1)

Tabela 1. Diferenças médias nas energias de excitação vertical (eV) do **PhSH** obtidas com o método CASSCF (12,11) e diversas bases em relação aos resultados da referência (ASHFOLD, KING, *et al.*, 2010).

	aug-cc-pVDZ	aug-cc-pVDZ (C,H)/TZ(S)	aug-cc-pVDZ(C)/TZ(S,H)	aug-cc-pVDZ (H)/TZ(C,S)	aug-cc-pVTZ
<b>Nº de funções de base</b>	219	242	326	380	464
<b>Diferenças médias (eV)</b>	1,13	1,11	1,10	1,10	1,10

Comparando as diferentes funções de base, as diferenças médias das energias de excitação vertical diferem, no máximo, 0,03 eV. Dessa forma, a base aug-cc-pVDZ(C,H)/TZ(S) foi considerada como sendo de bom custo-benefício para os subseqüentes cálculos. Mesmo o sem a recuperação de correlação no método CASSCF, a diferença média entre este método e referência teórica (CASPT2/aug-cc-pVTZ) não passou de 1,13 eV, que consideramos como não sendo um resultado ruim. A natureza dos estados também foi avaliada (Tabela 2 e Tabela 3).

Tabela 2. Energias de excitação vertical e principais configurações para o **PhSH**. Resultados CASSCF(12,11), na base aug-cc-pVDZ(C,H)/TZ(S).

<b>Estado</b>	<b>Configuração</b>	<b><math>\Delta E</math> (eV)</b>	<b><math>f \times 10^2</math></b>
$S_0 (A')$	0,86gs	---	---
$S_1 (A')$	$0,35\pi_3\pi_1^* + 0,33n_\pi\pi_2^*$	4,68	0,01
$S_2 (A'')$	$0,75n_\pi\sigma_1^*$	5,58	0,01
$S_3 (A')$	$0,76n_\pi\pi_1^*$	6,87	35,2

“gs” é a representação para a configuração do estado fundamental.

Tabela 3. Energias de excitação vertical e principais configurações para o **PhSH**. Resultados  $w_1$ ,  $w_2$  e  $w_3$ , na base aug-cc-pVDZ(C,H)/TZ(S).

Estado	Configuração	$w_1$			$w_2$			$w_3$				
		$\Delta E$ (eV)	$\Delta E(+Q)$ (eV)	$f \times 10^2$	Configuração	$\Delta E$ (eV)	$\Delta E(+Q)$ (eV)	$f \times 10^2$	Configuração	$\Delta E$ (eV)	$\Delta E(+Q)$ (eV)	$f \times 10^2$
$S_0 (A')$	0,82gs	---	---	---	0,81gs	---	---	---	0,79gs	---	---	---
$S_1 (A')$	0,45 $n_\pi \pi_2^*$ + 0,26 $\pi_3 \pi_1^*$	5,06	5,05	0,27	0,44 $n_\pi \pi_2^*$ + 0,25 $\pi_3 \pi_1^*$	4,89	4,87	0,28	0,43 $n_\pi \pi_2^*$ + 0,29 $\pi_3 \pi_1^*$	5,59	5,27	0,32
$S_2 (A'')$	0,76 $n_\pi \sigma_1^*$	5,47	5,34	0,02	0,73 $n_\pi \sigma_1^*$	5,17	5,02	0,02	0,72 $n_\pi \sigma_1^*$	5,82	5,85	0,01
$S_3 (A')$	0,75 $n_\pi \pi_1^*$	6,19	5,95	29,9	0,74 $n_\pi \pi_1^*$	6,01	5,73	29,7	0,64 $n_\pi \pi_1^*$ + 0,13 $\pi_3 \pi_2^*$	6,32	6,15	24,7

Como se pode observar na Tabela 2 e na Tabela 3, os resultados obtidos com  $w_1$ ,  $w_2$  e  $w_3$  mostram uma tendência similar para as forças de oscilador. Já no cálculo CASSCF, as forças de oscilador obtidas em  $S_1$  e  $S_2$  têm a mesma ordem de grandeza, o que não ocorre nos resultados com  $w_1$ ,  $w_2$  e  $w_3$ . No que diz respeito à natureza do estado  $S_3$ , com  $w_3$  este estado tem uma pequena contribuição da configuração  $\pi_3\pi_2^*$ . Para as funções de onda  $w_1$  e  $w_2$ , esta configuração não compõe o estado  $S_3$ ; neste estado, também não foi observada a configuração  $\pi_3\pi_2^*$  na função de onda CASSCF. Para  $S_1$ , o correspondente valor CASSCF foi o mais próximo do valor da referência teórica CASPT2/aug-cc-pVTZ (ASHFOLD, KING, *et al.*, 2010). Os níveis  $w_1$ ,  $w_2$  e  $w_3$  diferiram do resultado CASSCF em 0,38, 0,21 e 0,19 eV para  $S_1$ , respectivamente. A correção de extensividade diminuiu essas diferenças, embora com  $w_1$  e  $w_2$  o efeito seja muito pequeno. No estado  $S_2$ , ao contrário do que ocorre para  $S_1$ , as correções de extensividade em  $w_1$ ,  $w_2$  e  $w_3$  aumenta a magnitude da diferença entre os respectivos valores e o obtido com a função de onda CASSCF. Vale ressaltar que para  $S_2$  os valores  $w_3$  e  $w_3(+Q)$  são superiores ao obtido com o cálculo CASSCF, além de que a diferença entre os valores  $w_3$  e  $w_3(+Q)$  não passa de 0,03 eV. Para o estado  $S_3$ , foi observado que entre os níveis  $w_1$ ,  $w_2$  e  $w_3$  o segundo foi o que mais diferiu do valor CASSCF, em 0,86 ( $w_1$ ) e 1,14 eV ( $w_1(+Q)$ ).

Comparando-se com os dados anteriores obtidos com a referência teórica CASPT2/aug-cc-pVTZ (ASHFOLD, KING, *et al.*, 2010), os resultados obtidos com a função  $w_1(+Q)$  para o estado  $S_1$  diferem de apenas 0,59 eV. A maior diferença entre os valores  $w_1$  e CASPT2 foi observada para o estado  $S_3$ , um valor de 0,67 eV. Com  $w_2/w_2(+Q)$ , a menor e a maior diferença também foram respectivamente obtidas para  $S_1$  e  $S_3$ . Avaliando as energias de excitação vertical obtidas com  $w_1$ ,  $w_2$  e  $w_3$ , a maior diferença média em relação aos valores CASPT2 foi observada no cálculo com  $w_3$ . Portanto, embora o cálculo MR-CISD tenha sido empregado com  $w_3$ , tal função de onda teve um desempenho inferior ao da função  $w_1$ . Isto nos permite concluir que o nível de excitação CAS  $\rightarrow$  AUX tem efeito pronunciado nas energias de excitação vertical.

Na Figura 24 são mostrados os desvios CASSCF,  $w_1(+Q)$ ,  $w_2(+Q)$  e  $w_3(+Q)$  em relação aos resultados CASPT2/aug-cc-pVTZ (ASHFOLD, KING, *et al.*, 2010):

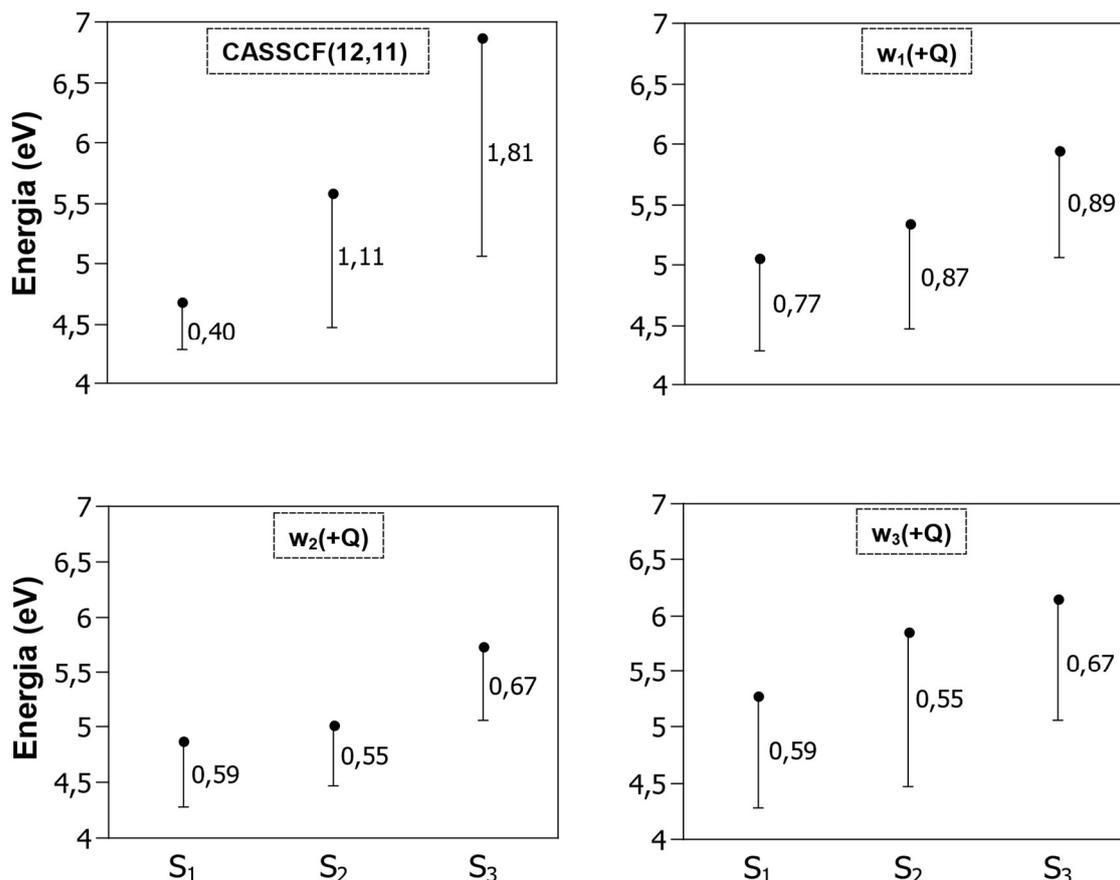


Figura 24. Energias de excitação vertical para o **PhSH**: diferenças dos valores obtidos com CASSCF(12,11),  $w_1(+Q)$ ,  $w_2(+Q)$  e  $w_3(+Q)$ , na base aug-cc-pVDZ(C,H)/TZ(S), em relação aos valores CASPT2/aug-cc-pVTZ (ASHFOLD, KING, *et al.*, 2010).

É importante pontuar que a função de onda  $w_2$  apresentou o melhor resultado para o **PhSH**, não pode ser utilizada para o cálculo das curvas de energia potencial, uma vez que há quebra de simetria, com conseqüente aumento no custo computacional. Os valores experimentais de 4,27 e 4,95 eV atribuídos às excitações  $S_1 \leftarrow S_0$  e  $S_3 \leftarrow S_0$  no artigo de Devine *et al* (2008) para o **PhSH** também indicam que  $w_2$  dá as melhores estimas nas energias de excitação vertical.

Quanto aos valores t-HCTHHYB/aug-cc-pVDZ(C,H)/TZ(S), há concordância excelente com os valores de Ashfold *et al.* (2010), com uma diferença média de 0,21 eV. Para o terceiro estado excitado (Tabela 4), as energias de excitação vertical TD-DFT e CASPT2 diferiram em apenas 0,01 eV. No estado  $S_1$ , o funcional deu um valor 0,29 eV mais alto que o

correspondente valor da referência teórica. Comparando com os valores experimentais de Devine *et al* (2008) nas excitações  $S_1 \leftarrow S_0$  e  $S_3 \leftarrow S_0$ , foram constatados desvios de 0,30 e 0,10 eV, respectivamente, o que é um resultado muito satisfatório. A natureza dos estados a nível t-HCTHHYB seguiu de forma similar os resultados CASSCF e MR-CI, com a ressalva de que no cálculo TD-DFT não foi obtido um caráter multiconfiguracional para o primeiro estado excitado. Os valores de forças de oscilador  $f_{0 \rightarrow 1}$  e  $f_{0 \rightarrow 2}$  no cálculo TD-DFT são de maior magnitude, enquanto que o valor de  $f_{0 \rightarrow 3}$  obtido a nível TD-DFT foi menor que os correspondentes valores CASSCF,  $w_1$ ,  $w_2$  e  $w_3$ .

Tabela 4. Energias de excitação vertical e principais configurações para a estrutura MP2/aug-cc-pVDZ da **PhSH**, nível t-HCTHHYB/aug-cc-pVDZ(C,H)/TZ(S).

Estado	Configuração	$\Delta E$ (eV)	$f \times 10^2$
$S_1 (A')$	$0,44n_{\pi}\pi_2^*$	4,57	1,08
$S_2 (A'')$	$0,47n_{\pi}\sigma_1^*$	4,79	0,16
$S_3 (A')$	$0,46n_{\pi}\pi_1^*$	5,05	20,9

### 5.1.2 Tiona-24

Para as energias de excitação vertical para **Tiona-24**, na geometria MP2/aug-cc-pVDZ, os resultados CASSCF e  $w_1$  são mostrados na Tabela 5:

Tabela 5. Energias de excitação vertical e principais configurações para a **Tiona-24**  $C_1$  obtidas com os níveis CASSCF e  $w_1$  na base aug-cc-pVDZ(C,H)/TZ(S).

Estado	CASSCF(12,11)			$w_1$			
	Configuração	$\Delta E$ (eV)	$f \times 10^2$	Configuração	$\Delta E$ (eV)	$\Delta E(+Q)$ (eV)	$f \times 10^2$
$S_0 (A)$	$0,63gs + 0,19\pi_3\pi_1^*$	---	---	$0,67gs + 0,12\pi_3\pi_1^*$	---	---	---
$S_1 (A)$	$0,76n\pi_1^*$	2,11	0,01	$0,76n\pi_1^*$	2,14	2,12	0,02
$S_2 (A)$	$0,75n\pi_2^* + 0,23\pi_3^1 n^1 \pi_1^{*2}$	4,41	1,03	$0,52\pi_3\pi_1^* + 0,10gs$	4,02	3,73	23,9
$S_3 (A)$	$0,23\pi_2\pi_1^* + 0,22\pi_3^0 \pi_1^{*2} + 0,14\pi_3\pi_2^*$	4,53	1,28	$0,37n\pi_2^* + 0,17\pi_3^1 n^1 \pi_1^{*2}$	4,56	4,39	2,11

Diferentemente do **PhSH**, não há configuração envolvendo o orbital  $\sigma^*$  na **Tiona-24**. Outra característica dos estados é que na **Tiona-24** o orbital  $n$  envolvido nas excitações  $n\pi^*$  é bem localizado, diferentemente do **PhSH**. Isto é explicado pela orientação do orbital  $n$  envolvido na excitação. Para a tiona, este orbital está orientado segundo o plano do anel, enquanto no **PhSH** o orbital  $n$  na direção do anel contribui para o orbital  $\sigma_{SH}$ . Para o **PhSH**, o orbital  $n$  que contribui para as excitações está misturado com os orbitais  $\pi$  do anel, estando direcionado perpendicularmente ao anel.

A correção de extensividade para o estado  $S_1$  na Tiona-24 é extremamente pequena, apenas 0,02 eV. Para este estado, os resultados CASSCF e  $w_1$  são muito próximos, diferindo em apenas 0,03 eV. Para o estado  $S_2$ , a correção de extensividade em  $w_1$  diminuiu a energia de excitação em 0,29 eV, levando a um valor de 3,73 eV. Para o estado  $S_3$ , a diferença entre os valores  $w_1$  e  $w_1(+Q)$  foi de 0,17 eV.

Na geometria MP2/aug-cc-pVDZ, os efeitos da correlação dinâmica na **Tiona-24** são importantes para correta descrição dos estados  $S_2$  e  $S_3$ . Enquanto na função de onda  $w_1$  a configuração  $n\pi_2^*$  está presente no estado  $S_3$ , na função de onda CASSCF essa configuração compõe o estado  $S_2$ . Analisando a Tabela 5, vê-se que na função de onda CASSCF excitações compondo o estado  $S_3$  não estão presentes na função de onda  $w_1$ . Nossos cálculos com o melhor funcional, t-HCTHHYB (Tabela 6), descreveu o estado  $S_4$  como sendo composto pelas configurações  $\pi_2\pi_1^*$  e  $\pi_3\pi_2^*$ , as quais compõem justamente o estado  $S_3$  no cálculo CASSCF. Para a **Tiona-24** na geometria MP2/aug-cc-pVDZ, acreditamos que a proximidade energética entre os estados  $S_2$ ,  $S_3$  e  $S_4$  comprometeu a ordenação em energia destes estados a nível CASSCF. Inclusive, os valores CASSCF das forças de oscilador  $f_{0\rightarrow 2}$  e  $f_{0\rightarrow 3}$  não estão em concordância com os valores obtidos com  $w_1$ . A inclusão de correlação dinâmica a partir  $w_1$ , além de diminuir o caráter multiconfiguracional dos estados  $S_2$  e  $S_3$ , levou a uma descrição correta na ordenação dos mesmos.

No cálculo TD-DFT com o funcional t-HCTHHYB e base aug-cc-pVDZ(C,H)/TZ(S) (Tabela 6) as forças de oscilador bem como a natureza dos estados estão em boa concordância com os resultados  $w_1$  para a **Tiona-24** ( $C_1$ ). Observou-se que a maior diferença entre os resultados TD-DFT e  $w_1(+Q)$  foi para os estados  $S_2$  e  $S_3$ , um valor de 0,40 eV. Vale ressaltar que o método

TD-DFT não descreve excitações duplas, o que torna impossível a obtenção da configuração  $\pi_3^1 n^1 \pi_1^{*2}$  no estado  $S_3$ .

Tabela 6. Energias de excitação vertical e principais configurações para a estrutura MP2/aug-cc-pVDZ da **Tiona-24**, nível t-HCTHHYB/aug-cc-pVDZ(C,H)/TZ(S).

Estado	Configuração	$\Delta E$ (eV)	$f \times 10^2$
$S_1$ (A)	$0,50n\pi_1^*$	1,93	0,02
$S_2$ (A)	$0,48\pi_3\pi_1^*$	3,33	18,8
$S_3$ (A)	$0,47n\pi_2^*$	3,99	2,83
$S_4$ (A)	$0,22\pi_2\pi_1^* + 0,27\pi_3\pi_2^*$	4,53	0,20

### 5.1.3 Tiona-25

Para as energias de excitação vertical da **Tiona-25**, os resultados CASSCF,  $w_1$ ,  $w_2$  e  $w_4$ , na base aug-cc-pVDZ(C,H)/TZ(S), são mostrados na Tabela 7 e Tabela 8, respectivamente. Comparando-se os resultados com os anteriormente obtidos para a **Tiona-24**, tem-se que as correções de extensividade são menores para o caso da **Tiona-25**, sendo a menor correção de extensividade observada para o estado  $S_1$ . Outro ponto em comum entre as duas tions é a ausência de transições envolvendo o orbital  $\sigma^*$ .

O estado fundamental no cálculo CASSCF, diferentemente dos níveis  $w_1$ ,  $w_2$  e  $w_4$ , mostra uma contribuição da configuração  $\pi_3\pi_1^*$ , mas com um pequeno peso de 0,14. Para os estados  $S_1$ ,  $S_2$  e  $S_3$ , não há mudança na natureza dos estados com a inclusão de correlação dinâmica.

Na comparação das energias de excitação vertical, foi observado que no estado  $S_1$  o valor  $w_1$  é apenas 0,03 eV maior do que o correspondente valor CASSCF. A correção de extensividade não alterou essa diferença. Já os cálculos  $w_2$  e  $w_4$  para  $S_1$  foram, respectivamente, menores em 0,13 e 0,14 eV em relação ao cálculo CASSCF. Para o estado  $S_2$ , a diferença entre os resultados CASSCF e  $w_1$  (incluindo extensividade) é negligenciável. O maior efeito da inclusão de correlação dinâmica para  $S_2$  foi observado para  $w_2$ ; os valores  $w_2$  e  $w_2(+Q)$  foram 0,14 e 0,22 eV, respectivamente, menores do que o valor CASSCF. Para o

estado  $S_3$ , a maior diferença em relação ao CASSCF foi observado para  $w_4$ , sendo 0,22 eV maior. Com a inclusão da correção de extensividade na função de onda  $w_4$ , o valor para energia de excitação de  $S_3$  diminui em 0,26 eV em relação ao CASSCF.

Tabela 7. Energias de excitação vertical e principais configurações para a estrutura MP2/aug-cc-pVDZ da **Tiona-25**, nível CASSCF(12,11)/aug-cc-pVDZ(C,H)/TZ(S).

Estado	Configuração	$\Delta E$ (eV)	$f \times 10^2$
$S_0 (A_1)$	$0,72gs + 0,14\pi_3\pi_1^*$	---	---
$S_1 (A_2)$	$0,83n\pi_1^*$	2,14	---
$S_2 (B_1)$	$0,44n\pi_2^* + 0,29 n^1\pi_2^1\pi_1^{*2}$	4,80	0,00
$S_3 (B_2)$	$0,24\pi_2^1\pi_3^1\pi_1^{*2} + 0,24\pi_3\pi_2^* + 0,17\pi_2\pi_1^*$	5,14	0,73

Tabela 8. Energias de excitação vertical e principais configurações para a **Tiona-25** obtidas com as funções de onda  $w_1$ ,  $w_2$  e  $w_4$  com a base aug-cc-pVDZ(C,H)/TZ(S).

Estado	Configuração	$w_1$			$w_2$				$w_4$			
		$\Delta E$ (eV)	$\Delta E(+Q)$ (eV)	$f \times 10^2$	Configuração	$\Delta E$ (eV)	$\Delta E(+Q)$ (eV)	$f \times 10^2$	Configuração	$\Delta E$ (eV)	$\Delta E(+Q)$ (eV)	$f \times 10^2$
$S_0 (A_1)$	0,74gs	---	---	---	0,73gs	---	---	---	0,67gs	---	---	---
$S_1 (A_2)$	0,83n $\pi_1^*$	2,17	2,17	---	0,81n $\pi_1^*$	2,01	2,00	---	0,74n $\pi_1^*$	2,00	2,06	---
$S_2 (B_1)$	0,61n $\pi_2^*$ + 0,16n $^1\pi_2^1\pi_1^{*2}$	4,85	4,74	0,04	0,58n $\pi_2^*$ + 0,17n $^1\pi_2^1\pi_1^{*2}$	4,66	4,58	0,04	0,50n $\pi_3^*$ + 0,19n $^1\pi_2^1\pi_1^{*2}$	4,67	4,64	0,01
$S_3 (B_2)$	0,29 $\pi_2\pi_1^*$ + 0,22 $\pi_3\pi_2^*$ + 0,21 $\pi_2^1\pi_3^1\pi_1^{*2}$	5,23	5,15	2,39	0,27 $\pi_2\pi_1^*$ + 0,22 $\pi_3\pi_2^*$ + 0,21 $\pi_2^1\pi_3^1\pi_1^{*2}$	5,10	5,06	2,09	0,39 $\pi_2\pi_1^*$ + 0,21 $\pi_2^1\pi_3^1\pi_1^{*2}$ + 0,14 $\pi_3\pi_2^*$	5,36	5,10	5,53

No cálculo TD-DFT com o funcional t-HCTHHYB (Tabela 9), as forças de oscilador estão consistentes com os resultados  $w_1$ ,  $w_2$  e  $w_4$ . No que diz respeito à natureza dos estados, o cálculo com o funcional também não alterou, embora excitação dupla não tenha sido obtida, a composição do estado  $S_3$ , o que já era esperado, uma vez que cálculos TD-DFT não descrevem excitações duplas. Para o estado  $S_1$ , a maior diferença em relação ao valor TD-DFT foi encontrada para  $w_1/w_1(+Q)$ , com uma diferença de 0,17 eV. Para o estado  $S_2$ , o valor TD-DFT foi inferior aos valores  $w_1$ ,  $w_2$  e  $w_4$  em 0,84, 0,65 e 0,66 eV, respectivamente. Com a correção de extensividade, os correspondentes valores foram, respectivamente, 0,73, 0,57 e 0,63 eV. No estado  $S_3$ , em relação aos valores obtidos com  $w_1$ ,  $w_2$  e  $w_4$ , o valor TD-DFT foi inferior em 0,79, 0,66 e 0,92 eV. Já em relação aos valores obtidos com  $w_1(+Q)$ ,  $w_2(+Q)$  e  $w_4(+Q)$ , essas diferenças foram reduzidas para 0,71, 0,62 e 0,66 eV.

Tabela 9. Energias de excitação vertical e principais configurações para a estrutura MP2/aug-cc-pVDZ da **Tiona-25**, nível t-HCTHHYB/aug-cc-pVDZ(C,H)/TZ(S).

Estado	Configuração	$\Delta E$ (eV)	$f \times 10^2$
$S_1 (A_2)$	$0,50n\pi_1^*$	2,00	---
$S_2 (B_1)$	$0,50n\pi_2^*$	4,01	0,13
$S_3 (B_2)$	$0,43 \pi_2 \pi_1^*$	4,44	3,88

## 5.2 Curvas de energia potencial

### 5.2.1 PhSH $\rightarrow$ Tiona-24

Dois métodos foram testados para obter o perfil da curva de energia potencial para a reação **PhSH**  $\rightarrow$  **Tiona-24**. No primeiro foi utilizado a técnica de *scan relaxado*, a partir da estrutura do **PhSH** otimizada a nível MP2/aug-cc-pVDZ. Empregando o cálculo CASSCF nas geometrias do *scan*, foi observado que os orbitais não se transformaram adequadamente, o que é uma consequência dos valores do ângulo diedro  $\alpha_{CCSH}$ , dentro de uma casa decimal, serem nulos na maior parte do *scan*. Isto é mostrado no gráfico da Figura 25:

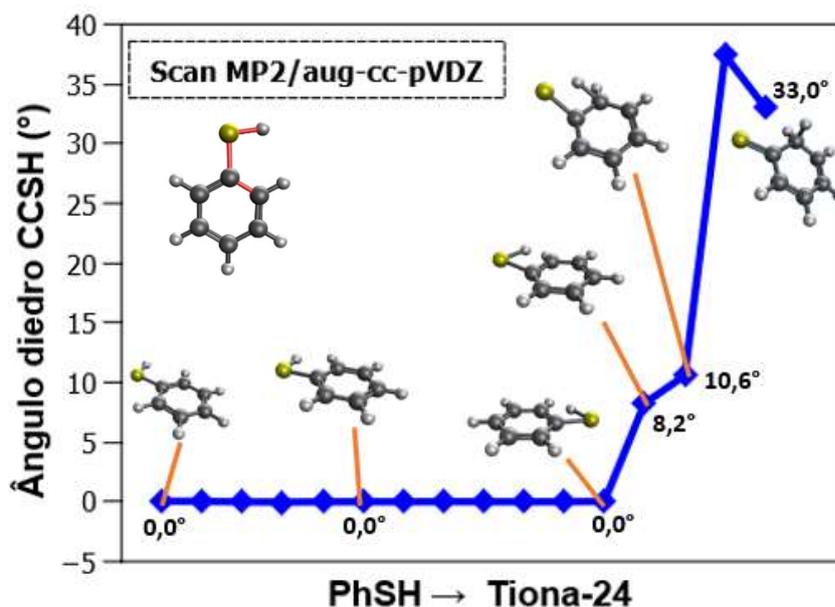


Figura 25. Valores de  $\alpha_{CCSH}$  ao longo da reação **PhSH** → **Tiona-24**. Valores obtidos por *scan* relaxado MP2/aug-cc-pVDZ. Para alguns pontos, as estruturas são mostradas, além dos respectivos ângulos.

Sublinhamos que não se trata de uma falha no procedimento de *scan*; é uma questão de artificialidade. Como alternativa, foi utilizada a técnica de interpolação linear para descrever a reação **PhSH** → **Tiona-24**, com as estruturas do reagente e produto sendo conectadas por uma série de estruturas intermediárias. Dado que a transformação dos orbitais não ficou comprometida ao longo do caminho gerado pela interpolação, estendemos essa técnica para as reações **Tiona-24** → **Tiona-25** e **PhSH** → **Tiona-25**. A Figura 26 mostra a comparação entre os gráficos de linhas do *scan* e da interpolação:

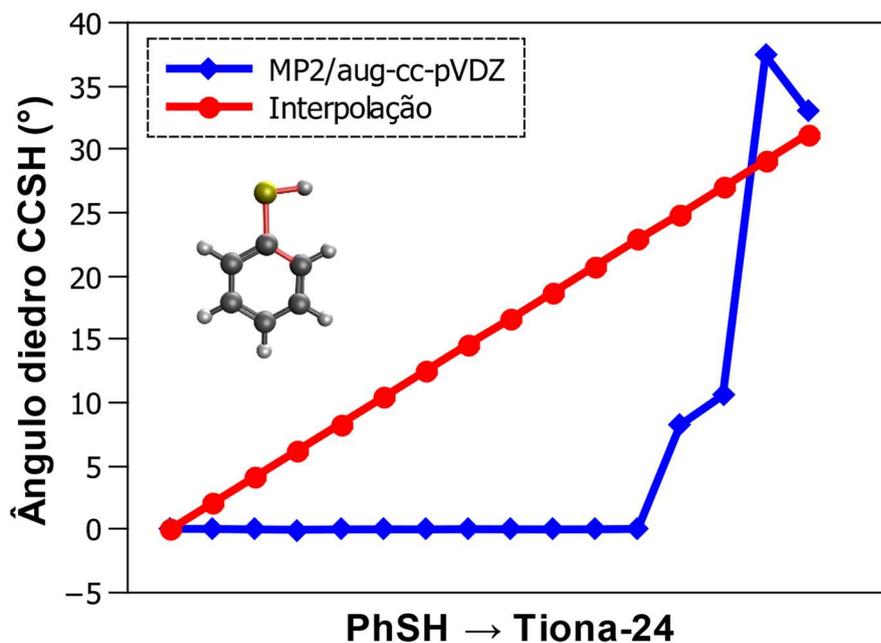


Figura 26. Valores de  $\alpha_{CCSH}$  ao longo da reação **PhSH** → **Tiona-24**. Comparação entre o *scan* relaxado (MP2/aug-cc-pVDZ) e a interpolação.

A técnica de interpolação, portanto, foi estendida para as reações **Tiona-24** → **Tiona-24** e **PhSH** → **Tiona-25**. A Figura 27 mostra os perfis de energia potencial obtidos para a reação **PhSH** → **Tiona-24** obtidos com a base aug-cc-pVDZ(C,H)/TZ(S) e os métodos CASSCF(12,11), CI e CI+Q, conforme estabelecido em  $f_1$ , e TD-DFT, com o funcional t-HCTHHYB.

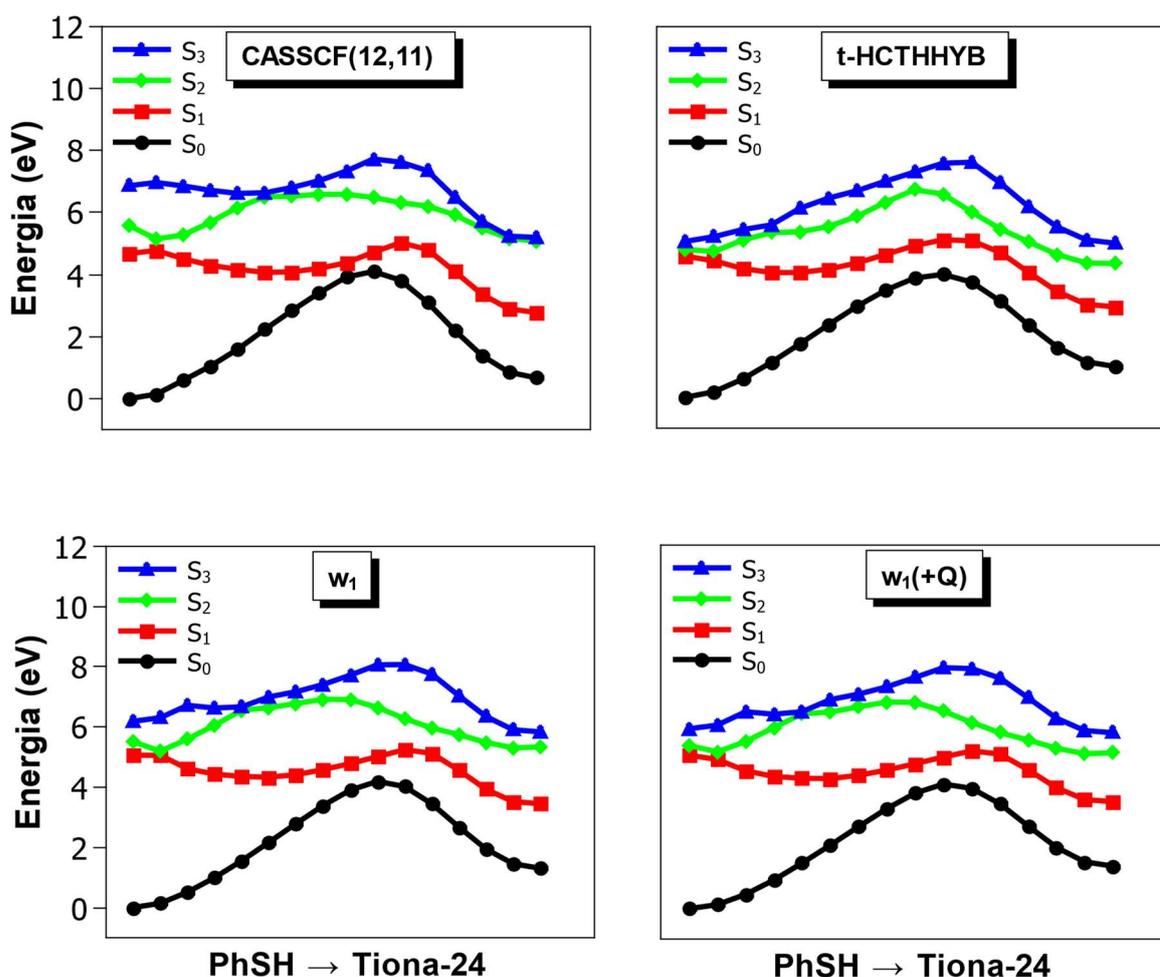


Figura 27. Curvas de energia potencial obtidas para a reação  $\text{PhSH} \rightarrow \text{Tiona-24}$ . Cálculos CASSCF, t-HCTHHYB,  $w_1$  e  $w_1(+Q)$ , na base aug-cc-pVDZ(C,H)/TZ(S).

Os perfis energéticos para a reação  $\text{PhSH} \rightarrow \text{Tiona-24}$  são bem semelhantes para todos os métodos utilizados. Foi possível identificar algumas intersecções cônicas (ICs). Para os estados  $S_1$  e  $S_2$  observa-se uma IC próxima à região do mínimo do  $\text{PhSH}$ . Essa estrutura foi caracterizada nível CASSCF(12,11)/aug-cc-pVDZ, com todos os parâmetros geométricos apresentando valores semelhantes aos do  $\text{PhSH}$ . As curvas de energia potencial sugerem que o estado  $n_\pi\sigma^*$  promove a quebra da ligação S—H, indo ao encontro dos resultados de Ahsfold *et al.* (2010). Tomando com o “chute” geometria cuja energia apresentava o menor  $\text{gap } S_0/S_1$ , uma otimização como intersecção cônica foi feita entre os estados  $S_0$  e  $S_1$ . A estrutura otimizada é mostrada na Figura 28:

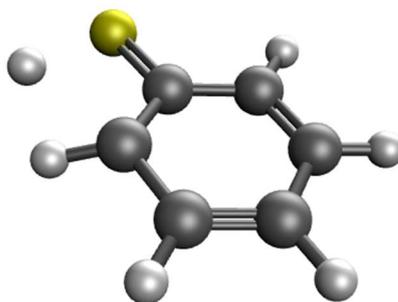


Figura 28.  $IC S_0/S_1$  obtida com o cálculo CASSCF(12,11) para a reação **PhSH**  $\rightarrow$  **Tiona-24**, na base aug-cc-pVDZ(C,H)/TZ(S).

Uma análise geral do perfil da curva de energia potencial para os três estados excitados para a reação **PhSH**  $\rightarrow$  **Tiona-24** mostra que o acesso à  $IC S_1/S_2$  (idêntica à geometria de mínimo do **PhSH**) pode ocorrer diretamente partir dos estados  $S_1$  ou  $S_2$ . Já na iminência da formação da **Tiona-24**, os resultados a nível CASSCF,  $w_1$  e  $w_1(+Q)$  indicam uma degenerescência energética entre os estados  $S_2$  e  $S_3$ , o que não se observa com o método t-HCTHHYB.

### 5.2.2 Tiona-24 $\rightarrow$ Tiona-25

Na Figura 29 é mostrado os perfis de energia potencial obtidos para a reação **Tiona-24**  $\rightarrow$  **Tiona-25** obtidos com a base aug-cc-pVDZ(C,H)/TZ(S) e os métodos CASSCF(12,11), CI e CI+Q, conforme estabelecido em  $w_1$ , e TD-DFT com o funcional t-HCTHHYB. Conforme pode ser visto na Figura 29, o funcional t-HCTHHYB não descreve continuamente todas as regiões da reação. Isto é um problema recorrente em perfis de energia potencial TD-DFT para regiões envolvendo degenerescência entre estados (HARABUCHI, HATANAKA e HATANAKA, 2019). Os resultados CASSCF indicam uma maior degenerescência entre os estados  $S_2$  e  $S_3$  nas geometrias iniciais; a inclusão de correlação dinâmica levou a uma maior separação energética entre os esses estados nas geometrias iniciais. Na região central da curva, o estado  $S_3$  não é bem descrito pelo método t-HCTHHYB, pois este método não prediz excitações duplas, as quais são relevantes nessa parte da curva. Quanto à correção de extensividade ( $w_1(+Q)$ ), não há mudança qualitativa nas curvas em comparação com as obtidas com  $w_1$ .

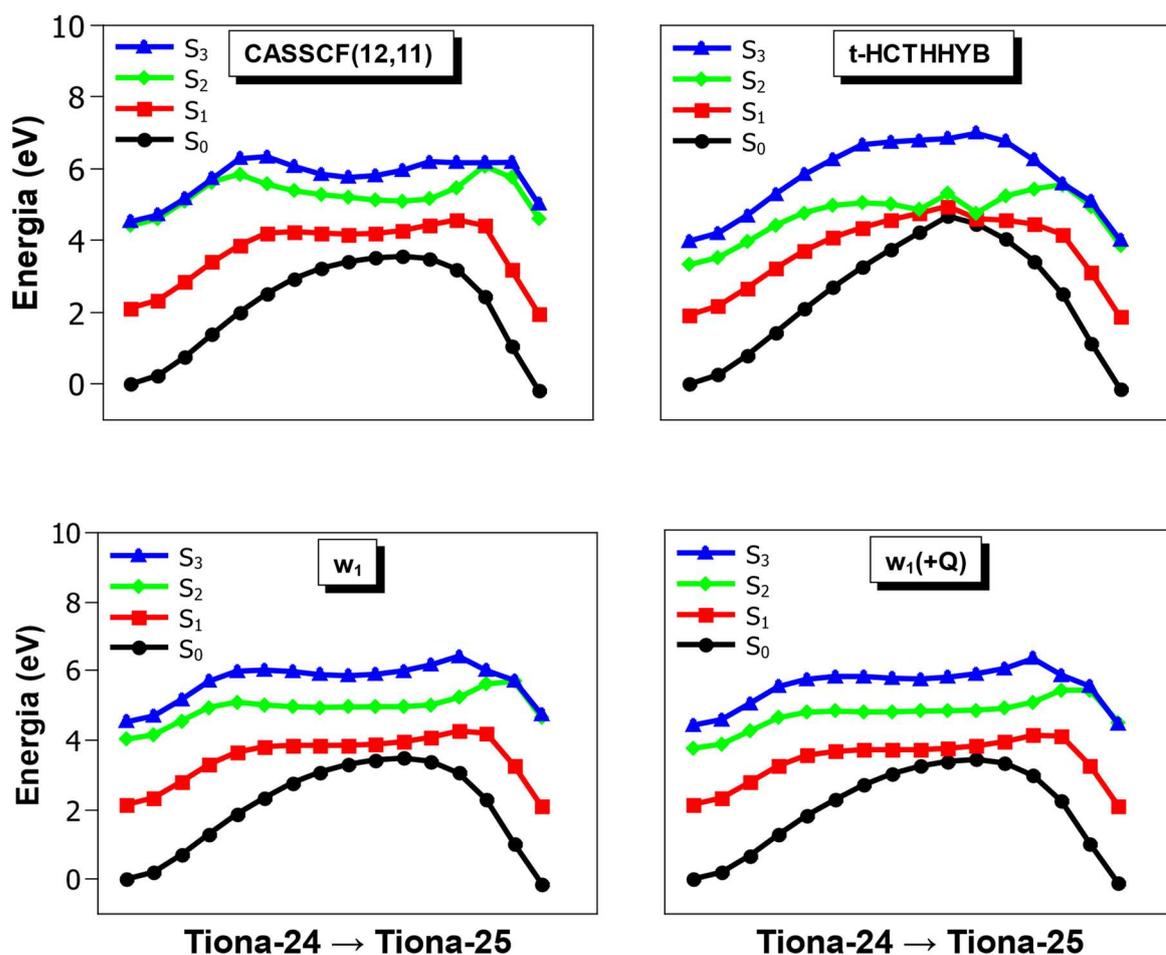


Figura 29. Curvas de energia potencial obtidas para a reação **Tiona-24** → **Tiona-25**. Cálculos CASSCF, t-HCTHHYB,  $w_1$  e  $w_1(+Q)$ , na base aug-cc-pVDZ(C,H)/TZ(S).

### 5.2.3 PhSH → Tiona-25

Já mencionamos que a reação **PhSH** → **Tiona-25** não fora confirmada (nem descartada) experimentalmente. Já a formação indireta de formação da **Tiona-25** a partir do **PhSH** foi observada experimentalmente (REVA, NOWAK, *et al.*, 2015). O perfil completo para a reação **PhSH** → **Tiona-24** → **Tiona-25** é mostrado na Figura 30.

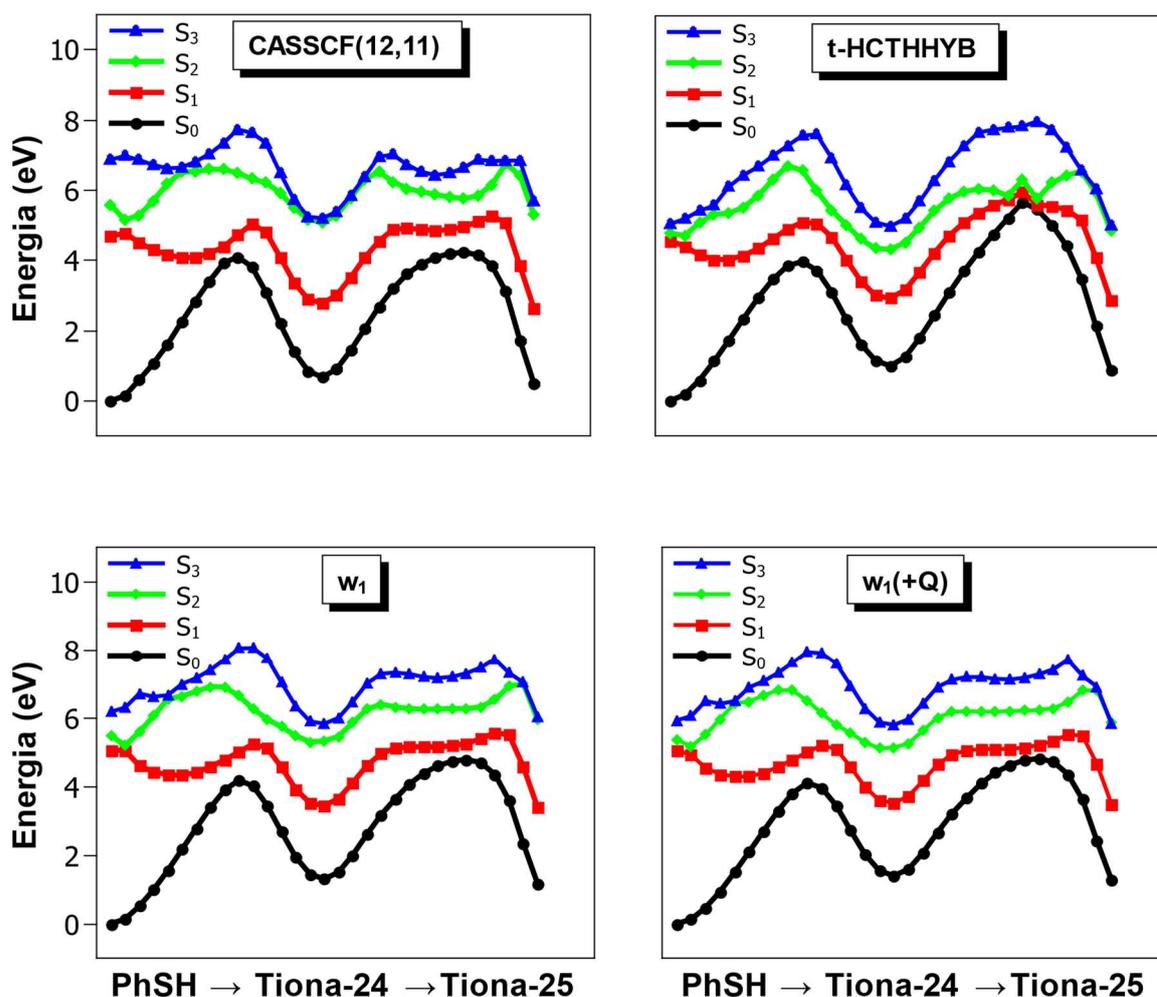


Figura 30. Curvas de energia potencial obtidas para a reação  $\text{PhSH} \rightarrow \text{Tiona-24} \rightarrow \text{Tiona-25}$ . Cálculos CASSCF, t-HCTHBYB,  $w_1$  e  $w_1(+Q)$ , na base aug-cc-pVDZ(C,H)/TZ(S).

Para a reação  $\text{Tiona-24} \rightarrow \text{Tiona-25}$  parece haver um certo impedimento cinético. Porém, não devemos descartar a possibilidade de a interpolação linear ter levado a uma superestimação da altura da barreira entre as duas tionas. Em termos de fotoquímica, supondo que essa barreira seja elevada, isto não impede a formação indireta da **Tiona-25** a partir do **PhSH** (REVA, NOWAK, *et al.*, 2015). Ao passo que o **PhSH** absorve o comprimento máximo de 291 nm (valor experimental), a **Tiona-24** também o faz, fotoproduzindo a **Tiona-25**. Na Figura 31 é mostrado os perfis de energia potencial para a reação  $\text{PhSH} \rightarrow \text{Tiona-25}$ .

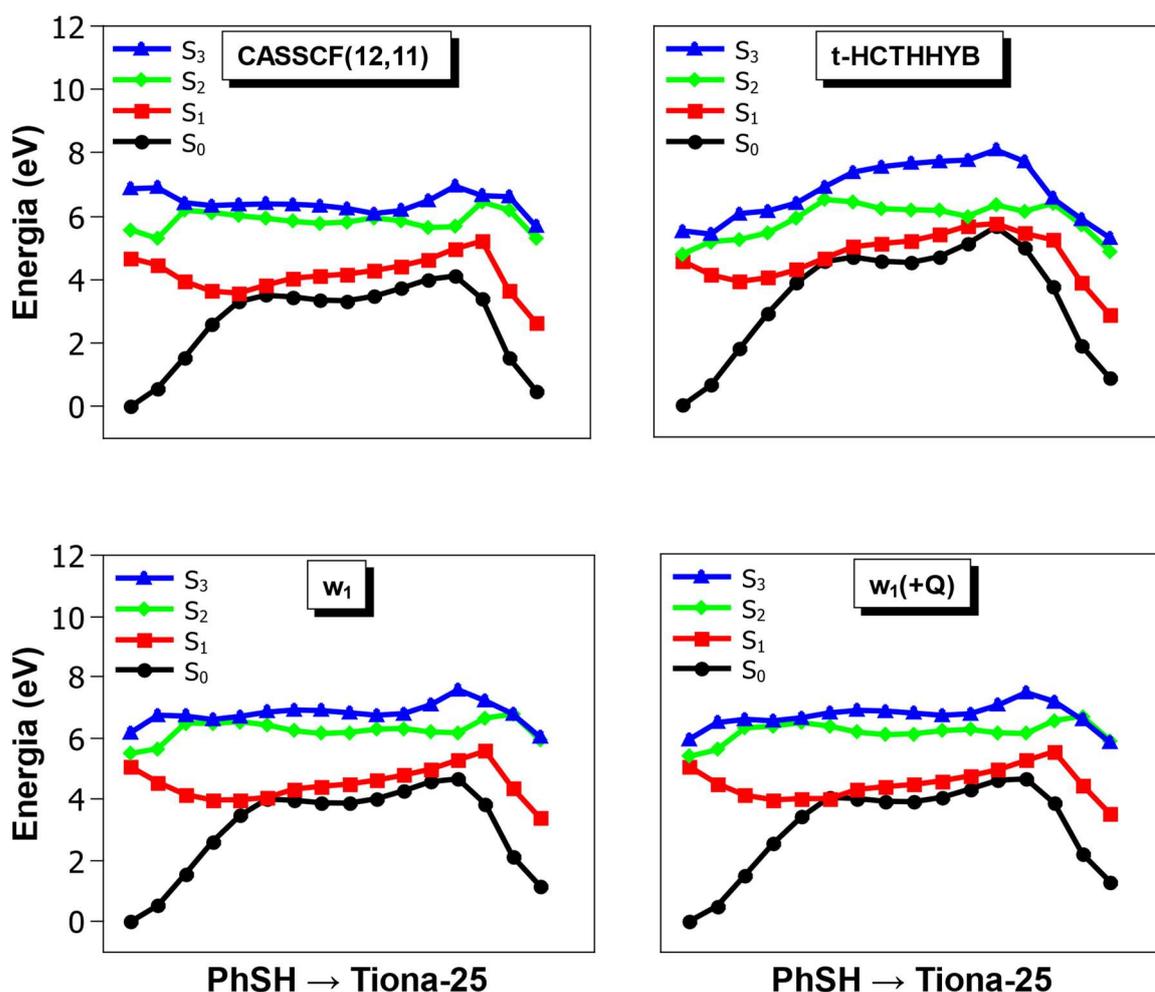


Figura 31. Curvas de energia potencial obtidas para a reação **PhSH** → **Tiona-25**. Cálculos CASSCF, t-HCTHHYB,  $w_1$  e  $w_1(+Q)$ , na base aug-cc-pVDZ(C,H)/TZ(S).

As curvas  $S_2$  e  $S_3$  não foram muito bem descritas pelo funcional nas geometrias intermediárias. Nos cálculos CASSCF,  $w_1$  e  $w_1(+Q)$ , excitações duplas foram obtidas nessas geometrias nos estados  $S_2$  e  $S_3$ , com pesos significativos na composição da função de onda. Portanto, as curvas para os dois últimos estados têm seu perfil comprometido no cálculo TD-DFT, em virtude deste não prever excitações duplas. As intersecções cônicas  $IC S_1/S_2$  e  $IC S_0/S_1$  obtidas para a reação **PhSH** → **Tiona-24** também foram obtidas na reação **PhSH** → **Tiona-25**. Outro ponto a se destacar é que em todos os gráficos da Figura 31 o acesso à primeira  $IC S_0/S_1$  a partir do estado  $S_1$  do **PhSH** é facilitado pela ausência de barreira. Na região central do gráfico, vemos a presença de um vale, indicando um estado intermediário. A correspondente geometria, ainda não otimizada, está elevada em aproximadamente 4 eV em relação à estrutura reagente **PhSH**, já indicando que não se trata da **Tiona-24**, conforme

os valores de excitação vertical que já mostramos e discutimos anteriormente. Destacamos que essa geometria, que seria um “chute” para otimização do estado intermediário na reação **PhSH** → **Tiona-25**, é idêntica a uma geometria cuja energia é máxima na coordenada de reação **Tiona-24** → **Tiona-25**. Portanto, na direção da formação da **Tiona-25**, é plausível otimizar esse “chute” como mínimo (local) se o reagente for o **PhSH**; caso **Tiona-24** seja a estrutura reagente na formação da **Tiona-25**, o “chute” deve ser otimizado como estado de transição.

### 5.3 Dinâmica do PhSH

#### 5.3.1 Evolução dos estados

Os cálculos de dinâmica quântica para o **PhSH** foram realizados com a nível t-HCTHHYB/aug-cc-pVDZ(C,H)/TZ(S). No trabalho de Reva *et al.* (2015), é exposto que ocorre consumo do **PhSH** via irradiação de 290 nm. A um comprimento de onda de 287 nm, o fotoconsumo é mais efetivo. Dado isso, escolhemos uma janela de  $4,9 \pm 0,25$  eV para a dinâmica do **PhSH**, iniciando nos estados segundo (100 trajetórias) e terceiro (97 trajetórias) excitados. As probabilidades de transição foram calculadas pelo algoritmo fewest-switches (BARBATTI, RUCKENBAUER, *et al.*, 2014). Para se obter o tempo de vida do estado excitado, o número de trajetórias não convertidas para o estado fundamental foi avaliado ao longo do tempo, como mostra a Figura 32:

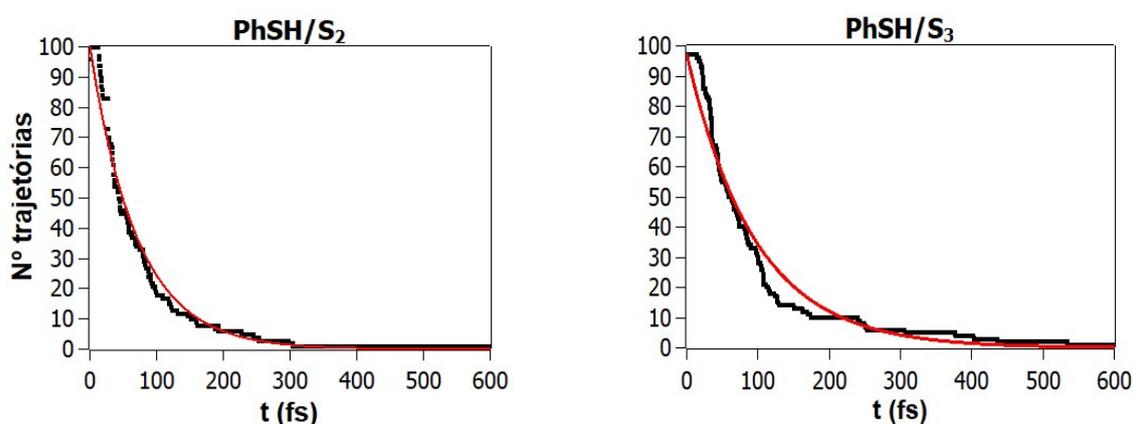


Figura 32. Número de trajetórias não convertidas para o estado fundamental ao longo da dinâmica do **PhSH**, a nível t-HCTHHYB/aug-cc-pVDZ(C,H)/TZ(S). Dinâmicas iniciadas em  $S_2$  (à esquerda) e  $S_3$  (à direita).

A linha em vermelho nos gráficos da Figura 32 é o *fit* exponencial, que tem a seguinte forma geral:

$$f(t) = A \exp(-t/\tau), \quad 5-1$$

onde  $f(t)$  é o número de trajetórias não convertidas para o estado fundamental no instante  $t$ ;  $\tau$  é o tempo de vida. O valor de  $A$  é definido como o número de trajetórias em  $t = 0$  (ZECHMANN, BARBATTI, *et al.*, 2006). Na dinâmica iniciando em  $S_2$ , o tempo de vida  $\tau$  foi de  $71 \pm 0,39$  fs. Para a dinâmica **PhSH/S<sub>3</sub>**, foi obtido  $\tau = 96 \pm 0,62$  fs. Foi calculada também a evolução temporal da população de cada estado excitado na dinâmica do **PhSH** (Figura 33):

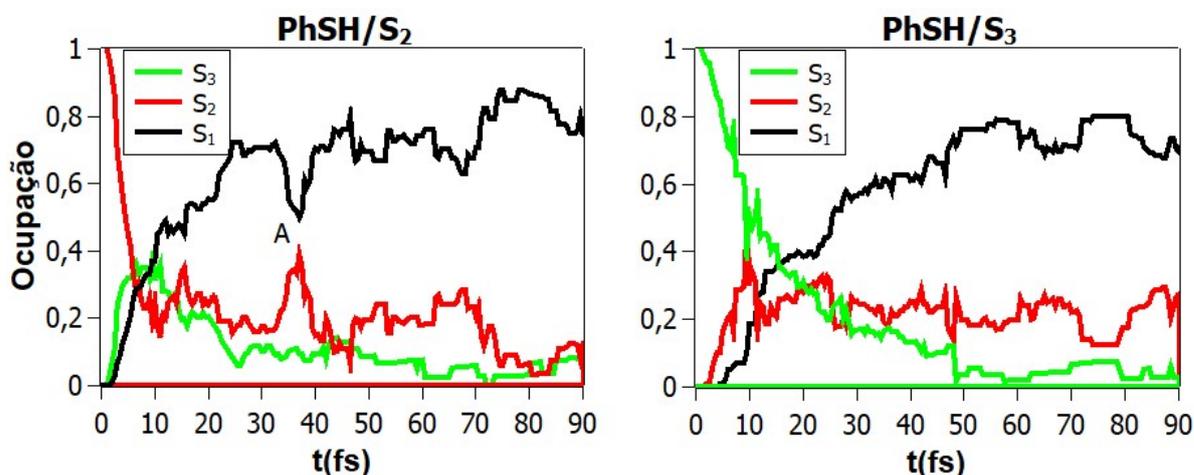


Figura 33. Evolução da população de trajetórias iniciando em  $S_2$  (à esquerda) e  $S_3$  (à direita) na dinâmica do **PhSH**, a nível t-HCTHHYB/aug-cc-pVDZ(C,H)/TZ(S).

Para a dinâmica iniciando em  $S_2$ , é observado que este estado é severamente despovoado no estágio inicial à medida que  $S_1$  e  $S_3$  são povoados. O aumento de população em  $S_3$  é consequência da intersecção cônica  $S_2/S_3$ . Para a dinâmica iniciando em  $S_2$ , este estado é severamente despovoado em 10 fs, ao passo que  $S_1$  e  $S_3$  são povoados. Ocorre aumento de população de  $S_3$  a preço do despovoamento de  $S_2$  no início da dinâmica. Posteriormente, o perfil aproximadamente decrescente da população de  $S_3$  surge como resultado do decaimento de  $S_3$  para  $S_2$ . Em  $t \approx 40$  fs, conforme observado no gráfico à esquerda (Figura 33), os dois picos na região A mostram que a fração de trajetórias em  $S_2$  aumenta até cerca de 0,4, à medida que há considerável decréscimo de população em  $S_1$ . Posteriormente, salvo algumas oscilações,  $S_1$  começa novamente a ser povoado ao longo do tempo. Para a dinâmica iniciando em  $S_3$  (Figura 33, à direita), a população nesse estado decresce constantemente. Ou

seja, diferentemente do gráfico à esquerda, em que a dinâmica foi inicialmente populada em  $S_2$ , não houve um número significativo de trajetórias levando ao salto  $S_2 \rightarrow S_3$ . Em vista disso, o decréscimo da população em  $S_2$  na região A do gráfico à direita (Figura 33) é consequência majoritária da transferência de população para o estado  $S_1$ .

Considerando que experimento da fotoquímica do **PhSH** foi avaliada em matriz de argônio (Ar) (REVA, NOWAK, *et al.*, 2015), foi realizado um estudo do efeito da inclusão de **Ar** na dinâmica do **PhSH** iniciando em  $S_2$ . Contudo, esse efeito precisou ser investigado de forma bastante aproximada por conta da altíssima demanda computacional que tornaria o cálculo proibitivo. Foram considerados apenas sistemas **PhSH**  $\cdots$  **Ar** (93 trajetórias), **PhSH**  $\cdots$  **2Ar** (64 trajetórias) e **PhSH**  $\cdots$  **3Ar** (39 trajetórias). As estruturas iniciais otimizadas são mostradas na Figura 34:

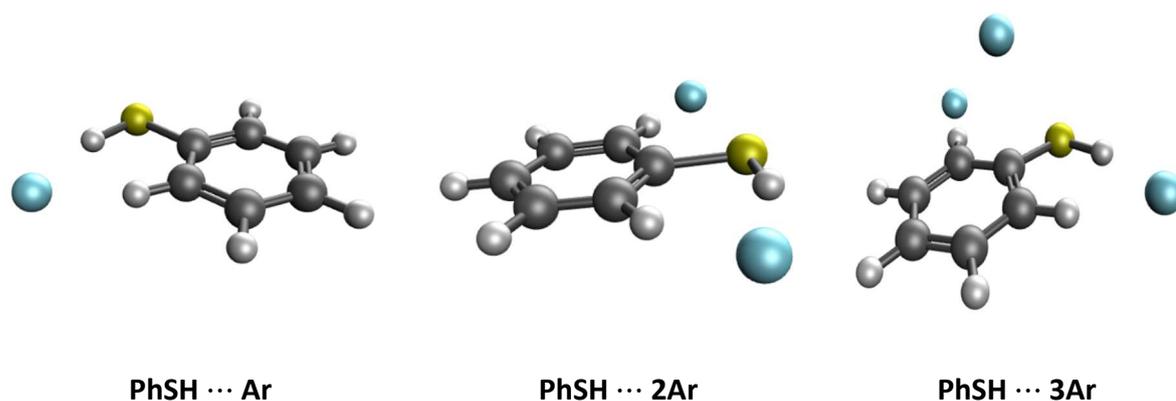


Figura 34. Estruturas **PhSH**  $\cdots$  **Ar**, **PhSH**  $\cdots$  **2Ar** e **PhSH**  $\cdots$  **3Ar**, otimizadas a nível MP2/aug-cc-pVDZ(C,H,S)/STO-3G(Ar).

A expectativa dos resultados de dinâmica com a inclusão de alguns átomos de **Ar** era a de que o canal da intersecção cônica  $S_0/S_1$  fosse mais acessado o que implicaria que átomo de H migrante estaria mais próximo do carbono orto e, portanto, a reação na direção da formação da **Tiona-24** seria favorecida. Para o **PhSH** com dois **Ar**, o número reduzido de trajetórias, 64, resultou em uma estatística não muito satisfatória. Isso é indicado pelo valor de R no ajuste exponencial mostrado na Figura 35 (gráfico à direita):

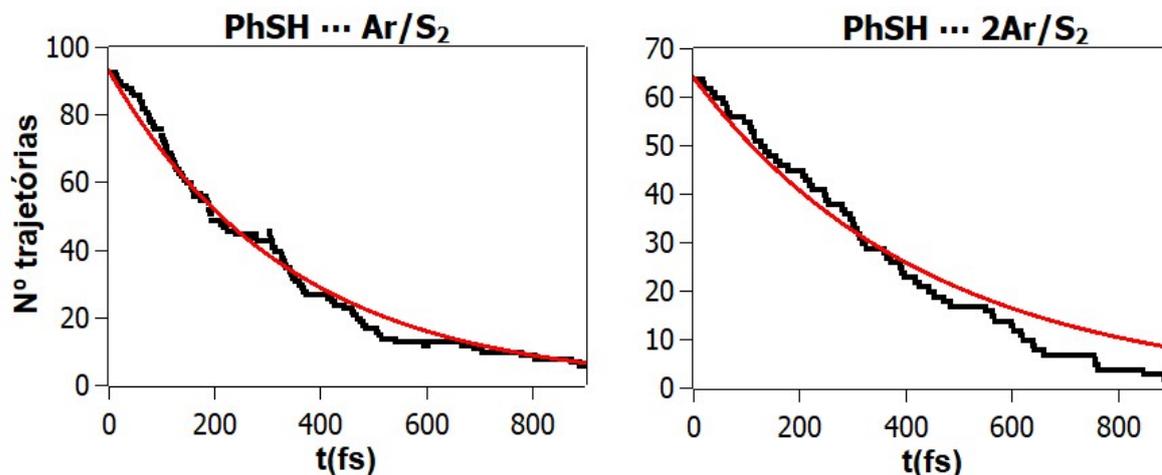


Figura 35. Número de trajetórias não convertidas para o estado fundamental ao longo das dinâmicas do **PhSH** com um (à esquerda) e dois (à direita) **Ar**, a nível t-HCTHHYB/aug-cc-pVDZ(C,H)/TZ(S)/STO-3G(Ar). Dinâmicas iniciadas em  $S_2$ .

O tempo de vida calculado foi de  $342 \pm 0,493$  fs para a dinâmica incluindo um átomo de **Ar**; para a dinâmica do **PhSH** com dois **Ar**, realizada com um número bastante reduzido de trajetórias, o valor obtido para  $\tau$  foi de  $442 \pm 1,7$  fs. Este valor é substancialmente maior que o obtido na dinâmica do **PhSH**. A Figura 36 mostra a evolução dos estados no **PhSH** nas dinâmicas com um e dois **Ar**:

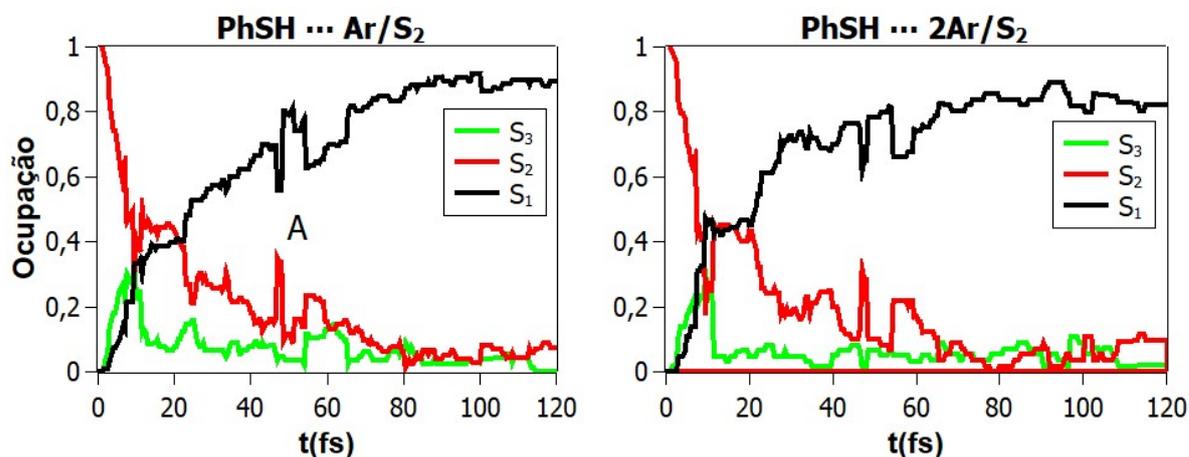


Figura 36. Evolução da população de trajetórias iniciando em  $S_2$  nas dinâmicas **PhSH** ... **Ar** e **PhSH** ... **2Ar**, a nível t-HCTHHYB/aug-cc-pVDZ(C,H)/TZ(S)/STO-3G(Ar).

Comparando com as dinâmicas do **PhSH** (Figura 33, à esquerda) e do **PhSH** ... **Ar** (Figura 36, à esquerda) nos primeiros 30 fs, a área sob a curva  $S_3$  é relativamente menor na dinâmica do **PhSH** ... **Ar**. Não obstante ambas as dinâmicas apresentem rápido incremento de população em  $S_3$  no estágio inicial da dinâmica, a inclusão de **Ar** promove um rápido decréscimo de população em  $S_3$ , enquanto que na dinâmica do **PhSH** este estado mantém-se

mais povoado ao longo dos 30 fs. Na região A dos dois gráficos (**PhSH** e **PhSH ... Ar**), ocorre transferência de população entre  $S_2$  e  $S_3$ , mas com a diferença de que no **PhSH ... Ar** os picos ocorrem em um tempo de propagação maior ( $t \approx 130$  fs), além de serem mais abruptos. A inclusão de mais um **Ar** (**PhSH ... 2Ar**) parece não afetar qualitativamente a evolução dos estados em relação à dinâmica **PhSH ... Ar**; mas preferimos não confirmar isso (nem descartar), uma vez que seria de intenção aumentar a confiabilidade da estatística da dinâmica com dois átomos **Ar**.

### 5.3.2 Caminhos de reação

Primeira, mostraremos a análise do ângulo diedral  $\alpha_{CCSH}$  na dinâmica do **PhSH**. As variações de  $\alpha_{CCSH}$  para cada trajetória na dinâmica do **PhSH** é mostrada na Figura 37. Na dinâmica iniciando em  $S_2$ , a faixa  $-25^\circ < \alpha_{CCSH} < 25^\circ$  contém maior densidade de trajetórias (Figura 37, à esquerda). Valores negativos e positivos de  $\alpha_{CCSH}$  também foram observados na dinâmica iniciando em  $S_3$  (Figura 37, à direita). No entanto, foram observados nesta dinâmica valores de  $\alpha_{CCSH}$  cobrindo uma faixa maior em relação à dinâmica iniciada em  $S_2$ . Na Figura 37 é mostrado os valores de  $\alpha_{CCSH}$  em função do tempo:

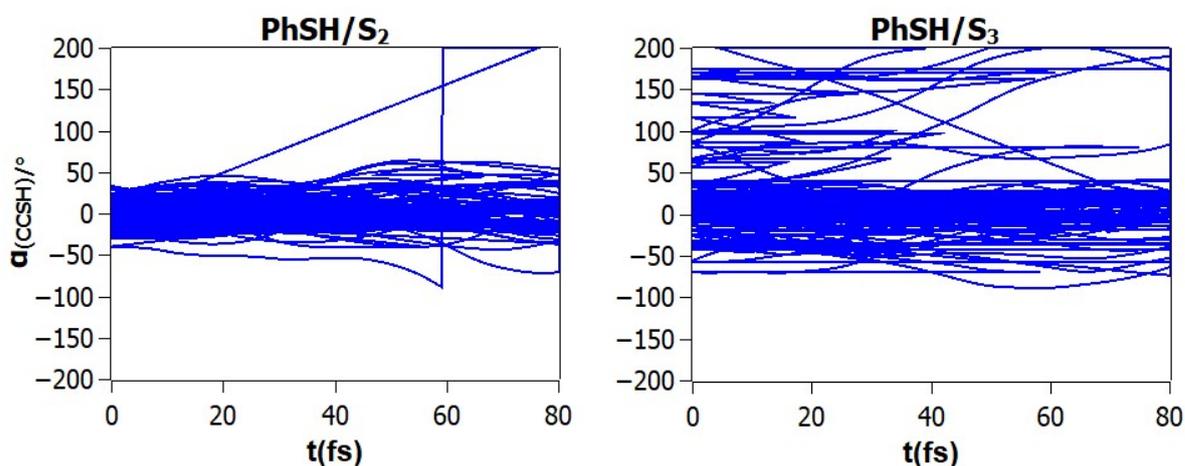


Figura 37. Evolução do parâmetro  $\alpha_{CCSH}$  nas 100 trajetórias na dinâmica iniciando nos estados  $S_2$  e  $S_3$  do **PhSH**, a nível t-HCTHHYB/aug-cc-pVDZ(C,H)/TZ(S).

Além do ângulo  $\alpha_{CCSH}$  foram analisadas também, para as estruturas finais obtidas em cada trajetória, outros três parâmetros geométricos, conforme mostrado na Figura 38.

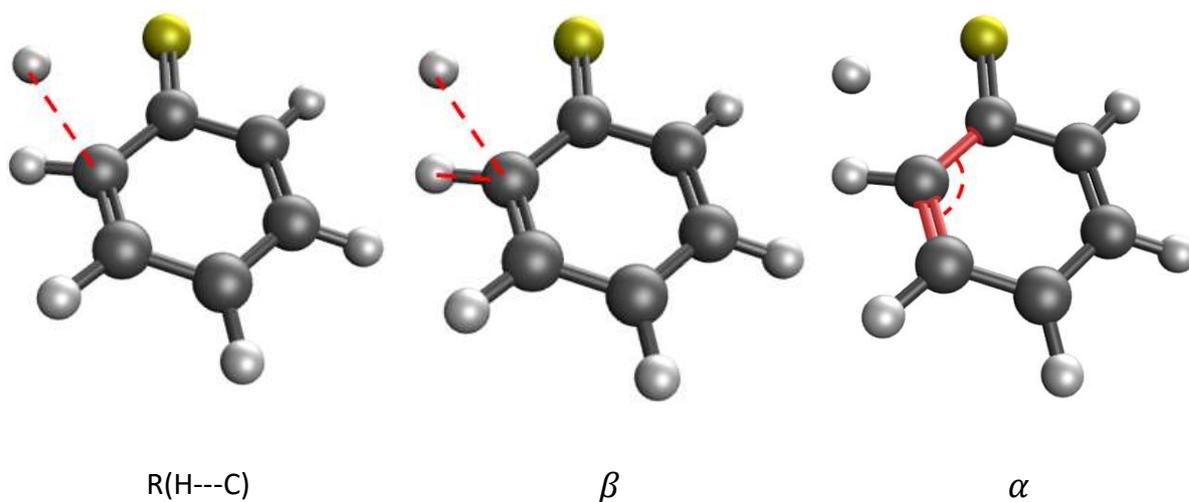


Figura 38. Parâmetros geométricos avaliados para as trajetórias na dinâmica do **PhSH**.

Os valores obtidos para a distância  $R(H\cdots C)$  e os ângulos  $\alpha$  e  $\beta$  foram comparados com aqueles obtidos para a estrutura otimizada da *IC*  $S_0/S_1$  a nível CASSCF para a reação **PhSH**  $\rightarrow$  **Tiona-24**. Como a formação da **Tiona-25**, embora observada na dinâmica, foi ínfima, nossa análise aqui se assenta apenas na formação da Tiona-24. Para a dinâmica do **PhSH** iniciando em  $S_2$  e  $S_3$ , a Figura 39 mostra a variação desses parâmetros ao longo da dinâmica.

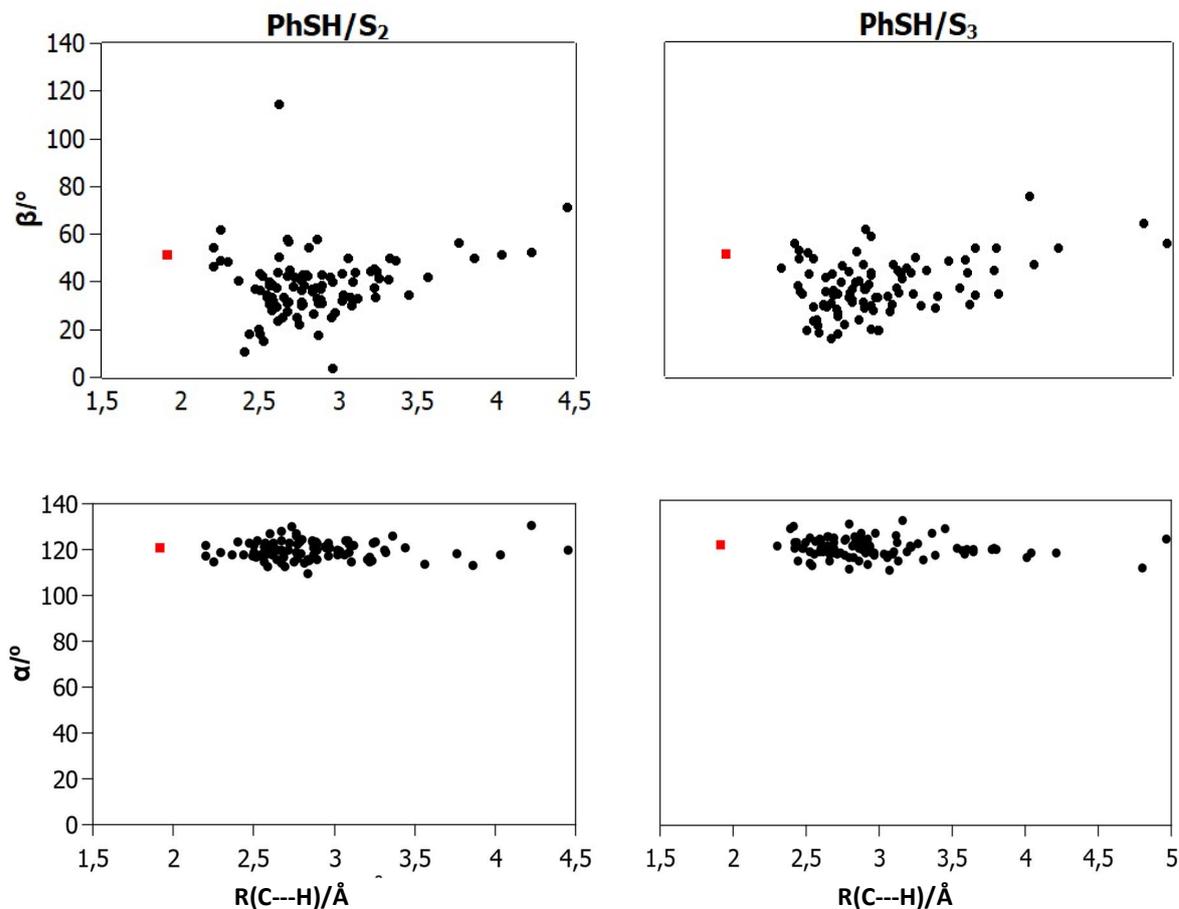


Figura 39. Valores de  $R(H---C)$ ,  $\beta$  e  $\alpha$  nas trajetórias obtidas na dinâmica do **PhSH** iniciando em  $S_2$  (à esquerda) e  $S_3$  (à direita) no nível t-HCTHHYB/aug-cc-pVDZ(C,H)/TZ(S). O ponto vermelho nos gráficos apresenta os pares de coordenadas (1,91;51,8) e (1,91;120,9), que são referentes à estrutura  $IC S_0/S_1$  obtida para a reação **PhSH**  $\rightarrow$  **Tiona-24** no cálculo CASSCF.

Como se pode ver na Figura 39, para as dinâmicas iniciando em  $S_2$  e  $S_3$ , os valores de  $\alpha$  estão distribuídos uniformemente em torno do valor de  $120^\circ$ , mas há uma certa dispersão dos valores de  $R(H---C)$  e  $\beta$  em relação aos correspondentes valores da estrutura  $IC S_0/S_1$  (ponto em vermelho), que foi obtida a nível CASSCF (ponto em vermelho), cujos valores de  $R(H---C)$ ,  $\beta$  e  $\alpha$  são: 1,91, 51,8 e  $120,9^\circ$ . De modo a representar essa dispersão quantitativa e estatisticamente, avaliamos a média e o desvio-padrão ( $d$ ) nos valores de  $R(H---C)$ ,  $\beta$  e  $\alpha$ . Na dinâmica **PhSH/S<sub>2</sub>**, os respectivos valores médios foram 2,85 Å;  $38,4^\circ$  e  $119,9^\circ$ . As medidas  $d_R$ ,  $d_\beta$  e  $d_\alpha$  deram, respectivamente 0,40 Å;  $13,5^\circ$  e  $3,93^\circ$ . Na dinâmica **PhSH/S<sub>3</sub>**, temos os seguintes valores:  $\bar{R} = 2,97$  Å,  $\bar{\beta} = 37,8^\circ$ ,  $\bar{\alpha} = 119,7^\circ$ ,  $d_R = 0,49$  Å,  $d_\beta = 11,3^\circ$  e  $d_\alpha = 4,12^\circ$ . Além da considerável dispersão nos valores de  $R(H---C)$  e  $\beta$ , as médias respectivas

mostram que muitas das trajetórias analisadas até aqui, portanto, não caminharam para a formação de uma intersecção cônica  $S_0/S_1$  de estrutura similar àquela **IC**  $S_0/S_1$  CASSCF que foi obtida para a reação **PhSH** → **Tiona-24**, cuja estrutura seria um canal fotoquímico que melhor promovesse a formação da **Tiona-24**. Isso explica o baixo rendimento na formação da **Tiona-24** (e **Tiona-25**). A constatação da formação da **Tiona-24** ou **Tiona-25** foi feita analisando o tempo de permanência das tionas nos *movies* da dinâmica. Vale ressaltar que os valores dos parâmetros geométricos também foram comparados com os da **Tiona-24**; logicamente, os valores  $R(H\cdots C)$ ,  $\beta$  e  $\alpha$  mostrados nos gráficos anteriores de dispersão são considerável e estatisticamente diferentes dos correspondentes valores da **Tiona-24**. O efeito da inclusão de **Ar** nos parâmetros  $R(H\cdots C)$ ,  $\beta$  e  $\alpha$  também foi estudado (Figura 40). Seguindo o procedimento feito para o **PhSH**, os parâmetros geométricos  $R(H\cdots C)$ ,  $\beta$  e  $\alpha$  foram extraídos de 93 estruturas advindas da dinâmica do **PhSH**  $\cdots$  **Ar**, dando um total de  $93 \times 3 = 279$  valores. Para intersecções cônicas  $S_0/S_1$  advindas das dinâmicas com dois e três átomos de **Ar**, tais parâmetros foram extraídos de 64 e 39 estruturas, respectivamente. No que diz respeito ao parâmetro  $\alpha$  nas dinâmicas com **Ar**, não se observou mudança significativa em relação aos gráficos da Figura 39. Para as intersecções cônicas  $S_0/S_1$  da dinâmica **PhSH**  $\cdots$  **1Ar**, a concentração de pontos abaixo do valor  $51,8^\circ$  (coordenada  $\beta$  do ponto vermelho), para  $R(H\cdots C)$  dentro  $3,0 \text{ \AA}$ , é menor em relação ao **PhSH**. Em outras palavras, para  $R(H\cdots C)$  até  $3,0 \text{ \AA}$ , a inclusão de 1 átomo de **Ar** levou a valores maiores de  $\beta$ . Na dinâmica do **PhSH** com um **Ar**, os respectivos valores de  $\bar{R}$ ,  $\bar{\beta}$  e  $\bar{\alpha}$  foram  $3,39 \text{ \AA}$ ;  $50,9^\circ$  e  $118,6^\circ$ . As medidas  $d_R$ ,  $d_\beta$  e  $d_\alpha$  deram, respectivamente,  $0,71 \text{ \AA}$ ;  $12,9^\circ$  e  $14,5^\circ$ . Nas dinâmicas incluindo dois e três **Ar**, vemos ainda uma certa dispersão nos valores de  $R(H\cdots C)$  e  $\beta$ , mas ainda é inconclusivo afirmar se há efeito pronunciado com a adição de 2 ou 3 argônios nas estruturas correspondentes às intersecções cônicas  $S_0/S_1$ , pois é necessário um maior conjunto de dados nas dinâmicas do **PhSH** com dois e três **Ar**. É importante frisar que essas duas dinâmicas são muito custosas. Para o **PhSH** com três **Ar**, por exemplo, houve trajetória que chegou a durar cerca de 30 dias para ser finalizada. Utilizando como estrutura de partida as intersecções cônicas  $S_0/S_1$  na dinâmica adiabática TD-DFT, até um tempo de 1000 fs, no estado fundamental, os rendimentos na formação da **Tiona-24** nas dinâmicas **PhSH/S<sub>2</sub>**, **PhSH/S<sub>3</sub>** e **PhSH**  $\cdots$  **Ar/S<sub>2</sub>** foram, respectivamente, 18, 16 e 16%. Também foi observada a formação da **Tiona-25**, embora para apenas uma trajetória em cada uma das três dinâmicas. É importante pontuar que uma superestimação nos rendimentos não pode ser descartada, uma vez que na aproximação adiabática foi

---

desconsiderada a possibilidade de a trajetória caminhar no estado excitado a partir da intersecção cônica  $S_0/S_1$ . A dispersão dos valores de  $R(H\rightarrow C)$  e  $\beta$  revela uma dinâmica dissociativa, indo ao encontro da seguinte observação experimental de Reva *et al.* (2015): formação do radical **PhS•** a partir da saída do hidrogênio na fotoquímica do **PhSH**. Portanto, esperamos que a inclusão de mais argônios force o hidrogênio a recombinar-se com o radical **PhS•**, formando a **Tiona-24**.

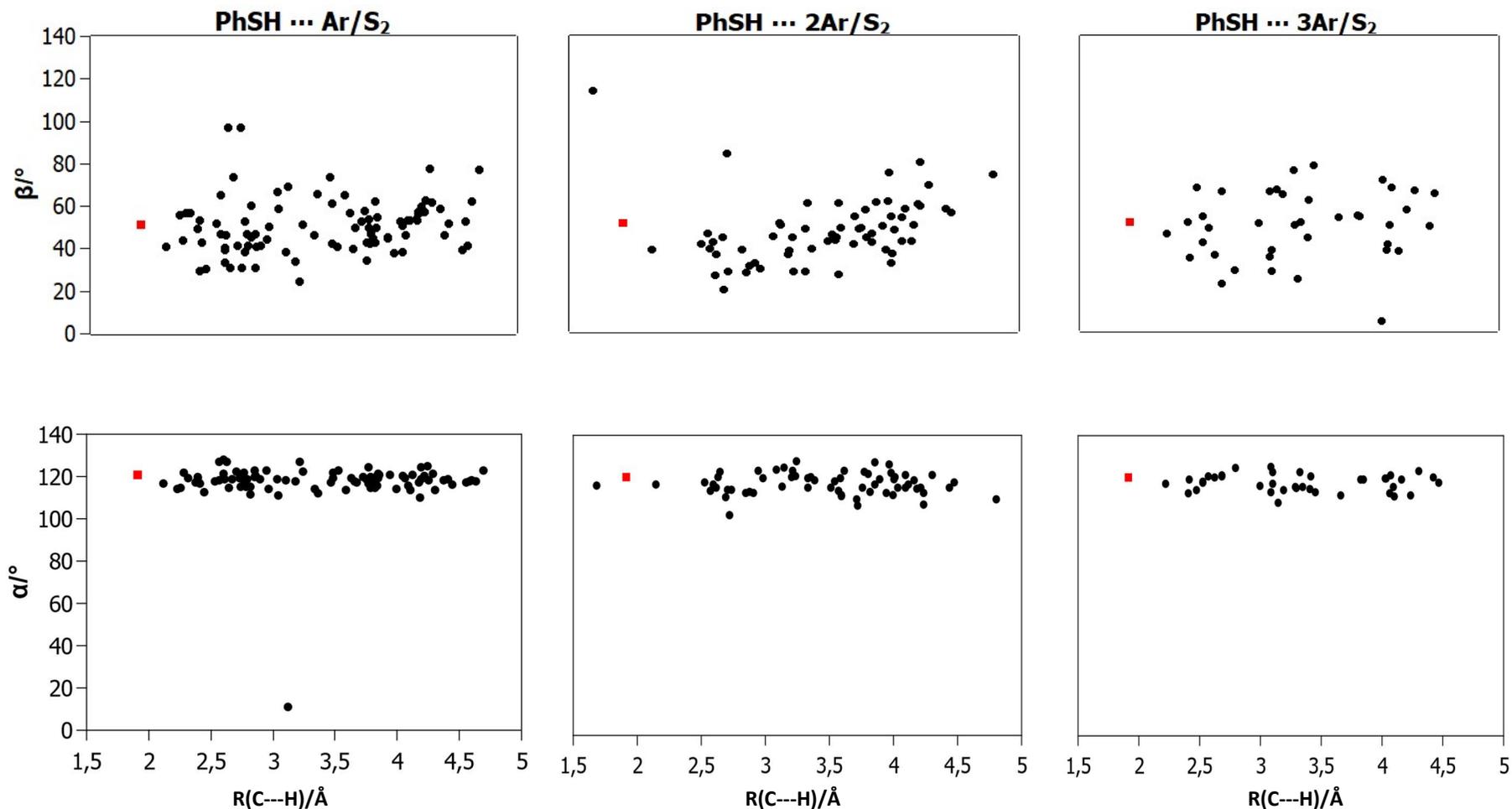


Figura 40. Valores de H---C,  $\beta$  e  $\alpha$  nas trajetórias obtidas na dinâmica dos sistemas **PhSH ... Ar**, **PhSH ... 2Ar** e **PhSH ... 3Ar**, iniciando em  $S_2$ , no nível t-HCTHHYB/aug-cc-pVDZ(C,H)/TZ(S)/STO-3G(Ar). O ponto vermelho apresenta os pares de coordenadas (1,91;51,8) e (1,91;120,9), que são referentes à estrutura **IC  $S_0/S_1$**  obtida para a reação **PhSH  $\rightarrow$  Tiona-24** no cálculo CASSCF.

## 6 Conclusões

Nesse trabalho foi estudado o processo de transferência de hidrogênio fotoinduzida no tiofenol e em alguns de seus derivados utilizando métodos de estrutura eletrônica altamente correlacionados e DFT. Foram investigados tanto o caminho de reação estático quanto dinâmica quântica a partir do TD-DFT. Destacam-se algumas conclusões importantes deste estudo:

- É possível reduzir o espaço ativo e utilizar a aproximação do MR-CIS (função  $f_2$ ) e obter bons resultados para as energias de excitação vertical para o **PhSH**;
- No cálculo das energias de excitação vertical, os resultados com o funcional TD-DFT/t-HCTHHYB para o **PhSH** apresentaram concordância excelente os resultados CASPT2/aug-cc-pVTZ (ASHFOLD, KING, *et al.*, 2010);
- A descrição dos estados com o cálculo TD-DFT/t-HCTHHYB para a **Tiona-24** e **Tiona-25** é concordante com o obtido com o MR-CI nas aproximações  $f_1$ ,  $f_2$  e  $f_4$  utilizadas nesse trabalho;
- As curvas de energia potencial TD-DFT/t-HCTHHYB apresentaram perfis similares aos obtidos com as funções CASSCF e MR-CI, mas com a ressalva de que para as reações **Tiona-24** → **Tiona-25** e **PhSH** → **Tiona-25** o funcional falha nas regiões onde excitações duplas apresentam papel significativo;
- O rendimento na formação dos isômeros do **PhSH** foi relativamente baixo, o que indica a necessidade da inclusão de átomos de **Ar** em virtude do efeito de matriz;
- A inclusão de argônios aumentou significativamente o tempo da dinâmica. Considerando a aproximação adiabática das intersecções cônicas  $S_0/S_1$ , a inclusão de 1 átomo de **Ar** não trouxe efeito pronunciado no rendimento;
- A formação direta da **Tiona-25** a partir do **PhSH**, não comprovada por Reva *et al.* (2015), foi observada na dinâmica, utilizando a aproximação adiabática a partir das intersecções cônicas  $S_0/S_1$ .

## 7 Perspectivas

- Explorar a dinâmica do **PhSH** incluindo um número maior de átomos de **Ar**, utilizando outros procedimentos ainda em fase de implantação no programa Newton-X, tais como o ONIOM;
- Incluir o efeito *bulk* da matriz, a partir de cálculos QM/MM, tanto a nível TD-DFT quanto CASSCF;
- Para a **Tiona-25**, acreditamos que, aumentando o espaço ativo na definição de  $f_4$ , mais correlação dinâmica pode ser significativamente recuperada a ponto de melhorar as estimativas das energias de excitação;
- Estudar teoricamente a fotoquímica reacional entre as duas tionas;
- Estudar o efeito de substituintes no **PhSH** no que diz respeito à eficiência na formação dos isômeros.

## 8 Bibliografia

AIDAS, K. et al. The Dalton quantum chemistry program system. **WIREs Comput Mol Sci**, v. 4, p. 269-284, 2014.

ALLOUCHE, A.-R. Gabedit—A graphical user interface for computational chemistry softwares. **J. Comput. Chem.**, v. 32, p. 174-182, 2011.

ASHFOLD, M. N. R. et al. Exploring nuclear motion through conical intersections in the UV photodissociation of phenols and thiophenol. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 105, p. 12701-12706, 2008.

ASHFOLD, R. et al.  $\pi\sigma^*$  excited states in molecular photochemistry. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 12, p. 1463-9076, 2010.

BAO, J. J. et al. Automatic Selection of an Active Space for Calculating Electronic Excitation Spectra by MS-CASPT2 or MC-PDFT. **J. Chem. Theory Comput.**, v. 14, p. 2017-2025, 2018.

BARBATTI, M. Nonadiabatic dynamics with trajectory surface hopping method. **WIREs Comput. Mol. Sci.**, v. 1, p. 620-633, 2011.

BARBATTI, M. et al. The nonadiabatic deactivation paths of pyrrole. **J. Chem. Phys.**, v. 125, p. 164323, 2006.

BARBATTI, M. et al. **Chemical Physics**, v. 375, p. 26-34, 2010.

BARBATTI, M. et al. Newton-X: a surface-hopping program for nonadiabatic molecular dynamics. **WIREs Comput. Mol. Sci.**, v. 4, p. 26-33, 2014.

BARBATTI, M. et al. NEWTON-X: A package for Newtonian Dynamics Close to the Crossing Seam (v. 2.2), 2018.

BARBATTI, M.; CRESPO-OTERO, R. Surface Hopping Dynamics with DFT Excited States. **Topics in current chemistry**, v. 368, p. 415–444, 2016.

BECKE, A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. **The Journal of Chemical Physics**, v. 98, p. 5648-5652, 1993.

BRABEC, J. et al. Efficient Algorithms for Estimating the Absorption Spectrum within Linear Response TDDFT. **J. Chem. Theory Comput.**, v. 11, p. 5197-5208, 2015.

BULTINCK, P. et al. **Computational Medicinal Chemistry for Drug Discovery**. [S.l.]: Taylor & Francis, 2003.

CANUTO, S. **Solvation Effects on Molecules and Biomolecules: Computational Methods and Applications**. [S.l.]: Springer Netherlands, 2010.

CARLOS BORIN, A. et al. Ab initio molecular dynamics relaxation and intersystem crossing mechanisms of 5-azacytosine. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 19, p. 5888-5894, 2017.

CRAMER, C. J. **Essentials of Computational Chemistry - Theories and Models**. [S.l.]: John Wiley & Sons, Ltd, 2004.

CRESPO-OTERO, R.; BARBATTI, M. Recent Advances and Perspectives on Nonadiabatic Mixed Quantum–Classical Dynamics. **Chem. Rev.**, v. 118, p. 7026-7068, 2018.

CSÁSZÁR, P.; PULAY, P. Geometry optimization by direct inversion in the iterative subspace. **Journal of Molecular Structure**, v. 114, p. 31-34, 1984.

CSEHI, A. et al. Ab initio studies of two pyrimidine derivatives as possible photo-switch systems. **Central European Journal of Physics**, v. 11, p. 1644-3608, 2013.

DALLOS, M. et al. Analytic evaluation of nonadiabatic coupling terms at the MR-CI level. II. Minima on the crossing seam: Formaldehyde and the photodimerization of ethylene. **J. Chem. Phys.**, v. 120, p. 7330-7339, 2004.

DE MEDEIROS, V. C. et al. Photochemistry of CH<sub>3</sub>Cl: Dissociation and CH<sub>2</sub>Cl Hydrogen Bond Formation. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 138, p. 272-280, 2016.

DE MEDEIROS, V. C.; DO MONTE, S. A.; VENTURA, E. Valence and Rydberg states of CH<sub>3</sub>Cl: a MR-CISD study. **RSC Advances**, v. 4, p. 64085-64092, 2014.

DEVINE, A. L. et al. Near-Ultraviolet Photodissociation of Thiophenol. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 112, p. 1089-5639, 2008.

DING, W.-L. et al. Potential-Energy Surface and Dynamics Simulation of THBDBA: An Annulated Tetraphenylethene Derivative Combining Aggregation-Induced Emission and Switch Behavior. **ChemPhotoChem**, v. 3, p. 814-824, 2019.

DOMMETT, M.; CRESPO-OTERO, R. Excited state proton transfer in 2'-hydroxychalcone derivatives. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 19, p. 2409-2416, 2017.

DRAKE, G. W. F. **Springer Handbook of Atomic, Molecular, and Optical Physics**. [S.l.]: Springer, 2006.

DREUW, A.; WORMIT, M. The algebraic diagrammatic construction scheme for the polarization propagator for the calculation of excited states. **WIREs Computational Molecular Science**, v. 5, p. 1759-0876, 2015.

DUAN, J.-X. et al. Incorporating spin-orbit effects into surface hopping dynamics using the diagonal representation: a linear-response time-dependent density functional theory implementation with applications to 2-thiouracil. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 20, p. 15445-15454, 2018. ISSN 22.

FERRETTI, A. et al. Quantum mechanical and semiclassical dynamics at a conical intersection. **J. Chem. Phys.**, v. 104, p. 5517-5527, 1996. ISSN 14.

FRISCH, M. J. et al. **Gaussian09 Revision E.01. 2009**. [S.l.]: [s.n.], 2009.

FULDE, P. **Electron Correlations in Molecules and Solids**. [S.l.]: Springer Berlin Heidelberg, 2012.

GIBSON, J. K.; DE JONG, W. A. **Experimental and Theoretical Approaches to Actinide Chemistry**. Wiley. ed. [S.l.]: [s.n.], 2018.

GILBERT, A. **http://iqmol.org/**. Acesso em: 2020.

GISBERGEN, S. J. A. V.; BAERENDS, E. J. Time-dependent Density Functional Resonance Theory. In: MCCLEVERTY, J. A.; MEYER, T. J. **Comprehensive Coordination Chemistry II**. [S.l.]: Pergamon, 2003. Cap. 1, p. 511-517.

GIULIANI, G.; VIGNALE, G. **Quantum Theory of the Electron Liquid**. [S.l.]: Cambridge University Press, 2005.

GULANIA, S.; JAGAU, T.-C.; KRYLOV, A. I. EOM-CC guide to Fock-space travel: the C2 edition. **Faraday Discuss.**, v. 217, p. 1359-6640, 2019.

HARABUCHI, Y.; HATANAKA, M.; HATANAKA, M. Exploring approximate geometries of minimum energy conical intersections by tddft calculations. **Chemical Physics Letters**, v. 2, p. 100007, 2019.

HARRIS, S. J. et al. Comparing molecular photofragmentation dynamics in the gas. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 15, p. 6567–6582, 2013.

JENSEN, F. **Introduction to Computational Chemistry**. [S.l.]: Wiley, 2016.

JONES, D. B. et al. An experimental and theoretical investigation into the excited electronic states of phenol. **The Journal of Chemical Physics**, v. 141, p. 0021-9606, 2014.

KALKMAN, I. et al. The structure of phenol-Ar-n (n=1,2) clusters in their S-0 and S-1 states. **The Journal of chemical physics**, v. 130, p. 224303, 2009.

KIM, S.-S.; KIM, M.-H.; KANG, H. Effects of Amino Substitution on the Excited State Hydrogen Transfer in Phenol: A TDDFT Study. **Bulletin Korean Chemical Society**, v. 30, 2009.

KOCH, W.; HOLTHAUSEN, M. C. **A Chemist's Guide to Density Functional Theory**. [S.l.]: Wiley, 2015.

KOSSOSKI, F.; BARBATTI, M. Nuclear Ensemble Approach with Importance Sampling. **J. Chem. Theory Comput.**, v. 14 , p. 3173-3183, 2018.

KUTATELADZE, A. G. **Computational Methods in Photochemistry**. [S.l.]: CRC Press, 2005.

LAWLEY, K. P. **Ab Initio Methods in Quantum Chemistry, Part II**. [S.l.]: Wiley, 2009.

LESZCZYNSKI, J. **Handbook of Computational Chemistry**. [S.l.]: Springer, 2012.

LEVINE, I. N. **Quantum Chemistry**. [S.l.]: Prentice Hall, 2000.

LEYVA, V. et al. A non-adiabatic quantum-classical dynamics study of the intramolecular excited state hydrogen transfer in ortho-nitrobenzaldehyde. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 13, p. 14685-14693, 2011.

LI, J. et al. Symmetry forbidden vibronic spectra and internal conversion in benzene. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 12, p. 14967-14976, 2010.

LI, Q.; BLANCAFORT, L. Photochemistry and photophysics of the amino and imino tautomers of 1-methylcytosine: Tautomerisation as a side product of the radiationless decay. **Photochemical & photobiological sciences**, v. 12, 2013.

LI, S. L.; XU, X.; TRUHLAR, D. G. Computational simulation and interpretation of the low-lying excited electronic states and electronic spectrum of thioanisole. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 17, p. 1463-9076, 2015.

LIM, J. S.; CHOI, H.; LIM, I. Photodissociation Dynamics of Thiophenol-d(1): The Nature of Excited Electronic States along the S-D Bond Dissociation Coordinate. **The journal of physical chemistry. A**, v. 113, p. 10410, 2009.

LISCHKA, H. et al. High-level multireference methods in the quantum-chemistry program system COLUMBUS: Analytic MR-CISD and MR-AQCC gradients and MR-AQCC-LRT for excited states, GUGA spin-orbit CI and parallel CI density. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 3, p. 664-673, 2001.

LISCHKA, H. et al. **J. Chem. Phys.**, v. 120, n. American Institute of Physics, p. 7322-7329, 2004.

LISCHKA, H. et al. Columbus — a program system for advanced multireference theory calculations. **WIREs Comput Mol Sci**, v. 1, p. 191-199, 2011.

LISCHKA, H. et al. COLUMBUS, an ab initio electronic structure program, Release 7.0, p. [www.univie.ac.at/columbus](http://www.univie.ac.at/columbus), 2011.

LISCHKA, H.; DALLOS, M.; SHEPARD, R. Analytic MRCI gradient for excited states: formalism and application to the  $n-\pi^*$  valence- and  $n-(3s,3p)$  Rydberg states of formaldehyde. **Molecular Physics**, v. 100, p. 1647-1658, 2002.

MALHADO, J. P.; BEARPARK, M. J.; HYNES, J. T. Non-adiabatic dynamics close to conical intersections and the surface hopping perspective. **Frontiers in chemistry**, v. 2, 2014.

MARTIN, R. M. **Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods**. [S.l.]: Cambridge University Press, 2004.

MARUANI, J.; LEFEBVRE, R.; BRÄNDAS, E. J. **Advanced Topics in Theoretical Chemical Physics**. [S.l.]: Springer Netherlands, 2003.

MERCERO, J. et al. Theoretical Methods That Help Understanding the Structure and Reactivity of Gas Phase Ions. **International Journal of Mass Spectrometry**, v. 36, p. 37-99, 2005.

MEUNIER, A.; LEVY, B. Difficulties in the computation of physical observables due to a truncated CI. **International Journal of Quantum Chemistry**, v. 16, p. 0020-7608, 1979.

MEWES, J.-M.; DREUW, A. On the role of singlet versus triplet excited states in the uncaging of ortho-nitrobenzyl caged compounds. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 15, p. 1463-9076, 2013.

MOHAMMED, O. F. et al. Excited-State Intramolecular Hydrogen Transfer (ESIHT) of 1,8-Dihydroxy-9,10-anthraquinone (DHAQ) Characterized by Ultrafast Electronic and Vibrational Spectroscopy and Computational Modeling. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 118, p. 1089-5639, 2014.

MOISEYEV, N.; ŠINDELKA, M.; CEDERBAUM, L. S. Laser-induced conical intersections in molecular optical lattices. **Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics**, v. 41, p. 221001, 2008.

NATAN, A. et al. Observation of Quantum Interferences via Light-Induced Conical Intersections in Diatomic Molecules. **Phys. Rev. Lett.**, v. 116, p. 143004, 2016.

NATAN, A.; WARE, M.; BUCKSBAUM, P. Experimental Observation of Light Induced Conical Intersections in a Diatomic Molecule. **Optics InfoBase Conference Papers**, 2014.

OHNO, K.; ESFARJANI, K.; KAWAZOE, Y. **Computational Materials Science: From Ab Initio to Monte Carlo Methods**. [S.l.]: Springer Berlin Heidelberg, 1999.

OLIVUCCI, M. **Computational Photochemistry**. [S.l.]: Elsevier Science, 2005.

PARR, R. G.; WEITAO, Y. **Density-Functional Theory of Atoms and Molecules**. [S.l.]: Oxford University Press, 1994.

PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. **Phys. Rev. Lett.**, v. 77, p. 3865-3868, 1996.

PLASSER, F. et al. Surface Hopping Dynamics with Correlated Single-Reference Methods: 9H-Adenine as a Case Study. **J. Chem. Theory Comput.**, v. 10, p. 1395-1405, 2014.

RAMACHANDRAN, K.; DEEPA, G.; NAMBOORI, K. **Computational Chemistry and Molecular Modeling: Principles and Applications**. [S.l.]: Springer Berlin Heidelberg, 2008.

REVA, I. et al. Hydrogen atom transfer reactions in thiophenol: photogeneration of two new thione isomers. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 17, p. 1463-9076, 2015.

RINDT, C. C. M.; GAASTRA-NEDEA, S. V.; CABEZA, L. F. Modeling thermochemical reactions in thermal energy storage systems. In: \_\_\_\_\_ **Advances in Thermal Energy Storage Systems**. [S.l.]: Woodhead Publishing, 2015. Cap. 15, p. 375-415.

RODRIGUES, G. P. et al. Photoinduced Formation of H-Bonded Ion Pair in HCFC-133a. **J. Phys. Chem. A**, v. 123, p. 1953-1961, 2019.

ROOS, B. O. **Lecture Notes in Quantum Chemistry**: European Summer School in Quantum Chemistry. [S.l.]: Springer Berlin Heidelberg, 2012.

ROOS, B. O. et al. **Multiconfigurational Quantum Chemistry**. [S.l.]: Wiley, 2016.

SABIN, J. R. et al. **Advances in Quantum Chemistry**. [S.l.]: Elsevier Science, 1999.

SCHAFTENAAR, G.; VLIEG, E.; VRIEND, G. Molden 2.0: quantum chemistry meets proteins. **J Comput Aided Mol Des**, v. 31, 2017.

SELLNER, B. et al. Ultrafast non-adiabatic dynamics of ethylene including Rydberg states. **Molecular Physics**, v. 111, p. 2439-2450, 2013.

SELLNER, B.; BARBATTI, M.; LISCHKA, H. Dynamics starting at a conical intersection: Application to the photochemistry of pyrrole. **J. Chem. Phys.**, v. 131, p. 024312, 2009.

SHARMA, C.; SRIRANKANATHAN, S. A new proof of the brillouin theorem. **Molecular Physics**, v. 40, p. 1021-1023, 1980.

SHEN, J. et al. Performance of Block Correlated Coupled Cluster Method with the CASSCF Reference Function for the Prediction of Activation Barriers, Spectroscopic Constants in Diatomic Molecules, and Singlet-Triplet Gaps in Diradicals. **J. Phys. Chem. A**, v. 112, p. 12518-12525, 2008.

SHEPARD, R. Geometrical energy derivative evaluation with MRCI wave functions. **Int. J. Quantum Chem.**, v. 31, p. 33-44, 1987.

SHEPARD, R. et al. A general multireference configuration interaction gradient program. **J. Chem. Phys.**, v. 96, p. 2085-2098, 1992.

SHOLL, D.; STECKEL, J. A. **Density Functional Theory: A Practical Introduction**. [S.l.]: Wiley, 2011.

SHUKLA, M.; LESZCZYNSKI, J. **Radiation Induced Molecular Phenomena in Nucleic Acids: A Comprehensive Theoretical and Experimental Analysis**. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2008.

SINDELKA, M.; MOISEYEV, N.; CEDERBAUM, L. Strong impact of light induced conical intersections on the spectrum of diatomic molecules. **Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics**, v. 44, 2010.

STEPHENS, P. J. et al. Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 98, n. 45, p. 11623-11627, 1994.

SZABO, A.; OSTLUND, N. S. **Modern Quantum Chemistry - Introduction to Advanced Electronic Structure Theory**. [S.l.]: Dover Publications, 1989.

TAPAVICZA, E. et al. Ab initio non-adiabatic molecular dynamics. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 15, p. 18336-18348, 2013.

TAVERNELLI, I.; TAPAVICZA, E.; ROTHLSBERGER, U. Non-adiabatic dynamics using time-dependent density functional theory: Assessing the coupling strengths. **Journal of Molecular Structure: THEOCHEM**, v. 914, p. 22-29, 2009.

TSUNEDA, T. **Density Functional Theory in Quantum Chemistry**. [S.l.]: Springer Japan, 2014.

TULLY, J. C. Molecular dynamics with electronic transitions. **J. Chem. Phys.**, v. 93, p. 1061-1071, 1990.

ULLRICH, C. **Time-Dependent Density-Functional Theory: Concepts and Applications**. [S.l.]: OUP Oxford, 2012.

ULUSOY, I. S.; NEST, M. Correlated Electron Dynamics: How Aromaticity Can Be Controlled. **Journal of the American Chemical Society**, v. 133, p. 20230-20236, 2011.

VENTURA, E.; DO MONTE, S. Hydrogen-bonded contact ion pair in gaseous chloroethane: a multi-reference configuration interaction with singles and doubles (MR-CISD) study including extensivity corrections. **Theoretical Chemistry Accounts**, v. 139, p. 49, 2020.

WALCZAK, E.; SZEFCZYK, B.; ANDRUNIÓW, T. Geometries and Vertical Excitation Energies in Retinal Analogues Resolved at the CASPT2 Level of Theory: Critical Assessment of the Performance of CASSCF, CC2, and DFT Methods. **J. Chem. Theory Comput.**, v. 9, p. 4915-4927, 2013.

WILSON, S.; DIERCKSEN, G. H. F. **Methods in Computational Molecular Physics**. [S.l.]: Springer US, 2013.

WOIKE, T. et al. **Structures on Different Time Scales**. [S.l.]: De Gruyter, 2018.

XU, S. et al. Dissociation of [HCCH]<sub>2</sub><sup>+</sup> to H<sub>2</sub><sup>+</sup> and C<sub>2</sub><sup>+</sup>: a benchmark reaction involving H migration, H–H combination, and C–H bond cleavage. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 20, p. 27725-27729, 2018.

YANG, D. et al. Exploring excited-state proton transfer mechanism for 9,10-dihydroxybenzo[h]quinolone. **Journal of Physical Organic Chemistry**, v. 31, p. 0894-3230, 2018.

YANG, G. **Density Functional Calculations: Recent Progresses of Theory and Application**. [S.l.]: IntechOpen, 2018.

YARKONY, D. In: \_\_\_\_\_ **Modern Electronic Structure Theory**. [S.l.]: World Scientific, 1995. p. 345.

YARKONY, D. R. Conical Intersections: Diabolical and Often Misunderstood. **Acc. Chem. Res.**, v. 31, p. 511-518, 1998.

YING, F. et al.  $\lambda$ -Density Functional Valence Bond: A Valence Bond-Based Multiconfigurational Density Functional Theory With a Single Variable Hybrid Parameter. **Frontiers in chemistry**, v. 7, p. 225, 2019.

ZECHMANN, G. et al. Multiple pathways in the photodynamics of a polar p-bond: A case study of silaethylene. **Chemical Physics Letters**, v. 418, p. 377-382, 2006.

ZHAO, L.; ZHOU, P.-W.; ZHAO, G.-J. Non-adiabatic dynamics simulation exploration of the wavelength-dependent photoinduced relaxation mechanism of trans-N-1-methyl-2-(tolylazo) imidazole in the gas phase. **RSC Adv.**, v. 6, p. 64323-64331, 2016.



## 9 Apêndices

### 9.1 Apêndice - A

PhSH - C <sub>s</sub>			
		A'	A''
MCSCF	DOCC	22	1
	RAS	0	0
	CAS	4	7
	AUX	0	0
w <sub>1</sub>	FC	10	1
	FV	0	0
w <sub>3</sub>	DOCC	12	0
	ATIVOS	2	4
	AUX	2	3
	INTERNOS	16	7
w <sub>2</sub>	FC	10	1
	FV	0	0
	DOCC	12	0
	ATIVOS	4	7
	AUX	0	0
	INTERNOS	16	7

Orbitais do espaço ativo obtidos no cálculo CASSCF(12,11), ordenados em ordem decrescente de número de ocupação:

$$\sigma_{SH}(1,9822) > \sigma_{CS}(1,9699) > \pi_1(1,9407) > \pi_2(1,8876) > \pi_3(1,7853) > n_\pi(1,3940) \\ > \pi^*(0,4346) > \sigma_1^*(0,2701) > \pi_3^*(0,2429) > \pi_1^*(0,0638) > \sigma_2^*(0,0287)$$

## 9.2 Apêndice - B

Tiona-24 - C <sub>1</sub>		
		<i>a</i>
<b>MCSCF</b>	DOCC	23
	RAS	0
	CAS	11
	AUX	0
<b>w<sub>1</sub></b>	FC	11
	FV	0
	DOCC	12
	ATIVOS	6
	AUX	5
	INTERNOS	23

Orbitais do espaço ativo obtidos no cálculo CASSCF(12,11), ordenados em ordem decrescente de número de ocupação:

$$\begin{aligned} &\sigma_{CH}(1,9806) > \sigma_{CS}(1,9761) > \pi_1(1,9057) > \pi_2(1,7912) > \pi_3(1,5674) > n(1,5119) \\ &> \pi^*(0,8257) > \pi_2^*(0,3125) > \pi_1^*(0,0857) > \sigma_{CS}^*(0,0243) > \sigma_{CH}^*(0,0187) \end{aligned}$$

## 9.3 Apêndice - C

Tiona-25 - C <sub>2v</sub>					
		<i>a</i> <sub>1</sub>	<i>b</i> <sub>1</sub>	<i>b</i> <sub>2</sub>	<i>a</i> <sub>2</sub>
<b>MCSCF</b>	DOCC	14	1	8	0
	RAS	0	0	0	0
	CAS	3	5	1	2
	AUX	0	0	0	0
<b>w<sub>1</sub></b>	FC	7	1	3	0
	FV	0	0	0	0
	DOCC	7	0	5	0
	ATIVOS	1	3	1	1
	AUX	2	2	0	1
	INTERNOS	10	5	6	2
<b>w<sub>2</sub></b>	FC	7	1	3	0
	FV	0	0	0	0
	DOCC	7	0	5	0
	ATIVOS	3	5	1	2
	AUX	0	0	0	0
	INTERNOS	10	5	6	2
<b>w<sub>4</sub></b>	FC	7	1	3	0
	FV	0	0	0	0
	DOCC	8	2	5	0
	ATIVOS	0	2	1	2
	AUX	2	1	0	0
	INTERNOS	10	5	6	2

Orbitais do espaço ativo obtidos no cálculo CASSCF(12,11), ordenados em ordem decrescente de número de ocupação:

$$\sigma_{CH}(1,9934) > \sigma_{CS}(1,9770) > \pi_1(1,9053) > \pi_2(1,6922) > \pi_3(1,6863) > n(1,4995) > \pi^*(0,7789) > \pi_3^*(0,3450) > \pi_1^*(0,0930) > \sigma_{CS}^*(0,0233) > \sigma_{CH}^*(0,0057)$$

## 9.4 Apêndice - D

Para viabilizar os cálculos de dinâmica quântica para a reação fotoquímica de transferência de prótons a partir do tiofenol é necessário ter um método de baixo custo computacional. Para tanto, foram testados 12 funcionais selecionados por terem sido utilizados em sistemas semelhantes. Os resultados para energia de excitação vertical foram comparados com aqueles obtidos com o método CAS-PT2 da referência (Ashfold et al. 2010). Para fins de comparação, os cálculos foram realizados para os três e os quatro primeiros estados excitados na geometria MP2/aug-cc-pVDZ. Os resultados são mostrados nas Tabelas 11 e 12, respectivamente.

Para três estados excitados, o erro médio na energia de excitação vertical foi de, no máximo, 0,21 eV para funcionais HCTH, LSDA, t-HCTHHYB, MPW1LYP e X3LYP, sendo o primeiro o que apresentou o menor erro, de apenas 0,10 eV. Já para quatro estados excitados, o funcional t-HCTHHYB apresentou a melhor concordância com a referência teórica, um erro de 0,40 eV (Tabela 12). Dessa forma, considerando que para algumas geometrias geradas por interpolação para a reação **Tiona-24** → **Tiona-25**, o funcional HCTH apresentou problemas de convergência, o funcional t-HCTHHYB foi escolhido como sendo o melhor e será, portanto, utilizado nos cálculos das curvas de energia potencial e para a investigação na dinâmica.

Tabela 10. Valores de erro médio nas energias de excitação vertical para três estados excitados do **PhSH**, utilizando vários funcionais, na base aug-cc-pVDZ(C,H)/TZ(S), tendo como valores de referência o CAS-PT2 (Ashfold et al. (2010)).

Funcional	Erro (eV)
HCTH	0,10
LSDA	0,18
t-HCTHHYB	0,21
MPW1LYP	0,21
X3LYP	0,21
MPW3PBE	0,25
B971	0,26
B3PW91	0,29
B3P86	0,30
B972	0,30
HSEH1PBE	0,31
APF	0,32

Tabela 11. Valores de erro médio nas energias de excitação vertical para quatro estados excitado do **PhSH**, utilizando vários funcionais, na base aug-cc-pVDZ(C,H)/TZ(S), tendo como valores de referência o CAS-PT2 (Ashfold et al. (2010)).

Funcional	Erro (eV)
<b>t-HCTHHYB</b>	0,40
<b>HCTH</b>	0,41
<b>LSDA</b>	0,42
<b>B3P86</b>	0,42
<b>B971</b>	0,44
<b>B3PW91</b>	0,44
<b>X3LYP</b>	0,44
<b>MPW3PBE</b>	0,44
<b>B972</b>	0,46
<b>APF</b>	0,46
<b>MPW1LYP</b>	0,47
<b>PBE1PBE</b>	0,48

Vale salientar que vários outros funcionais não descreveram bem a natureza dos estados excitados no **PhSH**, de modo que eles não estão incluídos nas tabelas acima.