UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
INSTITUTO DE QUÍMICA

# INTENSIDADES VIBRACIONAIS FUNDAMENTAIS DE MOLÉCULAS EM ESTADOS ELETRONICAMENTE EXCITADOS: SAC-CI E QTAIM/CCFDF

GABRIEL RODRIGUES MARTINS

TESE DE DOUTORADO

GOIÂNIA - 2017

sistema de bibliotecas ufg

PRPG
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO

UFG

**TERMO DE CIÊNCIA E DE AUTORIZAÇÃO PARA DISPONIBILIZAR VERSÕES ELETRÔNICAS DE TESES E DISSERTAÇÕES NA BIBLIOTECA DIGITAL DA UFG**

Na qualidade de titular dos direitos de autor, autorizo a Universidade Federal de Goiás (UFG) a disponibilizar, gratuitamente, por meio da Biblioteca Digital de Teses e Dissertações (BDTD/UFG), regulamentada pela Resolução CEPEC nº 832/2007, sem ressarcimento dos direitos autorais, de acordo com a Lei nº 9610/98, o documento conforme permissões assinaladas abaixo, para fins de leitura, impressão e/ou *download*, a título de divulgação da produção científica brasileira, a partir desta data.

**1. Identificação do material bibliográfico:** **[ ] Dissertação** **[X] Tese**

**2. Identificação da Tese ou Dissertação:**

Nome completo do autor: Gabriel Rodrigues Martins

Título do trabalho: Intensidades Vibracionais Fundamentais de Moléculas em Estados Eletronicamente Excitados: SAC-CI e QTAIM/CCFDF

**3. Informações de acesso ao documento:**

Concorda com a liberação total do documento [X] SIM [ ] NÃO[1]

Havendo concordância com a disponibilização eletrônica, torna-se imprescindível o envio do(s) arquivo(s) em formato digital PDF da tese ou dissertação.

Gabriel Rodrigues Martins
Assinatura do(a) autor(a)[2]

Ciente e de acordo:

Assinatura do(a) orientador(a)[2]

Data: 10 / 08 / 2017

[1] Neste caso o documento será embargado por até um ano a partir da data de defesa. A extensão deste prazo suscita justificativa junto à coordenação do curso. Os dados do documento não serão disponibilizados durante o período de embargo.

Casos de embargo:
- Solicitação de registro de patente
- Submissão de artigo em revista científica
- Publicação como capítulo de livro
- Publicação da dissertação/tese em livro

[2] A assinatura deve ser escaneada.

GABRIEL RODRIGUES MARTINS

# INTENSIDADES VIBRACIONAIS FUNDAMENTAIS DE MOLÉCULAS EM ESTADOS ELETRONICAMENTE EXCITADOS: SAC-CI E QTAIM/CCFDF

Tese de Doutorado apresentada ao Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás como parte dos requisitos exigidos para obtenção do título de Doutor em Química.

Orientador: Prof. Dr. Anselmo Elcana de Oliveira

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA TESE DEFENDIDA PELO ALUNO GABRIEL RODRIGUES MARTINS, E ORIENTADA PELO PROF. DR. ANSELMO ELCANA DE OLIVEIRA.

GOIÂNIA - 2017

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do
Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UFG.

Martins, Gabriel Rodrigues
Intensidades vibracionais fundamentais de moléculas em estados eletronicamente excitados: SAC-CI e QTAIM/CCFDF [manuscrito] / Gabriel Rodrigues Martins. - 2017.
CLXXVI, 176 f.: il.

Orientador: Prof. Dr. Anselmo Elcana de Oliveira.
Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Goiás, Instituto de Química (IQ), Programa de Pós-Graduação em Química, Goiânia, 2017.
Bibliografia. Anexos.
Inclui siglas, abreviaturas, símbolos, gráfico, tabelas, lista de figuras, lista de tabelas.

1. Intensidades Vibracionais. 2. QTAIM/CCFDF. 3. Estados Eletrônicos Excitados. 4. SAC-CI. I. de Oliveira, Anselmo Elcana, orient. II. Título.

CDU 54

UFG

# UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
# INSTITUTO DE QUÍMICA
## Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ-IQ)

**Ata da defesa de Tese de Doutorado de Gabriel Rodrigues Martins, aluno regularmente matriculado no Programa de Pós-Graduação em Química do Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás, para a obtenção do título de Doutor em Química.**

**Aos dias 30 (trinta) de junho do ano de 2017 (dois mil e dezessete), com início às 14:00 hs (quatorze horas) no Instituto de Química da UFG, reuniu-se a Banca Examinadora designada pela Coordenadoria do Programa de Pós-Graduação em Química da UFG, composta pelos seguintes doutores: Anselmo Elcana de Oliveira (UFG), Ricardo Gargano (UNB), Ademir João Camargo (UEG), Marcos Antônio de Castro (UFG) e Freddy Fernandes Guimarães (UFG), sob a presidência do primeiro, para julgar a tese de GABRIEL RODRIGUES MARTINS intitulada: "Intensidades vibracionais fundamentais de moléculas em estados eletronicamente excitados: SAC-CI e QTAIM/CCFDF". O presidente da Banca Examinadora abriu a sessão prestando esclarecimentos sobre os trâmites da avaliação e, em seguida, passou a palavra ao candidato para que o mesmo fizesse uma exposição do seu trabalho. Terminada a exposição, o candidato foi arguido pelos membros da Banca Examinadora e, após as arguições, foi determinado um intervalo de tempo para que a banca, em sessão fechada, procedesse ao julgamento do trabalho. O resultado do julgamento foi o seguinte:**

**Prof. Dr. Anselmo Elcana de Oliveira:** APROVADO
**Prof. Dr. Ricardo Gargano:** APROVADO
**Prof. Dr. Ademir João Camargo:** APROVADO
**Prof. Dr. Marcos Antônio de Castro:** Aprovado
**Prof. Dr. Freddy Fernandes Guimarães:** Aprovado

**A seguir, na presença do público e do candidato, o presidente da Banca Examinadora declarou que Gabriel Rodrigues Martins, candidato ao título de Doutor em Química foi: Aprovado (X); Reprovado ( ).**

**Este resultado deverá ser homologado pela Coordenadoria de Pós-Graduação do Programa de Pós-Graduação em Química do IQ/UFG. Nada mais havendo a tratar, o Senhor Presidente cumprimentou o candidato e encerrou os trabalhos. E para constar, eu, Lídia dos Santos Ferreira de Freitas, lavrei a presente ata que segue assinada pelos membros da banca examinadora. Goiânia, 30 de junho de 2017.**

**Prof. Dr. Anselmo Elcana de Oliveira - orientador (IQ/UFG)**

**Prof. Dr. Ricardo Gargano (UNB)**

**Prof. Dr. Ademir João Camargo (UEG)**

**Prof. Dr. Marcos Antônio de Castro (UFG)**

**Prof. Dr. Freddy Fernandes Guimarães (UFG)**

*A Deus, minha família e amigos.*

# Agradecimentos

Ao Prof. Anselmo, pela orientação e pela amizade.

À meu papai Valdivino, pelo suporte e segurança dados ao longo de minha vida, à minha mamãe Ilda pela doçura e firmesa na medida certa para minha educação, à minha irmã Bruninha por ser tão prestativa me emprestando o computador por várias vezes.

À minha vovó Joana e meu vovô João, que descansam em paz.

Aos professores da Pós-Graduação em Química da UFG. Ao professor Freddy Fernandes pela qualificada contribuição. Também aos professores Patrícia e Wendell da Pós-Graduação da UFG, pelas valiosas dicas. Ao professor Ademir João Camargo da UEG, em especial, por todos esses anos de ensinamentos e amizade.

Aos meus amigos Pedro, Eric, Leandro, Vinícius e Jonas do Laboratório de Química Teórica e Computacional (LQTC). Agradeço a todos vocês pela amizade, pelos conhecimentos compartilhados e pelo ótimo convívio.

Ao Instituto de Química da UFG, pelo apoio institucional e estrutura propicia para a realização dos cálculos computacionais.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela bolsa a mim concedida ao longo do doutorado.

A todos que de alguma maneira contribuiram para ao realização deste trabalho.

*"Não vos amoldeis às estruturas deste mundo,*
*mas transformai-vos pela renovação da mente,*
*a fim de distinguir qual é a vontade de Deus:*
*o que é bom, o que Lhe é agradável, o que é perfeito."*
*(Bíblia Sagrada, Romanos 12, 2)*

# Resumo

O modelo Carga – Fluxo de Carga – Fluxo de Dipolo (CCFDF) utilizando parâmetros QTAIM no nível de cálculo SAC-CI/cc-pVTZ foi utilizado para estimar as intensidades vibracionais fundamentais para os 15 primeiros estados eletrônicos excitados de menor energia dos grupos de moléculas $XO_2$ (X = O, S, Se e Te) e $H_2X$ (X = O, S, Se e Te). O fluxo de carga, fluxo de dipolo e as interações entre ambos fornecem as contribuições mais importantes para os modos $Q_3$ (para $XO_2$) e $Q_2$ (para $H_2X$)de intensidades vibracionais na região do infravermelho. As Funções de Localização Eletrônica (ELFs) para os $H_2X$ enfatizam as mudanças entre as bacias de valência dissinápticas e monossinápticas dos átomos centrais ao mudar do estado eletrônico fundamental para os excitados eletrônicos excitados. As ELFs dos $XO_2$, por outro lado, apresentam a migração de elétrons para bacias de valência monossinápticas de átomos tanto centrais como terminais. Os elementos dos tensores polares atômicos, após a reorientação da geometria, mostram que as maiores variações nas contribuições CCFDF estão relacionadas ao fluxo de carga. Os resultados do presente trabalho/Tese indicam que a abordagem QTAIM/CCFDF pode ser empregada para interpretar intensidades vibracionais na região do infravermelho não só para o estado eletrônico fundamental, mas também para os estados eletrônicos excitados.

**Palavras-chave**: Intensidades Vibracionais. QTAIM/CCFDF. Estados Eletrônicos Excitados. SAC-CI.

# Abstract

The Charge–Charge Flux–Dipole Flux (CCFDF) model using QTAIM parameters at the SAC-CI/cc-pVTZ calculation level was used to estimate $XO_2$ (X = O, S, Se, Te) and $H_2X$ (X = O, S, Se, Te) fundamental vibrational intensities for ground and 15 low-lying electronic excited states. Charge flux, dipole flux, and its interactions were the most important contributions to the $Q_3$ (for $XO_2$) and $Q_2$ (for $H_2X$) modes of infrared intensities. Electronic Location Functions (ELFs) for $H_2X$ emphasize changes between dissynaptic and central atom monosynaptic valence basins when changing from ground to electronic excited states. $XO_2$ ELFs, on the other hand, present electron migration to monosynaptic valence basins for both central and terminal atoms. Atomic polar tensor elements after geometry reorientation show that the largest variations in the CCFDF contributions are related to the charge flux. The results from the present work/Thesis indicate that QTAIM/CCFDF approach can be employed to interpret infrared intensities not only for ground, but also for electronic excited states.

Keywords: Infrared Intensities. QTAIM/CCFDF. Excited States. SAC-CI.

# Lista de ilustrações


Figura 1 – Ilustração das bacias de caroço, de valência monossinápticas e de valência dissinápticas para o ozônio. . . . . 44

Figura 2 – Representação do conjunto de trajetórias de gradientes da densidade eletrônica no plano da molécula de ozônio, destacando as superfícies interatômicas, os caminhos de ligação e os pontos críticos de ligação. . 46

Figura 3 – Representação para o esquema de cálculos feitos para os grupos de moléculas estudadas. . . . . 51

Figura 4 – Orientação dos grupos de moléculas $XO_2$ e $H_2X$, no sistema de coordenadas cartesianas. . . . . 52

Figura 5 – ELFs obtidas para a molécula de $O_3$ para os primeiros estados eletronicamente excitados, juntamente com a população, em $e$, das bacias. . . 56

Figura 6 – Gráfico das intensidades vibracionais fundamentais calculadas através de parâmetros QTAIM/CCFDF vs. as intensidades vibracionais fundamentais calculadas através de parâmetros SAC-CI/cc-pVTZ para o $O_3$ no estado fundamental e nos 15 primeiros estados eletrônicos singletos e tripletos. . . . . 61

Figura 7 – Gráfico do termo de carga ($C^2$) vs. as intensidades vibracionais fundamentais calculadas através de parâmetros QTAIM/CCFDF para o $O_3$ no estado fundamental e nos 15 primeiros estados eletrônicos singletos e tripletos. . . . . 61

Figura 8 – Gráfico do termo de fluxo de carga ($CF^2$) vs. as intensidades vibracionais fundamentais calculadas através de parâmetros QTAIM/CCFDF para o $O_3$ no estado fundamental e nos 15 primeiros estados eletrônicos singletos e tripletos. . . . . 62

Figura 9 – Gráfico das contribuições que contêm o fluxo de carga e as intensidades vibracionais fundamentais do estiramento simétrico (modo $Q_3$) do $O_3$ no estado fundamental e nos 15 primeiros estados eletrônicos singletos e tripletos, valores em km $mol^{-1}$. . . . . 63

Figura 10 – Gráfico dos termos estáticos ($C^2$), dinâmicos ($CF^2$+$DF^2$) e intensidades vibracionais fundamentais do estiramento simétrico (modo $Q_3$) do $O_3$ no estado fundamental e nos 15 primeiros estados eletrônicos singletos e tripletos, valores em km $mol^{-1}$. . . . . 64
Figura 11 – Gráfico do elemento tensorial $p_{zz'}$ vs as intensidades vibracionais fundamentais do estiramento simétrico (modo $Q_3$) do $O_3$ no estado fundamental e nos 15 primeiros estados eletrônicos singletos e tripletos. . . . 66
Figura 12 – ELFs obtidas para a molécula de $SO_2$ para os primeiros estados eletronicamente excitados, juntamente com a população, em $e$, das bacias. . 69
Figura 13 – Gráfico do termo de fluxo de dipolo ($DF^2$) vs. as intensidades vibracionais fundamentais calculadas através de parâmetros QTAIM/CCFDF para o $SO_2$ no estado fundamental e nos 15 primeiros estados eletrônicos singletos e tripletos. . . . . 74
Figura 14 – Gráfico das intensidades vibracionais fundamentais calculadas através de parâmetros QTAIM/CCFDF vs. as intensidades vibracionais fundamentais calculadas através de parâmetros SAC-CI/cc-pVTZ para o $SO_2$ no estado fundamental e nos 15 primeiros estados eletrônicos singletos e tripletos. . . . . 75
Figura 15 – Gráfico das contribuições que contêm o fluxo de dipolo e as intensidades vibracionais fundamentais do estiramento simétrico (modo $Q_3$) do $SO_2$ no estado fundamental e nos 15 primeiros estados eletrônicos singletos e tripletos, valores em km $mol^{-1}$. . . . . 76
Figura 16 – Gráfico dos termos estáticos ($C^2$), dinâmicos ($CF^2$+$DF^2$) e intensidades vibracionais fundamentais do estiramento simétrico (modo $Q_3$) do $SO_2$ no estado fundamental e nos 15 primeiros estados eletrônicos singletos e tripletos, valores em km $mol^{-1}$. . . . . 77
Figura 17 – Gráfico do elemento tensorial $p_{zz'}$ vs as intensidades vibracionais fundamentais do estiramento simétrico (modo $Q_3$) do $SO_2$ no estado fundamental e nos 15 primeiros estados eletrônicos singletos e tripletos. . . . 79
Figura 18 – ELFs obtidas para a molécula de $SeO_2$ para os primeiros estados eletronicamente excitados, juntamente com a população, em $e$, das bacias. . 82

Figura 19 – Gráfico do termo de fluxo de dipolo ($DF^2$) vs. as intensidades vibracionais fundamentais calculadas através de parâmetros QTAIM/CCFDF para o $SeO_2$ no estado fundamental e nos 15 primeiros estados eletrônicos singletos e tripletos. . . . . 87
Figura 20 – Gráfico das intensidades vibracionais fundamentais calculadas através de parâmetros QTAIM/CCFDF vs. as intensidades vibracionais fundamentais calculadas através de parâmetros SAC-CI/cc-pVTZ para o $SeO_2$ no estado fundamental e nos 15 primeiros estados eletrônicos singletos e tripletos. . . . . 88
Figura 21 – Gráfico das contribuições que contêm o fluxo de dipolo e as intensidades vibracionais fundamentais do estiramento simétrico (modo $Q_3$) do $SeO_2$ no estado fundamental e nos 15 primeiros estados eletrônicos singletos e tripletos, valores em km $mol^{-1}$. . . . . 89
Figura 22 – Gráfico dos termos estáticos ($C^2$), dinâmicos ($CF^2$+$DF^2$) e intensidades vibracionais fundamentais do estiramento simétrico (modo $Q_3$) do $SeO_2$ no estado fundamental e nos 15 primeiros estados eletrônicos singletos e tripletos, valores em km $mol^{-1}$. . . . . 90
Figura 23 – Gráfico do elemento tensorial $p_{zz'}$ vs as intensidades vibracionais fundamentais do estiramento simétrico (modo $Q_3$) para o $SeO_2$ no estado fundamental e nos 15 primeiros estados eletrônicos singletos e tripletos. 92
Figura 24 – ELFs obtidas para a molécula de $TeO_2$ para os primeiros estados eletronicamente excitados, juntamente com a população, em $e$, das bacias. . 94
Figura 25 – Gráfico do termo de fluxo de dipolo ($DF^2$) vs. as intensidades vibracionais fundamentais calculadas através de parâmetros QTAIM/CCFDF para o $TeO_2$ no estado fundamental e nos 15 primeiros estados eletrônicos singletos e tripletos. . . . . 100
Figura 26 – Intensidades vibracionais fundamentais calculadas via SAC-CI/cc-pVTZ-PP vs. as intensidades vibracionais fundamentais calculadas através de parâmetros QTAIM/CCFDF para o $TeO_2$ no estado fundamental e nos 15 primeiros estados eletrônicos singletos e tripletos. . . . . 100

Figura 27 – Gráfico das contribuições que contêm o fluxo de dipolo e as intensidades vibracionais fundamentais do estiramento simétrico (modo $Q_3$) do $TeO_2$ no estado fundamental e nos 15 primeiros estados eletrônicos singletos e tripletos, valores em km $mol^{-1}$. . . . . 101
Figura 28 – Gráfico dos termos estáticos ($C^2$), dinâmicos ($CF^2$+$DF^2$) e intensidades vibracionais fundamentais do estiramento simétrico (modo $Q_3$) do $TeO_2$ no estado fundamental e nos 15 primeiros estados eletrônicos singletos e tripletos, valores em km $mol^{-1}$. . . . . 102
Figura 29 – Gráfico do elemento tensorial $p_{zz'}$ vs as intensidades vibracionais fundamentais do estiramento simétrico (modo $Q_3$) para o $TeO_2$ no estado fundamental e nos 15 primeiros estados eletrônicos singletos e tripletos. 104
Figura 30 – ELFs obtidas para a molécula de $H_2O$ para os primeiros estados eletronicamente excitados, juntamente com a população, em $e$, das bacias. . 107
Figura 31 – Gráfico do termo de fluxo de dipolo ($DF^2$) vs. as intensidades vibracionais fundamentais calculadas através de parâmetros QTAIM/CCFDF para o $H_2O$ no estado fundamental e nos 15 primeiros estados eletrônicos singletos e tripletos. . . . . 112
Figura 32 – Gráfico das intensidades vibracionais fundamentais calculadas através de parâmetros QTAIM/CCFDF vs. as intensidades vibracionais fundamentais calculadas através de parâmetros SAC-CI/cc-pVTZ para o $H_2O$ no estado fundamental e nos 15 primeiros estados eletrônicos singletos e tripletos. . . . . 112
Figura 33 – Gráfico das contribuições que contêm o fluxo de dipolo e as intensidades vibracionais fundamentais da deformação angular (modo $Q_2$) do $H_2O$ no estado fundamental e nos 15 primeiros estados eletrônicos singletos e tripletos, valores em km $mol^{-1}$. . . . . 113
Figura 34 – Gráfico dos termos estáticos ($C^2$), dinâmicos ($CF^2$+$DF^2$) e intensidades vibracionais fundamentais da deformação angular (modo $Q_2$) do $H_2O$ no estado fundamental e nos 15 primeiros estados eletrônicos singletos e tripletos, valores em km $mol^{-1}$. . . . . 114
Figura 35 – Gráfico do elemento tensorial $p_{zz'}$ vs as intensidades vibracionais fundamentais da deformação angular (modo $Q_2$) do $H_2O$ no estado fundamental e nos 15 primeiros estados eletrônicos singletos e tripletos. . . . 117

Figura 36 – ELFs obtidas para a molécula de $H_2S$ para o estado fundamental e os primeiros estados eletronicamente excitados, juntamente com a população, em *e*, das bacias. . . . . 120
Figura 37 – Gráfico do termo de fluxo de dipolo ($DF^2$) vs. as intensidades vibracionais fundamentais calculadas através de parâmetros QTAIM/CCFDF para o $H_2S$ no estado fundamental e nos 15 primeiros estados eletrônicos singletos e tripletos. . . . . 124
Figura 38 – Gráfico das intensidades vibracionais fundamentais calculadas através de parâmetros QTAIM/CCFDF vs. as intensidades vibracionais fundamentais calculadas através de parâmetros SAC-CI/cc-pVTZ para o $H_2S$ no estado fundamental e nos 15 primeiros estados eletrônicos singletos e tripletos. . . . . 125
Figura 39 – Gráfico das contribuições que contêm o fluxo de dipolo e as intensidades vibracionais fundamentais da deformação angular (modo $Q_2$) do $H_2S$ no estado fundamental e nos 15 primeiros estados eletrônicos singletos e tripletos, valores em km $mol^{-1}$. . . . . 126
Figura 40 – Gráfico dos termos estáticos ($C^2$), dinâmicos ($CF^2$+$DF^2$) e intensidades vibracionais fundamentais da deformação angular (modo $Q_2$) do $H_2S$ no estado fundamental e nos 15 primeiros estados eletrônicos singletos e tripletos, valores em km $mol^{-1}$. . . . . 127
Figura 41 – Gráfico do elemento tensoarial $p_{zz'}$ vs as intensidades vibracionais fundamentais da deformação angular (modo $Q_2$) do $H_2S$ no estado fundamental e nos 15 primeiros estados eletrônicos singletos e tripletos. 130
Figura 42 – ELFs obtidas para a molécula de $H_2Se$ para o estado fundamental e os primeiros estados eletronicamente excitados, juntamente com a população, em *e*, das bacias. . . . . 133
Figura 43 – Gráfico do termo de fluxo de dipolo ($DF^2$) vs. as intensidades vibracionais fundamentais calculadas através de parâmetros QTAIM/CCFDF para o $H_2Se$ no estado fundamental e nos 15 primeiros estados eletrônicos singletos e tripletos. . . . . 136

Figura 44 – Gráfico das intensidades vibracionais fundamentais calculadas através de parâmetros QTAIM/CCFDF vs. as intensidades vibracionais fundamentais calculadas através de parâmetros SAC-CI/cc-pVTZ para o $H_2Se$ no estado fundamental e nos 15 primeiros estados eletrônicos singletos e tripletos. . . . . 137
Figura 45 – Gráfico das contribuições que contêm o fluxo de dipolo e as intensidades vibracionais fundamentais da deformação angular (modo $Q_2$) do $H_2Se$ no estado fundamental e nos 15 primeiros estados eletrônicos singletos e tripletos, valores em km $mol^{-1}$. . . . . 138
Figura 46 – Gráfico dos termos estáticos ($C^2$), dinâmicos ($CF^2$+$DF^2$) e intensidades vibracionais fundamentais da deformação angular (modo $Q_2$) do $H_2Se$ no estado fundamental e nos 15 primeiros estados eletrônicos singletos e tripletos, valores em km $mol^{-1}$. . . . . 139
Figura 47 – Gráfico do elemento tensorial $p_{zz'}$ vs as intensidades vibracionais fundamentais da deformação angular (modo $Q_2$) do $H_2Se$ no estado fundamental e nos 15 primeiros estados eletrônicos singletos e tripletos. . . . 142
Figura 48 – ELFs obtidas para a molécula de $H_2Te$ para o estado fundamental e os primeiros estados eletronicamente excitados, juntamente com a população, em $e$, das bacias. . . . . 145
Figura 49 – Gráfico do termo de fluxo de dipolo ($DF^2$) vs. as intensidades vibracionais fundamentais calculadas através de parâmetros QTAIM/CCFDF para o $H_2Te$ no estado fundamental e nos 15 primeiros estados eletrônicos singletos e tripletos. . . . . 148
Figura 50 – Gráfico das intensidades vibracionais fundamentais calculadas através de parâmetros QTAIM/CCFDF vs. as intensidades vibracionais fundamentais calculadas através de parâmetros SAC-CI/cc-pVTZ-PP para o $H_2Te$ no estado fundamental e nos 15 primeiros estados eletrônicos singletos e tripletos. . . . . 149
Figura 51 – Gráfico das contribuições que contêm o fluxo de dipolo e as intensidades vibracionais fundamentais da deformação angular (modo $Q_2$) do $H_2Te$ no estado fundamental e nos 15 primeiros estados eletrônicos singletos e tripletos, valores em km $mol^{-1}$. . . . . 150

Figura 52 – Gráfico dos termos estáticos ($C^2$), dinâmicos ($CF^2$+$DF^2$) e intensidades vibracionais fundamentais da deformação angular (modo $Q_2$) do $H_2Te$ no estado fundamental e nos 15 primeiros estados eletrônicos singletos e tripletos, valores em km $mol^{-1}$. . . . . 151
Figura 53 – Gráfico do elemento tensorial $p_{zz'}$ vs as intensidades vibracionais fundamentais da deformação angular (modo $Q_2$) do $H_2Te$ no estado fundamental e nos 15 primeiros estados eletrônicos singletos e tripletos. . . . 154
Figura 54 – Gráfico de termos e intensidades vibracionais fundamentais QTAIM/CCFDF do estiramento assimétrico no grupo $XO_2$ ($Q_1$) no estado fundamental e nos 15 primeiros estados eletrônicos singletos e tripletos, valores em km $mol^{-1}$. . . . . 155
Figura 55 – Gráfico de termos e intensidades vibracionais fundamentais QTAIM/CCFDF da deformação angular no grupo $XO_2$ ($Q_2$) no estado fundamental e nos 15 primeiros estados eletrônicos singletos e tripletos, valores em km $mol^{-1}$. . . . . 156
Figura 56 – Gráfico de termos e intensidades vibracionais fundamentais QTAIM/CCFDF do estiramento simétrico no grupo $XO_2$ ($Q_3$) no estado fundamental e nos 15 primeiros estados eletrônicos singletos e tripletos, valores em km $mol^{-1}$. . . . . 157
Figura 57 – Gráfico de termos e intensidades vibracionais fundamentais QTAIM/CCFDF do estiramento assimétrico no grupo $H_2X$ ($Q_1$) no estado fundamental e nos 15 primeiros estados eletrônicos singletos e tripletos, valores em km $mol^{-1}$. . . . . 158
Figura 58 – Gráfico de termos e intensidades vibracionais fundamentais QTAIM/CCFDF da deformação angular no grupo $H_2X$ ($Q_2$) no estado fundamental e nos 15 primeiros estados eletrônicos singletos e tripletos, valores em km $mol^{-1}$. . . . . 159
Figura 59 – Gráfico de termos e intensidades vibracionais fundamentais QTAIM/CCFDF do estiramento simétrico no grupo $H_2X$ ($Q_3$) no estado fundamental e nos 15 primeiros estados eletrônicos singletos e tripletos, valores em km $mol^{-1}$. . . . . 160

# Lista de tabelas


Tabela 1 – Frequências vibracionais no infravermelho do $O_3$, em $cm^{-1}$, parâmetros geométricos, em Å e graus, e energias adiabáticas, em eV, para a simetria C2v do estado fundamental e os 15 primeiros estados eletrônicos excitados singletos e tripletos. . . . . 54

Tabela 2 – Populações das bacias de acordo com a ELF para alguns dos estados eletrônicos excitados do $O_3$, em $e$. . . . . 57

Tabela 3 – Partições e intensidades no infravermelho resultantes da aplicação do método QTAIM/CCFDF, em km $mol^{-1}$, do modo $Q_1$ (estiramento assimétrico) para o $O_3$ no estado fundamental e nos 15 primeiros estados eletrônicos singletos e tripletos. . . . . 58

Tabela 4 – Partições e intensidades no infravermelho resultantes da aplicação do método QTAIM/CCFDF, em km $mol^{-1}$, do modo $Q_2$ (deformação angular) para o $O_3$ no estado fundamental e nos 15 primeiros estados eletrônicos singletos e tripletos. . . . . 59

Tabela 5 – Partições e intensidades no infravermelho resultantes da aplicação do método QTAIM/CCFDF, em km $mol^{-1}$, do modo $Q_3$ (estiramento simétrico) para o $O_3$ no estado fundamental e nos 15 primeiros estados eletrônicos singletos e tripletos. . . . . 60

Tabela 6 – Elementos dos tensores polares atômicos (em $e$) do $O_3$ no estado fundamental e nos 15 primeiros estados eletrônicos singletos e tripletos, após a reorientação da ligação química O-O do $O_3$ sobre o plano z'. . . . . 65

Tabela 7 – Frequências vibracionais no infravermelho do $SO_2$, em $cm^{-1}$, parâmetros geométricos, em Å e graus, e energias adiabáticas, em eV, para a simetria C2v do estado fundamental e os 15 primeiros estados eletrônicos excitados singletos e tripletos. . . . . 67

Tabela 8 – Populações das bacias de acordo com a ELF para alguns dos estados eletrônicos excitados do $SO_2$, em $e$. . . . . 70

Tabela 9 – Partições e intensidades no infravermelho resultantes da aplicação do método QTAIM/CCFDF, em km $mol^{-1}$, do modo $Q_1$ (estiramento assimétrico) para o $SO_2$ no estado fundamental e nos 15 primeiros estados eletrônicos singletos e tripletos. . . . . 71
Tabela 10 – Partições e intensidades no infravermelho resultantes da aplicação do método QTAIM/CCFDF, em km $mol^{-1}$, do modo $Q_2$ (deformação angular) para o $SO_2$ no estado fundamental e nos 15 primeiros estados eletrônicos singletos e tripletos. . . . . 72
Tabela 11 – Partições e intensidades no infravermelho resultantes da aplicação do método QTAIM/CCFDF, em km $mol^{-1}$, do modo $Q_3$ (estiramento simétrico) para o $SO_2$ no estado fundamental e nos 15 primeiros estados eletrônicos singletos e tripletos. . . . . 73
Tabela 12 – Elementos dos tensores polares atômicos (em $e$) do $SO_2$ no estado fundamental e nos 15 primeiros estados eletrônicos singletos e tripletos, após a reorientação da ligação química S-O do $SO_2$ sobre o plano z'. . . 78
Tabela 13 – Frequências vibracionais no infravermelho do $SeO_2$, em $cm^{-1}$, parâmetros geométricos, em Å e graus, e energias adiabáticas, em eV, para a simetria C2v do estado fundamental e os 15 primeiros estados eletrônicos excitados singletos e tripletos. . . . . 80
Tabela 14 – Populações das bacias de acordo com a ELF para o $SeO_2$, em $e$. . . . . 83
Tabela 15 – Partições e intensidades no infravermelho resultantes da aplicação do método QTAIM/CCFDF, em km $mol^{-1}$, do modo $Q_1$ (estiramento assimétrico) para o $SeO_2$ no estado fundamental e nos 15 primeiros estados eletrônicos singletos e tripletos. . . . . 84
Tabela 16 – Partições e intensidades no infravermelho resultantes da aplicação do método QTAIM/CCFDF, em km $mol^{-1}$, do modo $Q_2$ (deformação angular) para o $SeO_2$ no estado fundamental e nos 15 primeiros estados eletrônicos singletos e tripletos. . . . . 85
Tabela 17 – Partições e intensidades no infravermelho resultantes da aplicação do método QTAIM/CCFDF, em km $mol^{-1}$, do modo $Q_3$ (estiramento simétrico) para o $SeO_2$ no estado fundamental e nos 15 primeiros estados eletrônicos singletos e tripletos. . . . . 86

Tabela 18 – Elementos dos tensores polares atômicos (em $e$) do $SeO_2$ no estado fundamental e nos 15 primeiros estados eletrônicos singletos e tripletos, após a reorientação da ligação química Se-O do $SeO_2$ sobre o plano z'. 91
Tabela 19 – Frequências vibracionais no infravermelho do $TeO_2$, em $cm^{-1}$, parâmetros geométricos, em Å e graus, e energias adiabáticas, em eV, para a simetria C2v do estado fundamental e os 15 primeiros estados eletrônicos excitados singletos e tripletos. . . . . 93
Tabela 20 – Populações das bacias de acordo com a ELF para alguns dos estados eletrônicos excitados do $TeO_2$, em $e$. . . . . 95
Tabela 21 – Partições e intensidades no infravermelho resultantes da aplicação do método QTAIM/CCFDF, em km $mol^{-1}$, do modo $Q_1$ (estiramento assimétrico) para o $TeO_2$ no estado fundamental e nos 15 primeiros estados eletrônicos singletos e tripletos. . . . . 96
Tabela 22 – Partições e intensidades no infravermelho resultantes da aplicação do método QTAIM/CCFDF, em km $mol^{-1}$, do modo $Q_2$ (deformação angular) para o $TeO_2$ no estado fundamental e nos 15 primeiros estados eletrônicos singletos e tripletos. . . . . 98
Tabela 23 – Partições e intensidades no infravermelho resultantes da aplicação do método QTAIM/CCFDF, em km $mol^{-1}$, do modo $Q_3$ (estiramento simétrico) para o $TeO_2$ no estado fundamental e nos 15 primeiros estados eletrônicos singletos e tripletos. . . . . 99
Tabela 24 – Elementos dos tensores polares atômicos (em $e$) do $TeO_2$ no estado fundamental e nos 15 primeiros estados eletrônicos singletos e tripletos, após a reorientação da ligação química Te-O do $TeO_2$ sobre o plano z'. 103
Tabela 25 – Frequências vibracionais no infravermelho do $H_2O$, em $cm^{-1}$, parâmetros geométricos, em Å e graus, e energias adiabáticas, em eV, para a simetria C2v do estado fundamental e os 15 primeiros estados eletrônicos excitados singletos e tripletos. . . . . 105
Tabela 26 – Populações das bacias de acordo com a ELF para alguns dos estados eletrônicos excitados do $H_2O$, em $e$. . . . . 108

Tabela 27 – Partições e intensidades no infravermelho resultantes da aplicação do método QTAIM/CCFDF, em km $mol^{-1}$, do modo $Q_1$ (estiramento assimétrico) para o $H_2O$ no estado fundamental e nos 15 primeiros estados eletrônicos singletos e tripletos. . . . . 110
Tabela 28 – Partições e intensidades no infravermelho resultantes da aplicação do método QTAIM/CCFDF, em km $mol^{-1}$, do modo $Q_2$ (deformação angular) para o $H_2O$ no estado fundamental e nos 15 primeiros estados eletrônicos singletos e tripletos. . . . . 111
Tabela 29 – Partições e intensidades no infravermelho resultantes da aplicação do método QTAIM/CCFDF, em km $mol^{-1}$, do modo $Q_3$ (estiramento simétrico) para o $H_2O$ no estado fundamental e nos 15 primeiros estados eletrônicos singletos e tripletos. . . . . 115
Tabela 30 – Elementos dos tensores polares atômicos (em $e$) do $H_2O$ no estado fundamental e nos 15 primeiros estados eletrônicos singletos e tripletos, após a reorientação da ligação química O-H do $H_2O$ sobre o plano z'. . 116
Tabela 31 – Frequências vibracionais no infravermelho do $H_2S$, em $cm^{-1}$, parâmetros geométricos, em Å e graus, e energias adiabáticas, em eV, para a simetria C2v do estado fundamental e os 15 primeiros estados eletrônicos excitados singletos e tripletos. . . . . 118
Tabela 32 – Populações das bacias de acordo com a ELF para alguns dos estados eletrônicos excitados do ELF para o $H_2S$, em $e$. . . . . 121
Tabela 33 – Partições e intensidades no infravermelho resultantes da aplicação do método QTAIM/CCFDF, em km $mol^{-1}$, do modo $Q_1$ (estiramento assimétrico) para o $H_2S$ no estado fundamental e nos 15 primeiros estados eletrônicos singletos e tripletos. . . . . 123
Tabela 34 – Partições e intensidades no infravermelho resultantes da aplicação do método QTAIM/CCFDF, em km $mol^{-1}$, do modo $Q_2$ (deformação angular) para o $H_2S$ no estado fundamental e nos 15 primeiros estados eletrônicos singletos e tripletos. . . . . 124
Tabela 35 – Partições e intensidades no infravermelho resultantes da aplicação do método QTAIM/CCFDF, em km $mol^{-1}$, do modo $Q_3$ (estiramento simétrico) para o $H_2S$ no estado fundamental e nos 15 primeiros estados eletrônicos singletos e tripletos. . . . . 128

Tabela 36 – Elementos dos tensores polares atômicos (em $e$) do $H_2S$ no estado fundamental e nos 15 primeiros estados eletrônicos singletos e tripletos, após a reorientação da ligação química S-H do $H_2S$ sobre o plano z'. . . 129
Tabela 37 – Frequências vibracionais no infravermelho do $H_2Se$, em $cm^{-1}$, parâmetros geométricos, em Å e graus, e energias adiabáticas, em eV, para a simetria C2v do estado fundamental e os 15 primeiros estados eletrônicos excitados singletos e tripletos. . . . . 131
Tabela 38 – Populações das bacias de acordo com a ELF para alguns dos estados eletrônicos excitados do $H_2Se$, em $e$. . . . . 133
Tabela 39 – Partições e intensidades no infravermelho resultantes da aplicação do método QTAIM/CCFDF, em km $mol^{-1}$, do modo $Q_1$ (estiramento assimétrico) para o $H_2Se$ no estado fundamental e nos 15 primeiros estados eletrônicos singletos e tripletos. . . . . 135
Tabela 40 – Partições e intensidades no infravermelho resultantes da aplicação do método QTAIM/CCFDF, em km $mol^{-1}$, do modo $Q_2$ (deformação angular) para o $H_2Se$ no estado fundamental e nos 15 primeiros estados eletrônicos singletos e tripletos. . . . . 136
Tabela 41 – Partições e intensidades no infravermelho resultantes da aplicação do método QTAIM/CCFDF, em km $mol^{-1}$, do modo $Q_3$ (estiramento simétrico) para o $H_2Se$ no estado fundamental e nos 15 primeiros estados eletrônicos singletos e tripletos. . . . . 140
Tabela 42 – Elementos dos tensores polares atômicos (em $e$) do $H_2Se$ no estado fundamental e nos 15 primeiros estados eletrônicos singletos e tripletos, após a reorientação da ligação química Se-H do $H_2Se$ sobre o plano z'. 141
Tabela 43 – Frequências vibracionais no infravermelho do $H_2Te$, em $cm^{-1}$, parâmetros geométricos, em Å e graus, e energias adiabáticas, em eV, para a simetria C2v do estado fundamental e os 15 primeiros estados eletrônicos excitados singletos e tripletos. . . . . 143
Tabela 44 – Populações das bacias de acordo com a ELF para alguns dos estados eletrônicos excitados do $H_2Te$, em $e$. . . . . 145

Tabela 45 – Partições e intensidades no infravermelho resultantes da aplicação do método QTAIM/CCFDF, em km $mol^{-1}$, do modo $Q_1$ (estiramento assimétrico) para o $H_2Te$ no estado fundamental e nos 15 primeiros estados eletrônicos singletos e tripletos. . . . . 147
Tabela 46 – Partições e intensidades no infravermelho resultantes da aplicação do método QTAIM/CCFDF, em km $mol^{-1}$, do modo $Q_2$ (deformação angular) para o $H_2Te$ no estado fundamental e nos 15 primeiros estados eletrônicos singletos e tripletos. . . . . 148
Tabela 47 – Partições e intensidades no infravermelho resultantes da aplicação do método QTAIM/CCFDF, em km $mol^{-1}$, do modo $Q_3$ (estiramento simétrico) para o $H_2Te$ no estado fundamental e nos 15 primeiros estados eletrônicos singletos e tripletos. . . . . 152
Tabela 48 – Elementos dos tensores polares atômicos (em $e$) do $H_2Te$ no estado fundamental e nos 15 primeiros estados eletrônicos singletos e tripletos, após a reorientação da ligação química Te-H do $H_2Te$ sobre o plano z'. 153
Tabela 49 – Força do oscilador do grupo de moléculas $XO_2$, em u.a, para a simetria C2v dos 15 primeiros estados eletrônicos excitados singletos e tripletos. 175
Tabela 50 – Força do oscilador do grupo de moléculas $H_2X$, em u.a, para a simetria C2v dos 15 primeiros estados eletrônicos excitados singletos e tripletos. 176

# Lista de abreviaturas e siglas

| | |
|---|---|
| QTAIM | *The Quantum Theory of Atoms in Molecules* |
| SAC | *Symmetry Adapted Cluster* |
| SAC-CI | *Symmetry Adapted Cluster Configuration Interaction* |
| ELF | *Electron Localization Function* |
| DFT | *Time-Dependent Density Functional Theory* |
| cc-pVTZ | Conjunto de base do tipo *correlation* consistente, com a valência descrita com qualidade *Triple Zeta* e com funções de polarização |
| EOM-CCSD | *Equation-of-Motion Coupled Cluster with Single and Double Excitations* |
| CCFDF | *Charge – Charge Flux – Dipole Flux Method* |
| GAPT | *Generalized Atomic Polar Tensor* |
| HOMO | *Highest Occupied Molecular Orbital* |
| LUMO | *Lowest Unoccupied Molecular Orbital* |
| RMS | *Root Mean Square* |
| u.a. | unidades atômicas |
| C2v | Grupo de simetria onde as operações válidas são a identidade, a rotação em 180° e as reflexões $\sigma$ e $\sigma'$ |
| $C^2$ | Termo de carga do modelo CCFDF |
| $CF^2$ | Termo de fluxo de carga do modelo CCFDF |
| $DF^2$ | Termo de fluxo de dipolo do modelo CCFDF |
| 2CxCF | Contribuição de carga e fluxo de carga do modelo CCFDF |
| 2CxDF | Contribuição de carga e fluxo de dipolo do modelo CCFDF |
| 2CFxDF | Contribuição de fluxo de carga e fluxo de dipolo do modelo CCFDF |

# Sumário


**1 INTRODUÇÃO . . . . . 28**

**2 OBJETIVOS . . . . . 32**

**2.1 Principal . . . . . 32**

**2.2 Secundário . . . . . 32**

**3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA . . . . . 33**

**3.1 Teoria Eletrônica para o Estado Excitado . . . . . 33**

**3.2 Teorias HF e CIS . . . . . 34**

**3.3 Teoria SAC para o Estado Fundamental . . . . . 36**

**3.4 Teoria SAC-CI para Estados Eletrônicos Excitados . . . . . 40**

**3.5 A Função de Localização Eletrônica . . . . . 42**

**3.6 O modelo de Carga - Fluxo de Carga - Fluxo de Dipolo aplicado à Teoria Quântica de Átomos em Moléculas . . . . . 45**

**4 PROCEDIMENTO COMPUTACIONAL . . . . . 50**

**5 RESULTADOS E DISCUSSÃO . . . . . 53**

**5.1 Cálculos para o grupo $XO_2$ . . . . . 53**

5.1.1 Parâmetros Estruturais e Frequências Vibracionais para o $O_3$ . . . . . 53

5.1.2 ELFs para o $O_3$ . . . . . 55

5.1.3 Intensidades Vibracionais Fundamentais para o $O_3$ . . . . . 57

5.1.3.1 Primeiro modo vibracional $Q_1$ (estiramento assimétrico) para o $O_3$ . . . . . 57

5.1.3.2 Segundo modo vibracional $Q_2$ (deformação angular) para o $O_3$ . . . . . 59

5.1.3.3 Terceiro modo vibracional $Q_3$ (estiramento simétrico) para o $O_3$ . . . . . 60

5.1.3.4 Análise dos Tensores Polares para o $O_3$ . . . . . 65

5.1.4 Parâmetros Estruturais e Frequências Vibracionais para o $SO_2$ . . . . . 66

5.1.5 ELFs para o $SO_2$ . . . . . 68

5.1.6 Intensidades Vibracionais Fundamentais para o $SO_2$ . . . . . 70

5.1.6.1 Primeiro modo vibracional $Q_1$ (estiramento assimétrico) para o $SO_2$ . . . . . 70

5.1.6.2 Segundo modo vibracional $Q_2$ (deformação angular) para o $SO_2$ . . . . . 72

5.1.6.3 Terceiro modo vibracional $Q_3$ (estiramento simétrico) para o $SO_2$ . . . . . 73
5.1.6.4 Análise dos Tensores Polares para o $SO_2$ . . . . . 77
5.1.7 Parâmetros Estruturais e Frequências Vibracionais para o $SeO_2$ . . . . . 79
5.1.8 ELFs para o $SeO_2$ . . . . . 81
5.1.9 Intensidades Vibracionais Fundamentais para o $SeO_2$ . . . . . 84
5.1.9.1 Primeiro modo vibracional $Q_1$ (estiramento assimétrico) para o $SeO_2$ . . . . . 84
5.1.9.2 Segundo modo vibracional $Q_2$ (deformação angular) para o $SeO_2$ . . . . . 85
5.1.9.3 Terceiro modo vibracional $Q_3$ (estiramento simétrico) para o $SeO_2$ . . . . . 86
5.1.9.4 Análise dos Tensores Polares para o $SeO_2$ . . . . . 91
5.1.10 Parâmetros Estruturais e Frequências Vibracionais para o $TeO_2$ . . . . . 92
5.1.11 ELFs para o $TeO_2$ . . . . . 94
5.1.12 Intensidades Vibracionais Fundamentais para o $TeO_2$ . . . . . 96
5.1.12.1 Primeiro modo vibracional $Q_1$ (estiramento assimétrico) para o $TeO_2$ . . . . . 96
5.1.12.2 Segundo modo vibracional $Q_2$ (deformação angular) para o $TeO_2$ . . . . . 97
5.1.12.3 Terceiro modo vibracional $Q_3$ (estiramento simétrico) para o $TeO_2$ . . . . . 98
5.1.12.4 Análise dos Tensores Polares para o $TeO_2$ . . . . . 103
**5.2 Cálculos para o grupo $H_2X$ . . . . . 105**
5.2.1 Parâmetros Estruturais e Frequências Vibracionais para o $H_2O$ . . . . . 105
5.2.2 ELFs para o $H_2O$ . . . . . 107
5.2.3 Intensidades Vibracionais Fundamentais para o $H_2O$ . . . . . 109
5.2.3.1 Primeiro modo vibracional $Q_1$ (estiramento assimétrico) para o $H_2O$ . . . . . 109
5.2.3.2 Segundo modo vibracional $Q_2$ (deformação angular) para o $H_2O$ . . . . . 111
5.2.3.3 Terceiro modo vibracional $Q_3$ (estiramento simétrico) para o $H_2O$ . . . . . 115
5.2.3.4 Análise dos Tensores Polares para o $H_2O$ . . . . . 116
5.2.4 Parâmetros Estruturais e Frequências Fundamentais para o $H_2S$ . . . . . 117
5.2.5 ELFs para o $H_2S$ . . . . . 120
5.2.6 Intensidades Vibracionais Fundamentais para o $H_2S$ . . . . . 122
5.2.6.1 Primeiro modo vibracional $Q_1$ (estiramento assimétrico) para o $H_2S$ . . . . . 122
5.2.6.2 Segundo modo vibracional $Q_2$ (deformação angular) para o $H_2S$ . . . . . 123
5.2.6.3 Terceiro modo vibracional $Q_3$ (estiramento simétrico) para o $H_2S$ . . . . . 127
5.2.6.4 Análise dos Tensores Polares para o $H_2S$ . . . . . 129
5.2.7 Parâmetros Estruturais e Frequências Fundamentais para o $H_2Se$ . . . . . 130
5.2.8 ELFs para o $H_2Se$ . . . . . 132

5.2.9 Intensidades Vibracionais Fundamentais para o $H_2Se$ . . . . . 134
5.2.9.1 Primeiro modo vibracional $Q_1$ (estiramento assimétrico) para o $H_2Se$ . . . . . 134
5.2.9.2 Segundo modo vibracional $Q_2$ (deformação angular) para o $H_2Se$ . . . . . 135
5.2.9.3 Terceiro modo vibracional $Q_3$ (estiramento simétrico) para o $H_2Se$ . . . . . 140
5.2.9.4 Análise dos Tensores Polares para o $H_2Se$ . . . . . 141
5.2.10 Parâmetros Estruturais e Frequências Fundamentais para o $H_2Te$ . . . . . 142
5.2.11 ELFs para o $H_2Te$ . . . . . 144
5.2.12 Intensidades Vibracionais Fundamentais para o $H_2Te$ . . . . . 146
5.2.12.1 Primeiro modo vibracional $Q_1$ (estiramento assimétrico) para o $H_2Te$ . . . . . 146
5.2.12.2 Segundo modo vibracional $Q_2$ (deformação angular) para o $H_2Te$ . . . . . 147
5.2.12.3 Terceiro modo vibracional $Q_3$ (estiramento simétrico) para o $H_2Te$ . . . . . 151
5.2.12.4 Análise dos Tensores Polares para o $H_2Te$ . . . . . 152
**5.3 Sobre os grupos $XO_2$ e $H_2X$ . . . . . 154**

**6 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS . . . . . 162**

**REFERÊNCIAS . . . . . 167**

**APÊNDICE A – FORÇA DO OSCILADOR . . . . . 175**

# 1 Introdução

O estudo das propriedades de moléculas em estados eletronicamente excitados representa um ramo importante da Química Quântica moderna (WIBERG et al., 2005). A compreensão desses estados é de grande importância em vários processos fotoquímicos e fotofísicos (SERRANO-ANDRÉS; SERRANO-PÉREZ, 2012). Para a maioria das moléculas, existe apenas uma pequena quantidade de informação obtida a partir de estudos experimentais e, por isso, devem ser complementados por estudos computacionais.

A partir da análise feita das intensidades do espectro vibracional de moléculas no estado gasoso podemos elucidar estruturas eletrônicas e moleculares. Para que a comparação entre resultados teóricos e experimentais seja relevante, devem-se fazer medidas experimentais eficientes dessas intensidades vibracionais fundamentais. A informação obtida com cálculos baseados em modelos teóricos para explicar o espectro vibracional de moléculas no estado gasoso vem complementar e explicar muitas das observações vistas em laboratório. Cálculos teóricos possuem boa concordância com os resultados de laboratório feitos em fase gasosa pelo fato se poder desprezar os efeitos relacionados às interações moleculares.

A espectroscopia vibracional permite a investigação de duas características moleculares básicas: a força das ligações e a estrutura eletrônica da molécula. De modo que a estrutura eletrônica de cada molécula pode ser obtida através da relação existente entre a intensidade integrada de uma banda de absorção vibracional fundamental e a variação do momento de dipolo molecular durante a vibração (modo) relacionado à essa banda. A mudança durante a vibração pode ser dada pela taxa de variação do momento de dipolo, $\bar{p}$, em relação a uma das coordenadas normais da molécula, $Q_i$, $\dfrac{\partial \bar{p}}{\partial Q_i}$.

Funções de onda adequadas são de grande importância para a descrição correta das propriedades dos estados eletrônicos (fundamental e excitados) bem como as energias de excitação, os momentos de dipolo e os tempos de vida (DEMAS, 2012) dos estados eletrônicos excitados.

As abordagens teóricas para lidar com estados eletrônicos excitados podem ser divididas em métodos mono e multireferenciais. Abordagens monoreferenciais podem ser aplicadas de forma mais direta. Entretanto, o uso de uma única referência pode resultar em um tratamento não equilibrado dos estados eletrônicos fundamentais e excitados.

Normalmente, resultados quantitativos são limitados a estados que podem ser descritos como uma excitação simples a partir do estado fundamental. Métodos multireferenciais são capazes de descrever cada estado com a mesma qualidade. Estados eletrônicos excitados que são excitações duplas a partir do estado fundamental e regiões da superfície de energia potencial envolvendo quebra ou formação de ligações são tratados de modo adequado por métodos multireferenciais. O inconveniente das abordagens multireferenciais é que elas podem ser ambíguas para se aplicar e, assim, dados de qualidade são difíceis de obter (WIBERG; OLIVEIRA; TRUCKS, 2002).

O método dos Tensores Polares criado inicialmente por Biarge, Herranz e Morcillo (BIARGE; MORCILLO; HERRANZ, 1961), foi reformulado por Person e Newton (PERSON; NEWTON, 1974), em termos da notação espectroscópica convencional, quando se tornou largamente difundido. Esse método calcula os valores das intensidades vibracionais fundamentais através das derivadas de momento de dipolo molecular $\bar{p}$ em relação aos deslocamentos atômicos, $\frac{\partial \bar{p}}{\partial x}$, onde $x$ representa a coordenada cartesiana de cada átomo.

Na última década o método *Complete Active Space – Self Consistent Field* (CASSCF) tem sido utilizado extensivamente para mapear superfícies de energia potencial de estados eletrônicos excitados de compostos orgânicos (MORI; TAKANO, 2011). Esse método *ab initio* também fornece a base para avaliações exatas das energias dos estados eletrônicos excitados. De fato, as energias de excitação vertical e 0-0, e barreiras de energia de estado fundamental e excitados podem ser avaliadas com uma margem de erro de poucas kcal $mol^{-1}$, empregando-se métodos multireferenciais que incluem a avaliação da energia de correlação dinâmica. Esses métodos, que requerem a função de onda CASSCF multireferencial como ponto de partida, são: o método *Multireference Configuration Interaction* (MR-CI) e métodos *Multireference Perturbation Theory* (e.g., MR-MP2 e CASPT2 (MCDOUALL; PEASLEY; ROBB, 1988; ANDERSSON; MALMQVIST; ROOS, 1992)).

Outro método muito utilizado baseia-se na *Time-Dependent Density Functional Theory* (TD-DFT). Dentro dos limites da aproximação adiabática, o método TD-DFT emprega os funcionais de troca e correlação da DFT (do inglês *Density Functional Theory*) independente do tempo. Essa aproximação parece funcionar bem para excitações de valência menos energéticas (FERRER; SANTORO; IMPROTA, 2014; LI et al., 2016a). A obtenção de resultados mais confiáveis depende da escolha do funcional mais adequado (LI et al., 2016b; DEUR; MAZOUIN; FROMAGER, 2017).

Um terceiro método que vem demonstrando boa exatidão para estados fundamentais é o *Coupled-Cluster* (CC), e há evidências que bons resultados podem ser obtidos também para estados eletrônicos excitados. (SNESKOV; CHRISTIANSEN, 2012; EHARA et al., 2012) Esses resultados podem ser alcançados através do formalismo da equação de movimento que dá origem à aproximação da *Equation of Motion Coupled-Cluster* (EOM-CC). Uma aproximação desse método é conhecida como *Symmetry Adapted Cluster Configuration Interaction* (SAC-CI). O EOM-CC é exato na teoria mas, na prática, é limitado a certo nível de aproximação. Um análogo da aproximação CCSD para o estado fundamental, a qual trunca os operadores de onda em determinantes mono e duplamente substituídos, é conhecido como aproximação EOM-CCSD. A escolha do operador de onda é não linear, dando origem à inclusão de certos tipos de excitações de energia mais elevada. Energias de excitação EOM-CCSD, para estados eletrônicos excitados que podem ser caracterizados como excitações simples a partir de estados fundamentais, podem ser calculadas com erros entre 0,2 e 0,3 eV (BENE; WATTS; BARTLETT, 1997). Estados eletrônicos excitados EOM-CCSD são práticos para qualquer sistema onde o CCSD pode ser usado para estudar o estado fundamental.

Todos esses métodos teóricos podem ser utilizados para estudar moléculas de interesse ambiental como: $O_3$ (WANG et al., 2016), $SO_2$ (SHAO et al., 2013), $H_2O$ (GUIZANI; SANZ; SALVADOR, 2015) e $H_2S$ (ZGORELEC et al., 2012); e interesse tecnológico como: $SeO_2$ (KHAN; KHAN; ZULFEQUAR, 2017), $TeO_2$ (KWON et al., 2017), $H_2Se$ (ABOUAF; TEILLET-BILLY, 2008) e $H_2S$ (UNDERWOOD et al., 2002; ENGELHARD et al., 2000). Na literatura, existem poucos dados experimentais sobre estados eletrônicos excitados dessas moléculas. Mas, mesmo quando esses dados estão disponíveis, são descritos apenas um ou dois estados eletrônicos excitados, como no caso do $O_3$, $SO_2$ e $SeO_2$ (GREIN, 2009b).

Para o desenvolvimento de modelos de interpretação química mais simples, muitos grupos de pesquisa propuseram métodos para particionar a densidade eletrônica de uma molécula, gerando modelos de carga atômica. Entre muitos modelos, a carga de fluxo zero, proposta por Bader em seu trabalho entitulado *Quantum Theory of Atoms in Molecules* (QTAIM) (BADER, 1990), se destaca por ser simples e eficiente em descrever a distribuição eletrônica de átomos em uma molécula.

O formalismo do tensor polar molecular também foi utilizado da mesma maneira por Cioslowski (CIOSLOWSKI, 1989b) para propor derivadas médias do momento dipolar como cargas GAPT (do inglês, *Generalized Atomic Polar Tensor*).

Nesse sentido medidas espectroscópicas se tornam importantes, pois são capazes de gerar informações experimentais sobre valores de cargas atômicas. A espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS), em especial, gera medidas diretas da energia de elétrons internos (SIEGBAHN, 1969). Mudanças nas energias geradas pela troca de átomos substituintes podem ser relacionadas qualitativamente a cargas atômicas através de um modelo simples (GUADAGNINI et al., 1997).

Durante muito tempo espectroscopistas utilizaram o modelo Carga – Fluxo de carga – *Overlap* (CCFO) para obter informações sobre estrutura eletrônica através de tensores polares obtidos das intensidades vibracionais fundamentais no espectro infravermelho de moléculas (GUSSONI et al., 1989). O tensor polar atômico é expresso como uma soma de três termos. Os dois primeiros são a carga e o fluxo de carga, os quais são atribuídos ao modelo clássico de cargas atômicas e apresentam interpretação física simples. O último termo é o *overlap*, o qual é considerado uma interferência quântica originada pela sobreposição do conjunto de funções de base utilizadas na descrição do sistema. Esse termo possui valores significativos em relação aos termos clássicos, mas não apresenta uma interpretação física clássica. Nesse sentido, o modelo de Carga - Fluxo de carga - Fluxo de dipolo (CCFDF) (GOMES et al., 2008) é uma evolução do modelo CCFO, pois todas as suas três contribuições são fisicamente simples de serem interpretadas. A primeira contribuição, denominada carga, se refere à alteração do momento de dipolo provocada pela movimentação das cargas atômicas durante as vibrações moleculares. A segunda, chamada de fluxo de carga, diz respeito à alteração do momento de dipolo causada pela transferência intramolecular de cargas atômicas durante as vibrações moleculares. E a última, denominada fluxo de dipolo, pode ser explicada pela contribuição das mudanças nas polarizações das densidades eletrônicas ao redor dos núcleos dos átomos enquanto eles vibram.

Como os estudos teóricos sobre os espectros de infravermelho de moléculas em estados eletronicamente excitados são ainda incipientes (EHARA et al., 2011), o presente trabalho visa aplicar o modelo QTAIM/CCFDF para interpretar as intensidades vibracionais fundamentais dos estados eletrônicos excitados de menores energias em fase gasosa para dois grupos de moléculas: $XO_2$ e $H_2X$ com X = O, S, Se e Te.

# 2 Objetivos

## 2.1 Principal

Estudar as intensidades vibracionais fundamentais e os tensores polares atômicos advindos dessas intensidades, para os estados eletrônicos fundamental e excitados em fase gasosa de moléculas dos grupos $H_2X$ e $XO_2$, com X = O, S, Se e Te.

## 2.2 Secundário

Estudo da influência de quantidades que têm origem durante a vibração molecular, tais como fluxos de carga e de dipolo atômico em grandezas que dependem da estrutura eletrônica molecular.

Determinar, a partir de cálculos teóricos empregando os métodos SAC/SAC-CI com o conjunto de base cc-pVTZ:

i. energias de excitação verticais;
ii. geometrias de equilíbrio;
iii. energias de excitação adiabáticas;
iv. populações eletrônicas das bacias de elétrons;
v. superfícies ELFs.

No campo dos conjuntos de base, a importância das funções adicionais de polarização foi evidente, gerando uma melhora muito grande nas intensidades vibracionais fundamentais, enquanto que a inclusão ou não de funções difusas passou despercebida aos resultados. Todos os cálculos foram feitos mantendo-se a simetria C2v para todas as moléculas em estudo.

# 3 Fundamentação Teórica

## 3.1 Teoria Eletrônica para o Estado Excitado

Que condições caracterizam o estado excitado? Usando, dentro da aproximação de Born-Oppenheimer, (SUTCLIFFE, 1991) a equação de Schrödinger eletrônica independente do tempo e sem correções relativísticas

$$\hat{H}\psi_n = E_n\psi_n, \tag{1}$$

onde $n$ representa um estado do sistema, o estado excitado caracteriza-se como não tendo como solução o menor autovalor de energia. Temos que $\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{NN} + \hat{V}_{ee}$, os termos $\hat{T}_e$ (operador de energia cinética eletrônica), $\hat{V}_{Ne}$ (operador referente à atração núcleo-elétron), $\hat{V}_{NN}$ (operador de energia potencial repulsiva núcleo-núcleo) e $\hat{V}_{ee}$ (operador de energia potencial repulsiva elétron-elétron) são dados em u.a. por:

$$\hat{T}_e = -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\nabla_i^2, \tag{2}$$

$$\hat{V}_{Ne} = -\sum_{i=1}^{N}\sum_{A=1}^{M}\frac{Z_A}{R_{Ai}}, \tag{3}$$

$$\hat{V}_{NN} = \sum_{A<B}\frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}, \tag{4}$$

e

$$\hat{V}_{ee} = \sum_{i<j}\frac{1}{r_{ij}}, \tag{5}$$

onde $N$ é o número de elétrons, $M$ é o número de núcleos do sistema molecular, $r_{ij}$ é a distância entre os elétrons $i$ e $j$, e $R_{AB}$ é a distância entre os núcleos $A$ e $B$. Escrevendo a

função de onda do estado fundamental como $\psi_g$ e a do estado excitado como $\psi_e$, então elas devem satisfazer

$$\langle \psi_g | \psi_e \rangle = 0, \tag{6}$$

$$\langle \psi_g | \hat{H} | \psi_e \rangle = 0. \tag{7}$$

A teoria para os estados eletrônicos excitados não pode ser independente da teoria para o estado eletrônico fundamental. As duas teorias devem ser feitas para serem consistentes entre si e essa consistência deve ser mantida em qualquer nível de aproximação até o limite exato.

## 3.2 Teorias HF e CIS

Existe uma relação teórica entre a teoria Hartree-Fock (HF) para o estado fundamental e a teoria CI para uma excitação simples (CIS) nos estados excitados. Essa relação é análoga à relação entre as teorias SAC e SAC-CI. Para as teorias HF e CIS, o teorema de Brillouin (BRILLOUIN, 1932) é um teorema fundamental que interliga essas duas teorias. Consideremos um estado fundamental de camada fechada com 2N elétrons, e os estados excitados derivados. Na teoria HF o orbital molecular é uma boa aproximação inicial para o estado fundamental. Ele assume uma função de onda como um determinante único,

$$\psi_g^{HF} = \|\varphi_1 \alpha \varphi_1 \beta \dots \varphi_i \alpha \varphi_i \beta \dots \varphi_n \alpha \varphi_n \beta\|, \tag{8}$$

onde os orbitais moleculares $\varphi_i$ são soluções da equação de Fock,

$$F\varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i, \tag{9}$$

com $\varepsilon_i$ sendo a energia orbital. Introduzindo uma configuração de um estado isoladamente excitado $\Phi_i^a$ dada por

$$\Phi_i^a = \|\varphi_1 \alpha \varphi_1 \beta \dots \varphi_i \varphi_i \left(\alpha\beta - \beta\alpha\right) \sqrt{2} \dots \varphi_n \alpha \varphi_n \beta\|. \tag{10}$$

Então, a função de onda HF e a configuração CIS satisfazem o teorema de Brillouin,

$$\langle \psi_g^{HF} | \hat{H} | \Phi_i^a \rangle = 0, \tag{11}$$

e a ortonormalidade,

$$\langle \psi_g^{HF} | \Phi_i^a \rangle = 0. \tag{12}$$

Nota-se que as relações dadas pelas Equações (11) e (12) são idênticas às das Equações (6) e (7). Portanto, as Equações (11) e (12) implicam que se $\psi_g^{HF}$ é uma boa aproximação do estado fundamental $\psi_g$, as configurações isoladamente excitadas $\Phi_i^a$ podem dar uma boa base para descrever os estados excitados $\psi_e$. Então, expandindo os estados excitados como uma combinação linear de $\Phi_i^a$, ou seja,

$$\psi_e^{CIS} = \sum_{i,a} C_i^a | \Phi_i^a \rangle, \tag{13}$$

que é o método CIS. Os coeficientes $C_i^a$ são determinados pela projeção da equação de Schrödinger para o espaço de $\Phi_i^a$, ou seja,

$$\langle \Phi_i^a | \hat{H} - E | \psi_e^{CIS} \rangle = 0, \tag{14}$$

que é a equação secular. As soluções, automaticamente, devem satisfazer a

$$\langle \psi_g^{HF} | \psi_e^{CIS} \rangle = 0, \tag{15}$$

$$\langle \psi_g^{HF} | \hat{H} | \psi_e^{CIS} \rangle = 0, \tag{16}$$

como resultado do teorema de Brillouin. Diferentes soluções da Equação (14) devem satisfazer

$$\langle \psi_e^{CIS} | \psi_f^{CIS} \rangle = 0, \tag{17}$$

$$\langle \psi_e^{CIS} | \hat{H} | \psi_f^{CIS} \rangle = 0. \tag{18}$$

As Equações (15) e (16) mostram que as funções de onda HF e CIS satisfazem às relações dadas pelas Equações (6) e (7), de modo que se espera que o método CIS possa descrever os estados excitados, assim como o método HF descreve o estado fundamental.

Infelizmente as teorias HF/CIS não, necessariamente, fornecem resultados quantitativamente confiáveis para os estados fundamental e excitados. Assim, as correlações de elétrons são importantes para descrever a excitação.

## 3.3 Teoria SAC para o Estado Fundamental

O método SAC (LöWDIN, 1959; ČÍŽEK, 1966; ČÍŽEK, 2007; THOULESS, 1960) pertence à abordagem de expansão de *cluster*. Uma vez que o modelo HF é um modelo de partículas independentes, as correlações dos elétrons representam as interações desses em orbitais desocupados. Sendo $\mathrm{T}_t^\tau$ um operador de excitação que representa tal interação. Uma interação de dois elétrons pertencentes ao orbital ocupado $\varphi_i$, resultando na dispersão para o orbital desocupado $\varphi_a$, é representada pelo operador de excitação $\mathrm{T}_g^{aa}$,

$$T_g^{aa} = a_{\alpha\beta}^\tau a_{\alpha\beta}^\tau a_{i\alpha} a_{i\beta}, \tag{19}$$

$$T_g^{aa} \psi_g^{HF} = \|\varphi_1 \alpha \varphi_1 \beta \cdots \varphi_a \alpha \varphi_a \beta \cdots \varphi_n \alpha \varphi_n \beta\|, \tag{20}$$

onde $\psi_g^{HF}$ é função de onda de Hartree-Fock.

O método CI é um dos métodos mais populares para a inclusão de correlações de elétrons. Esse método é baseado no teorema de expansão (LöWDIN, 1959), e a função de onda correlacionada é expressa como

$$\psi^{CI} = B_0 \psi_g^{HF} + \sum_t B_t T_t^\tau \psi_g^{HF}, \tag{21}$$

onde $\mathrm{B}_t$ são os coeficientes de expansão. Esse método é simples e exato, mas geralmente a convergência é lenta, especialmente para os estados eletrônicos excitados. A dimensão das configurações facilmente atinge a ordem de $10^8$.

O principal fator de correlação eletrônica são as interações entre dois elétrons. Em sistemas de muitos elétrons, porém, há uma probabilidade de três, quatro ou mais elétrons interagirem uns com os outros. Entretanto, a probabilidade de quatro elétrons, por exemplo, realmente interagirem ao mesmo tempo e no mesmo lugar é muito pequena. A interação entre quatro elétrons fica bem definida como os produtos das interações eletrônicas que ocorrem em dois lugares diferentes da molécula. Quando se introduz uma soma de operadores de excitação, como

$$T = \sum_t C_t T_t^\tau, \tag{22}$$

a função de onda é escrita como

$$\psi_g = \left(1 + T + \frac{1}{2}T^2 + \frac{1}{6}T^3 + \ldots\right)\psi_g^{HF}, \tag{23}$$

onde os termos $T^2$, $T^3$, etc, representam dois pares de elétrons interagentes, três pares de elétrons interagentes, etc, e os fatores $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{6}$, etc, são devidos à indistinguibilidade de pares de colisões. A Equação (23) pode ser escrita de modo compacto como

$$\psi_g = e^T \psi_g^{HF}, \tag{24}$$

que é a expansão do *cluster*. A teoria baseada nessa expansão é chamada de teoria *Coupled Cluster* (CC) (ČÍŽEK, 1966; ČÍŽEK, 2007). Daqui por diante, o termo $(1+T)\psi_g^{HF}$ será chamado de termo conexo e o termo $\left(\frac{1}{2}T^2 + \frac{1}{6}T^3 + \ldots\right)\psi_g^{HF}$ de termo desconexo.

Na Equação (21), foram introduzidos os operadores $T_t^\tau$. No entanto, em geral, esse é apenas um exemplo, e pode-se tomar quaisquer operadores. Um exemplo importante é escolher $T$ como uma soma de todos os operadores de excitação única,

$$T^{(1)} = \sum_i^{ocupado} \sum_a^{desocupado} C_i^a a_a^\tau a_i, \tag{25}$$

onde $i$ e $a$ representam o spin-orbital geral. Então, tem-se o teorema de Thouless (THOULESS, 1960), ou seja,

$$\psi^{SD} = N e^{T^{(1)}} \Phi^{SD}, \tag{26}$$

onde $\Phi^{SD}$ e $\psi^{SD}$ são diferentes determinantes únicos e $N$ é uma constante de normalização. Esse teorema mostra a transformação de um determinante único para outro expressa pelo operador $\mathrm{Ne}^{T(1)}$.

Nota-se que, para sistemas de camada aberta, o determinante único $\psi^{SD}$ no lado esquerdo da Equação (26) não é um determinante restrito, mas um determinante irrestrito que não é autofunção do operador de spin-quadrado $\mathrm{S}^2$. Geralmente, a função de onda da teoria CC não é uma autofunção de $\mathrm{S}^2$, como de fato relatado para as funções de onda *Coupled Cluster Singles and Doubles* (CCSD) para os radicais dubletos (SEKINO; BARTLETT, 1985). Nas expansões lineares como CI, a solução da equação secular é sempre de simetria adaptada, independentemente da escolha das configurações excitadas, porque o hamiltoniano é totalmente simétrico. No entanto, esse não é o caso para as expansões não lineares como a expansão do *cluster* (ČÍŽEK, 1966; ČÍŽEK, 2007).

Essas dificuldades não ocorrem quando se escolhe o operador de excitação para ser de simetria adaptada. Definindo um operador de excitação $\mathrm{S}_t^\tau$ para ser de simetria adaptada quando a configuração $\mathrm{S}_t^\tau \psi_g^{HF}$ é de simetria adaptada. Para estados singletos totalmente simétricos, define-se a expansão SAC com

$$\psi_g^{SAC} = e^S \psi_g^{HF}, \tag{27}$$

onde

$$S = \sum_t C_t S_t^\tau. \tag{28}$$

Uma vez que $\mathrm{S}_t^\tau$ é totalmente simétrico, os termos desvinculados da Equação (27) são totalmente simétricos. Para os estados de camada aberta como estados dubletos e tripletos, precisamos de um projetor de simetria $Q$ como

$$\psi_g^{SAC} = Q e^S \psi_g^{HF} = \left[1 + S + Q\left(\frac{1}{2}S^2 + \frac{1}{6}S^3 + \ldots\right)\right] \psi_g^{HF}, \tag{29}$$

onde $\psi_g^{HF}$ é um determinante restrito e $Q$ aplica-se apenas aos termos desvinculados, pois o termo vinculado já tem simetria adaptada. Tem-se também que formular a teoria SAC para os estados eletrônicos excitados de uma forma ligeiramente diferente da Equação (29). A expansão SAC definida pela Equação (27) é, portanto, diferente da expansão

CC dada pela Equação (24). De um modo geral, o número de variáveis desconhecidas necessárias para descrever um estado é o número de configurações de simetria adaptadas pertencentes a essa simetria. A expansão SAC envolve apenas esse número de variáveis, pois as variáveis desconhecidas $C_t$ estão associadas com os operadores de simetria adaptada, $S_t^\tau$, Equação (28). Na expansão (24), por outro lado, o operador $T$ é de simetria não adaptada e geralmente envolve um maior número de variáveis do que o necessário. Assim, a expansão de *cluster* convencional pode envolver um maior número de variáveis do que o necessário para descrever o estado. Isso pode causar uma dificuldade na solução.

Consideramos agora a solução da teoria SAC. Na expansão SAC, as variáveis desconhecidas $C_t$ estão associadas aos operadores de excitação para simetria adaptada $S_t^\tau$, de modo que requerem a equação de Schrödinger como (NAKATSUJI, 1979)

$$\langle 0|\hat{H} - E_g|\psi_g^{SAC}\rangle = 0, \tag{30}$$

$$\langle 0|S_t(\hat{H} - E_g)|\psi_g^{SAC}\rangle = 0, \tag{31}$$

essa solução é chamada solução não-variacional. A solução variacional é obtida pela aplicação do princípio variacional à função de onda SAC (LöWDIN, 1959):

$$\langle \psi_g^{SAC}|\hat{H} - E_g|\psi_g^{SAC}\rangle = 0, \tag{32}$$

$$\langle \psi_g^{SAC}|S_t(\hat{H} - E_g)|\psi_g^{SAC}\rangle = 0. \tag{33}$$

De um modo geral, a solução variacional é mais difícil do que a não-variacional, porque a primeira envolve as integrais dos termos desvinculados. No entanto, enquanto a função de onda em si é precisa, a diferença entre as soluções variacionais e não variacionais deve ser pequena.

Nota-se que a Equação (33) é o teorema de Brillouin generalizado. Como o teorema de Brillouin é uma equação fundamental nas teorias HF/CIS, o teorema de Brillouin generalizado é uma equação chave no referencial teórico da teoria SAC/SAC-CI.

## 3.4 Teoria SAC-CI para Estados Eletrônicos Excitados

Estados eletrônicos excitados geralmente são estados de camadas abertas e não são representados por um único determinante de Slater. Muitos estados diferentes de muitas simetrias e naturezas diferentes estão envolvidos em uma estreita faixa de energia, o que torna difícil supor uma simples teoria geral que seja útil. A teoria SAC-CI tem o mérito de diminuir significativamente essas dificuldades. Usando o método SAC-CI, pode-se calcular as funções de onda correlacionadas dos estados eletrônicos excitados, como será explicado nesta seção.

Descrevemos as correlações eletrônicas no estado excitado com base naquelas do estado eletrônico fundamental. Normalmente excitações e ionizações envolvem apenas um ou dois elétrons, e os outros elétrons estão essencialmente nos mesmos orbitais do estado fundamental. Portanto, as correlações de elétrons no estado excitado devem ser capazes de serem compactamente descritas para considerar apenas algumas modificações para as correlações do estado fundamental do elétron.

Definindo as funções excitadas $\{\Phi_K\}$ usando a função de onda SAC como

$$\Phi_K = PS_K^\tau \psi_g^{SAC}, \tag{34}$$

onde $P$ é o operador que projeta para fora a função de onda do estado eletrônico fundamental,

$$P = 1 - |\psi_g^{SAC}\rangle\langle\psi_g^{SAC}|, \tag{35}$$

e $\{S_K^\tau\}$ um conjunto de operadores de excitação. A partir do teorema de Brillouin generalizado da teoria SAC, Equação (33), é demonstrado que as funções $\Phi_K$ satisfazem

$$\langle\Phi_K|\psi_g^{SAC}\rangle = 0, \tag{36}$$

e

$$\langle\Phi_K|\hat{H}|\psi_g^{SAC}\rangle = 0. \tag{37}$$

O estado excitado pode ser descrito, então, como uma combinação linear das funções,

$$\psi_e^{SAC-CI} = \sum_K d_k \Phi_K, \tag{38}$$

que é a teoria SAC-CI (ALCÁCER, 2007).

Obviamente, a função de onda SAC-CI para o estado eletrônico excitado satisfaz as relações com o estado eletrônico fundamental SAC,

$$\langle \psi_g^{SAC} | \psi_e^{SAC-CI} \rangle = 0, \tag{39}$$

$$\langle \psi_g^{SAC} | H | \psi_e^{SAC-CI} \rangle = 0, \tag{40}$$

aplicando o princípio variacional à Equação (38) para encontrar as variáveis desconhecidas $\{d_k\}$, obtém-se

$$\langle \Phi_K | H - E_e | \psi_e^{SAC-CI} \rangle = 0. \tag{41}$$

Diferentes soluções das Equações (39) e (40), que correspondem a diferentes estados eletrônicos excitados ($f$), satisfazem a

$$\langle \psi_e^{SAC-CI} | \psi_f^{SAC-CI} \rangle = 0, \tag{42}$$

$$\langle \psi_e^{SAC-CI} | H | \psi_f^{SAC-CI} \rangle = 0, \tag{43}$$

uma vez que são soluções da equação secular. Assim, a função de onda SAC-CI satisfaz às relações com o estado eletrônico fundamental e com os outros estados eletrônicos excitados.

Na formulação anterior, consideramos implicitamente os estados eletrônicos excitados com a mesma simetria que o estado fundamental. No entanto, a teoria SAC-CI também é válida para os estados eletrônicos excitados com simetrias diferentes (por exemplo, tripleto), e para os estados ionizados. Generalizando a Equação (34) como

$$\Phi_K = P R_K^{\tau} \psi_g^{SAC}, \tag{44}$$

onde $\{R_K^\tau\}$ representa um conjunto de operadores de excitação e/ou ionização. Em qualquer dos casos, as Equações (36) a (43) são válidas.

O método SAC-CI pode ser aplicado em vários tipos de estados eletrônicos excitados usando os operadores de excitação adequados. Um mérito importante é que se pode calcular esses diferentes estados eletrônicos com uma mesma precisão. Pode-se comparar diretamente as energias e as funções de onda de diferentes estados eletrônicos: uma propriedade muito importante e útil em aplicações reais. Assim, usando o método SAC/SAC-CI, pode-se estudar os estados fundamental e excitados de multiplicidades de spin diversas.

## 3.5 A Função de Localização Eletrônica

Mais informação sobre o tipo de ligação entre núcleos pode ser obtida através da função de localização do elétron (ELF, do acrônimo *Electron Localization Function*) devida à Becke e Edgecombe (BECKE; EDGECOMBE, 1990). Esses autores propuseram a ELF como uma medida da probabilidade de encontrar um elétron na vizinhança de um outro elétron possuindo o mesmo spin. A aproximação foi baseada na análise do comportamento local da função de distribuição de Hartree-Fock para elétrons com o mesmo spin. A função é normalizada para que a ELF varie apenas no intervalo entre 0 (localização zero) e 1 (forte localização). Em outras palavras, valores mais elevados da ELF identificam regiões do espaço em que os elétrons se encontram mais localizados, isto é, com maior probabilidade de encontrar elétrons isolados ou em pares de elétrons de mesmo spin.

A ELF foi originalmente definida por Axel D. Becke e K. E. Edgecombe em 1990 (BECKE; EDGECOMBE, 1990). Primeiro, eles propuseram que a medida da localização eletrônica é dada por

$$D_\sigma(r) = \tau_\sigma(r) - \frac{1}{4}\frac{|\nabla\rho_\sigma(r)|^2}{\rho_\sigma(r)}, \tag{45}$$

onde $\rho_\sigma$ é a densidade eletrônica de spin e $\tau_\sigma$ é a densidade de energia cinética. $D_\sigma$ deve ser pequeno nas regiões do espaço onde os elétrons estão localizados. Dada a arbitrariedade da magnitude da medida de localização fornecida por $D_\sigma(r)$, o seu valor é comparado com

o valor correspondente para um gás de elétrons uniforme com densidade spin igual a $\rho_\sigma(r)$, que é dada por

$$D_\sigma^0(r) = \frac{3}{5}(6\pi^2)^{\frac{2}{3}}\rho_\sigma^{\frac{5}{3}}(r). \tag{46}$$

A razão,

$$\chi_\sigma(r) = \frac{D_\sigma(r)}{D_\sigma^0(r)}, \tag{47}$$

é um índice de localização adimensional que exprime a localização eletrônica em relação ao gás de elétrons uniforme. Na etapa final, a ELF é definida em termos de $\chi_\sigma$ pelo mapeamento de seus valores para o intervalo $0 \leq \text{ELF} \leq 1$, definindo a função de localização do elétron como

$$ELF(r) = \frac{1}{1+\chi_\sigma^2(r)}, \tag{48}$$

ELF $= 1$, correspondendo a localização perfeita e ELF $= \frac{1}{2}$ correspondente ao gás de elétrons.

A derivação original foi baseada na teoria de Hartree-Fock. Para a Teoria do Funcional da Densidade, a abordagem foi generalizada por Savin em 1992 (SAVIN et al., 1992). Savin e colaboradores reformularam a aproximação ELF em termos do excesso da densidade de energia cinética (energia cinética por unidade de volume) devido à repulsão de Pauli. Deste modo, a ELF depende apenas da densidade eletrônica o que permite a sua aplicação em cálculos baseados também na DFT.

De uma forma análoga à aproximação AIM (do acrônimo *Atoms in Molecules*), sendo a função ELF escalar, a análise do gradiente da densidade permite a localização de atratores e pode também ser usado para definir bacias onde se podem encontrar elétrons isolados ou pares de elétrons com spins opostos. Valores de ELF próximos a 1 apontam para ligações covalentes ou dupletos não compartilhados, enquanto que valores próximos de 0,5 caracterizam ligações metálicas. Na análise ELF podem ser encontrados três tipos de bacias, Figura 1

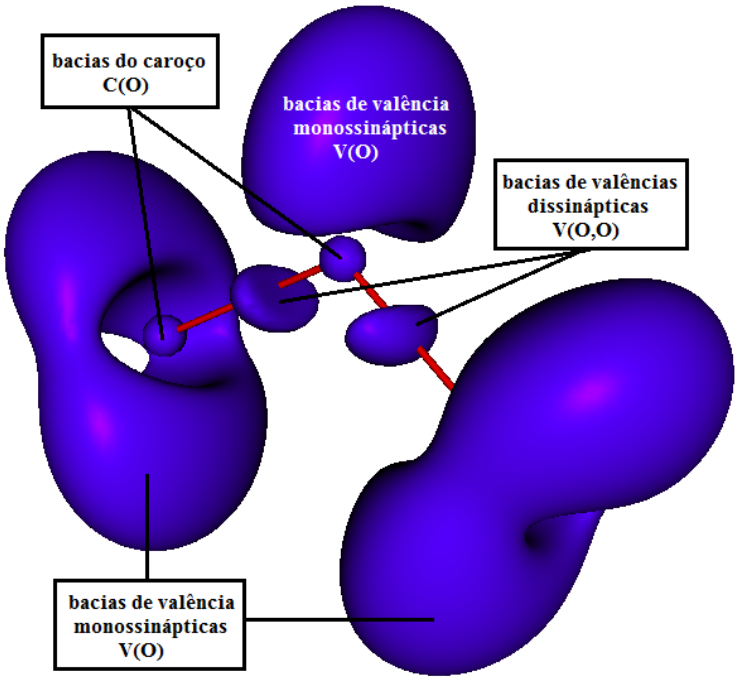


Figura 1 – Ilustração das bacias de caroço, de valência monossinápticas e de valência dissinápticas para o ozônio.

i. *bacias do caroço*, C(X): bacias que correspondem a um átomo específico e referem-se aos elétrons internos que envolvem ou contêm um núcleo atômico;

ii. *bacias de valência monossinápticas*, V(X): referem-se aos pares de elétrons não compartilhados;

iii. *bacias de valência polissinápticas*, V(X,Y,...): correspondem ao espaço internuclear entre bacias de caroço. Assim, uma ligação entre dois núcleos será uma bacia de valência dissináptica, V(X,Y); uma ligação que envolva três núcleos será uma bacia de valência trissináptica, V(X,Y,Z); etc.

Cabe aqui destacar que o hidrogênio e o hélio constituem exceção, por não possuírem elétrons do caroço. Essa exceção à Teoria de Lewis (regra do octeto) está também contemplada na aproximação ELF, pois o par isolado de elétrons ao redor de um átomo de hidrogênio, quando inserido numa molécula, está incluído na chamada bacia de valência dissináptica protonada, V(X,H), que descreve a ligação desse átomo de hidrogênio a um outro átomo qualquer. Por exemplo, na molécula de água tem-se uma bacia do caroço, C(O), duas bacias dissinápticas protonadas, V(O,$H_a$) e V(O,$H_b$) e duas bacias monossi-

nápticas correspondentes aos pares de elétrons não compartilhados no átomo de oxigênio, $V_a(O)$ e $V_b(O)$.

A população, $N_i$, de uma bacia ELF, $\Omega_i$, pode ser obtida através da integração da densidade eletrônica total, $\rho(r)$, no volume da bacia

$$N_i = \int_{\Omega_i} \rho(r) dr, \tag{49}$$

os valores próprios desse operador dão o número (praticamente inteiro) de elétrons em cada bacia e o conjunto dessas formam estruturas eletrônicas no sentido de Lewis.

## 3.6 O modelo de Carga - Fluxo de Carga - Fluxo de Dipolo aplicado à Teoria Quântica de Átomos em Moléculas

O modelo conhecido como QTAIM proposto por Bader (BADER, 1990; BADER, 1985), é baseado na partição de um sistema molecular em subsistemas atômicos (átomos em moléculas), delineados por superfícies de fluxo zero no campo de vetores do gradiente da densidade eletrônica, $\nabla\rho$. Considerando os átomos como sistemas de camada aberta ($\Omega$) e restringindo condições de contorno na superfície molecular $S_{(\Omega,\vec{r})}$, Bader utilizou esses argumentos para mostrar que o fluxo de densidade de carga é nulo em qualquer ponto dessa superfície. (BADER, 1985) Como consequência, o gradiente $\nabla\rho$ é perpendicular a um vetor unitário $n_{(\vec{r})}$ normal à superfície definida em $S_{(\Omega,\vec{r})}$ (NASERTAYOOB; SHAHBAZIAN, 2008):

$$\nabla\rho.n_{(\vec{r})} = 0. \tag{50}$$

Partindo-se de uma sequência de vetores gradientes $\nabla\rho$ pode-se então obter todas as trajetórias ou linhas de contorno da densidade eletrônica (Figura 2). As trajetórias de $\nabla\rho$ podem ser bem caracterizadas por um ponto específico do espaço, denominado de atrator (KEITH; BADER; ARAY, 1996). Como o gradiente da densidade eletrônica é função de seus atratores, esses são, por consequência, os núcleos do sistema molecular. Para todos os atratores nucleares, o conjunto de trajetórias do gradiente forma uma base atômica ou o próprio sistema de camada aberta $\Omega$. Nesse casso o termo $\Omega$ recebe uma definição

químico-quântica traduzida simplesmente como "átomo", ou seja, a densidade eletrônica é distribuída continuamente na molécula (OLIVEIRA; ARAÚJO; RAMOS, 2010).

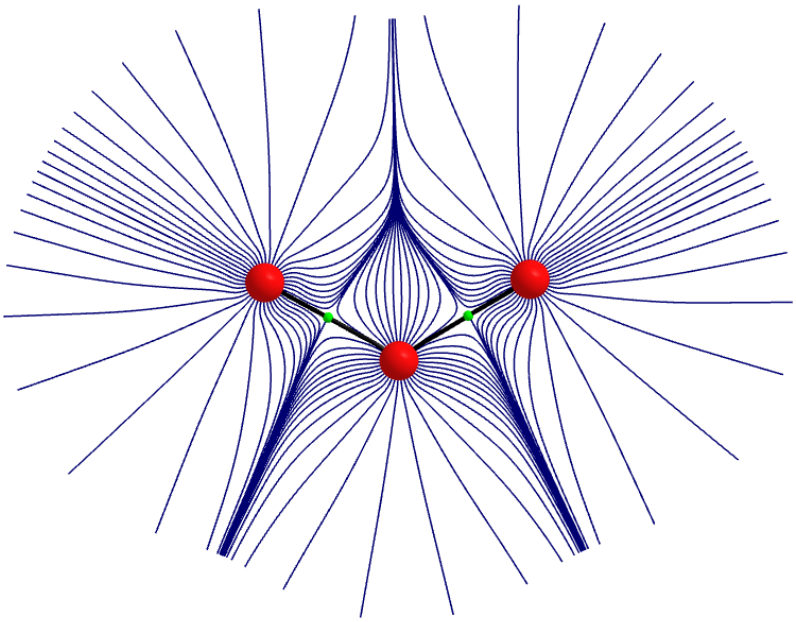

Figura 2 – Representação do conjunto de trajetórias de gradientes da densidade eletrônica no plano da molécula de ozônio, destacando as superfícies interatômicas, os caminhos de ligação e os pontos críticos de ligação.

A inclusão dos dipolos atômicos na caracterização do dipolo molecular leva a um modelo da decomposição das derivadas do momento de dipolo, onde, além das componentes de carga e fluxo de cargas atômicas, surge uma componente de fluxo de dipolo atômico. Esse tipo de decomposição dos Tensores Polares Atômicos (APT), conhecida em inglês por CCFDF (BADER et al., 1987; HAIDUKE; OLIVEIRA; BRUNS, 2004) (*Charge - Charge Flux - Dipole Flux*), possibilita o delineamento das mudanças ocorridas na estrutura eletrônica durante os movimentos de vibração. Essa interpretação usa somente conceitos físicos clássicos de simples interpretação. No modelo CCFDF, a intensidade vibracional fundamental tem origem em três etapas fisicamente distintas: a presença de cargas atômicas estáticas na direção do movimento de vibração (termo de carga); a transferência intramolecular de carga que acontence durante a vibração (fluxo de carga) e a polarização da densidade eletrônica subsequente à deformação molecular devido ao movimento vibratório, ocasionando a variação dos momentos de dipolos atômicos (fluxo de dipolo). (GOMES et al., 2008)

Todos os átomos em uma molécula encontram-se em movimento vibracional acerca de suas posições equilíbrio. Além disso, essas moléculas podem absorver radiação eletro-

magnética com energia apropriada, geralmente na região do espectro de infravermelho, de forma a sofrerem uma transição vibracional. A intensidade de absorção no infravermelho da $n$-ésima banda fundamental $A_n$ é proporcional à soma dos quadrados das componentes cartesianas $x$, $y$ e $z$ da derivada do momento de dipolo da molécula relativa à coordenada normal $\mathrm{Q}_n$,

$$A_n = \frac{N_A \pi}{3c^2}\left[\left(\frac{\partial p_x}{\partial Q_n}\right)^2 + \left(\frac{\partial p_y}{\partial Q_n}\right)^2 + \left(\frac{\partial p_z}{\partial Q_n}\right)^2\right]; n = 1, 2, ..., 3N-6, \tag{51}$$

onde, $N_A$ é o número de Avogadro e $c$ é à velocidade da luz no vácuo. A expressão do momento de dipolo molecular toma a forma da Equação (52), que mostra a dependência de cada componente $\sigma$ do momento de dipolo molecular com as posições das cargas, as respectivas componentes dos momentos de dipolo atômicos, somadas para cada eixo, e as respectivas componentes dos momentos de dipolo atômicos, somadas sobre todos os átomos

$$p_\sigma = \sum_{i=1}^{N} q_i \sigma_i + \sum_{i=1}^{N} m_{i,\sigma}, \tag{52}$$

onde $\sigma_i$ é a posição do átomo $i$, já $q_i$ e $m_{i,\sigma}$, são respectivamente, a carga e o momento de dipolo do átomo $i$ para a componente $\sigma_i$.

Independentemente da molécula ser polar ao apolar, seu momento de dipolo irá respeitar a Equação (52). As coordenadas dos átomos que compõem a molécula, em virtude de vibrações, por exemplo, irão alterar o momento de dipolo observado, uma vez que as coordenadas estão inseridas dentro da equação.

Para contabilizar o efeito da variação do momento de dipolo com a variação nas coordenadas de cada átomo em uma molécula, derivemos a Equação (52) em relação aos modos normais de vibração. Se a componente $\sigma$ do momento de dipolo molecular for derivada em relação a um deslocamento na direção $\sigma$, teremos a Equação (53)

$$\frac{\partial p_\sigma}{\partial Q_n} = \sum_{i=1}^{N} q_i \frac{\partial \sigma_i}{\partial Q_n} + \sum_{i=1}^{N} \sigma_i \frac{\partial q_i}{\partial Q_n} + \sum_{i=1}^{N} \frac{\partial m_{i,\sigma}}{\partial Q_n}. \tag{53}$$

Na Equação (53), os três termos da direita são chamados, respectivamente, de termo de carga, termo de fluxo de carga e termo de fluxo de dipolo. O termo de carga,

representa o somatório das cargas atômicas de equilíbrio multiplicadas por suas tendências de alteração da coordenada atômica $\sigma$ com a $n$-ésima coordenada normal. O termo de fluxo de carga representa o somatório das tendências de variação de carga multiplicadas pelas coordenadas cartesianas de equilíbrio. O terceiro e último termo, o fluxo de dipolo, representa o somatório das derivadas da $\sigma$-ésima componente cartesiana do momento de dipolo atômico com respeito à $k$-ésima coordenada normal. Eventualmente a Equação (53) pode vir a ser composta por fluxos nulos, restando apenas a contribuição de carga, neste caso ela será então chamada de carga de fluxo zero.

O modelo QTAIM/CCFDF decompõe cada componente cartesiana da derivada do momento dipolar molecular em contribuições de Carga (C), Fluxo de Carga (CF) e Fluxo de Dipolo (DF),

$$\frac{\partial p_\sigma}{\partial Q_n} = \left(\frac{\partial p_\sigma}{\partial Q_n}\right)_C + \left(\frac{\partial p_\sigma}{\partial Q_n}\right)_{CF} + \left(\frac{\partial p_\sigma}{\partial Q_n}\right)_{DF}, \tag{54}$$

onde $\sigma = x$, $y$ e $z$. O termo de Carga (C) refere-se à alteração do momento de dipolo provocada pela movimentação das cargas atômicas durante as vibrações moleculares. O termo de Fluxo de Carga (CF) diz respeito à alteração do momento dipolar causada pela transferência intramolecular de cargas atômicas durante as vibrações moleculares. Já o termo de Fluxo de Dipolo (DF) refere-se as contribuições eletrônicas ao redor dos núcleos enquanto eles vibram. Substituindo a Equação (54) na Equação (51), as contribuições CCFDF para as intensidades vibracionais fundamentais de absorção na região do espectro de infravermelho ($A$) são,

$$\begin{aligned} A_n = \frac{N_A\pi}{3c^2}\sum_{\sigma=x}^{z}\Bigg[&\left(\frac{\partial p_\sigma}{\partial Q_n}\right)_C^2 + \left(\frac{\partial p_\sigma}{\partial Q_n}\right)_{CF}^2 + \left(\frac{\partial p_\sigma}{\partial Q_n}\right)_{DF}^2 + 2\left(\frac{\partial p_\sigma}{\partial Q_n}\right)_C\left(\frac{\partial p_\sigma}{\partial Q_n}\right)_{CF} \\ &+2\left(\frac{\partial p_\sigma}{\partial Q_n}\right)_C\left(\frac{\partial p_\sigma}{\partial Q_n}\right)_{DF} + 2\left(\frac{\partial p_\sigma}{\partial Q_n}\right)_{CF}\left(\frac{\partial p_\sigma}{\partial Q_n}\right)_{DF}\Bigg]; n = 1, 2, ..., 3N-6. \end{aligned} \tag{55}$$

Os três primeiros termos quadráticos representam as contribuições de carga, fluxo de carga e fluxo de dipolo para a $n$-ésima intensidade de absorção fundamental, e são sempre positivos. As demais três contribuições representam as interações entre os termos já mencionados e podem ser negativos ou positivos. Se as derivadas interagentes têm o mesmo sinal, o valor da interação é positivo e reforça a intensidade de absorção, mas se as

derivadas têm sinais contrários o valor da interação é negativo e esse valor é subtraído da soma dos outros termos.

O somatório resultante do modelo de partição proposto sobre as três as coordenadas cartesianas pode ser expresso como,

$$\begin{aligned} A_n = [A_n(C \times C) + A_n(CF \times CF) + A_n(DF \times DF) + A_n(2C \times CF) \\ + A_n(2C \times DF) + A_n(2CF \times DF)], \end{aligned} \tag{56}$$

os termos da Equação (56) variam muito de acordo com o tipo de vibração e grupo molecular, e que a informação relativa às cargas atômicas às vezes se encontra implícita entre outros termos eletrônicos.

A proposta da análise populacional chamada GAPT (*Generalized Atomic Polar Tensor*), criada por Cioslowski (CIOSLOWSKI, 1989b), é embasada no princípio da partição de propriedades eletrônicas de moléculas em contribuições atômicas (CIOSLOWSKI, 1989a). Como o próprio nome já indica, essa análise populacional é ligada ao formalismo dos tensores polares atômicos, utilizando no estudo e interpretação de intensidades vibracionais fundamentais no espectro infravermelho (PERSON; ZERBI, 1982).

O tensor polar atômico de um átomo $\alpha$, $P_X^\alpha$, é definido em termos das derivadas do momento dipolar molecular com respeito às coordenadas cartesianas $x_\alpha$, $y_\alpha$ e $z_\alpha$,

$$P_X^\alpha = \begin{pmatrix} \dfrac{\partial p_x}{\partial x_\alpha} & \dfrac{\partial p_x}{\partial y_\alpha} & \dfrac{\partial p_x}{\partial z_\alpha} \\ \dfrac{\partial p_y}{\partial x_\alpha} & \dfrac{\partial p_y}{\partial y_\alpha} & \dfrac{\partial p_y}{\partial z_\alpha} \\ \dfrac{\partial p_z}{\partial x_\alpha} & \dfrac{\partial p_z}{\partial y_\alpha} & \dfrac{\partial p_z}{\partial z_\alpha} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} p_{xx}^\alpha & p_{xy}^\alpha & p_{xz}^\alpha \\ p_{yx}^\alpha & p_{yy}^\alpha & p_{yz}^\alpha \\ p_{zx}^\alpha & p_{zy}^\alpha & p_{zz}^\alpha \end{pmatrix}. \tag{57}$$

Finalmente, a derivada média do momento de dipolo do átomo $q_\alpha$ é dada por um terço do traço de sua matriz de tensor polar atômico tal que

$$q_\alpha = \frac{1}{3}\left[\frac{\partial p_x}{\partial x_\alpha} + \frac{\partial p_y}{\partial y_\alpha} + \frac{\partial p_z}{\partial z_\alpha}\right]. \tag{58}$$

# 4 Procedimento Computacional

Os cálculos foram feitos no *cluster* de computadores do LQTC-IQ UFG, usando o pacote Gaussian 09 B.01 (FRISCH et al., 2009), utilizando o nível de teoria SAC-CI/cc-pVTZ, o qual é altamente recomendando pois os resultados são obtidos de modo mais rápido e não perdem em robustez de cálculo (FUKUDA; NAKATSUJI, 2008). As ELFs foram geradas no programa TopMOD 1.0 (NOURY et al., 1997; NOURY et al., 1999), e a visualização no programa MOLEKEL 5.4 (PORTMANN; LÜTHI, 2000). Os cálculos QTAIM/CCFDF foram realizados no programa PLACZECK (FARIA et al., 2007).

A obtenção dos termos CCFDF segue a seguinte sequência de etapas:

i. A geometria de equilíbrio inicial é fornecida em um arquivo de entrada do Gaussian09;

ii. O programa PLACZECK executa o pacote Gaussian09 para que este obtenha, para a geometria em questão, a função de onda em um arquivo com extensão *.wfn*;

iii. O programa PLACZECK então executa o programa AIMAll (KEITH, 2016), que calcula os parâmetros AIM: monopolos e dipolos atômicos, além do dipolo molecular;

iv. O programa PLACZECK volta à geometria de equilíbrio, seleciona o primeiro átomo e desloca-o 0,01 Å na direção positiva de um dos eixos de coordenadas;

v. Essa geometria é usada no pacote Gaussian09 para gerar uma nova função de onda;

vi. Essa nova função de onda gera novos parâmetros AIM, calculados pelo programa AIMAll;

vii. Esse procedimento é repetido até que cada átomo tenha sido deslocado nas direções positivas e negativas dos três eixos cartesianos, a função de onda de cada uma dessas geometrias tenha sido calculada e os parâmetros AIM de cada geometria tenham sido obtidos.

viii. As cargas no programa AIMAll são calculadas pela restrição de que a soma das cargas atômicas de uma molécula neutra deve ser zero.

ix. As conversões entre sistemas de coordenadas são realizadas para as derivadas do momento de dipolo. As grandezas são transformadas de coordenadas cartesianas para coordenadas normais, que descrevem as bandas e têm aplicação direta em fenômenos vibracionais. As derivadas do momento de dipolo molecular para cada modo normal de vibração são utilizadas para estimar as intensidades vibracionais fundamentais pela metodologia QTAIM/CCFDF.

A Figura 3 mostra o passo a passo dos cálculos feitos para a estimativa das intensidades vibracionais fundamentais:

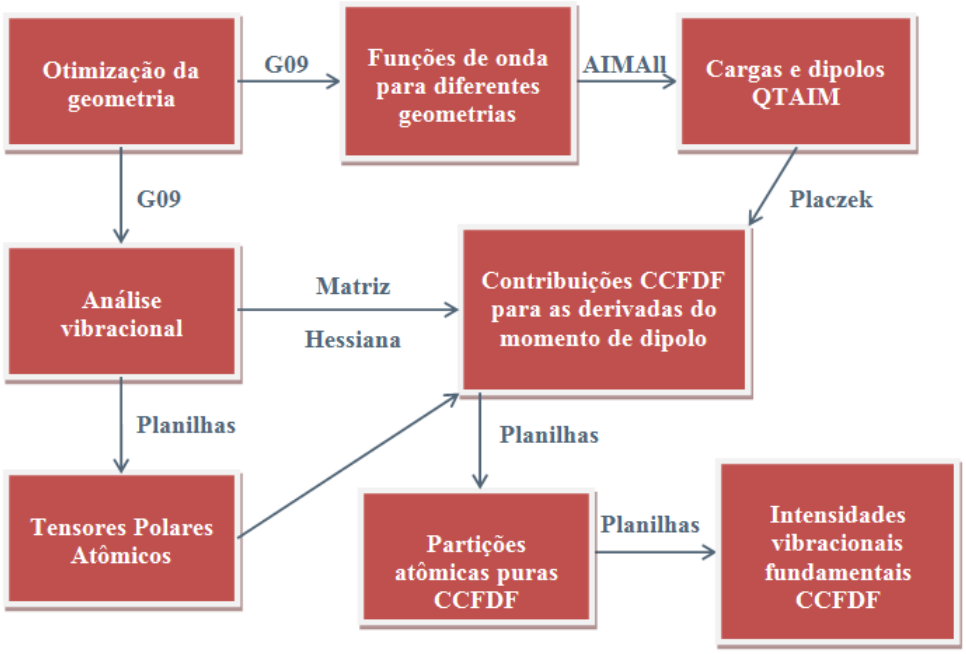


Figura 3 – Representação para o esquema de cálculos feitos para os grupos de moléculas estudadas.

A Figura 4 mostra o sistema de coordenadas cartesianas e as orientações de uma molécula de simetria C2v. As moléculas foram orientadas no plano cartesiano de forma que o eixo da ligação química estivesse totalmente alinhado com o eixo cartesiano $z$, como na Figura 4. O átomo central é representado por 1 e o átomo 2 se encontra sobre o eixo cartesiano $z$, essa reorientação foi feita para se avaliar os tensores polares atômicos sobre o átomo 2.

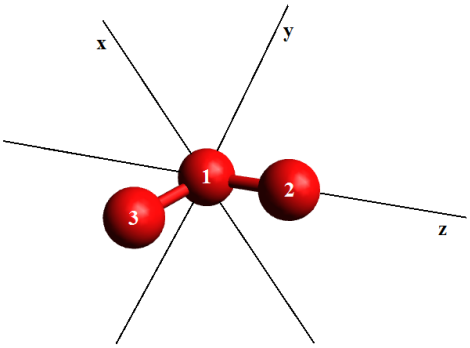


Figura 4 – Orientação dos grupos de moléculas $XO_2$ e $H_2X$, no sistema de coordenadas cartesianas.

# 5 Resultados e Discussão

## 5.1 Cálculos para o grupo $XO_2$

### 5.1.1 Parâmetros Estruturais e Frequências Vibracionais para o $O_3$

As estruturas de equilíbrio da molécula de ozônio dos primeiros dois estados eletrônicos excitados singleto e tripleto foram calculadas ao nível SAC-CI/cc-pVTZ para encontrar os parâmetros estruturais e as energias de excitação adiabáticas. As frequências vibracionais do estiramento assimétrico, *bending* e estiramento simétrico são, respectivamente, $\omega_1$, $\omega_2$ e $\omega_3$, enquanto r é a distância de ligação, $\theta$ é o ângulo e $T_e$ é a energia de excitação adiabática, essa notação será usada ao longo de toda a Tese. Os valores obtidos com esses cálculos estão na Tabela 1, juntamente com os valores de energias de excitação verticais calculados e os valores experimentais disponíveis na literatura. A estrutura obtida com a base cc-pVTZ para o estado eletrônico fundamental, $X^1A_1$, foi de rOO = 1,28 Å e $\theta$OOO = 117,38°. Esses resultados estão em boa concordância com os valores disponíveis na literatura (TYUTEREV et al., 1999) para o estado fundamental de rOO = 1,273 Å e $\theta$OOO = 116,75°.

Para o estado $1^1A_2$, que de acordo com os cálculos de energia de excitação vertical é caracterizado pela transição de elétrons do orbital molecular $4b_2 \rightarrow 2b_1$, verifica-se que houve um aumento no comprimento de ligação de 0,07 Å (5,47%), passando de rOO = 1,28 Å para 1,35 Å, e uma diminuição no ângulo de ligação de 17,43° (14,85%), indo de $\theta$OOO = 117,38° para 99,95°. Já a energia de excitação adiabática calculada foi de $T_e$ = 1,33 eV, enquanto que o valor experimental (ARNOLD et al., 1994) disponível na literatura para a energia de excitação adiabática é de $T_e$ = 1,6 eV.

Já para o estado $1^1B_1$, que de acordo com os cálculos de energia de excitação vertical é caracterizado pela transição de elétrons do orbital molecular $6a_1 \rightarrow 2b_1$, a energia de excitação adiabática calculada foi de $T_e$ = 2,17 eV, enquanto que o valor experimental (ANDERSON; MORTON; MAUERSBERGER, 1990) disponível na literatura é de $T_e$ = 2,06 eV. Nesse estado observa-se um aumento no comprimento de ligação de 0,05 Å (3,91%), passando de rOO = 1,28 Å para 1,33 Å, e no ângulo de ligação de 3,34° (2,85%), indo de $\theta$OOO = 117,38° para 120,72°.

Tabela 1 – Frequências vibracionais no infravermelho do $O_3$, em $cm^{-1}$, parâmetros geométricos, em Å e graus, e energias adiabáticas, em eV, para a simetria C2v do estado fundamental e os 15 primeiros estados eletrônicos excitados singletos e tripletos.

| Estado | $\omega_1$ ($cm^{-1}$) | $\omega_2$ ($cm^{-1}$) | $\omega_3$ ($cm^{-1}$) | r (Å) | $\theta(^\circ)$ | $T_e$ (eV) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $X^1A_1$ | 1118,37 | 706,91 | 1043,28 | 1,28 | 117,38 | |
| Ref. | $1110^i$ | $705^h$ | $1042^h$ | $1,28^h$ | $116,8^h$ | |
| $1^1A_2(4b_2 \rightarrow 2b_1)$ | 1122,98 | 511,63 | 563,76 | 1,35 | 99,95 | 1,33 |
| Ref. | $1125^d$ | $506^d$ | $562^d$ | $1,35^b$ | $99,4^b$ | $1,6^e$ |
| $1^1B_1(6a_1 \rightarrow 2b_1)$ | 980,81 | 566,02 | 682,55 | 1,33 | 120,72 | 2,17 |
| Ref. | $964^d$ | $554^d$ | $694^d$ | $1,34^b$ | $121,4^b$ | $2,06^a$ |
| $1^1B_2(1a_2 \rightarrow 2b_1)$ | 1059,8 | 318,67 | 547,78 | 1,44 | 108,68 | 4,24 |
| Ref. | $1048^d$ | $-444^d$ | $556^d$ | $1,43^b$ | $109,5^b$ | $4,11^a$ |
| $2^1A_1(6a_1 \rightarrow 7a_1)$ | 1320,1 | 249,55 | 860,96 | 1,35 | 131,28 | 3,53 |
| Ref. | $1308^d$ | $236^d$ | $871^d$ | $1,36^f$ | $131^f$ | $3,61^f$ |
| $2^1A_2(3b_2 \rightarrow 2b_1)$ | 841,27 | 366,83 | 434,1 | 1,45 | 107,43 | 4,49 |
| Ref. | $836^d$ | $-360^d$ | $436^d$ | $1,41^f$ | $107^f$ | $4,71^f$ |
| $2^1B_1(5a_1 \rightarrow 2b_1)$ | 1038,42 | 533,41 | 786,16 | 1,48 | 81,02 | 3,38 |
| Ref. | $1034^d$ | $524^d$ | $800^d$ | $1,45^d$ | $81,8^d$ | $3,22^d$ |
| $2^1B_2(6a_1^4b_2 \rightarrow 2b_1^2)$ | 927,31 | 239,65 | 415,18 | 1,48 | 107,4 | 4,33 |
| Ref. | $915^d$ | $233^d$ | $408^d$ | $1,41^d$ | $109,9^d$ | $4,39^d$ |
| $1^3A_1(1b_1 \rightarrow 2b_1)$ | 982,7 | 413,24 | 804,48 | 1,48 | 116,17 | 1,42 |
| Ref. | $978^d$ | $408^d$ | $803^d$ | $1,51^d$ | $117,2^d$ | $1,35^d$ |
| $1^3A_2(4b_2 \rightarrow 2b_1)$ | 1125,06 | 552,54 | 629,32 | 1,32 | 98,95 | 1,29 |
| Ref. | $1125^d$ | $563^d$ | $635^d$ | $1,35^g$ | $98,9^g$ | $1,24^g$ |
| $1^3B_1(6a_1 \rightarrow 2b_1)$ | 974,64 | 559,88 | 823,85 | 1,3 | 124,92 | 1,25 |
| Ref. | $969^d$ | $554^d$ | $824^d$ | $1,31^b$ | $126,8^b$ | $1,18^g$ |
| $1^3B_2(1a_2 \rightarrow 2b_1)$ | 1042,74 | 184,47 | 593,21 | 1,38 | 109 | 1,19 |
| Ref. | $1045^d$ | $181^d$ | $562^d$ | $1,36^b$ | $108,6^b$ | $1,45^e$ |
| $2^3A_1(6a_1 \rightarrow 7a_1)$ | 1689,54 | 435,64 | 764,29 | 1,46 | 179,6 | 1,46 |
| Ref. | $1675^d$ | $425^d$ | $760^d$ | $1,41^d$ | $180^d$ | $1,3^d$ |
| $2^3A_2(3b_2 \rightarrow 2b_1)$ | 824,15 | 241,76 | 468,62 | 1,51 | 114,76 | 3,54 |
| Ref. | $828^d$ | $-283^d$ | $437^d$ | $1,41^f$ | $114,4^f$ | $3,56^f$ |
| $2^3B_1(5a_1 \rightarrow 2b_1)$ | 1049,32 | 526,1 | 902,55 | 1,48 | 84,02 | 4,32 |
| Ref. | $1030^d$ | $529^d$ | $896^d$ | $1,45^d$ | $81,5^d$ | $4,2^d$ |
| $2^3B_2(6a_1^4b_2 \rightarrow 2b_1^2)$ | 886,02 | 425,11 | 739,38 | 1,47 | 108,27 | 2,91 |
| Ref. | $878^d$ | $422^d$ | $731^d$ | $1,44^f$ | $109^f$ | $2,87^f$ |

[a](QU et al., 2004), [b](GREBENSHCHIKOV et al., 2007), [c](TYUTEREV et al., 1999), [d](GREIN, 2009a), [e](ARNOLD et al., 1994), [f](BANICHEVICH; PEYERIMHOFF, 1993), [g](BOUVIER et al., 1998), [h](HERZBERG, 1966), [i](JACOX, 1994)

Os dados das referências *a*, *b*, *d*, *f* e *g* são teóricos enquanto que *c*, *e*, *h* e *i* são experimentais.

No estado $1^1B_2$, caracterizado, de acordo com os cálculos de energia de excitação vertical pela transição de elétrons do orbital molecular $1a_2 \rightarrow 2b_1$, observa-se, Tabela 1, que houve um aumento no comprimento de ligação de 0,16 Å (12,5%), indo de rOO = 1,28 Å para 1,44 Å, e uma diminuição do ângulo de ligação de 8,7° (7,42%), passando de

$\theta$OOO = 117,38° para 108,68°. A energia de excitação adiabática calculada foi de $T_e$ = 4,24 eV, enquanto que o valor experimental (QU et al., 2004) disponível na literatura é de $T_e$ = 4,11 eV.

No estado $2^1B_1$, que de acordo com os cálculos de energia de excitação vertical é caracterizado pela transição de elétrons do orbital molecular $5a_1 \rightarrow 2b_1$, observa-se mais uma vez um aumento no comprimento de ligação de 0,20 Å (15,62%), passando de rOO = 1,28 Å para 1,48 Å, e uma diminuição do ângulo de ligação de 36,36° (30,98%), indo de $\theta$OOO = 117,28° para 81,02°. A energia de excitação adiabática calculada foi de $T_e$ = 3,38 eV, enquanto que o valor disponível na literatura (GREIN, 2009a) é de $T_e$ = 3,22 eV.

O erro rms para a comparação entre os valores da distância de ligação para o $O_3$ calculados via SAC-CI e os disponíveis na literatura é de 0,04 Å. Já para o ângulo de ligação tem-se o rms de 1,14° e na comparação entre os valores da energia de excitação adiabática o rms é de 0,14 eV. Para a comparação entre as frequências harmônicas e as disponíveis na literatura (GREIN, 2009a) tem-se valores de rms de 9,89 $cm^{-1}$, 33,79 $cm^{-1}$ e 12,97 $cm^{-1}$ para $\omega_1$, $\omega_2$ e $\omega_3$, respectivamente.

Os estados singletos $1^1A_2$ e $1^1B_2$ com o aumento da distância de ligação de 0,07 Å e 0,16 Å em relação ao estado fundamental, respectivamente, apresentam a transferência de parte da densidade eletrônica para os átomos terminais diminuindo assim a repulsão eletrônica entre o átomo central e os terminais explicando a diminuição do ângulo de ligação para esses estados em relação ao estado fundamental. Situação contrária acontece para o estado $1^1B_1$ onde a densidade eletrônica se concentra em parte ao redor do átomo central fazendo-se assim que haja maior repulsão entre esse átomo e os seus vizinhos, aumentando-se o ângulo de 3,34° em relação ao estado fundamental. Algo análogo acontece para os estados tripletos. Isso pode ser explicado através de um mecanismo de doação de densidade eletrônica no sentido do átomo central para os átomos terminais e retrodoação no sentido contrário, caracterizado com ação de doação-recepção em ambos sentidos. Essas ligações são de fato parcialmente iônicas e parcialmente covalentes, através da densidade eletrônica compartilhada entre os átomos de oxigênio equivalentes.

### 5.1.2 ELFs para o $O_3$

Na Figura 5 tem-se a ELF para o estado fundamental ($X^1A_1$) e mais três estados excitados singletos $1^1A_2$, $1^1B_1$ e $1^1B_2$ do $O_3$. Nela podem-se observar as bacias do caroço

dos átomos de oxigênio, C(O), com 2,11$e$ cada. Duas bacias de valência dissinápticas (bacias de ligação), V(O,O), que têm 1,62$e$ cada e as bacias de valência monossinápticas dos átomos de oxigênio, V(O), sendo que o átomo de oxigênio central tem uma bacia de valência monossináptica com 3,14$e$, e os outros dois átomos de oxigênio têm duas bacias de valência monossinápticas com 2,80$e$ e 2,85$e$ cada.

No estado $1^1A_2$, em relação ao estado fundamental, tem-se uma diminuição da população eletrônica das bacias de valência dissinápticas, V(O,O), o que justifica o aumento no comprimento dessa ligação. Os elétrons dessas bacias migram para a bacia de valência monossináptica do átomo central de oxigênio, V(O(1)) = 3,27$e$. O que justifica a diminuição do ângulo de ligação (aumento da repulsão eletrônica dos elétrons de valência).

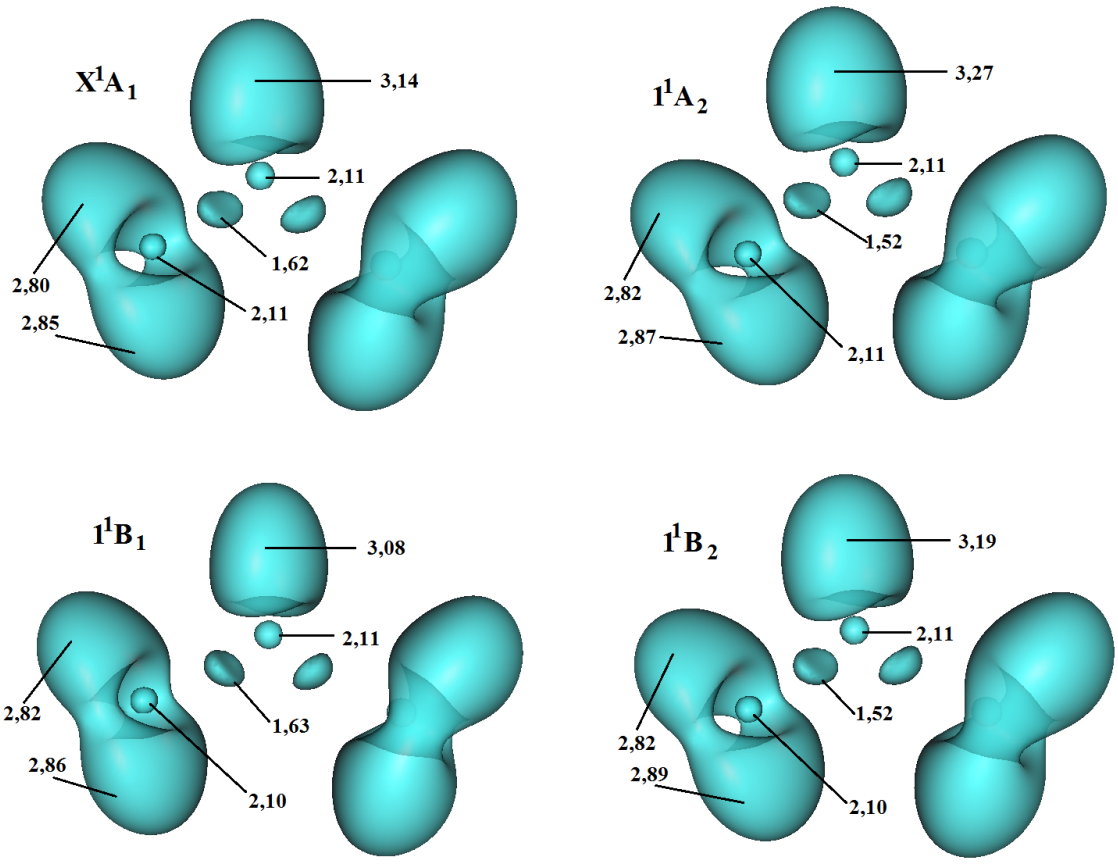


Figura 5 – ELFs obtidas para a molécula de $O_3$ para os primeiros estados eletronicamente excitados, juntamente com a população, em $e$, das bacias.

Na Tabela 2 tem-se a população eletrônica para cada uma das bacias no estado fundamental e alguns dos estados excitados da molécula de ozônio. Através desses dados é possível verificar o que acontece com os elétrons quando se passa do estado fundamental para os estados eletronicamente excitados. Abaixo tem-se a análise separadamente de cada um dos quatro estados eletrônicos excitados em relação ao estado fundamental.

Tabela 2 – Populações das bacias de acordo com a ELF para alguns dos estados eletrônicos excitados do $O_3$, em $e$.

| | $X^1A_1$ | $1^1A_2$ | $1^1B_1$ | $1^1B_2$ | $2^1B_1$ |
|---|---|---|---|---|---|
| C(O(3)) | 2,11 | 2,11 | 2,10 | 2,10 | 2,10 |
| C(O(2)) | 2,11 | 2,11 | 2,10 | 2,10 | 2,10 |
| C(O(1)) | 2,11 | 2,11 | 2,11 | 2,11 | 2,11 |
| V(O(1),O(3)) | 1,62 | 1,53 | 1,65 | 1,52 | 1,53 |
| V(O(1),O(2)) | 1,62 | 1,51 | 1,60 | 1,53 | 1,53 |
| V(O(1)) | 3,14 | 3,27 | 3,08 | 3,19 | 3,11 |
| V(O(3)) | 2,80 | 2,82 | 2,82 | 2,82 | 2,86 |
| V(O(2)) | 2,80 | 2,82 | 2,82 | 2,82 | 2,86 |
| V(O(2)) | 2,85 | 2,87 | 2,86 | 2,89 | 2,89 |
| V(O(3)) | 2,85 | 2,87 | 2,86 | 2,89 | 2,89 |
| Total | 24,01 | 24,02 | 24,00 | 23,91 | 23,98 |

Novamente no estado $1^1A_2$, em relação ao estado fundamental, observa-se uma diminuição da população eletrônica nas bacias de valência dissinápticas, que passam de 1,62$e$ para V(O,O)=1,53$e$, entretanto observa-se uma diminuição da população na bacia de valência monossináptica do átomo de oxigênio central, que vai de 3,14$e$ para V(O(1)) = 3,11$e$, e um aumento da população das bacias de valência monossinápticas dos demais átomos de oxigênio. Nesse estado ($1^1A_2$), ao contrário do que foi observado no estado $1^1B_1$, com a diminuição da população eletrônica da bacia de valência monossináptica do átomo de oxigênio central não se observa um aumento do ângulo de ligação, entretanto essa diminuição (0,03$e$)foi menor do que a observada no estado $1^1B_1$ (0,06$e$). Sendo que o efeito mais pronunciado no estado $1^1A_2$ é a migração dos elétrons das bacias de valência dissinápticas para as bacias de valência monossinápticas dos átomos de oxigênio terminais, que faz com que o comprimento de ligação seja maior neste estado.

### 5.1.3 Intensidades Vibracionais Fundamentais para o $O_3$

#### 5.1.3.1 Primeiro modo vibracional $Q_1$ (estiramento assimétrico) para o $O_3$

A Tabela 3 apresenta as contribuições CCFDF para o primeiro modo vibracional (estiramento assimétrico), bem como suas interações agrupadas de acordo com o tipo de termo no modelo CCFDF. O termo de fluxo de dipolo é pequeno e positivo, já a contribuição cruzada 2C×DF é majoritariamente negativa. Como seria esperado, devido à simetria da ligação oxigênio-oxigênio, o fluxo de carga é menor que a contribuição de carga estática. Como resultado, os valores das intensidades vibracionais fundamentais

QTAIM/CCFDF são mais elevadas para os estados onde o modelo de carga estática possui maior peso para a caracterização das intensidades vibracionais fundamentais.

Tabela 3 – Partições e intensidades no infravermelho resultantes da aplicação do método QTAIM/CCFDF, em km mol$^{-1}$, do modo $Q_1$ (estiramento assimétrico) para o $O_3$ no estado fundamental e nos 15 primeiros estados eletrônicos singletos e tripletos.

| Estado | $C^2$ | $CF^2$ | $DF^2$ | 2C×CF | 2C×DF | 2CF×DF | $A_{CCFDF}$ | $A_{SAC-CI}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $X^1A_1$ | 3,7 | 1,7 | 0,2 | -5,1 | -1,8 | 2,3 | 1,0 | 2,2 |
| $1^1A_2$ | 0,1 | 0,0 | 0,7 | -0,1 | -0,4 | 0,3 | 0,6 | 0,3 |
| $1^1B_1$ | 0,7 | 1,0 | 1,4 | -1,7 | -2,0 | 2,4 | 1,8 | 1,7 |
| $1^1B_2$ | 1,9 | 2,4 | 0,5 | -4,3 | -1,9 | 2,2 | 0,8 | 0,7 |
| $2^1A_1$ | 0,9 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,1 | 0,0 | 1,0 | 1,3 |
| $2^1A_2$ | 0,7 | 0,0 | 0,1 | -0,3 | -0,4 | 0,1 | 0,2 | 0,4 |
| $2^1B_1$ | 3,0 | 1,1 | 0,6 | -3,4 | -2,7 | 1,5 | 0,1 | 0,2 |
| $2^1B_2$ | 4,1 | 4,6 | 0,5 | -8,7 | -2,9 | 3,0 | 0,6 | 1,1 |
| $1^3A_1$ | 1,9 | 2,4 | 0,5 | -4,3 | -1,9 | 2,2 | 0,8 | 0,8 |
| $1^3A_2$ | 0,1 | 0,0 | 0,2 | 0,0 | -0,3 | 0,0 | 0,0 | 0,3 |
| $1^3B_1$ | 0,0 | 0,0 | 0,7 | -0,1 | -0,4 | 0,2 | 0,4 | 0,2 |
| $1^3B_2$ | 0,3 | 0,0 | 0,0 | -0,1 | 0,1 | 0,0 | 0,3 | 0,5 |
| $2^3A_1$ | 0,1 | 9,0 | 3,0 | -4,6 | -2,8 | 1,0 | 5,7 | 5,9 |
| $2^3A_2$ | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,9 |
| $2^3B_1$ | 0,2 | 0,1 | 0,2 | -0,3 | -0,4 | 0,3 | 0,1 | 0,2 |
| $2^3B_2$ | 1,2 | 0,0 | 0,6 | 0,4 | 1,6 | 0,3 | 4,1 | 4,1 |

As parcelas dinâmicas, embora não sigam um padrão de reconhecimento imediato, são maiores devido ao caráter das ligações encontradas no ozônio[1]. Sendo que o coeficiente de correlação de Pearson com o fluxo de dipolo baixo (0,08) tem-se que quase toda a migração da densidade eletrônica nesta molécula é devida, majoritariamente, ao fluxo de carga, de modo que podemos intuir que a polarização da ligação O-O ocorre do átomo central para os átomos terminais. As parcelas de carga, fluxo de carga e a interação entre elas também fornecem as mais importantes contribuições para as intensidades vibracionais fundamentais das deformações angulares para o $O_3$, como pode ser visto na Tabela 4.

Analisando-se a Tabela 3, uma vez que a interação fluxo de carga – fluxo de dipolo é positiva, as contribuições para a derivada do momento dipolar de carga e fluxo de carga possuem o mesmo sinal. As interações de carga – fluxo de carga e carga – fluxo de dipolo são negativas, indicando uma mudança de polaridade oposta para o termo de carga.

[1] As intensidades vibracionais fundamentais encontradas na literatura (ADLER-GOLDEN et al., 1985) para o ozônio no estado fundamental são de 1,0 para o modo $Q_1$, 3,9 para o modo $Q_2$ e 84,1 para o modo $Q_3$.

#### 5.1.3.2 Segundo modo vibracional $Q_2$ (deformação angular) para o $O_3$

Na Tabela 4 para a deformação angular (*bending*), algumas contribuições de fluxo de carga são em alguns casos iguais a zero. Consequentemente, as interações carga – fluxo de carga e carga – fluxo de dipolo também são zero. Muitos dos termos de 2C×CF e 2CF×DF são dominantes na determinação das intensidades vibracionais fundamentais QTAIM/CCFDF das bandas pra esse modo $Q_2$. As estimativas QTAIM/CCFDF para grande parte das intensidades vibracionais fundamentais ficam próximas à somas dos termos que envolvem o fluxo de carga, ou seja, CF+2C×CF+2CF×DF. O erro rms é de 4,01 km mol$^{-1}$ para essa comparação.

Tabela 4 – Partições e intensidades no infravermelho resultantes da aplicação do método QTAIM/CCFDF, em km mol$^{-1}$, do modo $Q_2$ (deformação angular) para o $O_3$ no estado fundamental e nos 15 primeiros estados eletrônicos singletos e tripletos.

| Estado | $C^2$ | $CF^2$ | $DF^2$ | 2C×CF | 2C×DF | 2CF×DF | $A_{CCFDF}$ | $A_{SAC-CI}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $X^1A_1$ | 4,9 | 3,7 | 2,2 | 44,3 | -6,5 | -45,2 | 3,4 | 3,8 |
| $1^1A_2$ | 1,3 | 2,5 | 1,3 | -3,6 | -2,6 | 3,6 | 2,5 | 2,7 |
| $1^1B_1$ | 0,9 | 0,6 | 0,0 | 1,4 | -0,3 | -0,2 | 2,4 | 2,5 |
| $1^1B_2$ | 0,7 | 0,3 | 0,1 | 0,8 | 0,5 | 0,3 | 2,7 | 2,9 |
| $2^1A_1$ | 4,0 | 11,0 | 0,6 | -4,2 | -9,7 | 10,6 | 12,3 | 12,2 |
| $2^1A_2$ | 0,4 | 0,1 | 0,0 | 0,4 | -0,3 | -0,1 | 0,5 | 0,5 |
| $2^1B_1$ | 1,2 | 0,6 | 0,0 | 1,7 | 0,3 | 0,2 | 4,0 | 4,2 |
| $2^1B_2$ | 1,2 | 0,6 | 0,0 | 1,7 | 0,2 | 0,1 | 3,8 | 3,8 |
| $1^3A_1$ | 1,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,1 | 0,0 | 1,1 | 1,1 |
| $1^3A_2$ | 0,1 | 1,3 | 0,5 | 0,7 | 0,5 | 1,6 | 4,7 | 4,4 |
| $1^3B_1$ | 1,3 | 2,5 | 1,3 | -3,6 | -2,6 | 3,6 | 2,5 | 2,8 |
| $1^3B_2$ | 0,3 | 0,4 | 1,4 | -0,7 | -1,3 | 1,5 | 1,6 | 1,6 |
| $2^3A_1$ | 0,1 | 0,0 | 1,1 | 0,0 | 7,8 | 0,0 | 9,0 | 9,3 |
| $2^3A_2$ | 2,4 | 0,1 | 0,0 | 0,7 | 0,2 | 0,0 | 3,4 | 3,1 |
| $2^3B_1$ | 0,1 | 1,2 | 0,4 | 0,9 | 0,5 | 1,4 | 4,5 | 6,4 |
| $2^3B_2$ | 3,3 | 0,3 | 0,0 | 2,1 | 0,3 | 0,1 | 6,1 | 5,4 |

A contribuição do fluxo de dipolo e as suas interações são quase que nulas por causa da simetria molecular. Como resultado: só contribuições de carga, fluxo de dipolo e suas interações são diferentes de zero. Para todas essas vibrações, muitas das vezes, as interações carga – fluxo de dipolo são negativas e cancelam de forma eficiente a soma carga + fluxo de dipolo. Isso explica os pequenos valores das intensidades vibracionais fundamentais nesse anulamento dos termos CCFDF, mesmo apesar do deslocamento da nuvem eletrônica durante a maior movimentação dos átomos na ligação.

#### 5.1.3.3 Terceiro modo vibracional $Q_3$ (estiramento simétrico) para o $O_3$

O acordo entre as intensidades vibracionais fundamentais via QTAIM/CCFDF e as calculadas a partir das funções de onda SAC-CI/cc-pVTZ é bom, com um erro rms de 0,827 km mol$^{-1}$, quando consideramos o estiramento simétrico como pode ser visto na Tabela 5.

Tabela 5 – Partições e intensidades no infravermelho resultantes da aplicação do método QTAIM/CCFDF, em km mol$^{-1}$, do modo $Q_3$ (estiramento simétrico) para o $O_3$ no estado fundamental e nos 15 primeiros estados eletrônicos singletos e tripletos.

| Estado | $C^2$ | $CF^2$ | $DF^2$ | 2C×CF | 2C×DF | 2CF×DF | $A_{CCFDF}$ | $A_{SAC-CI}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $X^1A_1$ | 9,8 | 41,9 | 0,0 | 12,5 | 0,3 | 12,2 | 76,7 | 76,3 |
| $1^1A_2$ | 2,3 | 2,7 | 1,1 | 7,6 | -0,7 | -9,5 | 3,5 | 3,7 |
| $1^1B_1$ | 1,5 | 0,9 | 0,8 | 23,5 | -2,1 | -17,0 | 7,6 | 7,1 |
| $1^1B_2$ | 8,5 | 28,9 | 0,7 | -0,7 | 2,8 | 22,5 | 62,7 | 62,9 |
| $2^1A_1$ | 21,2 | 74,9 | 1,6 | -36,7 | -18,4 | 64,5 | 107,1 | 108,9 |
| $2^1A_2$ | 1,0 | 3,3 | 0,8 | 0,5 | 0,0 | 1,3 | 6,9 | 7,0 |
| $2^1B_1$ | 3,9 | 11,0 | 0,4 | 21,5 | -2,6 | -13,6 | 20,6 | 19,1 |
| $2^1B_2$ | 4,8 | 11,3 | 1,7 | 46,4 | -5,7 | -27,6 | 30,9 | 29,0 |
| $1^3A_1$ | 0,7 | 0,3 | 0,1 | 0,8 | 0,5 | 0,3 | 2,7 | 2,9 |
| $1^3A_2$ | 2,9 | 7,8 | 2,4 | -2,5 | -1,4 | 8,7 | 17,9 | 17,1 |
| $1^3B_1$ | 8,3 | 27,2 | 0,1 | 37,6 | -0,7 | -9,4 | 63,1 | 63,3 |
| $1^3B_2$ | 0,1 | 0,7 | 0,2 | 0,5 | 0,3 | 0,8 | 2,6 | 2,4 |
| $2^3A_1$ | 0,1 | 0,3 | 2,7 | 3,9 | 0,3 | 7,0 | 14,3 | 14,2 |
| $2^3A_2$ | 14,2 | 61,9 | 0,4 | 5,6 | 0,5 | 8,7 | 91,3 | 91,1 |
| $2^3B_1$ | 0,3 | 6,3 | 3,3 | -2,9 | -2,1 | 9,1 | 14,0 | 14,6 |
| $2^3B_2$ | 4,4 | 4,2 | 0,0 | 8,6 | 0,6 | 5,6 | 23,4 | 23,5 |

Na Tabela 5 os valores dos termos de carga e fluxo de carga são os maiores na grande parte dos estados eletrônicos excitados, enquanto que o termo de fluxo de dipolo apresenta valores praticamente nulos. Já termos cruzados que envolvem o fluxo de carga como é o caso de 2CxCF apresentam valores maiores que os termos que envolvem o fluxo de dipolo como é o caso do termo 2CFxDF. De fato, pode-se aqui notar a importância dos termos de carga e de fluxo de carga em detrimento ao termo de fluxo de dipolo na formação das intensidades vibracionais fundamentais no $O_3$.

A regressão mostrada na Figura 6 tem uma inclinação de 0,99, indicando forte correlação entre as intensidades vibracionais fundamentais via QTAIM/CCFDF e as calculadas via SAC-CI/cc-pVTZ.

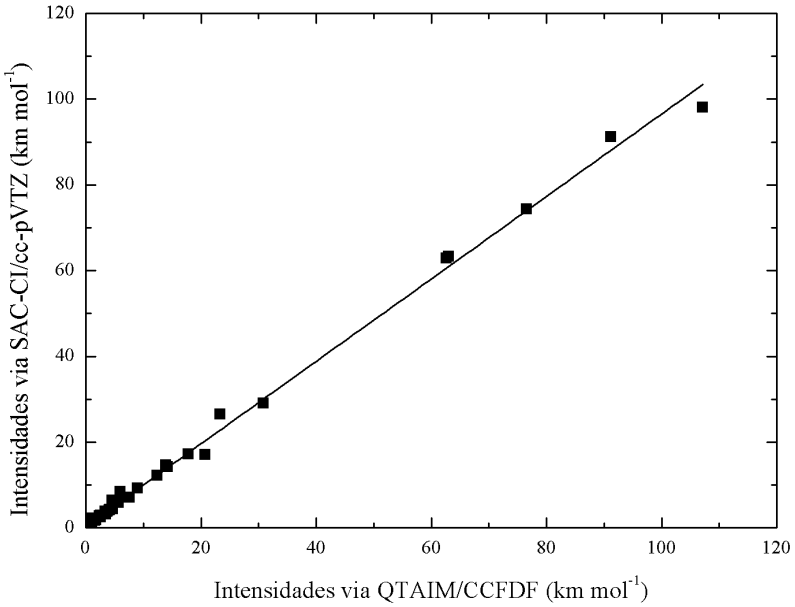


Figura 6 – Gráfico das intensidades vibracionais fundamentais calculadas através de parâmetros QTAIM/CCFDF vs. as intensidades vibracionais fundamentais calculadas através de parâmetros SAC-CI/cc-pVTZ para o $O_3$ no estado fundamental e nos 15 primeiros estados eletrônicos singletos e tripletos.

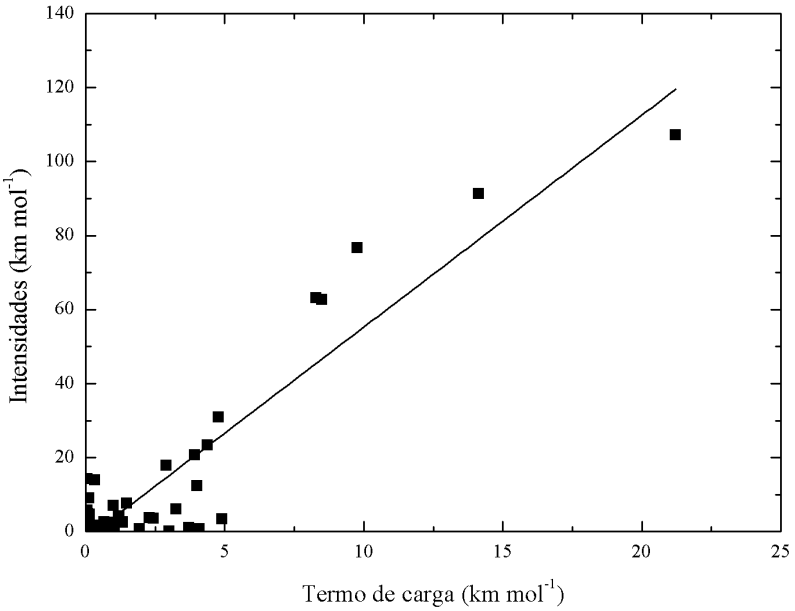


Figura 7 – Gráfico do termo de carga ($C^2$) vs. as intensidades vibracionais fundamentais calculadas através de parâmetros QTAIM/CCFDF para o $O_3$ no estado fundamental e nos 15 primeiros estados eletrônicos singletos e tripletos.

A Figura 7 mostra a correlação entre a contribuição de carga e as intensidades vibracionais fundamentais no caso do $O_3$ (coeficiente de correlação de Pearson de 0,93). A Figura 8 mostra a correlação entre a contribuição de fluxo de carga e as intensidades

vibracionais fundamentais (coeficiente de correlação de Pearson de 0,97). Seria, pois, interessante calcular a continuação do grupo de moléculas com substituições individuais até o $TeO_2$, passando por $SO_2$ e $SeO_2$, o que será feito nas próximas sessões. Isso permitiria conferir se os fluxos (de carga e de dipolo da derivada do momento de dipolo de cada átomo) quando comparados à intensidade, nesse caso, mantém-se nulos ou se seguem a linearidade, passando para valores positivos no átomo de S e negativos nos átomos de Se e Te.

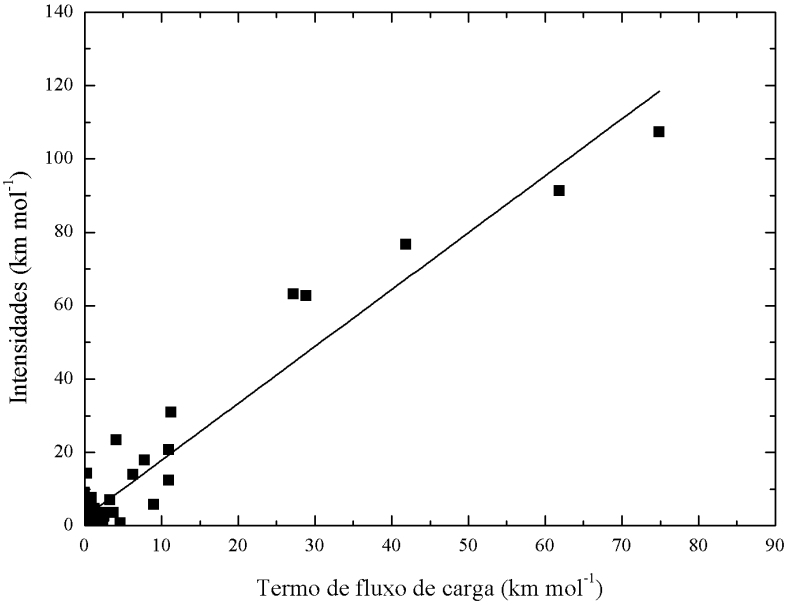


Figura 8 – Gráfico do termo de fluxo de carga ($CF^2$) vs. as intensidades vibracionais fundamentais calculadas através de parâmetros QTAIM/CCFDF para o $O_3$ no estado fundamental e nos 15 primeiros estados eletrônicos singletos e tripletos.

Na Figura 9, tem-se que as barras verticais no gráfico para a soma de termos $CF^2$+2C×CF+2CF×DF apresentam os maior valores para os estados eletrônicos $2^1A_1$ (102,8 km $mol^{-1}$), $2^3A_2$ (76,2 km $mol^{-1}$) e o para o estado fundamental (66,6 km $mol^{-1}$). Cerca de $86,85\%$ dos resultados das intensidades fundamentais são explicados pela interação da soma de termos $CF^2$+2C×CF+2CF×DF, enquanto que o termo de fluxo de carga ($CF^2$) explica $52,00\%$ dos resultados das intensidades fundamentais. A média do termo ($CF^2$+2C×CF+2CF×DF) é de 29,6 km $mol^{-1}$ e a média para o termo de fluxo de carga fica em 17,7 km $mol^{-1}$. Já a média das intensidades apresenta valor de 34,1 km $mol^{-1}$, tudo isso para o terceiro modo de vibração (estiramento simétrico).

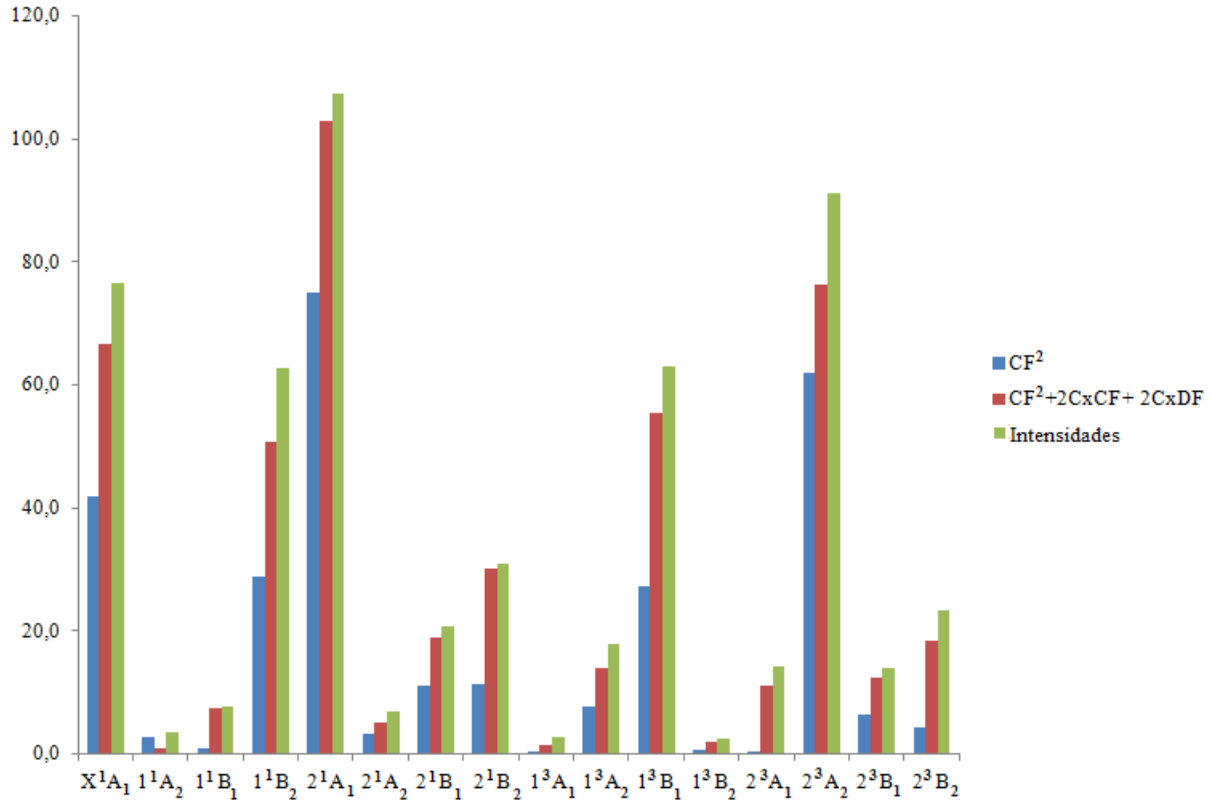


Figura 9 – Gráfico das contribuições que contêm o fluxo de carga e as intensidades vibracionais fundamentais do estiramento simétrico (modo $Q_3$) do $O_3$ no estado fundamental e nos 15 primeiros estados eletrônicos singletos e tripletos, valores em km $mol^{-1}$.

Para a Figura 10, tem-se que no gráfico para a soma de termos $CF^2$+$DF^2$ apresentam os maiores valores para os estados eletrônicos $2^1A_1$ (76,5 km $mol^{-1}$), $2^3A_2$ (62,3 km $mol^{-1}$) e o para o estado fundamental (41,9 km $mol^{-1}$). Cerca de $55,00\%$ dos resultados das intensidades fundamentais são explicados pela interação da soma de termos $CF^2$+$DF^2$, enquanto que o termo de carga estática ($C^2$) explica $15,40\%$ dos resultados da intensidades fundamentais. A média do termo de soma das contribuições dinâmicas $CF^2$+$DF^2$ é de 18,7 km $mol^{-1}$ e a média para o termo de carga estática fica em 5,2 km $mol^{-1}$, já a média das intensidades apresenta valor de 34,1 km $mol^{-1}$, tudo isso para o terceiro modo de vibração (estiramento simétrico). De fato, fica evidente aqui a importância das contribuições dinâmicas para a determinação das intensidades fundamentais.

O deslocamento da densidade eletrônica no $O_3$ explica a ocupação em torno de algum átomo em particular dessa molécula onde em muitos estados a carga esteja positiva, ou seja, há alta aceitabilidade de retorno da densidade eletrônica ao átomo doador. Na verdade os termos de carga para esses estados são tão baixos na Tabela 5, algumas

vezes, que podemos então aproximar esses resultados para um modelo baseado no termos dinâmicos, não dizendo aqui que os termos de carga e fluxo de carga são evidentemente desprezíveis.

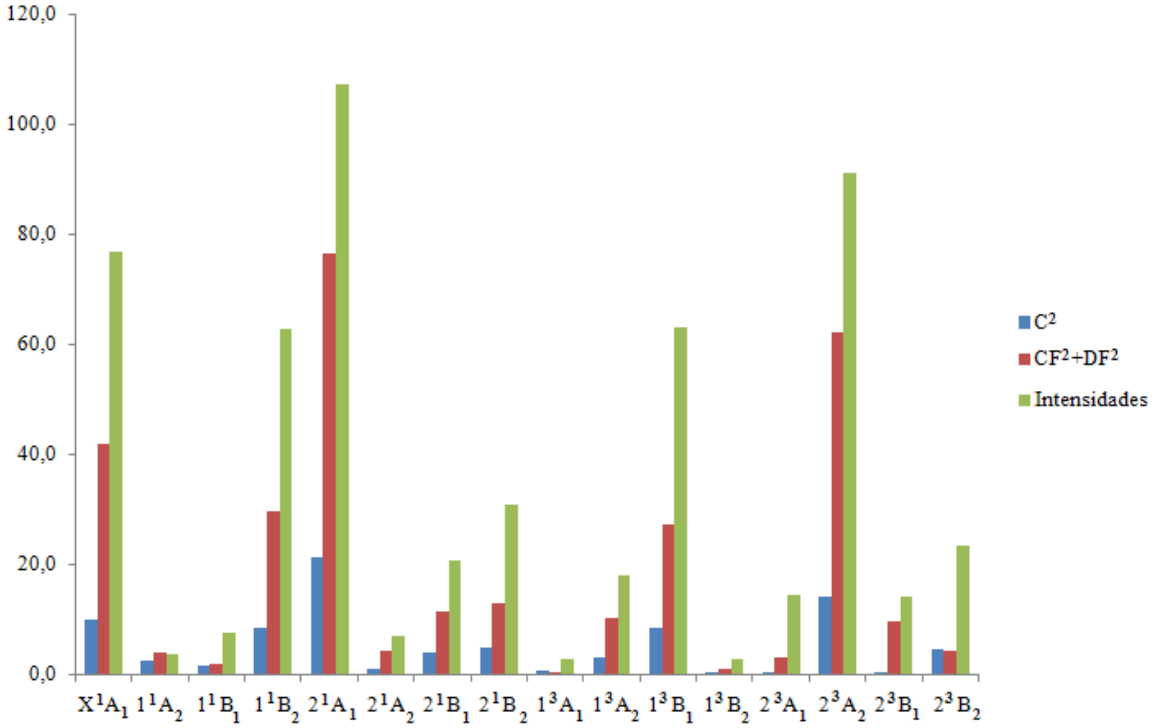


Figura 10 – Gráfico dos termos estáticos ($C^2$), dinâmicos ($CF^2$+$DF^2$) e intensidades vibracionais fundamentais do estiramento simétrico (modo $Q_3$) do $O_3$ no estado fundamental e nos 15 primeiros estados eletrônicos singletos e tripletos, valores em km $mol^{-1}$.

Cargas estáticas líquidas obtidas a partir de vibrações são contaminadas por parcelas dinâmicas, tornando a informação relativa à carga menos acessível, à medida que as ligações de uma molécula se tornam menos polares. O modelo de cargas pontuais estáticas falha nesse caso, e somente através do uso de fatores dinâmicos que contrapõem a contribuição estática (polarização e transferência de carga) é possível reproduzir os valores observados para a análise feita até aqui para o ozônio. Com efeito, modelos para a descrição de estrutura eletrônica não devem ignorar os relaxamentos dipolares da densidade de carga, que são característicos do movimento vibracional. Contribuições de fluxo de carga resultantes da transferência intramolecular de carga são consideradas na maioria dos modelos de descrição eletrônica. No entanto, as baixas contribuições de fluxo de dipolo se devem às pequenas mudanças na polarização dos dipolos atômicos durante as vibrações moleculares. De fato, fica evidente aqui a importância das contribuições dinâmicas para a determinação das

intensidades vibracionais fundamentais, sobretudo, como já falamos do termo de fluxo de carga.

#### 5.1.3.4 Análise dos Tensores Polares para o $O_3$

Os tensores polares atômicos podem ser girados de modo que um dos eixos seja o da ligação e os outros dois perpendiculares a ele. Os elementos tensoriais $p^{O(2)}_{xx'}$, $p^{O(2)}_{yy'}$ e $p^{O(2)}_{zz'}$, transformados para um sistema de coordenadas correspondente com o eixo z' ao longo da ligação O-O e o eixo x' perpendicular a ele são apresentados na Tabela 6. Chama a atenção o fato de na Tabela 6, os valores para o termo $p^{O(2)}_{zz'}$ do tensor (logo após a reorientação da molécula) serem altos e negativos explicando também os valores obtidos na Tabela 5 para o estiramento simétrico sendo esse que possui maior contribuição para as intensidades vibracionais fundamentais.

Tabela 6 – Elementos dos tensores polares atômicos (em $e$) do $O_3$ no estado fundamental e nos 15 primeiros estados eletrônicos singletos e tripletos, após a reorientação da ligação química O-O do $O_3$ sobre o plano z'.

| Estados | $p^{O(2)}_{xx'}$ | $p^{O(2)}_{yy'}$ | $p^{O(2)}_{zz'}$ |
|---|---|---|---|
| $X^1A_1$ | -0,07 | -0,19 | -0,86 |
| $1^1A_2$ | -0,05 | -0,14 | -0,62 |
| $1^1B_1$ | -0,05 | -0,13 | -0,66 |
| $1^1B_2$ | -0,03 | -0,05 | -0,79 |
| $2^1A_1$ | -0,01 | -0,02 | -0,98 |
| $2^1A_2$ | -0,07 | -0,20 | -0,65 |
| $2^1B_1$ | -0,01 | -0,02 | -0,72 |
| $2^1B_2$ | -0,08 | -0,23 | -0,76 |
| $1^3A_1$ | -0,03 | -0,05 | -0,61 |
| $1^3A_2$ | -0,06 | -0,17 | -0,72 |
| $1^3B_1$ | -0,07 | -0,20 | -0,83 |
| $1^3B_2$ | -0,09 | -0,25 | -0,58 |
| $2^3A_1$ | -0,03 | -0,05 | -0,70 |
| $2^3A_2$ | -0,01 | -0,02 | -0,96 |
| $2^3B_1$ | -0,06 | -0,15 | -0,68 |
| $2^3B_2$ | -0,04 | -0,07 | -0,75 |

O elemento tensorial $p^{O(2)}_{zz'}$ é sempre negativo e possui grande semelhança entre estados de mesma simetria no grupo C2v, i.e., no estado $2^1B_2$ e no estado $2^3B_2$, os valores dos termos $p^{O(2)}_{zz'}$ são -0,76$e$ e -0,75$e$, respectivamente. Enquanto os termos $p^{O(2)}_{xx'}$ e $p^{O(2)}_{yy'}$ também são todos negativos, podem ser justificados pela ressonância que o ocorre no ozônio.

O termo de fluxo de carga é o termo preponderante para a determinação das intensidades vibracionais fundamentais dos estados, fenômeno esse que pode ser visto também na importância dos altos valores do elemento $p_{zz'}^{O(2)}$ que tem boa correlação negativa (-0,97) com o modo $Q_3$ como fica evidenciado na Figura 11.

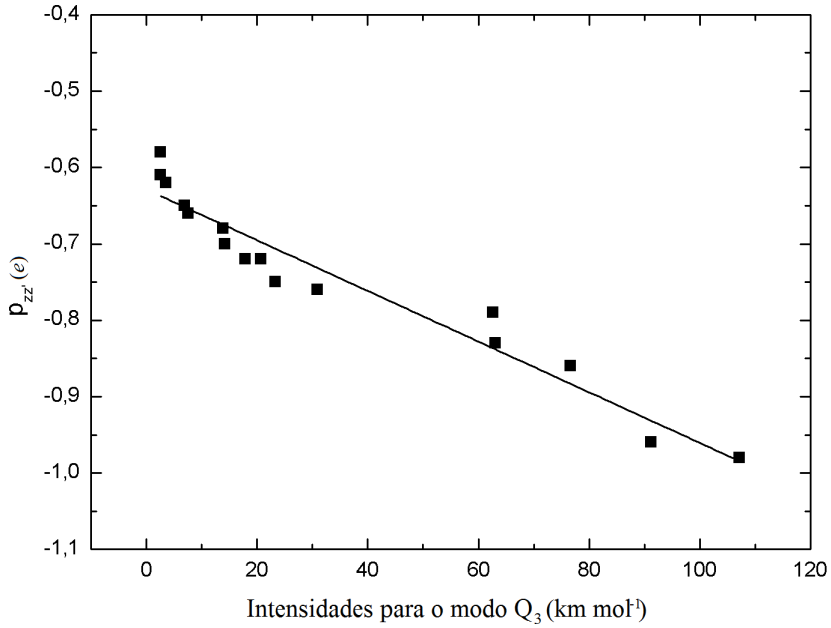


Figura 11 – Gráfico do elemento tensorial $p_{zz'}$ vs as intensidades vibracionais fundamentais do estiramento simétrico (modo $Q_3$) do $O_3$ no estado fundamental e nos 15 primeiros estados eletrônicos singletos e tripletos.

A correlação entre o termo de carga e o elemento tensorial $p_{zz'}^{O(2)}$ é de -0,94 e entre o termo de fluxo de carga e o elemento tensorial $p_{zz'}^{O(2)}$ também é de -0,94. Tem-se aqui forte correlação negativa entre $p_{zz'}^{O(2)}$ e o termo dinâmico de fluxo de carga, explicando assim a importância desse termo para a formação das intensidades vibracionais fundamentais no $O_3$.

### 5.1.4 Parâmetros Estruturais e Frequências Vibracionais para o $SO_2$

As estruturas de equilíbrio da molécula de $SO_2$ no estado fundamental, $X^1A_1$, e nos 15 primeiros estados eletrônicos excitados singletos e tripletos, foram calculados com o método SAC-CI/cc-pVTZ para encontrar os parâmetros estruturais e as energias de excitação adiabáticas. Os dados obtidos com esses cálculos estão na Tabela 7, juntamente com os valores de energias de excitação adiabáticas calculados e os valores experimentais disponíveis na literatura. A estrutura obtida para o estado fundamental, foi de rSO =

1,44 Å e $\theta$OSO = 119,21°. Esses valores apresentam boa concordância com os valores experimentais (HERZBERG, 1966) disponíveis na literatura, que são de rSO = 1,43 Å e $\theta$OSO = 119,5°.

Tabela 7 – Frequências vibracionais no infravermelho do $SO_2$, em $cm^{-1}$, parâmetros geométricos, em Å e graus, e energias adiabáticas, em eV, para a simetria C2v do estado fundamental e os 15 primeiros estados eletrônicos excitados singletos e tripletos.

| Estado | $\omega_1$ ($cm^{-1}$) | $\omega_2$ ($cm^{-1}$) | $\omega_3$ ($cm^{-1}$) | r (Å) | $\theta$(°) | $T_e$ (eV) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $X^1A_1$ | 1156,15 | 524,79 | 1364,31 | 1,44 | 119,21 | |
| Ref. | 1151[a] | 518[a] | 1362[a] | 1,43[b] | 119,5[b] | |
| $1^1A_2(5b_2 \rightarrow 3b_1)$ | 901,54 | 576,81 | 1040,02 | 1,53 | 93,84 | 3,35 |
| Ref. | | | | 1,53[c] | 99[c] | 3,463[c] |
| $1^1B_1(8a_1 \rightarrow 3b_1)$ | 609,94 | 382,75 | 973,43 | 1,52 | 121,51 | 4,02 |
| Ref. | | | | 1,52[d] | 121[d] | 3,95[e] |
| $1^1B_2(1a_2 \rightarrow 3b_1)$ | 450,44 | 395,16 | 971,84 | 1,54 | 104,43 | 5,37 |
| Ref. | | | | 1,552[f] | 103,75[f] | 5,67[g] |
| $2^1A_1(8a_1 \rightarrow 9a_1)$ | 700,47 | 581,52 | 895,22 | 1,53 | 165,78 | 5,53 |
| Ref. | | | | 1,51[d] | 166,2[d] | 5,46[d] |
| $2^1A_2(4b_2 \rightarrow 3b_1)$ | 343,70 | 160,02 | 723,38 | 1,55 | 107,39 | 4,30 |
| $2^1B_1(7a_1 \rightarrow 3b_1)$ | 917,24 | 386,00 | 1219,71 | 1,57 | 117,05 | 5,81 |
| $2^1B_2(8a_1^5b_2 \rightarrow 3b_1^2)$ | 291,72 | 189,32 | 624,87 | 1,57 | 108,92 | 6,56 |
| $1^3A_1(2b_1 \rightarrow 3b_1)$ | 845,49 | 391,06 | 1343,10 | 1,60 | 113,55 | 6,26 |
| Ref. | | | | 1,58[d] | 113,6[d] | 6,6[d] |
| $1^3A_2(5b_2 \rightarrow 3b_1)$ | 812,66 | 550,80 | 962,34 | 1,54 | 93,70 | 3,57 |
| Ref. | | | | 1,53[d] | 94[d] | 3,35[h] |
| $1^3B_1(8a_1 \rightarrow 3b_1)$ | 343,70 | 160,02 | 723,38 | 1,50 | 126,91 | 3,24 |
| Ref. | | | | 1,493[i] | 126,2[i] | 3,195[i] |
| $1^3B_2(1a_2 \rightarrow 3b_1)$ | 325,75 | 209,98 | 746,18 | 1,54 | 105,58 | 3,28 |
| Ref. | | | | 1,55[d] | 105,5[d] | 3,39[d] |
| $2^3A_1(8a_1 \rightarrow 9a_1)$ | 170,46 | 128,47 | 754,10 | 1,53 | 165,89 | 5,69 |
| $2^3A_2(4b_2 \rightarrow 3b_1)$ | 914,64 | 429,67 | 1106,22 | 1,55 | 107,62 | 6,19 |
| $2^3B_1(7a_1 \rightarrow 3b_1)$ | 923,26 | 392,57 | 1294,84 | 1,57 | 117,27 | 5,27 |
| $2^3B_2(8a_1^5b_2 \rightarrow 3b_1^2)$ | 777,25 | 545,74 | 955,43 | 1,57 | 109,14 | 5,90 |

[a](PERSON; ZERBI, 1982), [b](HERZBERG, 1966), [c](BRAND; NANES, 1973), [d](ZHANG et al., 2008), [e](WANG et al., 2017), [f](HOY; BRAND, 1978), [g](BECKER et al., 1995), [h](HUANG et al., 2001), [i](JOENS, 1996)
Os dados das referências *a*, *b*, *c*, *e*, *f*, *g*, *h* e *i* são experimentais enquanto que apenas o dado *d* é teórico.

O estado $1^1A_2$, de acordo com os cálculos de energia de excitação vertical, é caracterizado pela transição de elétrons do orbital molecular $5b_2 \rightarrow 3b_1$. A partir dos cálculos SAC-CI para esse estado, Tabela 7, encontram-se os seguintes valores: rSO = 1,53 Å, $\theta$OSO = 93,84° e $T_e$ = 3,35 eV. Esses valores apresentam boa concordância com os valores disponíveis na literatura (BRAND; NANES, 1973), rSO = 1,53 Å, $\theta$OSO = 99° e $T_e$ = 3,463 eV. Há um aumento no comprimento de ligação de 0,09 Å (6,3%), passando de

rSO = 1,44 Å para 1,53 Å, e uma diminuição no ângulo de ligação de 25,37° (21,28%), indo de $\theta$OSO = 119,21° para 93,84°.

Para o estado $1^1B_1$, que de acordo com os cálculos de energia de excitação vertical, é caracterizado pela transição de elétrons do orbital molecular $8a_1 \rightarrow 3b_1$ a energia de excitação adiabática calculada, $T_e$ = 4,02 eV, está em concordância com o valor disponível na literatura (ZHANG et al., 2008), que é de 3,95 eV. Nesse estado tem-se um ângulo de ligação distante ao valor no estado fundamental, o ângulo passa de 119,21° para $\theta$OSO = 121,51°, um aumento de 2,3° (1,9%). Tem-se também um aumento no comprimento de ligação de 0,08 Å (5,56%), que passa de 1,44 Å para rSO = 1,52 Å.

O erro rms para a comparação entre os valores da distância de ligação para o $SO_2$ é de 0,01 Å, entre os calculados via SAC-CI e os disponíveis na literatura (ZHANG et al., 2008). Já para o ângulo de ligação tem-se o rms de 0,35° e na comparação entre os valores da energia de excitação adiabática o rms é de 3,78 eV.

Para o estado $1^1B_2$, que de acordo com os cálculos de energia vertical, é caracterizado pela transição de elétrons do orbital molecular $1a_2 \rightarrow 3b_1$, observa-se a diminuição do ângulo de ligação de 14,78° (12,40%), passando de 119,21° para $\theta$OSO = 104,43° e um aumento no comprimento de ligação de 0,10 Å (7,0%), indo de rSO = 1,44 Å para 1,54 Å.

No estado $1^3A_1$, de acordo com os cálculos de energia de excitação vertical, é caracterizado pela transição de elétrons do orbital molecular $2b_1 \rightarrow 3b_1$, os parâmetros estruturais calculados, Tabela 7, foram rSO = 1,60 Å e $\theta$OSO = 113,55° e a energia de excitação adiabática calculada foi de $T_e$ = 6,26 eV. Os parâmetros estruturais disponíveis na literatura (ZHANG et al., 2008) para esse estado são rSO = 1,58 Å e $\theta$OSO = 113,6° e a energia de excitação adiabática da literatura (ZHANG et al., 2008) é de $T_e$ = 6,6 eV. Nota-se um aumento no comprimento de ligação bem acentuado de 0,16 Å (11,11%), passando de rSO = 1,44 Å para 1,60 Å, e uma diminuição no ângulo de ligação de 5,66° (4,75%), indo de $\theta$OSO = 119,21 para 113,55°.

### 5.1.5 ELFs para o $SO_2$

A ELF para a molécula de $SO_2$ no estado fundamental e primeiro estado singleto, Figura 12, mostra as bacias do caroço dos átomos de oxigênio, C(O), com 2,11$e$ cada, e do átomo de enxofre, C(S), com 10,09$e$. Observa-se também as bacias de valência dissinápticas

(bacias de ligação), V(S,O), com 1,94$e$ cada, e as bacias de valência monossinápticas dos átomos de oxigênio, V(O), com 2,65$e$ e 2,90$e$, e a do átomo de enxofre, V(S), com 2,68$e$.

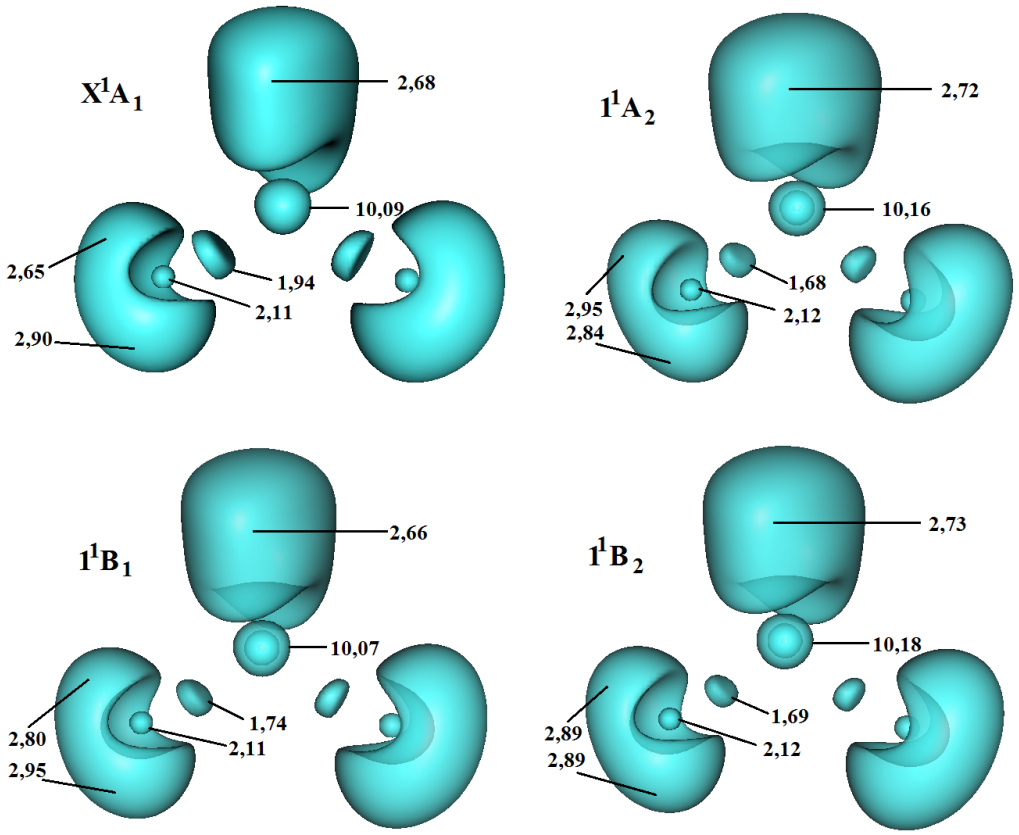


Figura 12 – ELFs obtidas para a molécula de $SO_2$ para os primeiros estados eletronicamente excitados, juntamente com a população, em $e$, das bacias.

Analisando-se, separadamente, cada um dos três estados eletrônicos excitados singletos de menor energia em relação ao estado fundamental, tem-se o seguinte:

Para o estado $1^1A_2$, em relação ao estado fundamental, pela análise dos dados populacionais, Tabela 8, observa-se uma diminuição da população eletrônica das bacias de valência dissinápticas, que passam de 1,94$e$ para V(S,O) = 1,68$e$. Esses elétrons migram para a bacia de valência monossináptica do átomo de enxofre, que vai de 2,68$e$ para V(S) = 2,72$e$, e dos átomos de oxigênio, que passam de 2,65$e$ e 2,90$e$ para $V(O_1)$ = 2,95$e$ e $V(O_2)$ = 2,84$e$, respectivamente. Como efeito da diminuição da população nas bacias de ligação tem-se um aumento no comprimento de ligação. A densidade eletrônica que migra para a bacia de valência monossináptica do átomo de enxofre faz com que aumente a repulsão eletrônica dos elétrons da camada de valência e, com isso, tem-se a diminuição do ângulo de ligação.

Para o estado $1^1B_1$, em relação ao estado fundamental, pela análise populacional nota-se que, como consequência da diminuição da população eletrônica das bacias de valência dissinápticas, que passam de 1,94$e$ para V(S,O) = 1,74$e$, tem-se um aumento da população eletrônica nas bacias de valência monossinápticas. Com a migração dos elétrons das bacias de ligação tem-se o aumento no comprimento de ligação. Como as populações das bacias de valência monossináptica dos átomos de oxigênio aumentam tem-se o aumento no ângulo de ligação, para melhor acomodação da densidade eletrônica para os átomos terminais. Na Tabela 8 têm-se as populações eletrônicas para cada uma das bacias nos estados fundamental e excitados.

Tabela 8 – Populações das bacias de acordo com a ELF para alguns dos estados eletrônicos excitados do $SO_2$, em $e$.

| | $X^1A_1$ | $1^1A_2$ | $1^1B_1$ | $1^1B_2$ |
|---|---|---|---|---|
| C(S) | 10,09 | 10,16 | 10,07 | 10,18 |
| C(O(1)) | 2,11 | 2,12 | 2,11 | 2,12 |
| C(O(2)) | 2,11 | 2,12 | 2,11 | 2,12 |
| V(S,O(2)) | 1,94 | 1,68 | 1,74 | 1,69 |
| V(S,O(1)) | 1,94 | 1,68 | 1,74 | 1,69 |
| V(O(2)) | 2,90 | 2,84 | 2,95 | 2,89 |
| V(O(1)) | 2,90 | 2,84 | 2,95 | 2,89 |
| V(O(1)) | 2,65 | 2,95 | 2,80 | 2,89 |
| V(O(2)) | 2,65 | 2,95 | 2,80 | 2,89 |
| V(S) | 2,68 | 2,72 | 2,66 | 2,73 |
| Total | 31,97 | 32,06 | 31,93 | 32,09 |

Para o estado $1^1B_2$ através da análise populacional, Tabela 8, nota-se que há uma diminuição na população eletrônica das bacias de valência dissinápticas com um consequente aumento na população das bacias de valência monossinápticas, em relação ao estado fundamental. Com a migração dos elétrons das bacias de ligação tem-se o aumento no comprimento de ligação, como efeito da transição eletrônica. Como parte dos elétrons migram para a bacia de valência monossináptica do átomo de enxofre tem-se o aumento na repulsão eletrônica e, consequentemente, a diminuição do ângulo de ligação.

### 5.1.6 Intensidades Vibracionais Fundamentais para o $SO_2$

#### 5.1.6.1 Primeiro modo vibracional $Q_1$ (estiramento assimétrico) para o $SO_2$

Para o primeiro modo vibracional $Q_1$ (estiramento assimétrico), como podemos ver pela Tabela 9, tem-se que o erro rms de 0,40 km mol$^{-1}$ para a comparação entre as intensi-

dades vibracionais fundamentais calculadas ao nível SAC-CI/cc-pVTZ e QTAIM/CCFDF, de modo que se tem o termo de carga estática figurando entre o maior entre os três termos CCFDF, como nos estados $1^1B_1$, $1^3A_2$ e $1^3B_1$, com 135,4 km mol$^{-1}$, 135,6 km mol$^{-1}$, e 193,7 km mol$^{-1}$, respectivamente. Evidenciando assim a importância do termo $C^2$ para a descrição desse estados.

Tabela 9 – Partições e intensidades no infravermelho resultantes da aplicação do método QTAIM/CCFDF, em km mol$^{-1}$, do modo $Q_1$ (estiramento assimétrico) para o $SO_2$ no estado fundamental e nos 15 primeiros estados eletrônicos singletos e tripletos.

| Estado | $C^2$ | $CF^2$ | $DF^2$ | 2C×CF | 2C×DF | 2CF×DF | $A_{CCFDF}$ | $A_{SAC-CI}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $X^1A_1$ | 32,3 | 32,5 | 22,3 | -64,8 | 53,7 | -53,9 | 22,1 | 22,8 |
| $1^1A_2$ | 122,4 | 33,3 | 1,1 | -127,7 | -22,9 | 12,0 | 18,2 | 18,1 |
| $1^1B_1$ | 135,4 | 12,2 | 76,5 | 9,5 | -203,6 | -12,2 | 17,8 | 17,3 |
| $1^1B_2$ | 111,9 | 93,4 | 148,5 | -232,1 | 25,6 | -51,9 | 95,4 | 96 |
| $2^1A_1$ | 68,5 | 126 | 130,3 | -283,2 | 194,7 | -163,5 | 72,8 | 72,5 |
| $2^1A_2$ | 50,7 | 21 | 56,6 | -429,5 | 342,4 | -31,9 | 9,3 | 9,4 |
| $2^1B_1$ | 92,1 | 4,8 | 74,1 | 42 | -165,2 | -37,7 | 10,1 | 10,8 |
| $2^1B_2$ | 4,7 | 34 | 35,6 | 0,7 | -8,3 | -59,6 | 7,1 | 7,5 |
| $1^3A_1$ | 98,5 | 4 | 64 | 39,8 | -158,8 | -32,1 | 15,4 | 15,4 |
| $1^3A_2$ | 135,6 | 108,5 | 21,4 | -231,1 | 27,9 | -54,8 | 7,5 | 7,3 |
| $1^3B_1$ | 193,7 | 3,6 | 80,8 | -52 | -250,1 | 65,4 | 41,4 | 41,4 |
| $1^3B_2$ | 36,4 | 4,3 | 22,6 | 24,3 | -57,3 | -19,4 | 10,9 | 10,8 |
| $2^3A_1$ | 117,4 | 120 | 71,2 | 100 | -182,8 | -200 | 25,8 | 25,3 |
| $2^3A_2$ | 83,1 | 3,1 | 51,3 | 32,1 | -130,6 | -25,3 | 13,7 | 14 |
| $2^3B_1$ | 92,4 | 5,3 | 71,2 | 44,1 | -162,2 | -14,7 | 36,1 | 36,5 |
| $2^3B_2$ | 76 | 5,3 | 4,5 | -40,1 | -37,1 | 9,8 | 18,4 | 18,2 |

Em três estados na Tabela 9 a contribuição 2CF×DF é positiva, são eles: $1^1A_2$ (12,0 km mol$^{-1}$), $1^3B_1$ (65,4 km mol$^{-1}$) e $2^3B_2$ (9,8 km mol$^{-1}$), evidenciando assim o anulamento parcial das contribuições cruzadas e dos termos CCFDF para formação das intensidades vibracionais fundamentais[2] do $SO_2$. As menores intensidades vibracionais fundamentais são vistas nos estados $2^1A_2$ (9,3 km mol$^{-1}$), $2^1B_2$ (7,1 km mol$^{-1}$) e $1^3A_2$ (7,5 km mol$^{-1}$). Isso pode ser justificado pelos baixos valores do termo 2C×CF, enquanto que o maior valor da intensidade está no estado $1^1B_2$ (95,4 km mol$^{-1}$), podendo ser justificado pelos altos valores dos termos $C^2$ e $DF^2$.

[2] As intensidades vibracionais fundamentais encontradas na literatura (PERSON; ZERBI, 1982) para o $SO_2$ no estado fundamental são de 25,0 para o modo $Q_1$, 25,2 para o modo $Q_2$ e 189,0 para o modo $Q_3$.

#### 5.1.6.2 Segundo modo vibracional $Q_2$ (deformação angular) para o $SO_2$

Para o segundo modo vibracional $Q_2$ (*bending*), como podemos ver pela Tabela 10, tem-se que o erro rms de 0,60 km mol$^{-1}$ para a comparação entre as intensidades vibracionais fundamentais calculadas ao nível SAC-CI/cc-pVTZ e QTAIM/CCFDF, de modo que se tem o termo de fluxo de carga sendo o maior, muitas vezes, entre os três termos CCFDF, como nos estados $1^1A_2$, $2^1B_1$ e $2^3A_2$, com 314,3 km mol$^{-1}$, 308,1 km mol$^{-1}$ e 294,3 km mol$^{-1}$, respectivamente. Evidenciando assim a importância do termo $CF^2$ para a descrição desse estados.

Para esse modo vibracional todas as contribuições de termos cruzados do tipo 2CF×DF são negativos evidenciando aqui também o anulamento parcial das contribuições cruzadas e dos termos CCFDF para formação das intensidades vibracionais fundamentais do $SO_2$. As menores intensidades vibracionais fundamentais são vistas nos estados $2^1A_2$ (11,2 km mol$^{-1}$), $2^1B_2$ (23,3 km mol$^{-1}$) e $2^3B_2$ (21,5 km mol$^{-1}$), isso pode ser justificado pelos maiores valores do termo 2C×DF enquanto o termo $CF^2$ teve forte queda nesses estados. Já o maior valor da intensidade está no estado $2^1A_1$ (181,6 km mol$^{-1}$), podendo ser justificado pelos altos valores dos termos $DF^2$ e 2C×DF.

Tabela 10 – Partições e intensidades no infravermelho resultantes da aplicação do método QTAIM/CCFDF, em km mol$^{-1}$, do modo $Q_2$ (deformação angular) para o $SO_2$ no estado fundamental e nos 15 primeiros estados eletrônicos singletos e tripletos.

| Estado | $C^2$ | $CF^2$ | $DF^2$ | 2C×CF | 2C×DF | 2CF×DF | $A_{CCFDF}$ | $A_{SAC-CI}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $X^1A_1$ | 170,1 | 197,0 | 91,6 | -366,2 | 158,3 | -221,1 | 29,7 | 29,9 |
| $1^1A_2$ | 87,1 | 314,3 | 214,0 | -380,0 | 273,1 | -405,5 | 103,0 | 104,5 |
| $1^1B_1$ | 85,1 | 227,0 | 88,5 | -278,0 | 173,6 | -243,5 | 52,7 | 52,1 |
| $1^1B_2$ | 63,3 | 21,0 | 144,6 | 26,6 | -106,0 | -32,7 | 116,8 | 116,2 |
| $2^1A_1$ | 90,0 | 100,9 | 307,8 | -568,4 | 353,1 | -101,8 | 181,6 | 182,0 |
| $2^1A_2$ | 28,7 | 50,8 | 39,3 | -76,3 | 67,1 | -98,4 | 11,2 | 11,8 |
| $2^1B_1$ | 113,8 | 308,1 | 179,3 | -374,4 | 285,6 | -390,0 | 122,4 | 122,8 |
| $2^1B_2$ | 53,5 | 17,5 | 93,9 | 81,1 | -141,7 | -81,0 | 23,3 | 23,9 |
| $1^3A_1$ | 178,2 | 21,1 | 125,3 | -126,8 | 60,1 | -181,9 | 76,0 | 75,6 |
| $1^3A_2$ | 65,5 | 153,6 | 253,1 | -380,8 | 257,5 | -174,9 | 174,0 | 174,5 |
| $1^3B_1$ | 105,6 | 135,6 | 88,1 | -75,7 | 61,0 | -248,5 | 66,1 | 66,9 |
| $1^3B_2$ | 67,6 | 67,8 | 128,5 | -428,2 | 340,4 | -107,8 | 68,3 | 68,2 |
| $2^3A_1$ | 85,9 | 141,5 | 127,5 | 220,2 | -106,0 | -426,2 | 42,9 | 43,1 |
| $2^3A_2$ | 111,6 | 294,3 | 201,3 | -362,4 | 299,7 | -406,8 | 137,7 | 137,5 |
| $2^3B_1$ | 175,8 | 58,4 | 53,6 | -202,7 | 61,4 | -88,0 | 58,5 | 58,9 |
| $2^3B_2$ | 79,3 | 66,6 | 50,8 | -46,0 | 40,1 | -169,3 | 21,5 | 21,8 |

Para o aumento da intensidade do *bending*, Tabela 10, a contribuição do fluxo de dipolo é a mais importante em muitos casos, e se deve principalmente a mudança de configuração na transição para o estado excitado analisado. A descrição das intensidades vibracionais fundamentais se deve ao aumento justificado pelas mudanças do momento de dipolo causadas pelos fluxos de dipolo. Ela é, em alguns casos, maior que a contribuição da carga estática, para o aumento de intensidade e tem uma magnitude semelhante para os estiramentos assimétrico (Tabela 9) e simétrico (Tabela 11), como é o caso dos estados $1^1B_2$, $2^1A_1$, $2^1B_1$ e $1^3A_2$, cujos valores para o termo de fluxo de dipolo segundo os cálculos verificados na Tabela 10 são de 144,6 km mol$^{-1}$, 307,8 km mol$^{-1}$, 179,3 km mol$^{-1}$ e 253,1 km mol$^{-1}$.

#### 5.1.6.3 Terceiro modo vibracional $Q_3$ (estiramento simétrico) para o $SO_2$

Para o terceiro modo vibracional $Q_3$ (estiramento simétrico), como podemos ver pela Tabela 11, tem-se que o erro rms de 0,64 km mol$^{-1}$ para a comparação entre as intensidades vibracionais fundamentais calculadas ao nível SAC-CI/cc-pVTZ e QTAIM/CCFDF.

Tabela 11 – Partições e intensidades no infravermelho resultantes da aplicação do método QTAIM/CCFDF, em km mol$^{-1}$, do modo $Q_3$ (estiramento simétrico) para o $SO_2$ no estado fundamental e nos 15 primeiros estados eletrônicos singletos e tripletos.

| Estado | C$^2$ | CF$^2$ | DF$^2$ | 2C×CF | 2C×DF | 2CF×DF | $A_{CCFDF}$ | $A_{SAC-CI}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $X^1A_1$ | 210,2 | 232,4 | 183,6 | 47,7 | -260,5 | -229,8 | 183,6 | 184,8 |
| $1^1A_2$ | 196,7 | 397,9 | 329,8 | -508,3 | 400,5 | -587,6 | 229,0 | 228,6 |
| $1^1B_1$ | 19,1 | 37,3 | 132,6 | -168,5 | 100,5 | -44,5 | 76,5 | 76,5 |
| $1^1B_2$ | 100,9 | 384,7 | 267,9 | -394,1 | 328,8 | -504,1 | 184,1 | 185,0 |
| $2^1A_1$ | 104,7 | 317,1 | 294,4 | -548,0 | 351,2 | -320,0 | 199,4 | 200,1 |
| $2^1A_2$ | 93,0 | 2,9 | 79,3 | 32,3 | -171,6 | -20,1 | 15,8 | 15,1 |
| $2^1B_1$ | 273,4 | 230,0 | 197,7 | -52,7 | -432,9 | -91,3 | 124,2 | 124,4 |
| $2^1B_2$ | 106,2 | 170,5 | 324,0 | -513,8 | 371,1 | -252,2 | 205,8 | 207,3 |
| $1^3A_1$ | 59,4 | 38,2 | 240,1 | -408,8 | 324,1 | -110,6 | 142,4 | 141,8 |
| $1^3A_2$ | 153,0 | 194,9 | 287,8 | -503,3 | 146,4 | -76,7 | 202,1 | 201,6 |
| $1^3B_1$ | 59,7 | 180,2 | 248,9 | -244,4 | 139,9 | -216,3 | 168,0 | 167,2 |
| $1^3B_2$ | 190,4 | 262,9 | 188,6 | -475,2 | 276,8 | -347,1 | 96,4 | 96,3 |
| $2^3A_1$ | 27,8 | 225,2 | 193,7 | -443,0 | 381,6 | -248,9 | 136,4 | 136,8 |
| $2^3A_2$ | 153,5 | 6,9 | 192,2 | -283,9 | 343,5 | -272,9 | 139,3 | 139,1 |
| $2^3B_1$ | 117,3 | 305,5 | 185,0 | -378,6 | 294,6 | -405,4 | 118,4 | 118,7 |
| $2^3B_2$ | 113,8 | 14,5 | 139,5 | -81,3 | 42,4 | -151,4 | 77,5 | 77,3 |

O termo de fluxo de dipolo é o maior dentre os três termos CCFDF, como nos estados $1^1B_1$, $2^1B_2$, $1^3A_2$, $1^3B_1$, $2^3A_2$ e $2^3B_2$, com 132,6 km mol$^{-1}$, 324,0 km mol$^{-1}$, 287,8

km mol$^{-1}$, 248,9 km mol$^{-1}$, 192,2 km mol$^{-1}$ e 139,5 km mol$^{-1}$, respectivamente (Tabela 11). Evidenciando assim a importância do termo DF$^2$ para a descrição desse estados.

Uma característica importante para esse modo vibracional é que todas as contribuições de termos cruzadas do tipo 2CF×DF são negativos evidenciando aqui o anulamento parcial das contribuições cruzadas e dos termos CCFDF para formação das intensidades vibracionais fundamentais do $SO_2$. As menores intensidades vibracionais fundamentais são vistas nos estados $2^1A_2$ (15,8 km mol$^{-1}$), $1^1B_1$ (76,5 km mol$^{-1}$) e $2^3B_2$ (77,5 km mol$^{-1}$). Isso pode ser justificado pelos baixos valores dos termos CF$^2$ e 2CF×DF, enquanto que o maior valor da intensidade está no estado $1^1A_2$ (229,0 km mol$^{-1}$), podendo ser justificado pelos altos valores dos termos CF$^2$ e 2C×DF.

A Figura 13 mostra a boa correlação entre a contribuição de fluxo de dipolo e as intensidades vibracionais fundamentais no caso do $SO_2$ (coeficiente de correlação de Pearson de 0,97), de modo que esse termo tem o maior peso para a formação dessas intensidades vibracionais fundamentais. Como pode ser visto, a contribuição de carga por si só não é capaz de corretamente descrever as intensidades experimentais do estiramento simétrico S-O, mesmo que em alguns casos a carga de equilíbrio seja a parcela preponderante neste tipo de vibração.

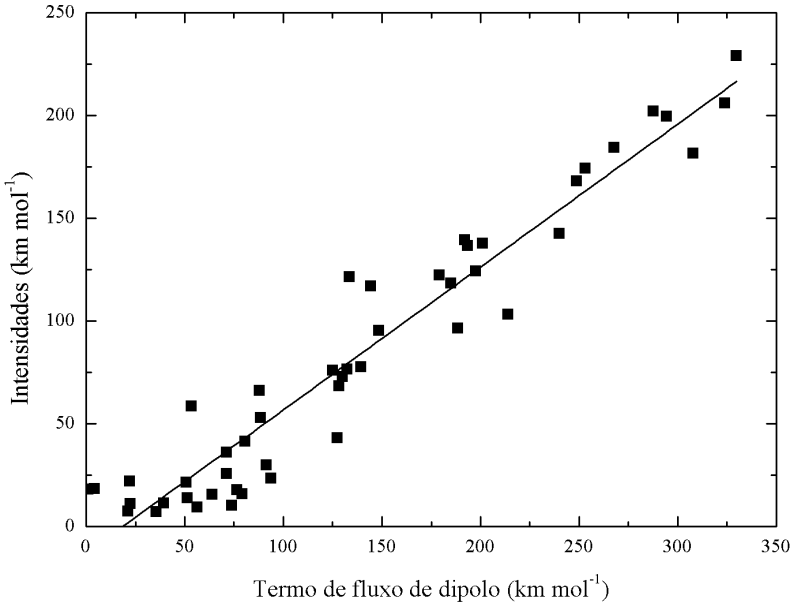


Figura 13 – Gráfico do termo de fluxo de dipolo (DF$^2$) vs. as intensidades vibracionais fundamentais calculadas através de parâmetros QTAIM/CCFDF para o $SO_2$ no estado fundamental e nos 15 primeiros estados eletrônicos singletos e tripletos.

Na Figura 14 tem-se também excelente correlação (coeficiente de correlação de Pearson de 0,99) entre as intensidades vibracionais fundamentais calculadas pela metodologia QTAIM/CCFDF e as intensidades vibracionais fundamentais calculadas via o nível SAC-CI/cc-pVTZ já o erro rms para essa comparação é de 3,47 km $mol^{-1}$.

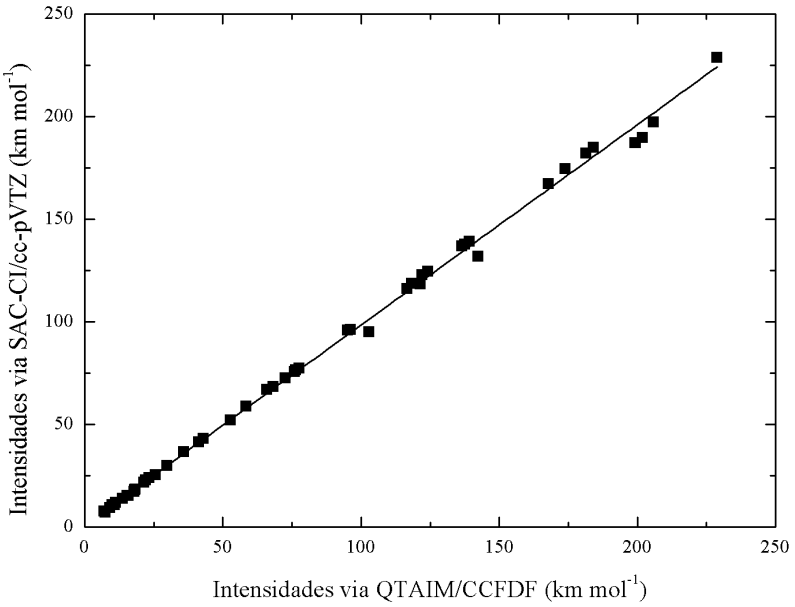


Figura 14 – Gráfico das intensidades vibracionais fundamentais calculadas através de parâmetros QTAIM/CCFDF vs. as intensidades vibracionais fundamentais calculadas através de parâmetros SAC-CI/cc-pVTZ para o $SO_2$ no estado fundamental e nos 15 primeiros estados eletrônicos singletos e tripletos.

O coeficiente de correlação de Pearson entre a contribuição de carga - fluxo de carga e a contribuição de carga - fluxo de dipolo é de -0,89. A interpretação física para essa observação pode ser explicada pela transferência de carga (fluxo de carga) para uma dada região da molécula, sendo então acompanhada pela relaxação da densidade eletrônica molecular, a qual se polariza (fluxo de dipolo) no sentido contrário.

Para a Figura 15, tem-se que as barras verticais no gráfico para a soma de termos $DF^2$+2C×DF+2CF×DF apresentam os menores valores para os estados eletrônicos $2^1A_2$ (-112,4 km $mol^{-1}$), $2^1B_1$ (-326,5 km $mol^{-1}$) e o para o estado fundamental (-358,7 km $mol^{-1}$). A contribuição da soma $DF^2$+2C×DF+2CF×DF é cerca de $2,06\%$ menor em relação a soma das intensidades vibracionais fundamentais, enquanto que o termo de fluxo de dipolo ($DF^2$) é cerca de $53,56\%$ maior que a soma de resultados das intensidades vibracionais fundamentais. A média do termo ($DF^2$+2C×DF+2CF×DF) é de 136,9 km $mol^{-1}$ e a média para o termo de fluxo de dipolo fica em 214,7 km $mol^{-1}$, já a média das

intensidades vibracionais fundamentais apresenta valor de 139,8 km $mol^{-1}$, tudo isso para o terceiro modo de vibração (estiramento simétrico).

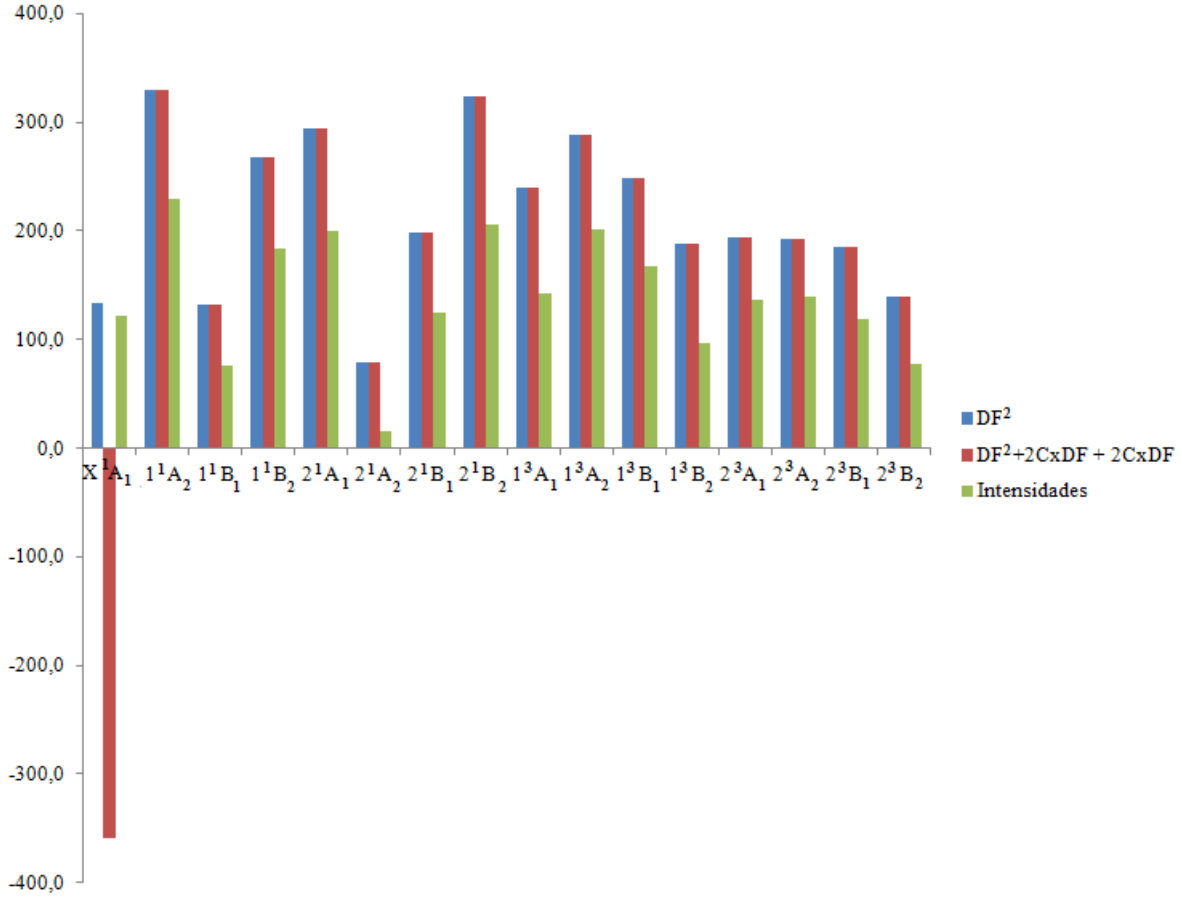


Figura 15 – Gráfico das contribuições que contêm o fluxo de dipolo e as intensidades vibracionais fundamentais do estiramento simétrico (modo $Q_3$) do $SO_2$ no estado fundamental e nos 15 primeiros estados eletrônicos singletos e tripletos, valores em km $mol^{-1}$.

Para a Figura 16, tem-se que no gráfico para a soma de termos $CF^2$+$DF^2$ apresentam os maiores valores para os estados eletrônicos $1^1A_2$ (727,6 c), $1^1B_2$ (652,7 km $mol^{-1}$) e $2^1A_1$ (611,5 km $mol^{-1}$), o menor valor é de 82,2 km $mol^{-1}$ (para o estado $2^1A_2$). A contribuição da soma $CF^2$+$DF^2$ é cerca de $34,81\%$ maior em relação a soma das intensidades vibracionais fundamentais, enquanto que o termo de carga estática ($C^2$) é cerca de $11,53\%$ menor que a soma de resultados das intensidades vibracionais fundamentais. A média do termo de soma das contribuições dinâmicas $CF^2$+$CF^2$ é de 401,6 km $mol^{-1}$ e a média para o termo de carga estática fica em 123,7 km $mol^{-1}$, já a média das intensidades vibracionais fundamentais apresenta valor de 139,8 km $mol^{-1}$, tudo isso para o terceiro modo de

vibração (estiramento simétrico). De fato, fica evidente aqui a grande importância das contribuições dinâmicas para a determinação das intensidades vibracionais fundamentais.

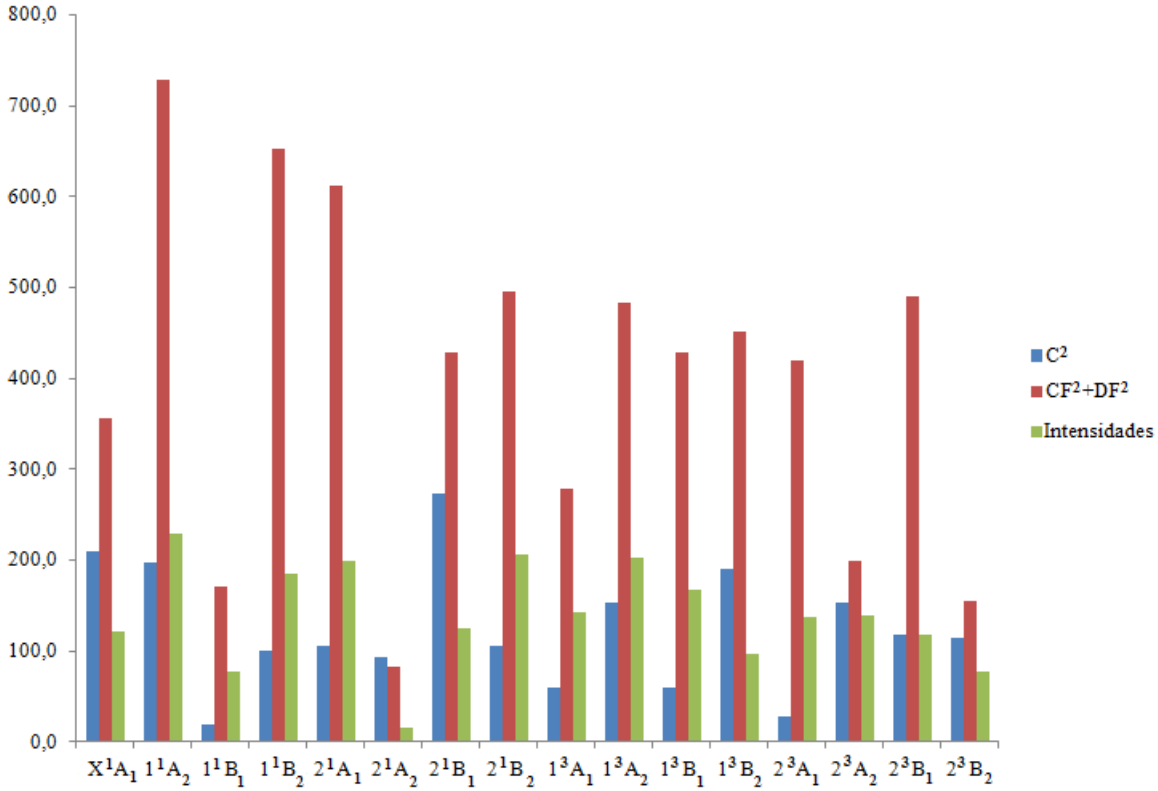


Figura 16 – Gráfico dos termos estáticos ($C^2$), dinâmicos ($CF^2$+$DF^2$) e intensidades vibracionais fundamentais do estiramento simétrico (modo $Q_3$) do $SO_2$ no estado fundamental e nos 15 primeiros estados eletrônicos singletos e tripletos, valores em km $mol^{-1}$.

Para grande parte dos casos, esses resultados fornecem fortes evidências de que somente os termos de fluxo de carga e fluxo de dipolo são necessários para determinar quantitativamente as intensidades vibracionais fundamentais dos estiramentos e deformações entre as ligações S-O. Para algumas vibrações, entretanto, as contribuições de carga precisam ser adicionadas aos outros termos que envolvem a transferência de carga de uma região a outra da molécula durante as vibrações, sendo essa acompanhada pelo efeito de relaxação da polarização da densidade eletrônica na direção oposta.

#### 5.1.6.4 Análise dos Tensores Polares para o $SO_2$

Na Tabela 12, os valores para o termo $p_{zz'}^{O(2)}$ do tensor (logo após a reorientação da molécula) são altos e negativos podendo assim explicar os valores obtidos na Tabela 11 para

o estiramento simétrico, sendo esse, que possui maior contribuição para as intensidades vibracionais fundamentais do $SO_2$.

Tabela 12 – Elementos dos tensores polares atômicos (em $e$) do $SO_2$ no estado fundamental e nos 15 primeiros estados eletrônicos singletos e tripletos, após a reorientação da ligação química S-O do $SO_2$ sobre o plano z'.

| Estados | $p^{O(2)}_{xx'}$ | $p^{O(2)}_{yy'}$ | $p^{O(2)}_{zz'}$ |
|---|---|---|---|
| $X^1A_1$ | -0,09 | -0,35 | -0,74 |
| $1^1A_2$ | -0,05 | -0,27 | -1,13 |
| $1^1B_1$ | -0,04 | -0,26 | -0,55 |
| $1^1B_2$ | -0,04 | -0,20 | -0,85 |
| $2^1A_1$ | 0,03 | -0,17 | -0,91 |
| $2^1A_2$ | -0,05 | -0,29 | -0,51 |
| $2^1B_1$ | -0,08 | -0,34 | -0,75 |
| $2^1B_2$ | -0,02 | -0,15 | -1,04 |
| $1^3A_1$ | -0,04 | -0,25 | -0,80 |
| $1^3A_2$ | -0,01 | 0,03 | -0,93 |
| $1^3B_1$ | -0,02 | -0,12 | -0,84 |
| $1^3B_2$ | -0,07 | -0,32 | -0,59 |
| $2^3A_1$ | 0,03 | -0,18 | -0,76 |
| $2^3A_2$ | -0,01 | -0,04 | -0,79 |
| $2^3B_1$ | -0,04 | -0,21 | -0,72 |
| $2^3B_2$ | -0,04 | -0,23 | -0,58 |

Na Tabela 12 o elemento tensorial $p^{O(2)}_{zz'}$ é sempre negativo e possui grande semelhança entre os estados de mesma simetria $2^1B_1$ e $2^3B_1$, os valores dos termos $p^{O(2)}_{zz'}$ são -0,75$e$ e -0,72$e$, respectivamente. Enquanto os termos $p^{O(2)}_{xx'}$ e $p^{O(2)}_{yy'}$ possuem alguns valores positivos, evidenciando assim a tendência à transferência de carga durante a vibração eletrônica.

O termo de fluxo de dipolo é o termo preponderante para a determinação das intensidades vibracionais fundamentais dos estados do $SO_2$, isso pode ser visto também na importância dos altos valores do elemento $p^{O(2)}_{zz'}$ que tem coeficiente de correlação de Pearson negativo (-0,96) com o modo $Q_3$ como fica evidenciado na Figura 17.

A correlação entre o termo de fluxo de dipolo e o elemento tensorial $p^{O(2)}_{zz'}$ também é de -0,93. Tem-se aqui forte correlação negativa entre $p^{O(2)}_{zz'}$ e o termo dinâmico de fluxo de dipolo, explicando assim a importância desse termo para a formação das intensidades vibracionais fundamentais no $SO_2$.

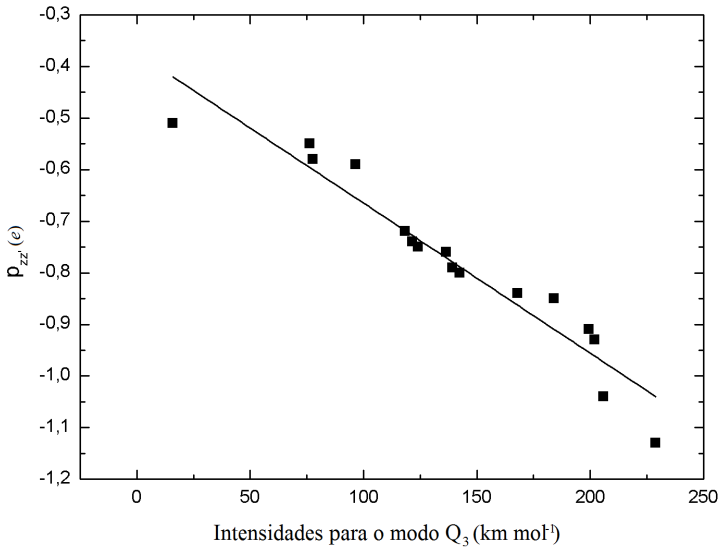


Figura 17 – Gráfico do elemento tensorial $p_{zz'}$ vs as intensidades vibracionais fundamentais do estiramento simétrico (modo $Q_3$) do $SO_2$ no estado fundamental e nos 15 primeiros estados eletrônicos singletos e tripletos.

### 5.1.7 Parâmetros Estruturais e Frequências Vibracionais para o $SeO_2$

As estruturas de equilíbrio, frequências harmônicas e energias de transição adiabática, para os estados eletrônicos fundamental e os 15 primeiros estados excitados singletos e tripletos do $SeO_2$ foram calculadas ao nível SAC-CI/cc-pVTZ, os resultados estão na Tabela 13. A estrutura de equilíbrio para o estado fundamental, $X^1A_1$, foi de rSeO = 1,60 Å e $\theta$OSeO = 113,98°. Esses valores apresentam boa concordância com os valores experimentais disponíveis na literatura (LANDOLT; BÖRNSTEIN; HELLWEGE, 1974), que são de rSeO = 1,61 Å e $\theta$OSeO = 113,83°.

Na Tabela 13 os valores obtidos ao nível SAC-CI/cc-pVTZ são mais próximos aos valores experimentais, tanto para o estado fundamental como para o estado $1^1B_2$, cuja estrutura calculada foi de rSeO = 1,69 Å e $\theta$OSeO = 103,66°. A energia de excitação adiabática calculada foi de $T_e$ = 3,92 eV, enquanto os valores experimentais disponíveis na literatura (CROWTHER; BROWN, 2004) para esse estado são de rSeO = 1,71 Å, $\theta$OSeO = 103,95° e $T_e$ = 3,96 eV.

Para o estado $1^1A_2$ há uma diminuição no ângulo de ligação calculado ao nível SAC-CI/cc-pVTZ de 23,81° (20,89%), passando de $\theta$OSeO = 113,98° para 90,17°, devido a maior repulsão eletrônica dos elétrons não ligantes no átomo de selênio. Como não há bacias de ligação neste estado, o comprimento de ligação aumentou em 0,07 Å (4,4%), indo de rSeO = 1,60 Å para 1,67 Å. Tem-se no estado $1^1B_1$, que de acordo com os cálculos de

Tabela 13 – Frequências vibracionais no infravermelho do $SeO_2$, em $cm^{-1}$, parâmetros geométricos, em Å e graus, e energias adiabáticas, em eV, para a simetria C2v do estado fundamental e os 15 primeiros estados eletrônicos excitados singletos e tripletos.

| Estado | $\omega_1$ ($cm^{-1}$) | $\omega_2$ ($cm^{-1}$) | $\omega_3$ ($cm^{-1}$) | r (Å) | $\theta(^\circ)$ | $T_e$ (eV) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $X^1A_1$ | 925,33 | 379,49 | 972,20 | 1,60 | 113,98 | |
| Ref. | 922[a] | 373[a] | 966[a] | 1,61[b] | 113,83[b] | |
| $1^1A_2(7b_2 \rightarrow 5b_1)$ | 307,50 | 244,46 | 872,78 | 1,67 | 90,17 | 2,49 |
| Ref. | | | | 1,686[c] | 89,6[c] | 2,10[c] |
| $1^1B_1(12a_1 \rightarrow 5b_1)$ | 288,75 | 234,71 | 814,92 | 1,67 | 117,33 | 2,36 |
| Ref. | | | | 1,671[c] | 118,5[c] | 2,39[c] |
| $1^1B_2(2a_2 \rightarrow 5b_1)$ | 629,21 | 264,78 | 664,35 | 1,69 | 103,66 | 3,92 |
| Ref. | 626[d] | 265[d] | | 1,7091[d] | 103,95[d] | 3,96[d] |
| $2^1A_1(4b_1 \rightarrow 5b_1)$ | 365,85 | 224,73 | 615,64 | 1,75 | 108,45 | 5,81 |
| $2^1A_2(6b_2 \rightarrow 5b_1)$ | 786,97 | 329,02 | 988,46 | 1,69 | 103,46 | 5,90 |
| $2^1B_1(11a_1 \rightarrow 5b_1)$ | 788,90 | 290,98 | 939,77 | 1,72 | 115,19 | 5,34 |
| $2^1B_2(12a_1^7b_2 \rightarrow 5b_1^2)$ | 386,74 | 208,67 | 669,25 | 1,75 | 95,45 | 5,66 |
| Ref. | | | | 1,778[c] | 96,1[c] | 5,89[c] |
| $1^3A_1(4b_1 \rightarrow 5b_1)$ | 766,38 | 292,41 | 1046,27 | 1,75 | 110,32 | 3,79 |
| Ref. | | | | 1,743[c] | 110,5[c] | 4,54[c] |
| $1^3A_2(7b_2 \rightarrow 5b_1)$ | 434,32 | 308,26 | 855,41 | 1,70 | 84,18 | 1,82 |
| Ref. | | | | 1,687[c] | 89,6[c] | 1,95[c] |
| $1^3B_1(12a_1 \rightarrow 5b_1)$ | 321,62 | 266,82 | 826,77 | 1,66 | 121,32 | 2,28 |
| Ref. | | | | 1,665[c] | 120,4[c] | 2,13[c] |
| $1^3B_2(2a_2 \rightarrow 5b_1)$ | 419,17 | 311,23 | 794,66 | 1,72 | 101,48 | 1,80 |
| Ref. | | | | 1,713[c] | 102,2[c] | 1,97[c] |
| $2^3A_1(12a_1 \rightarrow 13a_1)$ | 689,98 | 287,02 | 768,15 | 1,75 | 110,27 | 4,36 |
| $2^3A_2(6b_2 \rightarrow 5b_1)$ | 744,17 | 309,49 | 873,22 | 1,70 | 104,12 | 4,46 |
| $2^3B_1(11a_1 \rightarrow 5b_1)$ | 783,43 | 292,91 | 988,99 | 1,72 | 114,52 | 4,46 |
| $2^3B_2(12a_1^7b_2 \rightarrow 5b_1^2)$ | 546,41 | 237,95 | 635,50 | 1,74 | 94,56 | 4,66 |
| Ref. | | | | 1,829[c] | 91,4[c] | 4,53[c] |

[a](BOAL et al., 1971), [b](ZASORIN et al., 1974), [c](GREIN, 2009b), [d](CROWTHER; BROWN, 2004)
Os dados das referências *a*, *b* e *d* são experimentais enquanto que *c* é teórico.

energia vertical, é caracterizado pela transição de elétrons do orbital molecular $12a_1 \rightarrow 5b_1$, um comprimento de ligação calculado ao nível SAC-CI/cc-pVTZ, rSeO = 1,67 Å, maior em 0,07 Å (4,4%) do que o do estado fundamental, rSeO = 1,60 Å.

No estado $2^1A_2$, que de acordo com os cálculos de energia de excitação vertical, é caracterizado pela transição de elétrons do orbital molecular $6b_2 \rightarrow 5b_1$, tem-se que o comprimento de ligação calculado foi de rSeO = 1,69 Å, o ângulo de ligação foi de $\theta$OSeO = 103,46° e a energia de excitação adiabática foi de $T_e$ = 5,90 eV.

No estado $2^1B_1$, a partir da análise dos parâmetros estruturais ao nível SAC-CI/cc-pVTZ, Tabela 13, observa-se que a mudança no ângulo de ligação é de apenas 1,21°

(1,06%), indo de $\theta$OSeO = 113,98° para 115,19°. Há também o aumento no comprimento de ligação de 0,12 Å (7,5%), com o valor passando de rSeO = 1,60 Å para 1,72 Å, como efeito da migração dos elétrons da bacia de ligação.

O erro rms para a comparação entre as frequências harmônicas calculadas via SAC-CI/cc-pVTZ e as disponíveis na literatura para o $SeO_2$ é de 9,45 $cm^{-1}$, 5,24 $cm^{-1}$ e 7,45 $cm^{-1}$, para $\omega_1$, $\omega_2$ e $\omega_3$, respectivamente, desprezando-se aqui o estado $1^1B_1$ que na literatura possui valor negativo.

Há uma diferença entre as frequências calculadas nessa Tese e as encontradas na referência (GREIN, 2009b), devido, provavelmente, à falta da inclusão da anarmonicidade, que não deve afetar tanto as intensidades vibracionais fundamentais, e sim, as frequências. Nota-se que em grande maioria dos casos existe boa concordância dos resultados, sendo o erro rms de 0,04 Å para a comparação entre distância de ligação, 1,14° para o ângulo de ligação e de 0,14 para a energia de transição adiabática, calculados via SAC-CI/cc-pVTZ e aos valores na Tabela 13 da referência (GREIN, 2009b).

### 5.1.8 ELFs para o $SeO_2$

Na Figura 18 tem-se a ELF para o estado eletrônico fundamental ($X^1A_1$) e os 3 primeiros estados eletrônicos excitados singletos do $SeO_2$. Nela pode-se visualizar a presença de bacias do caroço para os átomos de oxigênio, C(O) = 2,13$e$ cada, e para o átomo de selênio, C(Se) = 27,91$e$. Observa-se também a presença das bacias de valência monossinápticas para os átomos de oxigênio, V(O(1)) = 3,20$e$ e V(O(1))=3,18$e$, e para o átomo de selênio, V(Se) = 2,53$e$. Na Figura 18 praticamente não se observa a presença de bacias de valência dissinápticas (bacias de ligação), entretanto com a análise dos dados de população eletrônica, Tabela 14, nota-se que há a presença dessas bacias no estado fundamental, V(Se,O)=1,25$e$ cada.

Para o estado $1^1A_2$, que de acordo com cálculos de energia adiabática, é caracterizado pela transição de elétrons do orbital molecular $7b_2 \rightarrow 5b_1$, quase não se observa a presença de bacias de valência dissinápticas, V(Se,O), o que indica certo caráter iônico da ligação química. Os elétrons que estavam nessa bacia migram para a bacia de valência monossinápticas do átomo de selênio, que vai de 2,53$e$ para V(Se) = 2,58$e$, e, preferencialmente, para as bacias de valência dos átomos de oxigênio, que passam de 3,19$e$ para V(O) = 3,80$e$, em média (em relação ao estado fundamental). Como consequência

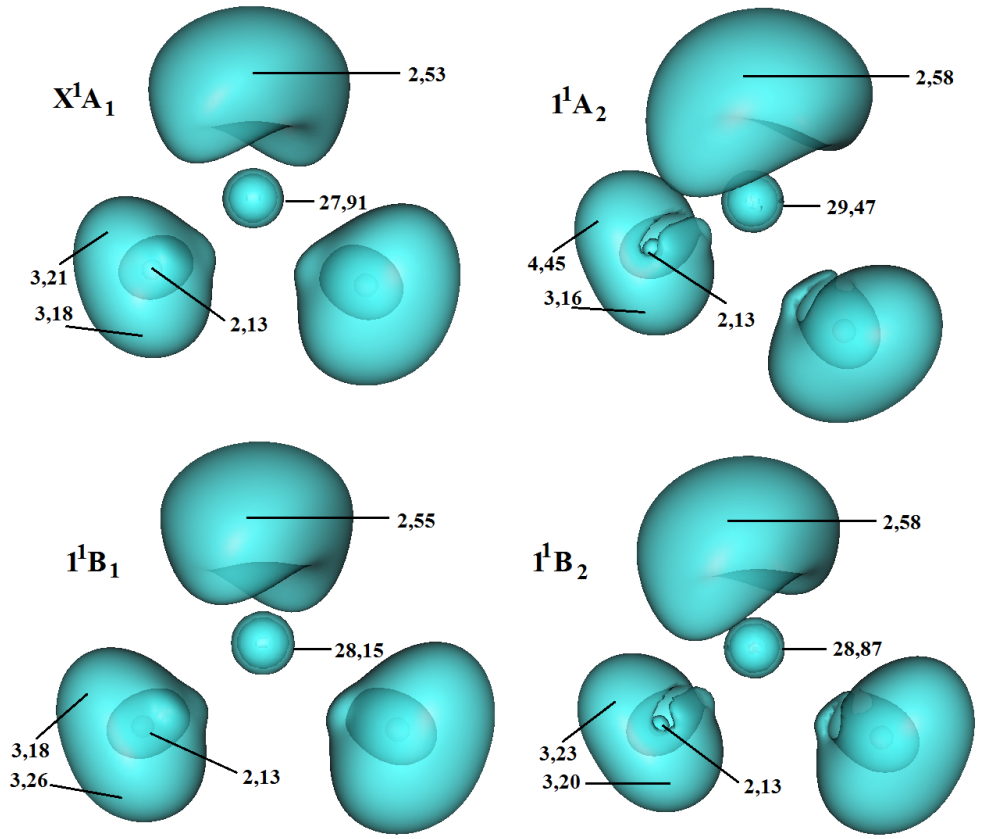


Figura 18 – ELFs obtidas para a molécula de $SeO_2$ para os primeiros estados eletronicamente excitados, juntamente com a população, em $e$, das bacias.

pode-se ver que há uma diminuição no ângulo de ligação calculado com a base cc-pVTZ de 23,81°, passando de $\theta$OSeO = 113,98° para 90,17°, devido a maior repulsão eletrônica dos elétrons não ligantes no átomo de selênio. Como não há bacias de ligação neste estado, o comprimento de ligação aumentou em 0,07 Å, indo de rSeO = 1,60 Å para 1,67 Å.

No estado $1^1B_1$, que de acordo com os cálculos de energia vertical, é caracterizado pela transição de elétrons do orbital molecular $12a_1 \rightarrow 5b_1$, observa-se que há uma diminuição, em relação ao estado fundamental, na população eletrônica das bacias de valência dissinápticas, Tabela 14, que vão de $1{,}25e$ para V(Se,O)=$1{,}18e$, e que esses elétrons migram preferencialmente para as bacias de valência monossinápticas dos átomos de oxigênio, que passam de $3{,}19e$ para V(O)=$3{,}22e$, em média. Aqui, como há somente um pequeno aumento na população da bacia de valência monossináptica do átomo de selênio, indo de $2{,}53e$ para V(Se)=$2{,}55e$, a mudança no ângulo de ligação é de apenas 3,35°, saindo de $\theta$OSeO = 113,98° para 117,33°.

Na Tabela 14 têm-se os dados de população eletrônica para o estado fundamental e quatro dos estados eletrônicos excitados singletos em estudo. De maneira geral pode-se

observar que com a diminuição da população das bacias de valência dissinápticas, V(Se,O), os elétrons migram preferencialmente para as bacias de valência monossinápticas dos átomos de oxigênio, devido a maior eletronegatividade desse átomo em relação ao átomo de selênio.

Tabela 14 – Populações das bacias de acordo com a ELF para o $SeO_2$, em $e$.

| | $X^1A_1$ | $1^1A_2$ | $1^1B_1$ | $1^1B_2$ | $2^1B_1$ |
|---|---|---|---|---|---|
| C(Se) | 27,91 | 29,47 | 28,15 | 28,87 | 29,57 |
| C(O(1)) | 2,13 | 2,13 | 2,13 | 2,13 | 2,13 |
| C(O(2)) | 2,13 | 2,13 | 2,13 | 2,13 | 2,13 |
| V(Se,O(2)) | 1,25 | 1,18 | 1,18 | 1,17 | 1,18 |
| V(Se,O(1)) | 1,25 | 1,18 | 1,18 | 1,18 | 1,19 |
| V(O(1)) | 3,21 | 4,44 | 3,19 | 3,24 | 3,18 |
| V(O(2)) | 3,21 | 4,46 | 3,18 | 3,23 | 3,18 |
| V(O(2)) | 3,18 | 3,16 | 3,26 | 3,20 | 3,26 |
| V(O(1)) | 3,18 | 3,16 | 3,26 | 3,20 | 3,26 |
| V(Se) | 2,53 | 2,58 | 2,55 | 2,58 | 2,56 |
| Total | 49,98 | 53,89 | 50,21 | 50,93 | 51,54 |

O estado $1^1B_2$ é caracterizado pela transição de elétrons do orbital molecular $2a_2 \rightarrow 5b_1$ de acordo com os cálculos de energia de excitação vertical. Nota-se nesse estado uma diminuição da população eletrônica das bacias de valência dissinápticas, que passam de $1{,}25e$ para V(Se,O) = $1{,}18e$. E um aumento na população eletrônica das bacias de valência monossinápticas dos átomos de oxigênio, que passam de $3{,}19e$ para V(O) = $3{,}22e$, em média, e da bacia de valência do átomo de selênio, que passa de $2{,}53e$ para V(Se) = $2{,}58e$, em relação ao estado fundamental. Como consequência, nota-se uma diminuição do ângulo de ligação de 10,32°, indo de $\theta$OSeO = 113,98° para 103,66°, e um aumento no comprimento de ligação de 0,09 Å, passando de rSeO = 1,60 Å para 1,69 Å.

O estado $2^1B_1$, de acordo com os cálculos de energia vertical, é caracterizado pela transição de elétrons do orbital molecular $11a_1 \rightarrow 5b_1$, aqui se observa, novamente, a migração dos elétrons das bacias de valência dissinápticas, que passam de 1,25 e para V(Se,O)=$1{,}18e$, em relação ao estado fundamental, para as bacias de valência monossinápticas dos átomos de oxigênio, que passam de $3{,}19e$ para V(O)=$3{,}22e$, em média. E também para a bacia de valência monossináptica do átomo de selênio, que passa de $2{,}53e$ para V(Se)=$2{,}56e$. Nesse estado como já discutido há também o aumento no comprimento de ligação, em relação ao estado fundamental, como efeito da migração dos elétrons da bacia de ligação.

### 5.1.9 Intensidades Vibracionais Fundamentais para o $SeO_2$

#### 5.1.9.1 Primeiro modo vibracional $Q_1$ (estiramento assimétrico) para o $SeO_2$

Os valores para o primeiro modo vibracional $Q_1$ (estiramento assimétrico) estão na Tabela 15, tem-se que o erro rms de 0,45 km mol$^{-1}$ para a comparação entre as intensidades vibracionais fundamentais calculadas ao nível SAC-CI/cc-pVTZ e QTAIM/CCFDF, de modo que se tem o termo de carga estática figurando entre o maior entre os três termos CCFDF, exceto entre os estados $2^1A_1$, $1^3A_2$ e $1^3B_1$, com 0,6 km mol$^{-1}$, 52,1 km mol$^{-1}$, e 29,1 km mol$^{-1}$, respectivamente, para a carga estática. Evidenciando assim a importância do termo $C^2$ para a descrição das intensidades vibracionais fundamentais da maioria dos estados para o modo $Q_1$.

Tabela 15 – Partições e intensidades no infravermelho resultantes da aplicação do método QTAIM/CCFDF, em km mol$^{-1}$, do modo $Q_1$ (estiramento assimétrico) para o $SeO_2$ no estado fundamental e nos 15 primeiros estados eletrônicos singletos e tripletos.

| Estado | $C^2$ | $CF^2$ | $DF^2$ | 2C×CF | 2C×DF | 2CF×DF | $A_{CCFDF}$ | $A_{SAC-CI}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $X^1A_1$ | 99,5 | 26,0 | 0,4 | 4,0 | -102,6 | -19,1 | 8,2 | 8,0 |
| $1^1A_2$ | 62,5 | 13,2 | 0,2 | -57,6 | -7,4 | 3,4 | 14,3 | 14,7 |
| $1^1B_1$ | 40,3 | 10,0 | 21,2 | 0,0 | -58,4 | 0,0 | 13,1 | 13,5 |
| $1^1B_2$ | 47,6 | 8,1 | 18,8 | 5,2 | -59,9 | -3,3 | 16,5 | 16,8 |
| $2^1A_1$ | 0,6 | 1,0 | 6,0 | 10,8 | -0,9 | -4,7 | 12,8 | 12,8 |
| $2^1A_2$ | 55,2 | 0,1 | 14,8 | 3,9 | -57,2 | -2,0 | 14,8 | 14,2 |
| $2^1B_1$ | 59,0 | 0,7 | 24,9 | 12,7 | -76,7 | -8,2 | 12,4 | 12,8 |
| $2^1B_2$ | 68,5 | 0,0 | 32,8 | 0,0 | -94,8 | 10,0 | 16,5 | 16,4 |
| $1^3A_1$ | 59,7 | 0,3 | 18,8 | 8,3 | -67,1 | -4,7 | 15,3 | 15,6 |
| $1^3A_2$ | 52,1 | 69,9 | 6,6 | -120,7 | 37,0 | -32,9 | 12,0 | 12,0 |
| $1^3B_1$ | 29,1 | 98,6 | 32,7 | -107,1 | 61,7 | -97,7 | 17,3 | 18,0 |
| $1^3B_2$ | 27,6 | 1,5 | 7,2 | 12,7 | -28,2 | -6,5 | 14,3 | 14,5 |
| $2^3A_1$ | 11,1 | 0,0 | 0,1 | 0,0 | -0,2 | 0,0 | 11,0 | 11,9 |
| $2^3A_2$ | 68,7 | 59,6 | 18,2 | 128,0 | 70,8 | -331,0 | 14,3 | 14,1 |
| $2^3B_1$ | 58,0 | 0,7 | 23,3 | 12,5 | -73,5 | -7,9 | 13,1 | 13,9 |
| $2^3B_2$ | 36,6 | 1,1 | 2,0 | -12,6 | -17,1 | 2,9 | 12,9 | 12,3 |

Para muitos estados na Tabela 15 o termo de fluxo de carga é praticamente zero, como é o caso de $2^1A_2$, $2^1B_2$ e $2^3A_1$, fazendo-se assim com que os termos $C^2$ e $DF^2$ sejam preponderantes para a formação das intensidades vibracionais fundamentais. A menor intensidade é conferida ao estado fundamental (8,2 km mol$^{-1}$). Isso pode ser justificado pelos baixos valores do termo 2C×DF, enquanto que os maiores valores das intensidades vibracionais fundamentais se encontram nos estados $1^1B_2$ (16,5 km mol$^{-1}$), $2^1B_2$ (16,5 km

$mol^{-1}$) e $1^3B_1$ (17,3 km $mol^{-1}$), podendo ser justificado pelos altos valores dos termos $CF^2$ e $DF^2$.

#### 5.1.9.2 Segundo modo vibracional $Q_2$ (deformação angular) para o $SeO_2$

Para o segundo modo vibracional $Q_2$ (*bending*), como podemos ver pela Tabela 16, apenas duas contribuições de termos cruzadas do tipo 2CF×DF são positivas, $2^1B_2$ (14,3 km $mol^{-1}$) e $1^3B_1$ (12,6 km $mol^{-1}$), evidenciando aqui também o anulamento parcial das contribuições cruzadas e dos termos CCFDF para formação das intensidades vibracionais fundamentais do $SeO_2$. As menores intensidades vibracionais fundamentais são vistas nos estados $1^1B_1$ (14,5 km $mol^{-1}$) e $2^3A_2$ (14,3 km $mol^{-1}$). Isso pode ser justificado pelos menores valores dos termos 2C×DF e 2CF×DF. Já o maior valor da intensidade está no estado $1^3B_2$ (26,1 km $mol^{-1}$), podendo ser justificado pelos aumento do termo $CF^2$ e diminuição do termo 2C×CF.

Tabela 16 – Partições e intensidades no infravermelho resultantes da aplicação do método QTAIM/CCFDF, em km $mol^{-1}$, do modo $Q_2$ (deformação angular) para o $SeO_2$ no estado fundamental e nos 15 primeiros estados eletrônicos singletos e tripletos.

| Estado | $C^2$ | $CF^2$ | $DF^2$ | 2C×CF | 2C×DF | 2CF×DF | $A_{CCFDF}$ | $A_{SAC-CI}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $X^1A_1$ | 62,1 | 107,3 | 37,9 | -163,3 | 97,0 | -125,5 | 15,5 | 15,7 |
| $1^1A_2$ | 35,1 | 134,9 | 67,8 | -137,6 | 97,6 | -174,3 | 23,5 | 23,8 |
| $1^1B_1$ | 67,6 | 2,0 | 23,5 | 2,4 | -79,6 | -1,4 | 14,5 | 14,7 |
| $1^1B_2$ | 50,4 | 110,1 | 70,7 | -148,9 | 119,4 | -176,4 | 25,3 | 26,0 |
| $2^1A_1$ | 35,0 | 90,5 | 64,7 | -112,5 | 95,1 | -152,9 | 19,9 | 19,5 |
| $2^1A_2$ | 72,7 | 126,9 | 16,9 | 122,1 | 70,2 | -392,7 | 16,1 | 16,1 |
| $2^1B_1$ | 46,7 | 85,4 | 50,6 | -126,3 | 97,2 | -131,4 | 22,2 | 22,8 |
| $2^1B_2$ | 41,6 | 21,2 | 42,4 | -14,2 | -84,0 | 14,3 | 21,3 | 21,5 |
| $1^3A_1$ | 44,8 | 92,6 | 58,1 | -128,7 | 102,0 | -146,7 | 22,1 | 22,7 |
| $1^3A_2$ | 15,4 | 203,1 | 79,4 | -112,0 | 70,0 | -230,0 | 25,9 | 25,3 |
| $1^3B_1$ | 73,0 | 0,1 | 27,8 | -4,2 | -90,0 | 12,6 | 19,3 | 19,1 |
| $1^3B_2$ | 30,7 | 128,0 | 67,9 | -125,4 | 91,3 | -166,4 | 26,1 | 26,4 |
| $2^3A_1$ | 42,9 | 10,7 | 27,9 | 17,2 | -69,2 | -13,9 | 15,6 | 16,0 |
| $2^3A_2$ | 50,0 | 0,7 | 16,9 | 11,8 | -58,2 | -6,9 | 14,3 | 14,3 |
| $2^3B_1$ | 47,5 | 84,9 | 51,6 | -127,0 | 99,0 | -132,3 | 23,7 | 23,5 |
| $2^3B_2$ | 43,2 | 283,1 | 14,2 | -243,4 | 49,6 | -129,8 | 16,9 | 16,4 |

Para o modo $Q_2$ tem-se que o erro rms de 0,44 km $mol^{-1}$ para a comparação entre as intensidades vibracionais fundamentais calculadas ao nível SAC-CI/cc-pVTZ e QTAIM/CCFDF, de modo que se tem o termo de fluxo de carga sendo o maior, muitas vezes, entre os três termos CCFDF, como nos estados $1^3A_2$ e $2^3B_2$, com 203,1 km $mol^{-1}$ e

283,1 km mol$^{-1}$, respectivamente. Evidenciando assim a importância do termo CF$^2$ para a descrição desse estados.

O aumento da intensidade de cerca de 300 km mol$^{-1}$ pode ser creditado principalmente a três fatores: um aumento na contribuição de carga (122 km mol$^{-1}$), uma diminuição na contribuição de fluxo de carga (-106 km mol$^{-1}$) e por fim um aumento da interação carga – fluxo de carga (260 km mol$^{-1}$). Apenas esses três fatores correspondem a um aumento de 276 km mol$^{-1}$. O aumento na intensidade deve-se, dentre outros fatores, à diminuição na contribuição de fluxo de carga e o aumento na interação de carga – fluxo de carga.

#### 5.1.9.3 Terceiro modo vibracional $Q_3$ (estiramento simétrico) para o $SeO_2$

Para o terceiro modo vibracional $Q_3$ (estiramento simétrico), como podemos ver pela Tabela 17, tem-se que o erro rms de 0,47 km mol$^{-1}$ para a comparação entre as intensidades vibracionais fundamentais calculadas ao nível SAC-CI/cc-pVTZ e QTAIM/CCFDF.

Tabela 17 – Partições e intensidades no infravermelho resultantes da aplicação do método QTAIM/CCFDF, em km mol$^{-1}$, do modo $Q_3$ (estiramento simétrico) para o $SeO_2$ no estado fundamental e nos 15 primeiros estados eletrônicos singletos e tripletos.

| Estado | C$^2$ | CF$^2$ | DF$^2$ | 2C×CF | 2C×DF | 2CF×DF | $A_{CCFDF}$ | $A_{SAC-CI}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $X^1A_1$ | 124,2 | 78,7 | 85,9 | -197,7 | 206,6 | -267,5 | 30,2 | 30,1 |
| $1^1A_2$ | 62,2 | 51,2 | 92,5 | -112,8 | 151,7 | -217,6 | 27,2 | 27,8 |
| $1^1B_1$ | 32,8 | 76,9 | 38,8 | -100,5 | 71,4 | -99,3 | 20,1 | 20,1 |
| $1^1B_2$ | 66,9 | 162,1 | 97,0 | -208,4 | 161,1 | -250,7 | 28,0 | 28,6 |
| $2^1A_1$ | 36,1 | 37,7 | 125,3 | -73,8 | 253,5 | -339,1 | 39,7 | 39,4 |
| $2^1A_2$ | 49,8 | 103,6 | 76,9 | -143,7 | 123,8 | -186,4 | 24,0 | 23,1 |
| $2^1B_1$ | 82,1 | 26,7 | 144,6 | -93,5 | 197,8 | -324,1 | 33,6 | 33,4 |
| $2^1B_2$ | 26,8 | 73,0 | 70,5 | -88,4 | 86,9 | -143,4 | 25,4 | 25,1 |
| $1^3A_1$ | 77,7 | 188,9 | 56,9 | -242,3 | 133,0 | -189,4 | 24,8 | 24,4 |
| $1^3A_2$ | 45,0 | 165,2 | 96,9 | -172,4 | 132,0 | -240,1 | 26,6 | 26,4 |
| $1^3B_1$ | 83,3 | 85,1 | 89,7 | -462,1 | 310,6 | -79,5 | 27,1 | 27,2 |
| $1^3B_2$ | 39,1 | 359,6 | 96,5 | -237,1 | 122,9 | -352,6 | 28,4 | 29,2 |
| $2^3A_1$ | 43,6 | 91,2 | 57,5 | -126,1 | 100,1 | -144,8 | 21,5 | 21,3 |
| $2^3A_2$ | 48,4 | 116,3 | 79,4 | -150,1 | 124,0 | -192,2 | 25,8 | 25,7 |
| $2^3B_1$ | 81,4 | 0,1 | 119,3 | 5,2 | 197,1 | -370,3 | 32,8 | 32,4 |
| $2^3B_2$ | 32,9 | 179,2 | 158,0 | -153,5 | 144,1 | -326,6 | 34,1 | 35,0 |

O termo de fluxo de carga é o maior dentre os três termos CCFDF, como nos estados $1^3A_1$, $1^3B_2$ e $2^3B_2$, com 188,9 km mol$^{-1}$, 359,6 km mol$^{-1}$ e 179,2 km mol$^{-1}$,

respectivamente (Tabela 17). Evidenciando assim a importância do termo $CF^2$ para a descrição desse estados.

Na Figura 19 a correlação entre o fluxo de dipolo e as intensidades vibracionais fundamentais calculadas via QTAIM/CCFDF é de 0,95. Temos aqui uma forte correlação entre o termo $DF^2$ e as intensidades vibracionais fundamentais. Devido a grande correlação negativa entre o fluxo de carga e o fluxo de dipolo (Equação (56)) se espera uma excelente correlação negativa entre as interações carga – fluxo de carga e carga – fluxo de dipolo para as intensidades vibracionais fundamentais de absorção. Isso contribui para uma inclinação da regressão bem próxima à unidade.

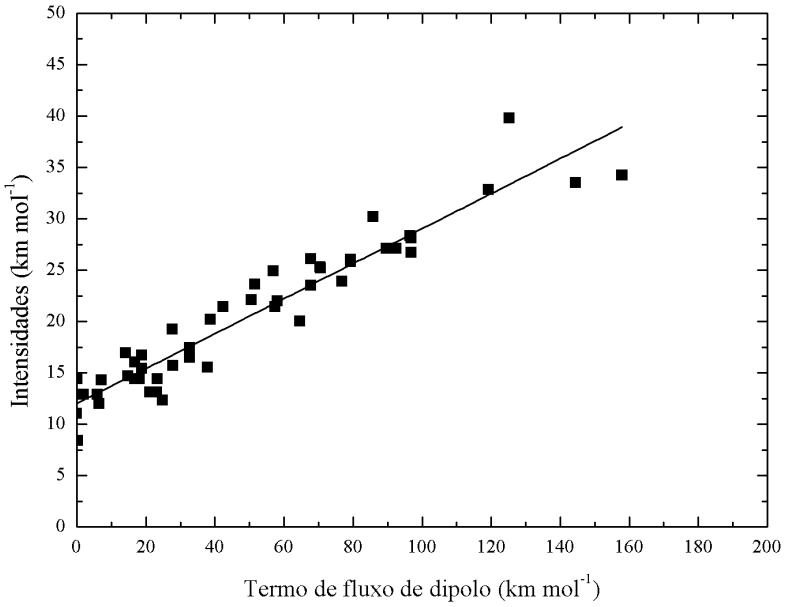


Figura 19 – Gráfico do termo de fluxo de dipolo ($DF^2$) vs. as intensidades vibracionais fundamentais calculadas através de parâmetros QTAIM/CCFDF para o $SeO_2$ no estado fundamental e nos 15 primeiros estados eletrônicos singletos e tripletos.

A correlação entre as intensidades vibracionais fundamentais calculadas para a metodologia SAC-CI/cc-pVTZ e o método QTAIM/CCFDF é de 0,99 e o erro rms para essa comparação é de 0,71 km $mol^{-1}$, como pode ser notado na Figura 20. A interação entre os termos cruzados $2CF \times DF$ possui valores negativos, uma vez que as contribuições de fluxo de carga e fluxo de dipolo têm sinais contrários. Dessa maneira, a diminuição da contribuição de fluxo de dipolo é majoritariamente cancelada pelo aumento da interação fluxo de carga – fluxo de dipolo.

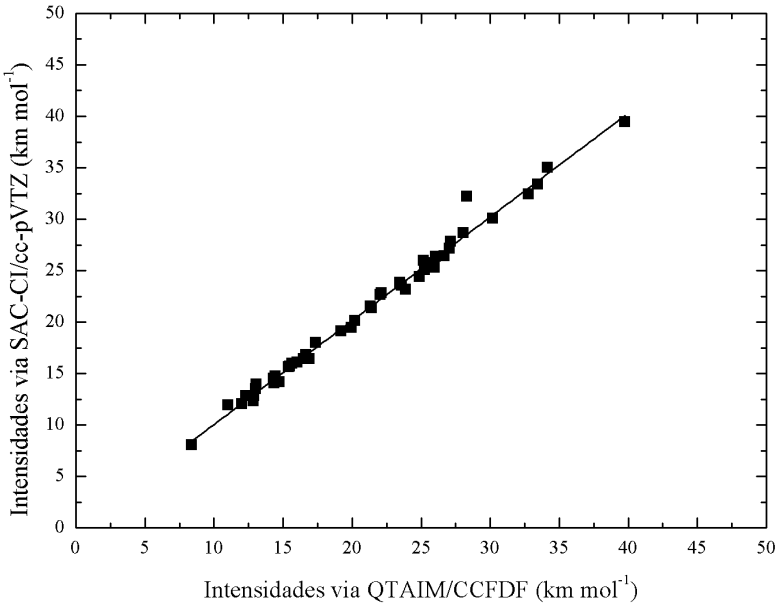


Figura 20 – Gráfico das intensidades vibracionais fundamentais calculadas através de parâmetros QTAIM/CCFDF vs. as intensidades vibracionais fundamentais calculadas através de parâmetros SAC-CI/cc-pVTZ para o $SeO_2$ no estado fundamental e nos 15 primeiros estados eletrônicos singletos e tripletos.

Para a Figura 21, tem-se que as barras verticais no gráfico para a soma de termos $DF^2$+2C×DF+2CF×DF apresentam os menores negativos para os estados eletrônicos $1^3B_2$ (-133,2 km $mol^{-1}$), $2^3B_1$ (-53,9 km $mol^{-1}$), $2^3B_2$ (-24,4 km $mol^{-1}$) e $1^3A_2$ (-11,1 km $mol^{-1}$). A contribuição da soma $DF^2$+2C×DF+2CF×DF é cerca de $30,24\%$ maior em relação a soma das intensidades vibracionais fundamentais, enquanto que o termo de fluxo de dipolo ($DF^2$) é cerca de $62,02\%$ menor que a soma de resultados das intensidades vibracionais fundamentais. A média do termo ($DF^2$+2C×DF+2CF×DF) é de 17,4 km $mol^{-1}$ e a média para o termo de fluxo de dipolo fica em 92,9 km $mol^{-1}$, já a média das intensidades vibracionais fundamentais apresenta valor de 28,1 km $mol^{-1}$, tudo isso para o terceiro modo de vibração (estiramento simétrico).

Uma característica importante para esse modo vibracional é que todos as contribuições de termos cruzadas do tipo 2CF×DF são negativas evidenciando aqui o anulamento parcial das contribuições cruzadas e dos termos CCFDF para formação das intensidades vibracionais fundamentais do $SeO_2$. As menores intensidades vibracionais fundamentais são vistas nos estados $1^1B_1$ (20,1 km $mol^{-1}$) e $2^3A_1$ (21,5 km $mol^{-1}$), isso pode ser justificado pelos baixos valores dos termos 2C×DF e 2CF×DF (nota-se a importância aqui das contribuições dos termos cruzados que envolvem o fluxo de de dipolo), enquanto que o

maior valor da intensidade está no estado $2^1A_1$ (39,7 km mol$^{-1}$), podendo ser justificado pelos altos valores dos termos $DF^2$ e 2C×CF.

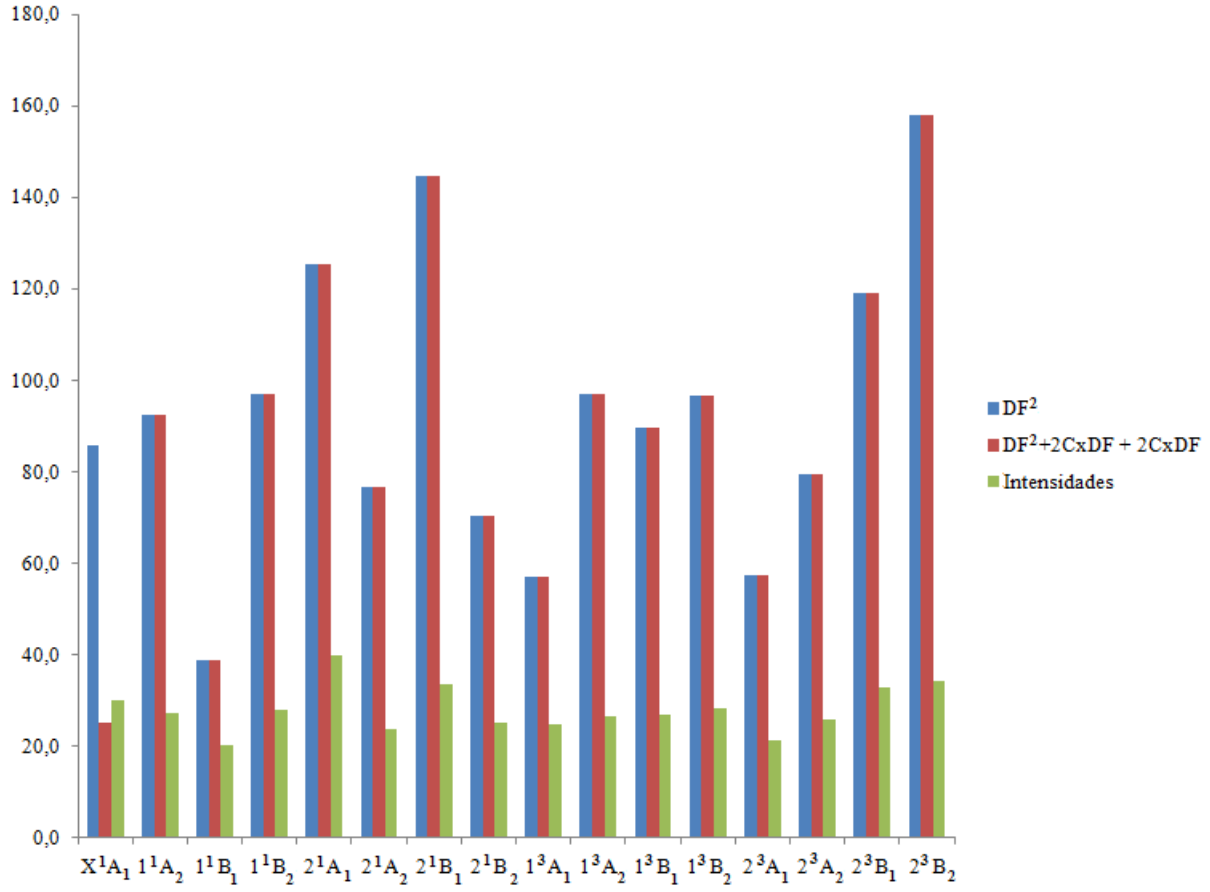


Figura 21 – Gráfico das contribuições que contêm o fluxo de dipolo e as intensidades vibracionais fundamentais do estiramento simétrico (modo $Q_3$) do $SeO_2$ no estado fundamental e nos 15 primeiros estados eletrônicos singletos e tripletos, valores em km mol$^{-1}$.

Para a Figura 22, tem-se que no gráfico para a soma de termos $CF^2$+$DF^2$ apresentam os maiores valores para os estados eletrônicos $1^3B_2$ (456,1 km mol$^{-1}$) e $2^3B_2$ (337,2 km mol$^{-1}$), o menor valor é de 119,4 km mol$^{-1}$ (para o estado $2^3B_1$). A soma de resultados das intensidades vibracionais fundamentais é cerca de $51,81\%$ menor que a soma de termos $CF^2$+$DF^2$, já a soma de resultados das intensidades vibracionais fundamentais é apenas $13,70\%$ menor que o termo de carga estática ($C^2$). A média do termo de soma das contribuições dinâmicas $CF^2$+$CF^2$ é de 205,1 km mol$^{-1}$ e a média para o termo de carga estática fica em 58,3 km mol$^{-1}$, já a média das intensidades vibracionais fundamentais apresenta valor de 28,1 km mol$^{-1}$, tudo isso para o terceiro modo de vibração (estiramento simétrico). De fato, fica evidente aqui a grande importância das contribuições dinâmicas para a determinação das intensidades vibracionais fundamentais.

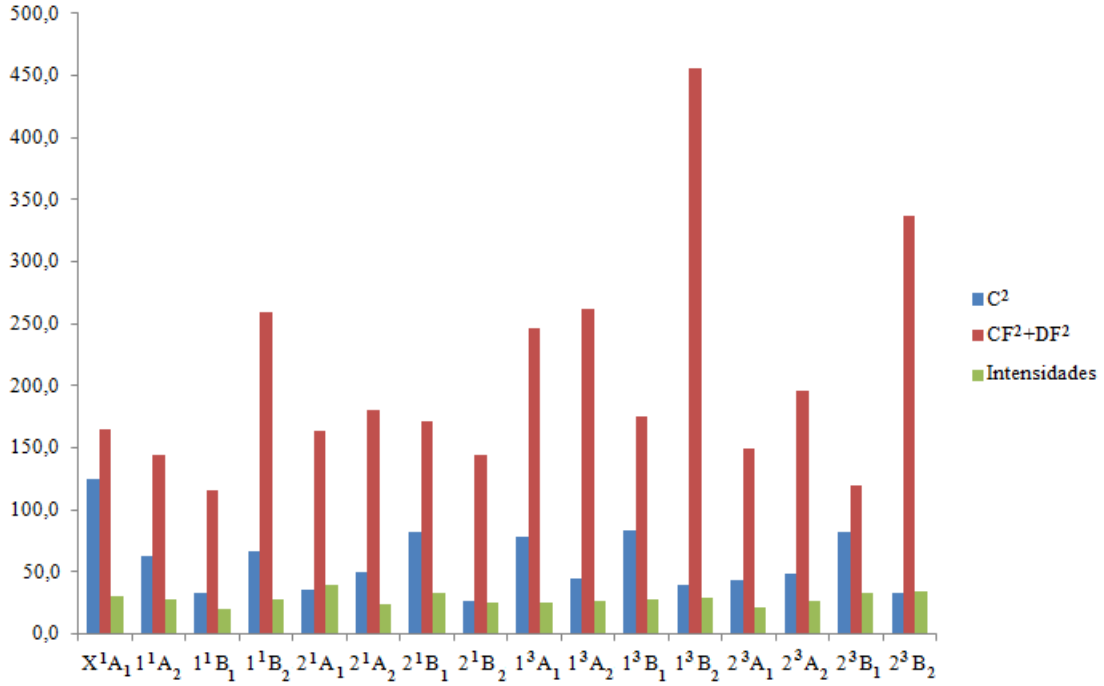


Figura 22 – Gráfico dos termos estáticos ($C^2$), dinâmicos ($CF^2$+$DF^2$) e intensidades vibracionais fundamentais do estiramento simétrico (modo $Q_3$) do $SeO_2$ no estado fundamental e nos 15 primeiros estados eletrônicos singletos e tripletos, valores em km $mol^{-1}$.

Do conjunto de parcelas dinâmicas, o fluxo de dipolo possui a magnitude consideravelmente mais alta, sendo as parcelas de carga estática em muitos estados bem menores, uma exceção importante a essa tendência é o estado fundamental. Nesse estado especificamente, o termo de carga estática é maior que os termos dinâmicos, o que equivale a dizer que, para esse modo, esse estado seria razoavelmente bem descrito por um modelo de cargas pontuais. O caráter covalente desta ligação fica então por conta da doação de densidade eletronica do selênio para os átomos de oxigênio. Devido aos orbitais disponíveis no Se, este ganha por retrodoação parte desta densidade eletrônica.

Tratando-se as intensidades vibracionais fundamentais das bandas como a magnitude da modificação da estrutura eletrônica em função do estiramento simétrico, pois este modo possui intensidades vibracionais fundamentais ordens de grandeza maiores do que a intensidade dos outros modos, o que significa que o momento dipolar (e consequentemente a estrutura eletrônica de um modo geral) é mais fortemente alterado por esse movimento vibracional do que de qualquer outro individualmente ou em conjunto. Dessa forma, as contribuições dinâmicas devem refletir melhor o comportamento na descrição da vibração.

#### 5.1.9.4 Análise dos Tensores Polares para o $SeO_2$

Na Tabela 18, os valores para o termo $p_{zz'}^{O(2)}$ do tensor (logo após a reorientação da molécula) são altos (ainda maiores que os valores para $O_3$ e $SO_2$) e negativos explicando também os valores obtidos na Tabela 17 para o estiramento simétrico sendo esse que possui maior contribuição para as intensidades vibracionais fundamentais do $SeO_2$.

Tabela 18 – Elementos dos tensores polares atômicos (em $e$) do $SeO_2$ no estado fundamental e nos 15 primeiros estados eletrônicos singletos e tripletos, após a reorientação da ligação química Se-O do $SeO_2$ sobre o plano z'.

| Estados | $p_{xx'}^{O(2)}$ | $p_{yy'}^{O(2)}$ | $p_{zz'}^{O(2)}$ |
|---|---|---|---|
| $X^1A_1$ | -0,05 | -0,2 | -0,91 |
| $1^1A_2$ | -0,03 | -0,19 | -0,81 |
| $1^1B_1$ | 0,09 | -0,28 | -0,50 |
| $1^1B_2$ | -0,01 | -0,03 | -0,87 |
| $2^1A_1$ | -0,01 | -0,05 | -1,09 |
| $2^1A_2$ | -0,02 | -0,11 | -0,53 |
| $2^1B_1$ | -0,07 | -0,25 | -0,95 |
| $2^1B_2$ | -0,03 | -0,16 | -0,68 |
| $1^3A_1$ | -0,02 | 0,14 | -0,54 |
| $1^3A_2$ | -0,02 | -0,15 | -0,79 |
| $1^3B_1$ | -0,03 | 0,18 | -0,82 |
| $1^3B_2$ | -0,04 | -0,20 | -0,88 |
| $2^3A_1$ | -0,05 | -0,22 | -0,52 |
| $2^3A_2$ | 0,01 | 0,01 | -0,76 |
| $2^3B_1$ | -0,07 | -0,23 | -0,94 |
| $2^3B_2$ | -0,09 | -0,27 | -1,02 |

O elemento tensorial $p_{zz'}^{O(2)}$ é sempre negativo e possui grande semelhança entre estados de mesma simetria $2^1B_1$ e $2^3B_1$, os valores dos termos $p_{zz'}^{O(2)}$ são -0,95$e$ e -0,94$e$, respectivamente. Enquanto os termos $p_{xx'}^{O(2)}$ e $p_{yy'}^{O(2)}$ possuem alguns valores positivos, evidenciando assim a tendência à transferência de carga durante a vibração eletrônica. De fato para essa molécula, tem-se boa contribuição do modelo iônico de ligação.

O termo de fluxo de dipolo é o termo preponderante para a determinação das intensidades vibracionais fundamentais dos estados do $SeO_2$, isso pode ser visto também na importância dos altos valores do elemento $p_{zz'}^{O(2)}$ que tem boa correlação negativa (-0,93) com o modo $Q_3$ como pode ser visto na Figura 23. A correlação entre o termo de fluxo de dipolo e o elemento tensorial $p_{zz'}^{O(2)}$ também é de -0,88. Tem-se aqui forte correlação negativa entre $p_{zz'}^{O(2)}$ e o termo dinâmico de fluxo de dipolo, explicando assim a importância desse termo para a formação das intensidades vibracionais fundamentais no $SeO_2$.

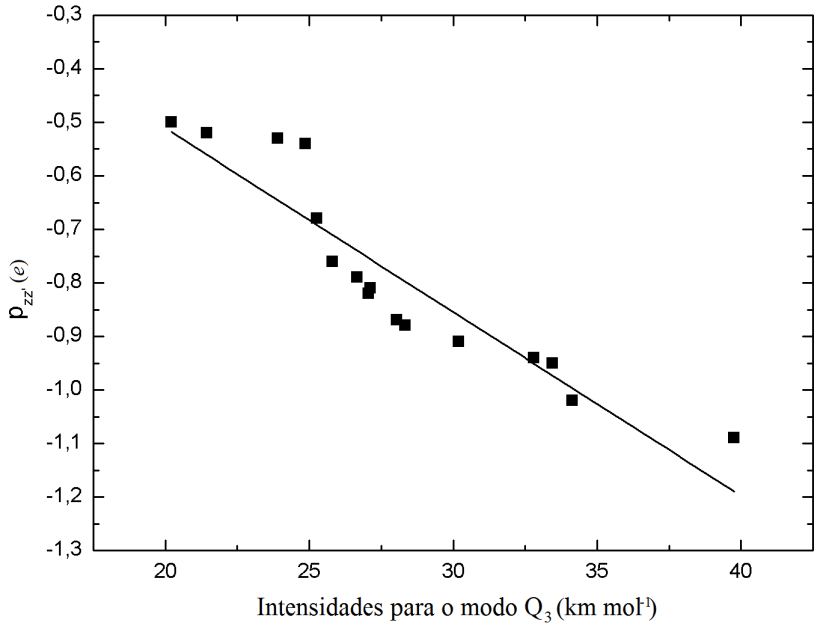


Figura 23 – Gráfico do elemento tensorial $p_{zz'}$ vs as intensidades vibracionais fundamentais do estiramento simétrico (modo $Q_3$) para o $SeO_2$ no estado fundamental e nos 15 primeiros estados eletrônicos singletos e tripletos.

### 5.1.10 Parâmetros Estruturais e Frequências Vibracionais para o $TeO_2$

As estruturas de equilíbrio para o estado fundamental e os 15 primeiros estados eletrônicos excitados singletos e tripletos do $TeO_2$, foram calculadas para encontrar os parâmetros estruturais e as energias de excitação adiabáticas. Na Tabela 19 tem-se um quadro comparativo, ao nível SAC-CI, entre os resultados com a base cc-pVTZ-PP foi utilizada para a descrição do átomo de telúrio juntamente com a base cc-pVTZ para o átomo de oxigênio. A estrutura de equilíbrio obtida para o estado fundamental, $X^1A_1$, foi de rTeO = 1,79 Å e $\theta$OTeO = 110,77°. Os valores experimentais disponíveis na literatura para o $TeO_2(X^1A_1)$ são rTeO = 1,83Å (ZASORIN et al., 1974) e $\theta$OTeO (MUENOW et al., 1969) = 110°. Os resultados da Tabela 19 para os estados eletrônicos excitados não foram comparados aos dados disponíveis na literatura pela carência destes.

A estrutura calculada para esse estado $1^1A_2$, caracterizado pela transição de elétrons do orbital molecular $6b_2 \rightarrow 4b_1$, ao nivel SAC-CI/cc-pVTZ-PP foi de rTeO = 1,85 Å e $\theta$OTeO = 87,60°, que representa um aumento de 0,06 Å (3,35%) no comprimento de ligação e uma diminuição no ângulo de ligação de 23,17° (20,92%). O valor de energia de excitação adiabática para essa transição foi de $T_e$ = 2,08 eV.

A estrutura calculada para o estado $1^1B_1$, caracterizado, de acordo com os cálculos de energia de excitação vertical, pela transição de elétrons do orbital molecular $9a_1 \rightarrow 4b_1$,

Tabela 19 – Frequências vibracionais no infravermelho do $TeO_2$, em $cm^{-1}$, parâmetros geométricos, em Å e graus, e energias adiabáticas, em eV, para a simetria C2v do estado fundamental e os 15 primeiros estados eletrônicos excitados singletos e tripletos.

| Estado | $\omega_1$ ($cm^{-1}$) | $\omega_2$ ($cm^{-1}$) | $\omega_3$ ($cm^{-1}$) | r (Å) | $\theta(^\circ)$ | $T_e$ (eV) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $X^1A_1$ | 827,76 | 305,18 | 861,66 | 1,79 | 110,77 | |
| Ref. | 821,70[a] | 303,30[a] | 853,30[a] | 1,83[b] | 110[c] | |
| $1^1A_2(6b_2 \rightarrow 4b_1)$ | 706,69 | 355,13 | 799,22 | 1,85 | 87,60 | 2,08 |
| $1^1B_1(9a_1 \rightarrow 4b_1)$ | 222,57 | 160,29 | 759,27 | 1,85 | 113,95 | 1,99 |
| $1^1B_2(2a_2 \rightarrow 4b_1)$ | 458,48 | 229,22 | 754,13 | 1,87 | 99,88 | 2,66 |
| $2^1A_1(3b_1 \rightarrow 4b_1)$ | 381,23 | 327,16 | 659,87 | 1,92 | 118,04 | 4,74 |
| $2^1A_2(5b_2 \rightarrow 4b_1)$ | 716,15 | 263,23 | 901,29 | 1,87 | 100,42 | 4,70 |
| $2^1B_1(8a_1 \rightarrow 4b_1)$ | 719,12 | 227,90 | 823,10 | 1,89 | 112,49 | 4,39 |
| $2^1B_2(9a_1^6b_2 \rightarrow 4b_1^2)$ | 197,33 | 117,29 | 607,36 | 1,92 | 104,65 | 4,77 |
| $1^3A_1(3b_1 \rightarrow 4b_1)$ | 631,00 | 231,85 | 940,24 | 1,93 | 106,68 | 2,33 |
| $1^3A_2(6b_2 \rightarrow 4b_1)$ | 721,49 | 121,43 | 789,98 | 1,85 | 88,95 | 1,13 |
| $1^3B_1(9a_1 \rightarrow 4b_1)$ | 584,16 | 207,33 | 737,07 | 1,85 | 117,29 | 1,12 |
| $1^3B_2(2a_2 \rightarrow 4b_1)$ | 285,55 | 217,39 | 1060,45 | 1,87 | 99,88 | 1,50 |
| $2^3A_1(9a_1 \rightarrow 10a_1)$ | 539,04 | 161,52 | 682,52 | 1,93 | 106,68 | 3,66 |
| $2^3A_2(5b_2 \rightarrow 4b_1)$ | 664,40 | 244,93 | 803,72 | 1,88 | 100,74 | 3,50 |
| $2^3B_1(8a_1 \rightarrow 4b_1)$ | 705,89 | 226,92 | 860,98 | 1,89 | 112,08 | 3,51 |
| $2^3B_2(9a_1^6b_2 \rightarrow 4b_1^2)$ | 458,36 | 229,29 | 754,19 | 1,87 | 99,88 | 3,75 |

[a](MUENOW et al., 1969), [b](ZASORIN et al., 1974), [c](MUENOW et al., 1969)
Todos os dados das referências *a*, *b* e *c* são experimentais.

com ao nivel SAC-CI/cc-pVTZ-PP foi de rTeO = 1,85 Å e $\theta$OTeO = 113,95°, um aumento de 0,06 Å (3,35%) no comprimento de ligação e de 3,18° (2,87%) no ângulo de ligação. O valor da energia de excitação adiabática calculada é de $T_e$ = 1,99 eV.

A estrutura calculada para esse estado, caracterizado $1^1B_2$, de acordo com os cálculos de energia de transição adiabática, pela transição de elétrons do orbital molecular $2a_2 \rightarrow 4b_1$, ao nível SAC-CI/cc-pVTZ-PP foi de rTeO = 1,87 Å, um aumento de 0,08 Å (4,47%) em relação ao estado fundamental, e $\theta$OTeO = 99,88°, que representa uma diminuição de 10,89° (9,83%). O valor de energia de excitação adiabática para essa transição foi de $T_e$ = 2,66 eV.

Na Tabela 19 tem-se a falta de dados experimentais para comparação até o presente momento. Como as frequências calculadas para o estado fundamental estão em bom acordo com os valores da literatura, não se espera um dramático aumento/diminuição de intensidade, principalmente se considerarmos os erros experimentais de medidas. Não se espera que a análise nesse caso seja comprometida pela falta de dados experimentais.

### 5.1.11 ELFs para o $TeO_2$

Na Figura 24 tem-se a ELF para o estado fundamental ($X^1A_1$) e os 3 primeiros estados eletrônicos excitados singletos do $TeO_2$. Pode-se notar que não há a presença de bacias de valência dissinápticas para o estado fundamental, o que indica certo caráter iônico da ligação química. Pode-se visualizar, entretanto, a presença de bacias do caroço para os átomos de oxigênio, V(O)=2,13$e$ cada, e para o átomo de telúrio com C(Te)=18,02$e$, esse valor não representa o valor real de elétrons internos para o átomo de telúrio, visto que a base utilizada para os cálculos, cc-pVTZ-PP, substitui os elétrons internos por um pseudopotencial para simplificar os cálculos. Entretanto, como não se observa mudança na população eletrônica destas bacias estes valores não interferem para a análise de migração de elétrons nos estados eletrônicos excitados. Verifica-se também a presença de bacias de valência monossinápticas para os átomos de oxigênio, V(O(1))=3,92$e$ e V(O(1))=3,59$e$, e para o átomo de telúrio, V(Te)=2,53$e$.

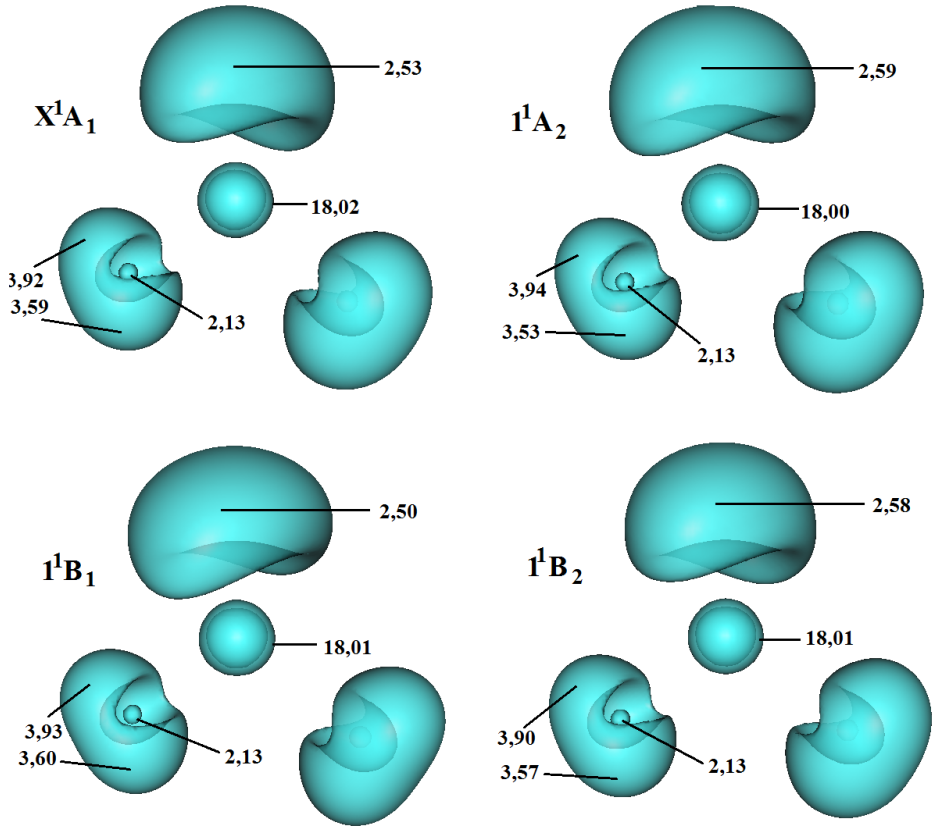


Figura 24 – ELFs obtidas para a molécula de $TeO_2$ para os primeiros estados eletronicamente excitados, juntamente com a população, em $e$, das bacias.

Na Tabela 20, têm-se os valores de população eletrônica para os estados $X^1A_1$, $1^1A_2$, $1^1B_1$ e $1^1B_2$ para a molécula de $TeO_2$. Para o estado $1^1A_2$, pela análise da população

eletrônica, Tabela 20, observa-se que há a migração dos elétrons das bacias de valência monossinápticas dos átomos de oxigênio, que passam de 3,76$e$ para V(O)=3,74$e$, em média, para a bacia de valência monossináptica do átomo de telúrio, indo de 2,53$e$ para V(Te)=2,59$e$, em relação ao estado fundamental. Como consequência dessa migração tem-se a diminuição do ângulo de ligação e o aumento do comprimento de ligação.

Tabela 20 – Populações das bacias de acordo com a ELF para alguns dos estados eletrônicos excitados do $TeO_2$, em $e$.

| | $X^1A_1$ | $1^1A_2$ | $1^1B_1$ | $1^1B_2$ |
|---|---|---|---|---|
| C(O(1)) | 2,13 | 2,13 | 2,13 | 2,13 |
| C(O(2)) | 2,13 | 2,13 | 2,13 | 2,13 |
| C(Te) | 18,02 | 18,00 | 18,01 | 18,01 |
| V(O(1)) | 3,92 | 3,94 | 3,93 | 3,90 |
| V(O(2)) | 3,93 | 3,95 | 3,94 | 3,91 |
| V(O(2)) | 3,59 | 3,53 | 3,59 | 3,57 |
| V(O(1)) | 3,59 | 3,53 | 3,62 | 3,57 |
| V(Te) | 2,53 | 2,59 | 2,50 | 2,58 |
| Total | 39,84 | 39,80 | 39,85 | 39,80 |

No estado $1^1B_1$ pela análise da população eletrônica, Tabela 20, observa-se que há, novamente, nesse estado a migração dos elétrons das bacias de valência monossinápticas dos átomos de oxigênio, que passam de 3,76$e$ para V(O)=3,78$e$,em média, para a bacia de valência monossináptica do átomo de telúrio, que vai de 2,53$e$ para V(Te)=2,50$e$, em relação ao estado fundamental. E que o efeito dessa migração é o aumento do ângulo de ligação e o aumento no comprimento de ligação.

Para o estado $1^1B_2$, pode ser explicado pela migração dos elétrons das bacias de valência monossinápticas dos átomos de oxigênio, indo de 3,76$e$ para V(O) = 3,74$e$, em média, para a bacia de valência monossináptica do átomo de telúrio, que passa de 2,53$e$ para V(Te) = 2,58$e$, da mesma forma que foi observado no estado anteriormente analisado, e o efeito dessa migração é a diminuição do ângulo de ligação e o aumento do comprimento de ligação na transição eletrônica, em relação ao estado fundamental. Observa-se que não há a presença de bacias de valência dissinápticas, V(Te,O), para nenhum dos estados estudados. O que indica o caráter iônico da ligação química.

Quando mais de dois átomos de oxigênio encontram-se presente na molécula, eles competirão ambos pela densidade eletrônica oriunda principalmente da bacia atômica do oxigênio central da molécula de $O_3$, mas quando apenas dois oxigênios estão presente (como nos casos $SO_2$, $SeO_2$ e $TeO_2$), sua preferência nesta atração vai ser sempre maior do

que a de qualquer um dos átomos de S, Se ou Te, devido ao efeito da eletronegatividade. Isto pode inclusive ser generalizado, pois deve ser coerente com qualquer modelo de cargas que se queira.

### 5.1.12 Intensidades Vibracionais Fundamentais para o $TeO_2$

#### 5.1.12.1 Primeiro modo vibracional $Q_1$ (estiramento assimétrico) para o $TeO_2$

Para o primeiro modo vibracional $Q_1$ (estiramento assimétrico), como podemos ver pela Tabela 21, tem-se que o erro rms de 0,81 km $mol^{-1}$ para a comparação entre as intensidades vibracionais fundamentais calculadas ao nível SAC-CI/cc-pVTZ-PP e QTAIM/CCFDF, de modo que se tem o termo de carga estática figurando entre o maior entre os três termos CCFDF, enquanto que o fluxo de dipolo possui os menores valores, justificando assim a importância do termo $C^2$ para a descrição dos estados eletrônicos excitados do $TeO_2$.

Tabela 21 – Partições e intensidades no infravermelho resultantes da aplicação do método QTAIM/CCFDF, em km $mol^{-1}$, do modo $Q_1$ (estiramento assimétrico) para o $TeO_2$ no estado fundamental e nos 15 primeiros estados eletrônicos singletos e tripletos.

| Estado | $C^2$ | $CF^2$ | $DF^2$ | 2C×CF | 2C×DF | 2CF×DF | $A_{CCFDF}$ | $A_{SAC-CI}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $X^1A_1$ | 57,1 | 75,3 | 18,0 | -131,1 | 69,3 | -79,6 | 9,0 | 8,1 |
| $1^1A_2$ | 55,4 | 7,7 | 13,0 | -41,3 | -14,5 | 5,4 | 25,7 | 26,1 |
| $1^1B_1$ | 33,1 | 49,3 | 24,0 | -80,5 | 56,3 | -68,7 | 13,5 | 13,3 |
| $1^1B_2$ | 48,4 | 0,0 | 14,1 | -0,2 | -52,3 | 0,1 | 10,1 | 9,7 |
| $2^1A_1$ | 64,1 | 9,5 | 11,7 | -37,5 | -54,7 | 16,0 | 9,1 | 9,5 |
| $2^1A_2$ | 66,4 | 283,0 | 6,7 | -274,1 | -21,1 | -48,6 | 12,3 | 12,1 |
| $2^1B_1$ | 61,1 | 0,1 | 18,8 | 5,9 | -67,7 | -3,3 | 14,9 | 14,3 |
| $2^1B_2$ | 19,0 | 149,1 | 78,2 | -24,2 | -71,6 | -54,2 | 96,3 | 94,4 |
| $1^3A_1$ | 56,6 | 0,1 | 15,5 | 5,0 | -59,3 | -2,6 | 15,3 | 15,9 |
| $1^3A_2$ | 49,3 | 1,4 | 21,0 | 16,4 | -64,4 | -13,7 | 10,0 | 9,6 |
| $1^3B_1$ | 67,2 | 0,2 | 18,9 | -7,7 | -71,3 | 4,1 | 11,4 | 11,7 |
| $1^3B_2$ | 26,1 | 17,7 | 16,0 | 31,1 | -38,6 | -20,6 | 31,7 | 31,7 |
| $2^3A_1$ | 36,8 | 8,9 | 28,0 | 39,2 | -64,2 | -31,6 | 17,1 | 17,3 |
| $2^3A_2$ | 62,0 | 245,4 | 6,1 | -246,7 | -16,5 | -32,9 | 17,4 | 17,2 |
| $2^3B_1$ | 59,7 | 0,1 | 17,6 | 6,0 | -64,9 | -3,2 | 15,3 | 17,3 |
| $2^3B_2$ | 48,4 | 0,0 | 14,1 | -0,2 | -52,3 | 0,1 | 10,1 | 10,2 |

Na Tabela 21 dois estados apresentam contribuição 2C×DF positiva, $1^1B_1$ (56,3 km $mol^{-1}$) e o estado fundamental (69,3 km $mol^{-1}$), para os demais estados essa contribuição é fortemente negativa de modo a existir o anulamento parcial das contribuições cruzadas e

dos termos CCFDF para formação das intensidades vibracionais fundamentais do $TeO_2$. As menores intensidades vibracionais fundamentais são vistas nos estados $2^1A_1$ (9,1 km $mol^{-1}$) e o estado fundamental (9,0 km $mol^{-1}$), isso pode ser justificado pelos baixos valores do termo $DF^2$ e valores altamente negativos da contribuição de 2C×CF. Já o maior valor da intensidade está no estado $2^1B_2$ (96,3 km $mol^{-1}$), podendo ser justificado pelos altos valores dos termos dinâmicos.

Existe um mecanismo interno semelhante a um *back-bonding*, a carga tende a se transferir de uma bacia (átomo central) para outra (átomos terminais), mas imediatamente é realocada de volta para o local de onde veio. Sendo assim, a transferência líquida de carga é muito pequena, evidenciada por um fluxo de carga bem pequeno, mas o fluxo de dipolo é alto justamente por causa dos fluxos de carga dos dois átomos em direções opostas. No ozônio o fluxo de carga que a molécula experimenta não é atenuado, pois não há um mecanismo de *back-bonding*, de forma que ele se mantém elevado e o fluxo de dipolo que o acompanha é baixo, quase nulo. O inverso acontece no caso das moléculas de $SO_2$, $SeO_2$ e $TeO_2$.

Átomos de oxigênio parecem interagir conjuntamente no $O_3$, e suas contribuições CCFDF dinâmicas são maiores quando átomos mais pesados como S, Se e Te são substituídos pelo átomo central X.

#### 5.1.12.2 Segundo modo vibracional $Q_2$ (deformação angular) para o $TeO_2$

Para o segundo modo vibracional $Q_2$ (*bending*), como podemos ver pela Tabela 22, tem-se que o erro rms de 0,56 km $mol^{-1}$ para a comparação entre as intensidades vibracionais fundamentais calculadas ao nível SAC-CI/cc-pVTZ-PP e QTAIM/CCFDF, de modo que se tem o termo de fluxo de carga sendo o maior, na maioria dos estados, entre os três termos CCFDF, enquanto que o fluxo de dipolo possui os menores valores na Tabela 22, comprovando assim a importância do termo $CF^2$ para a descrição desse estados.

No modo $Q_2$ as contribuições de termos cruzadas do tipo 2C×CF são negativas, exceto para os estados eletrônicos $2^1A_2$ (0,5 km $mol^{-1}$) e $2^3A_2$ (7,3 km $mol^{-1}$), esses dois pares não similares do ponto de vista de geometria de equilíbrio. As menores intensidades vibracionais fundamentais são vistas nos estados $1^1B_1$ (15,4 km $mol^{-1}$), $2^1A_2$ (15,7 km $mol^{-1}$) e $2^3A_2$ (15,6 km $mol^{-1}$), isso pode ser justificado pelos valores quase nulos dos termos que contém o fluxo de carga ($CF^2$, 2C×CF e 2CF×DF). Já o maior valor da

intensidade está no estado $2^1B_2$ (121,3 km mol$^{-1}$), podendo ser justificado pelos altos valores dos termos $CF^2$ e $DF^2$.

Tabela 22 – Partições e intensidades no infravermelho resultantes da aplicação do método QTAIM/CCFDF, em km mol$^{-1}$, do modo $Q_2$ (deformação angular) para o $TeO_2$ no estado fundamental e nos 15 primeiros estados eletrônicos singletos e tripletos.

| Estado | $C^2$ | $CF^2$ | $DF^2$ | 2C×CF | 2C×DF | 2CF×DF | $A_{CCFDF}$ | $A_{SAC-CI}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $X^1A_1$ | 88,3 | 0,0 | 17,5 | -2,2 | -78,6 | 1,0 | 26,0 | 25,6 |
| $1^1A_2$ | 38,7 | 85,5 | 35,6 | -115,0 | 74,2 | -80,3 | 38,7 | 38,6 |
| $1^1B_1$ | 65,2 | 0,1 | 16,6 | -1,5 | -65,7 | 0,7 | 15,4 | 15,5 |
| $1^1B_2$ | 49,0 | 66,0 | 39,0 | -113,6 | 87,4 | -85,5 | 42,3 | 42,4 |
| $2^1A_1$ | 36,7 | 50,1 | 28,6 | -85,6 | 64,8 | -75,6 | 19,0 | 19,0 |
| $2^1A_2$ | 53,7 | 0,0 | 11,6 | 0,5 | -49,9 | -0,2 | 15,7 | 16,8 |
| $2^1B_1$ | 45,8 | 54,2 | 29,2 | -99,6 | 73,1 | -79,5 | 23,2 | 24,1 |
| $2^1B_2$ | 96,4 | 174,5 | 102,5 | -159,0 | -38,5 | -54,6 | 121,3 | 122,7 |
| $1^3A_1$ | 45,4 | 58,5 | 27,9 | -103,1 | 71,3 | -80,9 | 19,1 | 19,5 |
| $1^3A_2$ | 38,1 | 49,1 | 26,9 | -86,4 | 64,0 | -72,7 | 19,0 | 19,5 |
| $1^3B_1$ | 28,4 | 70,8 | 20,2 | -89,6 | 47,8 | -55,6 | 22,0 | 22,0 |
| $1^3B_2$ | 34,9 | 49,7 | 35,0 | -86,6 | 11,9 | 11,7 | 56,6 | 56,3 |
| $2^3A_1$ | 61,7 | 119,8 | 19,1 | -191,6 | 5,4 | 8,3 | 22,7 | 22,1 |
| $2^3A_2$ | 48,5 | 0,3 | 12,6 | 7,3 | -49,4 | -3,7 | 15,6 | 15,8 |
| $2^3B_1$ | 45,8 | 54,7 | 28,8 | -100,0 | 72,6 | -79,4 | 22,5 | 22,8 |
| $2^3B_2$ | 62,0 | 111,5 | 42,5 | -166,3 | 102,6 | -97,5 | 54,8 | 55,0 |

Os átomos terminais do $SO_2$, $SeO_2$ e $TeO_2$ experimentam interações dinâmicas mais intensas pelo aumento da polarizabilidade ao redor do átomo de oxigênio nessas moléculas. Comparativamente, a soma dos fluxos sobre os átomos de X decai à medida que a diferença entre eletronegatividade na ligação X-O diminiu. Por analogia, isto seria uma sugestão de que os átomos de Se e Te parecem não interagir tão fortemente com o oxigênio, ao contrário do átomo de S. Esse fato confere maior caráter iônica as ligações Se-O e Te-O e maior caráter covalente a ligação S-O.

#### 5.1.12.3 Terceiro modo vibracional $Q_3$ (estiramento simétrico) para o $TeO_2$

Para o terceiro modo vibracional $Q_3$ (estiramento simétrico), como podemos ver pela Tabela 23, tem-se que o erro rms de 0,54 km mol$^{-1}$ para a comparação entre as intensidades vibracionais fundamentais calculadas ao nível SAC-CI/cc-pVTZ-PP e QTAIM/CCFDF, de modo que se tem o termo de fluxo de carga figurando entre o maior entre os três termos CCFDF, como nos estados $2^1A_1$ e $1^3A_1$, com 608,3 km mol$^{-1}$ e 140,7 km mol$^{-1}$,

respectivamente. Evidenciando assim a importância do termo $CF^2$ para a descrição desse estados.

Tabela 23 – Partições e intensidades no infravermelho resultantes da aplicação do método QTAIM/CCFDF, em km $mol^{-1}$, do modo $Q_3$ (estiramento simétrico) para o $TeO_2$ no estado fundamental e nos 15 primeiros estados eletrônicos singletos e tripletos.

| Estado | $C^2$ | $CF^2$ | $DF^2$ | 2C×CF | 2C×DF | 2CF×DF | $A_{CCFDF}$ | $A_{SAC-CI}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $X^1A_1$ | 105,0 | 45,5 | 43,6 | -168,2 | 135,4 | -89,1 | 72,2 | 71,4 |
| $1^1A_2$ | 54,0 | 12,1 | 42,9 | -81,0 | 95,8 | -45,3 | 78,5 | 77,9 |
| $1^1B_1$ | 42,0 | 0,2 | 34,0 | -4,7 | -9,0 | -11,1 | 51,4 | 51,7 |
| $1^1B_2$ | 62,0 | 111,5 | 42,5 | -166,3 | 102,6 | -97,5 | 54,8 | 54,8 |
| $2^1A_1$ | 81,8 | 608,3 | 65,2 | -446,1 | 146,0 | -358,1 | 97,1 | 96,3 |
| $2^1A_2$ | 49,7 | 70,4 | 43,1 | -118,2 | 102,6 | -100,2 | 47,4 | 47,6 |
| $2^1B_1$ | 78,6 | 13,2 | 84,0 | -64,4 | 132,5 | -126,6 | 117,3 | 117,4 |
| $2^1B_2$ | 38,5 | 55,9 | 105,3 | -92,8 | 177,3 | -143,3 | 140,9 | 140,2 |
| $1^3A_1$ | 70,3 | 140,7 | 105,0 | -338,2 | 87,3 | 89,8 | 154,9 | 155,5 |
| $1^3A_2$ | 33,7 | 6,6 | 57,0 | -49,8 | 47,8 | -10,2 | 85,1 | 85,9 |
| $1^3B_1$ | 43,2 | 114,9 | 29,5 | -80,0 | 80,2 | -147,1 | 40,7 | 40,2 |
| $1^3B_2$ | 37,0 | 1,7 | 121,1 | -42,8 | 89,1 | -46,8 | 159,3 | 158,7 |
| $2^3A_1$ | 63,6 | 115,4 | 44,4 | -140,3 | 99,6 | -126,9 | 55,8 | 55,9 |
| $2^3A_2$ | 57,9 | 96,5 | 44,4 | -118,7 | 92,3 | -124,0 | 48,4 | 48,7 |
| $2^3B_1$ | 77,2 | 2,3 | 59,3 | -196,5 | 135,3 | 3,2 | 80,8 | 80,3 |
| $2^3B_2$ | 49,0 | 66,0 | 39,0 | -113,6 | 87,4 | -71,5 | 56,3 | 56,7 |

Uma característica importante para esse modo vibracional é que todos as contribuições de termos cruzadas do tipo 2CF×DF são negativos exceto para os estados eletrônicos $1^3A_1$ (89,8 km $mol^{-1}$) e $2^3B_1$ (3,2 km $mol^{-1}$), já os termos cruzados 2C×CF são todos negativos. As menores intensidades vibracionais fundamentais são vistas nos estados $2^1A_2$ (47,4 km $mol^{-1}$), $1^3B_1$ (40,7 km $mol^{-1}$) e $2^3A_2$ (48,4 km $mol^{-1}$), isso pode ser justificado pelos baixos valores da contribuição 2CF×DF, enquanto que os maiores valores das intensidades vibracionais fundamentais estão nos estados $1^3A_1$ (154,9 km $mol^{-1}$) e $1^3B_2$ (159,3 km $mol^{-1}$), podendo assim, serem comprovados pelos altos valores dos termos $DF^2$ e 2CF×DF.

Na Figura 25, tem-se uma boa correlação positiva de 0,97 entre o termo $DF^2$ e as intensidades vibracionais fundamentais calculadas via metodologia QTAIM/CCFDF. Uma possível explicação da formação das intensidades vibracionais fundamentais pode ser dada, boa parte, pela importância da contribuição do fluxo de dipolo.

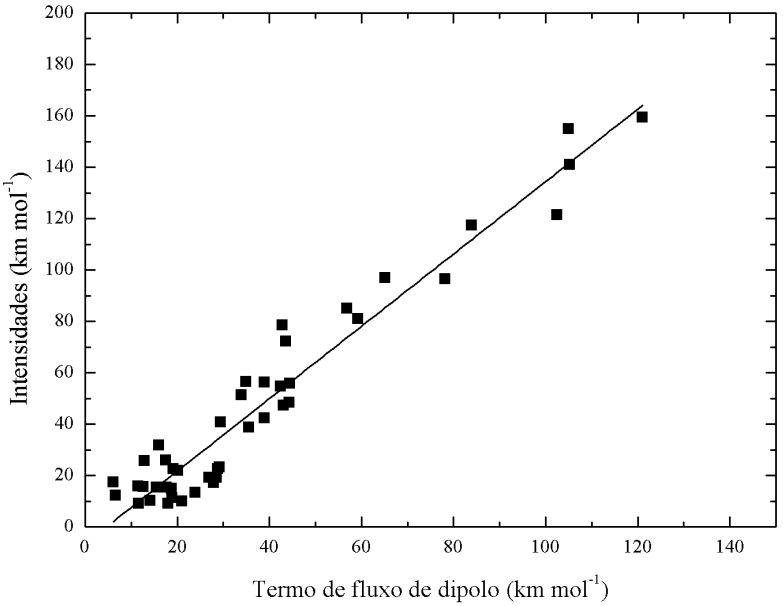


Figura 25 – Gráfico do termo de fluxo de dipolo ($DF^2$) vs. as intensidades vibracionais fundamentais calculadas através de parâmetros QTAIM/CCFDF para o $TeO_2$ no estado fundamental e nos 15 primeiros estados eletrônicos singletos e tripletos.

Para a comparação entre as intensidades vibracionais fundamentais calculadas via SAC-CI/cc-pVTZ e QTAIM/CCFDF (Figura 26) tem-se uma correlação de 0,99 e um erro rms de 4,26 km $mol^{-1}$.

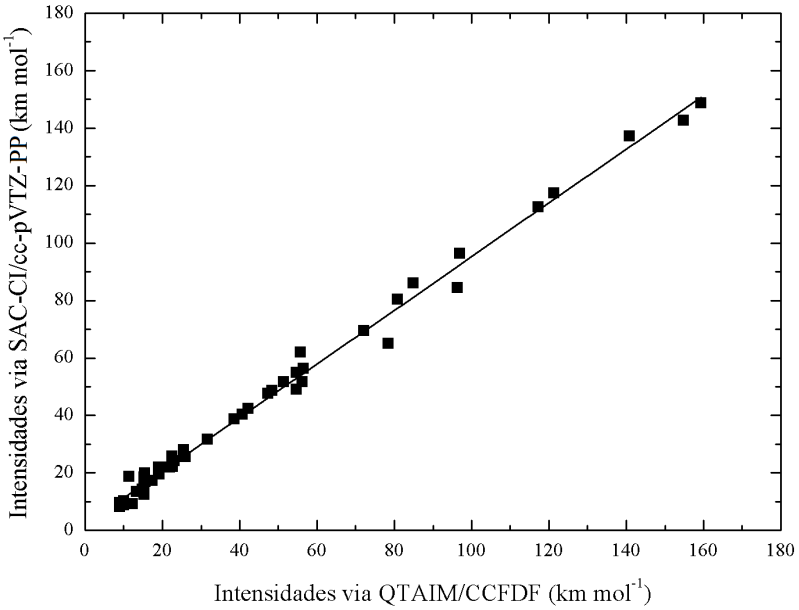


Figura 26 – Intensidades vibracionais fundamentais calculadas via SAC-CI/cc-pVTZ-PP vs. as intensidades vibracionais fundamentais calculadas através de parâmetros QTAIM/CCFDF para o $TeO_2$ no estado fundamental e nos 15 primeiros estados eletrônicos singletos e tripletos.

Para a Figura 27, tem-se que as barras verticais no gráfico para a soma de termos $DF^2$+2C×DF+2CF×DF apresentam valores negativos para os estados eletrônicos $2^1A_1$ (-147,0 km $mol^{-1}$) e $1^3B_1$ (-37,4 km $mol^{-1}$) e o maior valor no estado $2^3B_1$ (197,9 km $mol^{-1}$). Cerca de 81, 89% dos resultados das intensidades vibracionais fundamentais são explicados pela interação da soma de termos $DF^2$+2C×DF+2CF×DF, enquanto que o termo de fluxo de dipolo ($DF^2$) explica 73, 43% dos resultados da intensidades vibracionais fundamentais. A média do termo ($CF^2$+2C×CF+2CF×DF) é de 69,6 km $mol^{-1}$ e a média para o termo de fluxo de dipolo fica em 62,4 km $mol^{-1}$, já a média das intensidades vibracionais fundamentais apresenta valor de 85,0 km $mol^{-1}$, tudo isso para o terceiro modo de vibração (estiramento simétrico).

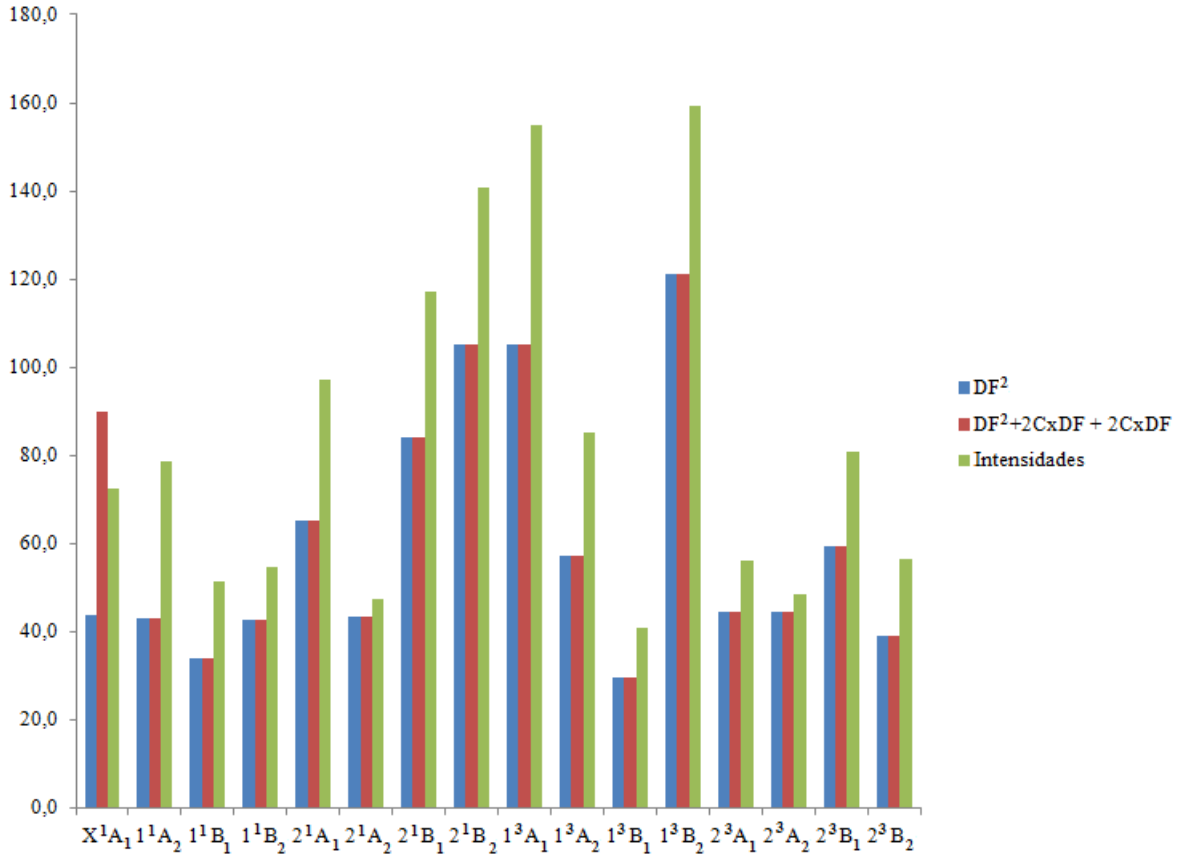


Figura 27 – Gráfico das contribuições que contêm o fluxo de dipolo e as intensidades vibracionais fundamentais do estiramento simétrico (modo $Q_3$) do $TeO_2$ no estado fundamental e nos 15 primeiros estados eletrônicos singletos e tripletos, valores em km $mol^{-1}$.

Na Figura 28, tem-se que no gráfico para a soma de termos $CF^2$+$DF^2$ apresentam os maiores valores para os estados eletrônicos $1^3B_2$ (456,1 km $mol^{-1}$) e $2^3B_2$ (337,2 km $mol^{-1}$), o menor valor é de 119,4 km $mol^{-1}$ (para o estado $2^3B_1$). A soma de resultados das

iintensidades vibracionais fundamentais é cerca de $51,81\%$ menor que a soma de termos $CF^2$+$DF^2$, já a soma de resultados das intensidades vibracionais fundamentais é apenas $13,70\%$ menor que o termo de fluxo de dipolo ($DF^2$). A média do termo de soma das contribuições dinâmicas $CF^2$+$DF^2$ é de 162,7 km $mol^{-1}$ e a média para o termo de carga estática fica em 56,0 km $mol^{-1}$, já a média das intensidades vibracionais fundamentais apresenta valor de 85,0 km $mol^{-1}$, tudo isso para o terceiro modo de vibração (estiramento simétrico). De fato, fica evidente aqui a grande importância das contribuições dinâmicas para a determinação das intensidades vibracionais fundamentais.

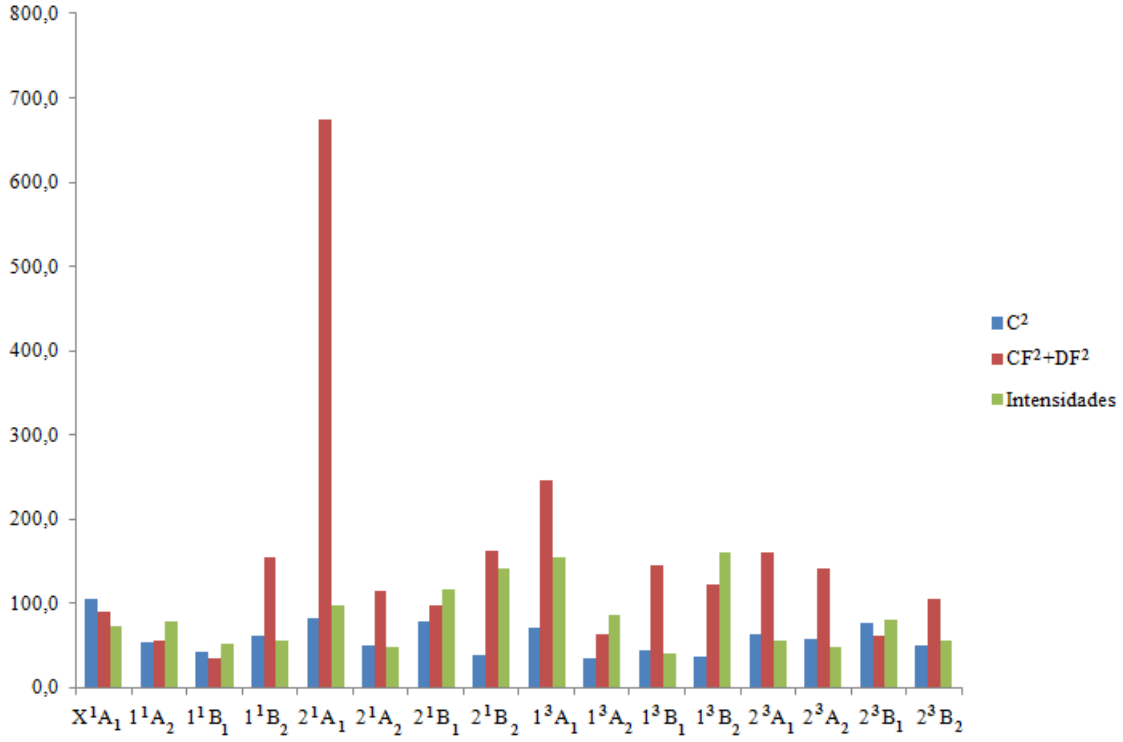


Figura 28 – Gráfico dos termos estáticos ($C^2$), dinâmicos ($CF^2$+$DF^2$) e intensidades vibracionais fundamentais do estiramento simétrico (modo $Q_3$) do $TeO_2$ no estado fundamental e nos 15 primeiros estados eletrônicos singletos e tripletos, valores em km $mol^{-1}$.

Há uma concorrência entre os átomos de oxigênio por densidade eletrônica através da transferência de carga durante as vibrações. Assim, a densidade de carga do oxigênio não é transferida. A distribuição de carga do $TeO_2$ é mais polarizável e susceptível a mudanças durante distorções de geometria das moléculas. Enquanto espera-se transferência de carga e efeito de eletronegatividade no caso das moléculas de $SO_2$, $SeO_2$ e $TeO_2$, mas na molécula de ozônio o efeito da polarização deve ser o grande responsável pela grande relevância do termo de fluxo de carga.

#### 5.1.12.4 Análise dos Tensores Polares para o $TeO_2$

Os elementos tensoriais $p^{O(2)}_{xx'}$, $p^{O(2)}_{yy'}$ e $p^{O(2)}_{zz'}$, transformados para um sistema de coordenadas correspondente com o eixo z ao longo da ligação Te-O e o eixo x' perpendicular a ele são apresentados na Tabela 24. Chama a atenção o fato de na Tabela 24, os valores para o termo $p^{O(2)}_{zz'}$ do tensor (logo após a reorientação da molécula) serem altos e negativos explicando também os valores obtidos na Tabela 23 para o estiramento simétrico sendo esse que possui maior contribuição para as intensidades vibracionais fundamentais.

Tabela 24 – Elementos dos tensores polares atômicos (em $e$) do $TeO_2$ no estado fundamental e nos 15 primeiros estados eletrônicos singletos e tripletos, após a reorientação da ligação química Te-O do $TeO_2$ sobre o plano z'.

| Estados | $p^{O(2)}_{xx'}$ | $p^{O(2)}_{yy'}$ | $p^{O(2)}_{zz'}$ |
|---|---|---|---|
| $X^1A_1$ | -0,01 | -0,09 | -0,88 |
| $1^1A_2$ | 0,01 | -0,03 | -0,90 |
| $1^1B_1$ | -0,09 | -0,18 | -0,79 |
| $1^1B_2$ | -0,09 | -0,14 | -0,80 |
| $2^1A_1$ | -0,04 | -0,11 | -0,98 |
| $2^1A_2$ | -0,08 | -0,12 | -0,68 |
| $2^1B_1$ | -0,08 | -0,13 | -1,04 |
| $2^1B_2$ | -0,08 | -0,13 | -1,06 |
| $1^3A_1$ | -0,01 | 0,08 | -1,08 |
| $1^3A_2$ | -0,09 | -0,22 | -0,95 |
| $1^3B_1$ | -0,09 | -0,16 | -0,61 |
| $1^3B_2$ | -0,08 | -0,12 | -1,19 |
| $2^3A_1$ | -0,03 | -0,10 | -0,81 |
| $2^3A_2$ | -0,10 | -0,31 | -0,70 |
| $2^3B_1$ | -0,04 | -0,10 | -0,92 |
| $2^3B_2$ | -0,01 | -0,06 | -0,83 |

O elemento tensorial $p^{O(2)}_{zz'}$ possui grande semelhança entre estados de mesma simetria no grupo C2v, i.e., no estado $1^1A_2$ e o no estado $1^3A_2$, os valores dos termos $p^{O(2)}_{zz'}$ são -0,90$e$ e -0,95$e$, respectivamente. Enquanto os termos $p^{O(2)}_{xx'}$ e $p^{O(2)}_{yy'}$ também são todos negativos, podem ser justificados pela densidade de carga eletrônica tanto no átomo mole de Te quanto do átomo duro de oxigênio, o átomo de Te possui orbitais disponíveis para a acomodação da parte da densidade eletrônica. Apresentando assim um pronunciado caráter iônico assim como o $TeO_2$.

O termo de fluxo de dipolo é o termo preponderante para a determinação das intensidades vibracionais fundamentais dos estados, fenômeno esse que pode ser visto também na importância dos altos valores do elemento $p^{O(2)}_{zz'}$ que tem boa correlação negativa

(-0,94) com o modo $Q_3$ como fica evidenciado na Figura 29. O coeficiente de correlação de Pearson entre o termo de fluxo de dipolo e o elemento tensorial $p_{zz'}^{O(2)}$ também é de -0,89. Tem-se aqui forte correlação negativa entre $p_{zz'}^{O(2)}$ e o termo dinâmico de fluxo de dipolo, explicando assim a importância desse termo para a formação das intensidades vibracionais fundamentais no $TeO_2$.

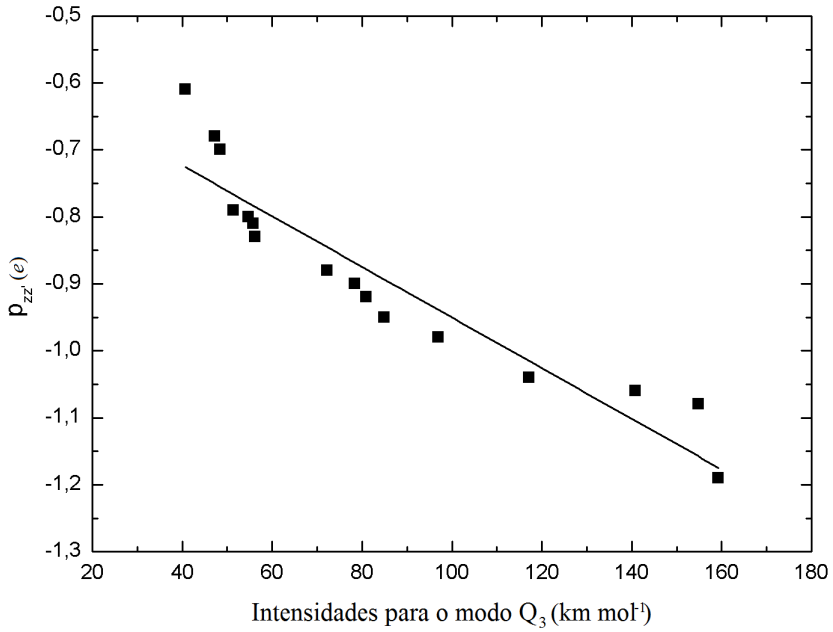


Figura 29 – Gráfico do elemento tensorial $p_{zz'}$ vs as intensidades vibracionais fundamentais do estiramento simétrico (modo $Q_3$) para o $TeO_2$ no estado fundamental e nos 15 primeiros estados eletrônicos singletos e tripletos.

Uma explicação para a inversão dos valores das derivadas do momento de dipolo médias do Se e o Te pode ser obtida usando o modelo do momento dipolar de ligação. O elemento tensorial $p_{zz'}$ é sempre negativo e sua grandeza aumenta monotonicamente quando o átomo central se torna mais pesado nos grupo $XO_2$. A hipótese do momento dipolar de ligação interpreta esses valores como fluxo de carga. Por outro lado, esse modelo interpreta os elementos tensoriais $p_{xx'}$ e $p_{yy'}$ como cargas atômicas no equilíbrio. Sua grandeza em $SeO_2$ é maior que em $TeO_2$. Isto implica que a carga atômica do Se em $SeO_2$ é mais positiva que a carga do Te em $TeO_2$, como muitos químicos inorgânicos tem suspeitado. Desse modo, a inversão nos valores das derivadas do momento de dipolo para Se e Te parece ter sua origem na contribuição da carga estática no equilíbrio.

## 5.2 Cálculos para o grupo $H_2X$

### 5.2.1 Parâmetros Estruturais e Frequências Vibracionais para o $H_2O$

Os parâmetros estruturais da água e as energias de excitação adiabáticas para o estado fundamental e os 15 primeiros estados eletrônicos excitados singletos e tripletos estão na Tabela 25.

Tabela 25 – Frequências vibracionais no infravermelho do $H_2O$, em $cm^{-1}$, parâmetros geométricos, em Å e graus, e energias adiabáticas, em eV, para a simetria C2v do estado fundamental e os 15 primeiros estados eletrônicos excitados singletos e tripletos.

| Estado | $\omega_1$ ($cm^{-1}$) | $\omega_2$ ($cm^{-1}$) | $\omega_3$ ($cm^{-1}$) | r (Å) | $\theta(^\circ)$ | $T_e$ (eV) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $X^1A_1$ | 3670,36 | 1599,55 | 3768,73 | 0,97 | 104,21 | |
| Ref. | 3657[a] | 1595[a] | 3756[b] | 0,96[c] | 104,48[c] | |
| $1^1A_2(1b_1 \rightarrow 2b_2)$ | 3049,84 | 1473,43 | 3313,13 | 1,01 | 108,77 | 9,09 |
| Ref. | | | | | | 9,13[d] |
| $1^1B_1(1b_1 \rightarrow 4a_1)$ | 2181,73 | 1247,96 | 2639,27 | 1,04 | 104,50 | 7,33 |
| Ref. | | | | | | 7,34[d] |
| $1^1B_2(3a_1 \rightarrow 2b_2)$ | 3020,18 | 1431,67 | 3840,30 | 0,99 | 179,26 | 11,76 |
| Ref. | | | | | | 11,16[d] |
| $2^1A_1(3a_1 \rightarrow 4a_1)$ | 3445,71 | 1054,51 | 3612,65 | 0,99 | 114,77 | 9,96 |
| Ref. | | | | | | 9,68[d] |
| $2^1A_2(1b_1 \rightarrow 3b_2)$ | 2607,98 | 1524,82 | 2691,77 | 0,99 | 114,77 | 10,82 |
| Ref. | | | | | | 10,99[d] |
| $2^1B_1(1b_1 \rightarrow 5a_1)$ | 1143,76 | 1039,34 | 2870,70 | 1,03 | 105,14 | 9,72 |
| Ref. | | | | | | 9,96[d] |
| $2^1B_2(1b_1 \rightarrow 1a_2)$ | 3363,72 | 940,02 | 3529,28 | 1,00 | 179,34 | 11,78 |
| Ref. | | | | | | 11,47[d] |
| $1^3A_1(3a_1 \rightarrow 4a_1)$ | 929,44 | 764,26 | 2754,75 | 1,14 | 141,25 | 9,45 |
| Ref. | | | | | | 9,81[d] |
| $1^3A_2(1b_1 \rightarrow 2b_2)$ | 2457,18 | 1402,02 | 3120,20 | 1,03 | 107,12 | 9,16 |
| Ref. | | | | | | 9,10[d] |
| $1^3B_1(1b_1 \rightarrow 4a_1)$ | 932,09 | 630,16 | 2103,45 | 1,08 | 106,85 | 7,35 |
| Ref. | | | | | | 7,14[d] |
| $1^3B_2(3a_1 \rightarrow 2b_2)$ | 2793,91 | 842,74 | 3433,44 | 1,02 | 179,11 | 11,27 |
| Ref. | | | | | | 11,10[d] |
| $2^3A_1(1b_1 \rightarrow 2b_1)$ | 3517,28 | 1453,21 | 3545,08 | 0,99 | 109,26 | 9,85 |
| Ref. | | | | | | 9,81[e] |
| $2^3A_2(1b_1 \rightarrow 3b_2)$ | 2330,90 | 27,40 | 3500,60 | 1,10 | 87,88 | 10,47 |
| Ref. | | | | | | 10,68[e] |
| $2^3B_1(1b_1 \rightarrow 5a_1)$ | 955,89 | 697,32 | 2991,63 | 1,03 | 108,43 | 9,81 |
| Ref. | | | | | | 9,98[e] |
| $2^3B_2(1b_1 \rightarrow 1a_2)$ | 3172,40 | 569,01 | 3593,55 | 1,00 | 179,30 | 11,36 |
| Ref. | | | | | | 11,41[e] |

[a](SHIMANOUCHI, 1972), [b](HUBER, 2013), [c](HOY; BUNKER, 1979), [d](GALASSO, 1988),[e](TRUONG et al., 2009)
Os dados das referências *a*, *c* e *e* são teóricos enquanto que *b* e *d* são experimentais.

Os valores presentes na Tabela 25 foram obtidos com cálculos ao nível SAC/SAC-CI com o conjunto de base cc-pVTZ. As frequências vibracionais do estiramento assimétrico, *bending* e estiramento simétrico são, respectivamente, $\omega_1$, $\omega_2$ e $\omega_3$, enquanto r é a distância de ligação, $\theta$ é o ângulo e $T_e$ é a energia de excitação adiabática. Os dados obtidos para esses cálculos estão na Tabela 25, juntamente com os valores das energias de excitação obtidas experimentalmente. A estrutura calculada para o estado fundamental, $X^1A_1$, está em concordância com os valores experimentais (GALASSO, 1988) e, de maneira geral, observa-se que há uma mudança significativa na geometria para alguns estados eletrônicos excitados. Por exemplo, para os estados eletrônicos $1^1B_2$, $2^1B_2$, $1^3B_2$ e $2^3B_2$ a molécula é quase linear. O erro rms para a comparação entre os valores das energias de excitação adiabáticas para os estados eletrônicos excitados do $H_2O$ é de 0,26 eV, entre os calculados via SAC-CI e os disponíveis na literatura (GALASSO, 1988), fator esse que aponta boa concordância para os cálculos das energias de transição.

O estado $1^1B_1$ é caracterizado pela transição de elétrons do orbital molecular $1b_1 \rightarrow 4a_1$. A energia de excitação adiabática calculada foi de 7,33 eV, em boa concordância com o valor experimental (GALASSO, 1988), 7,34 eV. O ângulo de ligação praticamente não sofre alteração, apenas um leve aumento de 0,29° (0,28%), indo de $\theta$HOH = 104,21° para 104,50°, enquanto que o comprimento de ligação aumenta de 0,07 Å (7,22%), indo de rHO = 0,97 Å para 1,04 Å.

Para o estado $1^1A_2$, a energia de excitação vertical é caracterizada pela transição no orbital molecular $1b_1 \rightarrow 2b_2$ e a energia de excitação adiabática cálculada é de $T_e$ = 9,09 eV (Tabela 25). Esse resultado está em boa concordância com o valor experimental (GALASSO, 1988), 9,13 eV. Não se observa uma mudança significativa nos parâmetros estruturais da molécula nesse estado em relação ao estado fundamental. Há um ligeiro aumento no comprimento de ligação de 0,04 Å (4,12%), indo de rHO = 0,97 para 1,01 Å, e no ângulo de ligação de 4,56° (4,38%), indo de $\theta$HOH = 104,21° para 108,77°.

O estado $2^1B_2$, de acordo com os cálculos de energia de excitação vertical, é caracterizada pela transição de elétrons do orbital molecular $1b_1 \rightarrow 1a_2$. A energia de excitação adiabática calculada foi de 11,78 eV, em boa concordância com o valor experimental (GALASSO, 1988), 11,47 eV. Observa-se, também, que há um pequeno aumento no comprimento de ligação de 0,03 Å (3,10%) em relação ao estado fundamental, indo de rHO = 0,97 Å para 1,00 Å. O ângulo de ligação calculado, $\theta$HOH = 179,34°, aumentou 75,13°

(72,10%) em relação ao ângulo de ligação no estado fundamental, $\theta$HOH = 104,83°, com geometria sendo, portanto, praticamente linear.

Para o estado $2^1B_2$, caracterizado pela transição de elétrons do orbital molecular $3a_1 \rightarrow 2b_2$, observa-se que comprimento de da ligação calculado, rHO = 0,99 Å, é muito próximo ao calculado para o estado fundamental, rHO = 0,97 Å, Tabela 25, com uma diferença de 0,02 Å, que corresponde a um aumento de 2,06%. Entretanto, há um aumento no ângulo de ligação de 75,05° (72,02%), indo de $\theta$HOH = 104,21° para 179,26°, de modo que, a geometria da molécula é praticamente linear nesse estado.

### 5.2.2 ELFs para o $H_2O$

Na Figura 30 é possível ver a ELF e as populações eletrônicas das bacias de elétrons para o estado fundamental $X^1A_1$ e os três primeiros estados excitados singletos do $H_2O$.

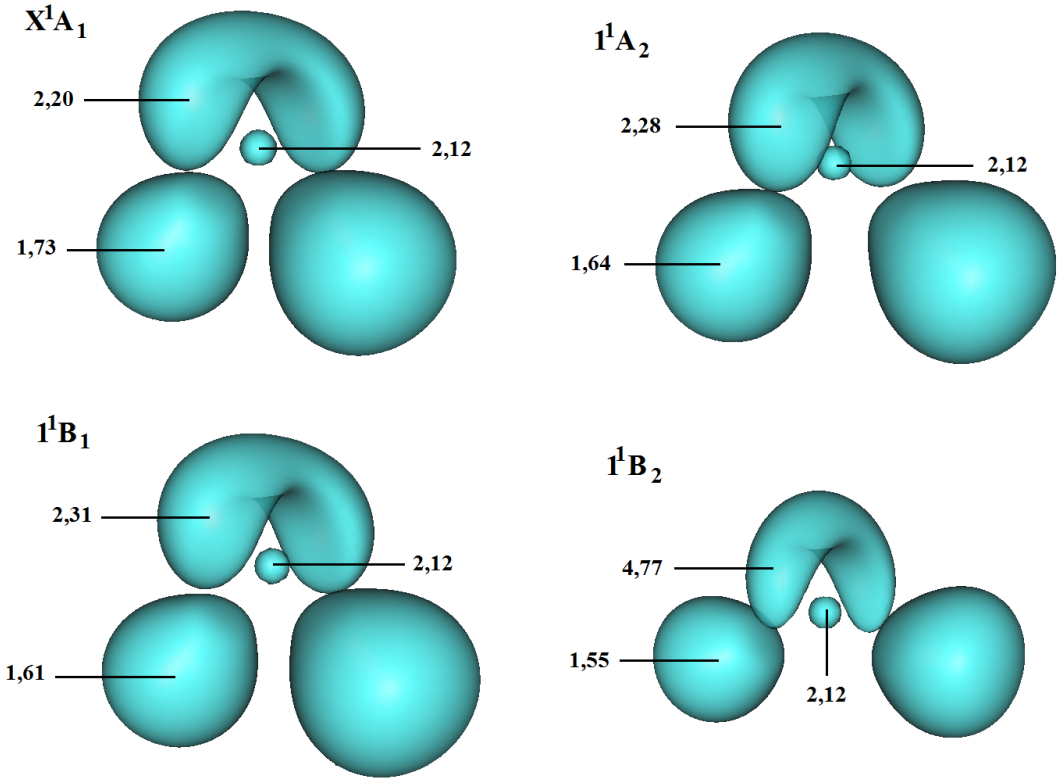


Figura 30 – ELFs obtidas para a molécula de $H_2O$ para os primeiros estados eletronicamente excitados, juntamente com a população, em $e$, das bacias.

Para o estado fundamental tem-se duas bacias de valência dissinápticas protonadas (bacias de ligação), V(H,O), contendo 1,73$e$ e 1,74$e$ cada; uma bacia do caroço do átomo de oxigênio, C(O), com 2,12$e$; e a bacia de valência monossináptica do átomo de oxigênio, V(O), que é dividida em duas contendo 2,17$e$ e 2,24$e$ cada uma. Na Figura 30 tem-se as

diminuições dos volumes das bacias de valência dissinápticas protonadas, ocorrendo, mais significativamente, para estados onde se observa uma mudança maior na geometria, como no estado $1^1B_2$, indo de V(H,O)=1,74$e$ para 1,55$e$.

As mudanças que ocorrem nos parâmetros estruturais para os quatro primeiros estados singletos eletronicamente excitados da molécula de água, em relação ao estado fundamental, podem ser estudadas através da análise populacional das bacias da ELF. Na Tabela 26 constam esses dados para a molécula de água.

Tabela 26 – Populações das bacias de acordo com a ELF para alguns dos estados eletrônicos excitados do $H_2O$, em $e$.

| | $X^1A_1$ | $1^1A_2$ | $1^1B_1$ | $1^1B_2$ |
|---|---|---|---|---|
| C(O) | 2,12 | 2,12 | 2,12 | 2,12 |
| V(O,H(1)) | 1,73 | 1,65 | 1,61 | 1,55 |
| V(O,H(2)) | 1,74 | 1,64 | 1,62 | 1,55 |
| V(O) | 2,17 | 2,25 | 2,28 | 4,77 |
| V(O) | 2,24 | 2,32 | 2,35 | 4,77 |
| Total | 10,00 | 9,98 | 9,98 | 14,76 |

Como se pode observar na Tabela 26, as populações das bacias de valência dissinápticas protonadas do estado fundamental, V(O,H(1)) = 1,73$e$ e V(O,H(2)) = 1,74$e$, são maiores em relação às bacias de valência dissinápticas protonadas para os estados eletronicamente excitados, em relação ao estado fundamental. O que indica que, durante as transições eletrônicas, há uma migração dos elétrons dessas bacias para outras bacias, e esse fato está relacionado ao aumento do comprimento de ligação nos estados eletronicamente excitados.

Para o estado $1^1B_1$ do $H_2O$ nota-se uma diminuição no número de elétrons presentes nas bacias de valência dissinápticas protonadas, V(O,H) = 1,62$e$, em comparação ao valor de 1,74$e$ para o $X^1A_1$, em média. Por outro lado, há um aumento do número de elétrons nas bacias de valência monossinápticas, passando de 2,20$e$ para V(O) = 2,32$e$. Isso representa o efeito da migração dos elétrons das bacias de ligação para as bacias de valência monossinápticas do átomo de oxigênio como resultado da transição eletrônica. Com o aumento da população eletrônica nas bacias de valência monossinápticas do átomo de oxigênio o efeito é de um aumento bem pequeno do ângulo de ligação, como consequência do aumento da repulsão eletrônica nos elétrons na camada de valência. Como esses elétrons saem das bacias de ligação esse efeito também resulta no enfraquecimento da ligação química com o aumento do comprimento de ligação.

No estado $1^1A_2$ é possível verificar que houve uma pequena diminuição da população das bacias de valência dissinápticas protonadas, em relação ao estado fundamental, indo de 1,74$e$ para V(H,O)=1,64$e$, que justifica o leve aumento no comprimento de ligação. E, consequentemente, um aumento no número de elétrons presentes nas bacias de valência monossináptica do átomo de oxigênio, indo de 2,24$e$ para V(O) = 2,32$e$, que modifica levemente o ângulo em apenas 4,38% em relação ao estado fundamental.

No estado $1^1B_2$ o que se pode observar é que há uma diminuição da população eletrônica das bacias de valência dissinápticas protonadas, indo de 1,74$e$ para V(O,H) = 1,55$e$. Por outro lado observa-se um aumento no número de elétrons na bacia de valência monossináptica, V(O) = 4,77$e$. O que indica a migração de 0,36$e$ das bacias de ligação, que aumenta o comprimento de ligação, para a bacia de valência monossináptica do átomo de oxigênio, em relação ao estado fundamental, que faz com que o ângulo de ligação também aumente quase ficando linear, de forma semelhante ao que se observa nos estados $2^1B_2$, $1^3B_2$ e $2^3B_2$.

Percebe-se, portanto, que na transição do estado fundamental para os estados eletronicamente excitados observa-se, através dos dados na Tabela 26, que há a migração dos elétrons das bacias de ligação, V(O,H), para as bacias de valência monossinápticas do átomo de oxigênio, V(O), aumentando o comprimento de ligação – essa migração é mais evidente nos estados $1^1B_2$, $2^1B_2$, $1^3B_2$ e $2^3B_2$. Constata-se um aumento do ângulo de ligação para muitos estados, deixando a molécula em uma geometria quase linear nesses estados. Apenas no estado $2^3A_2$ tem-se uma diminuição, de $16,33°$, no ângulo de ligação como consequência do aumento da população de elétrons nas bacias de valência monossinápticas do átomo de oxigênio, em relação ao estado fundamental, que faz com que aumente a repulsão eletrônica dos elétrons de valência e, consequentemente, uma diminuição no ângulo de ligação.

### 5.2.3 Intensidades Vibracionais Fundamentais para o $H_2O$

#### 5.2.3.1 Primeiro modo vibracional $Q_1$ (estiramento assimétrico) para o $H_2O$

Para o primeiro modo vibracional $Q_1$ (estiramento assimétrico) tem-se que o erro rms de 0,44 km mol$^{-1}$ para a comparação entre as intensidades vibracionais fundamentais calculadas ao nível SAC-CI/cc-pVTZ e QTAIM/CCFDF. Como podemos ver pela Tabela 27 o termo de fluxo de carga possui o maior valor dentre os três termos CCFDF, como

nos estados $1^1B_1$, $1^1B_2$ e fundamental, com 562,5 km mol$^{-1}$, 402,1 km mol$^{-1}$, e 360,0 km mol$^{-1}$, respectivamente[3]. Evidenciando assim a importância do termo $C^2$ para a descrição desse estados.

Tabela 27 – Partições e intensidades no infravermelho resultantes da aplicação do método QTAIM/CCFDF, em km mol$^{-1}$, do modo $Q_1$ (estiramento assimétrico) para o $H_2O$ no estado fundamental e nos 15 primeiros estados eletrônicos singletos e tripletos.

| Estado | $C^2$ | $CF^2$ | $DF^2$ | 2C×CF | 2C×DF | 2CF×DF | $A_{CCFDF}$ | $A_{SAC-CI}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $X^1A_1$ | 223,0 | 360,0 | 28,4 | -566,6 | 159,2 | -201,3 | 2,7 | 2,0 |
| $1^1A_2$ | 36,9 | 59,5 | 16,3 | -91,1 | -22,4 | 39,8 | 39,0 | 38,8 |
| $1^1B_1$ | 109,8 | 562,5 | 117,4 | -496,9 | -418,1 | 162,4 | 37,1 | 37,0 |
| $1^1B_2$ | 310,1 | 402,1 | 112,8 | -543,1 | -254,6 | 9,5 | 36,8 | 36,3 |
| $2^1A_1$ | 295,0 | 126,7 | 18,8 | -386,6 | -148,8 | 97,5 | 2,6 | 2,6 |
| $2^1A_2$ | 202,2 | 213,5 | 164,0 | -415,5 | -352,8 | 267,6 | 79,0 | 78,9 |
| $2^1B_1$ | 234,0 | 163,5 | 105,9 | -312,6 | -829,1 | 689,3 | 51,0 | 51,9 |
| $2^1B_2$ | 3,6 | 1,3 | 6,0 | -4,3 | -6,1 | 3,9 | 4,4 | 4,0 |
| $1^3A_1$ | 0,0 | 0,0 | 0,6 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,6 | 0,5 |
| $1^3A_2$ | 22,4 | 79,9 | 36,0 | -84,5 | 55,0 | -102,1 | 6,7 | 6,8 |
| $1^3B_1$ | 35,5 | 108,0 | 31,8 | 254,8 | -167,1 | -240,6 | 22,4 | 22,6 |
| $1^3B_2$ | 7,5 | 1,9 | 0,3 | -7,2 | 0,7 | -0,1 | 3,1 | 3,7 |
| $2^3A_1$ | 559,8 | 97,8 | 14,8 | -528,5 | -202,9 | 75,2 | 16,2 | 16,2 |
| $2^3A_2$ | 9,5 | 0,0 | 2,4 | 0,1 | -9,3 | -0,1 | 2,6 | 2,7 |
| $2^3B_1$ | 170,9 | 35,9 | 243,1 | 102,1 | -34,2 | -445,8 | 72,0 | 73,0 |
| $2^3B_2$ | 4,8 | 0,1 | 0,2 | -1,2 | -0,7 | 0,2 | 3,4 | 3,9 |

Na Tabela 27, em muitos estados a contribuição 2CF×DF é altamente positiva, como é o caso de $2^1A_2$ (267,6 km mol$^{-1}$) e $2^1B_1$ (689,3 km mol$^{-1}$), fazendo assim com que as intensidades vibracionais fundamentais do $H_2O$ sejam maiores pois o anulamento dos termos não é tão contundente nesses casos. As menores intensidades vibracionais fundamentais são notadas nos estados $2^1A_1$ (2,6 km mol$^{-1}$), $1^3A_1$ (0,6 km mol$^{-1}$) e $2^3A_2$ (2,6 km mol$^{-1}$), isso pode ser justificado pelos baixos valores de absolutamente todos os termos CCFDF e seus termos cruzados, enquanto que o maior valor da intensidade está no estado $2^1A_2$ (79,0 km mol$^{-1}$), podendo ser justificado pelos altos valores dos termos CCFDF e do termo cruzado 2CF×DF, que como já foi comentado anteriormente é altamente positivo nesse estado. As demais contribuições de fluxo de carga e de dipolo são muito pequenas e praticamente se anulam mutuamente.

Uma vez que a carga de equilíbrio do oxigênio é grande (devido à sua alta eletronegatividade) os termos que a envolvem são muito maiores do que os outros três, os quais

[3] As intensidades vibracionais fundamentais encontradas na literatura (CULOT; LIÉVIN, 1992) para o $H_2O$ no estado fundamental são de 2,9 para o modo $Q_1$, 62,5 para o modo $Q_2$ e 41,7 para o modo $Q_3$.

não contem esse fator. A diminuição do fluxo de carga causa um aumento na intensidade de absorção devido às interações entre termos cruzados. Para os estiramentos simétrico (Tabela 29) e assimétrico (Tabela 27) para a água, o fluxo de dipolo é determinante para o aumento de intensidade, porque os termos cruzados que envolvem a carga e fluxo de carga se cancelam quase inteiramente com sua interação, ou até mesmo são pequenos sendo insuficientes para a composição das intensidades vibracionais fundamentais do infravermelho.

#### 5.2.3.2 Segundo modo vibracional $Q_2$ (deformação angular) para o $H_2O$

Para o segundo modo vibracional $Q_2$ (*bending*), como podemos ver pela Tabela 28, tem-se que o erro rms de 0,62 km mol$^{-1}$ para a comparação entre as intensidades vibracionais fundamentais calculadas ao nível SAC-CI/cc-pVTZ e QTAIM/CCFDF, de modo que se tem o termo de fluxo de dipolo figurando entre o maior entre os três termos CCFDF, como nos estados $1^1B_1$, $2^1B_2$ e $1^3B_1$, com 632,4 km mol$^{-1}$, 721,8 km mol$^{-1}$ e 618,4 km mol$^{-1}$, respectivamente. Evidenciando assim a importância do termo DF$^2$ para a descrição desse estados.

Tabela 28 – Partições e intensidades no infravermelho resultantes da aplicação do método QTAIM/CCFDF, em km mol$^{-1}$, do modo $Q_2$ (deformação angular) para o $H_2O$ no estado fundamental e nos 15 primeiros estados eletrônicos singletos e tripletos.

| Estado | C$^2$ | CF$^2$ | DF$^2$ | 2C×CF | 2C×DF | 2CF×DF | $A_{CCFDF}$ | $A_{SAC-CI}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $X^1A_1$ | 430,4 | 555,3 | 94,6 | -977,8 | 403,5 | -458,3 | 47,7 | 48,9 |
| $1^1A_2$ | 90,9 | 27,0 | 295,0 | -98,8 | -325,1 | 96,9 | 85,9 | 85,5 |
| $1^1B_1$ | 164,1 | 24,0 | 632,4 | -56,9 | -693,2 | 81,8 | 152,2 | 152,7 |
| $1^1B_2$ | 460,5 | 174,3 | 148,1 | -625,0 | -182,1 | 81,6 | 57,4 | 57,4 |
| $2^1A_1$ | 608,1 | 125,4 | 414,0 | -595,9 | -906,6 | 467,7 | 112,7 | 112,6 |
| $2^1A_2$ | 715,9 | 123,2 | 552,7 | -594,0 | -125,7 | -521,8 | 150,3 | 150,7 |
| $2^1B_1$ | 175,2 | 899,3 | 649,7 | -824,0 | -213,4 | -501,7 | 185,1 | 185,6 |
| $2^1B_2$ | 105,4 | 267,8 | 721,8 | 180,0 | -636,3 | -455,8 | 182,9 | 183,0 |
| $1^3A_1$ | 137,3 | 239,2 | 471,6 | -383,7 | -508,8 | 181,3 | 136,9 | 136,6 |
| $1^3A_2$ | 79,6 | 121,4 | 308,2 | -128,8 | 310,4 | -591,7 | 99,1 | 98,5 |
| $1^3B_1$ | 103,5 | 123,9 | 618,4 | 41,5 | -616,7 | -109,2 | 161,4 | 162,9 |
| $1^3B_2$ | 207,9 | 145,1 | 573,8 | -28,6 | -802,1 | 55,4 | 151,5 | 151,6 |
| $2^3A_1$ | 721,0 | 30,1 | 217,3 | -294,4 | -757,6 | 160,7 | 77,1 | 76,1 |
| $2^3A_2$ | 39,4 | 77,9 | 77,8 | -110,8 | -170,6 | 115,7 | 29,4 | 29,6 |
| $2^3B_1$ | 146,7 | 686,7 | 749,5 | -691,2 | -213,2 | -489,2 | 189,3 | 188,9 |
| $2^3B_2$ | 223,9 | 253,1 | 575,0 | -8,5 | -885,3 | -16,9 | 141,3 | 141,6 |

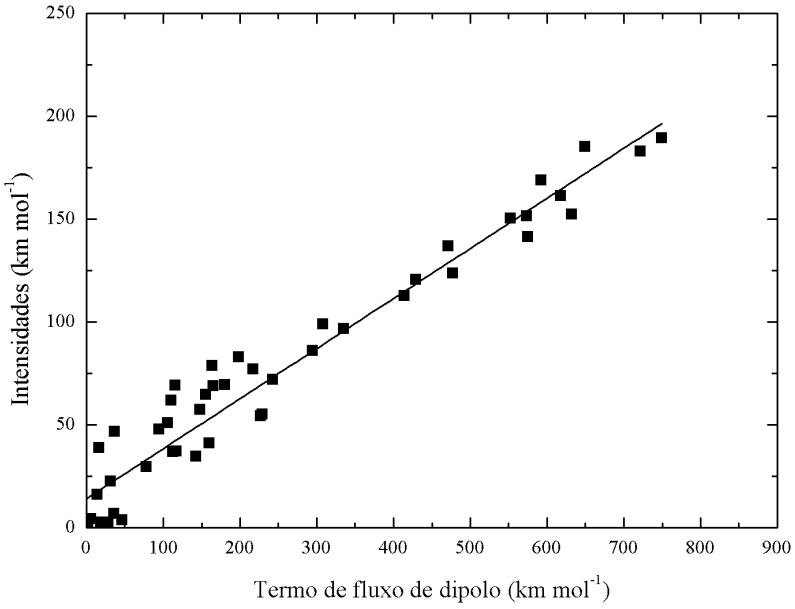


Figura 31 – Gráfico do termo de fluxo de dipolo ($DF^2$) vs. as intensidades vibracionais fundamentais calculadas através de parâmetros QTAIM/CCFDF para o $H_2O$ no estado fundamental e nos 15 primeiros estados eletrônicos singletos e tripletos.

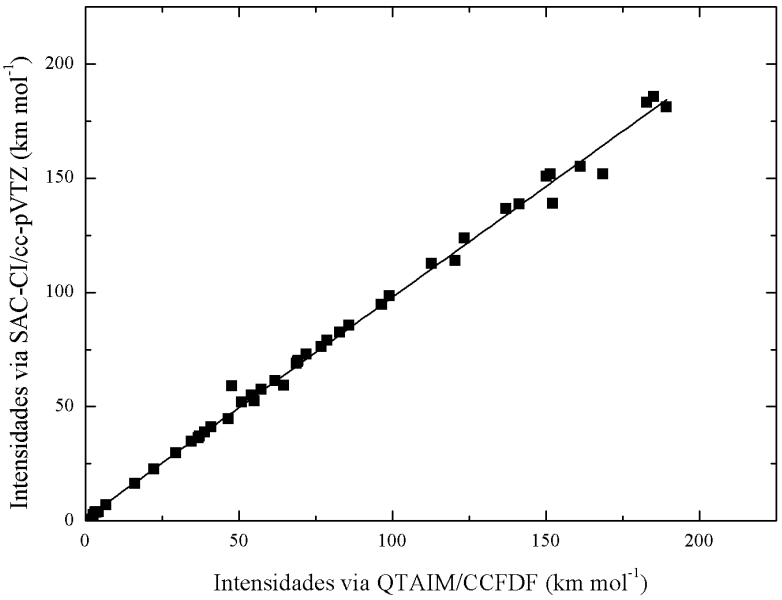


Figura 32 – Gráfico das intensidades vibracionais fundamentais calculadas através de parâmetros QTAIM/CCFDF vs. as intensidades vibracionais fundamentais calculadas através de parâmetros SAC-CI/cc-pVTZ para o $H_2O$ no estado fundamental e nos 15 primeiros estados eletrônicos singletos e tripletos.

A Figura 31 mostra a boa correlação entre a contribuição de fluxo de dipolo com as intensidades vibracionais fundamentais no caso do $H_2O$ (coeficiente de correlação de Pearson de 0,97), de modo que esse termo tem o maior peso para a formação dessas inten-

sidades vibracionais fundamentais. Para a comparação entre as intensidades vibracionais fundamentais calculadas via SAC-CI/cc-pVTZ e a metodologia QTAIM/CCFDF, Figura 32, o coeficiente de correlação de Pearson é de 0,99 e o erro rms fica em 4,10 km $mol^{-1}$.

As contribuições de termos cruzados do tipo 2C×DF são negativas com exceção ao estado fundamental (403,5 km $mol^{-1}$) e $1^3A_2$ (310,4 km $mol^{-1}$). As menores intensidades vibracionais fundamentais são vistas nos estados $1^1B_2$ (57,4 km $mol^{-1}$), $2^3A_2$ (29,4 km $mol^{-1}$) e o estado fundamental (47,7 km $mol^{-1}$), isso pode ser justificado pelos baixos valores do fluxo de dipolo, enquanto que o maior valor da intensidade está no estado $2^3B_1$ (189,3 km $mol^{-1}$), podendo ser justificado pelos altos valores dos termos dinâmicos.

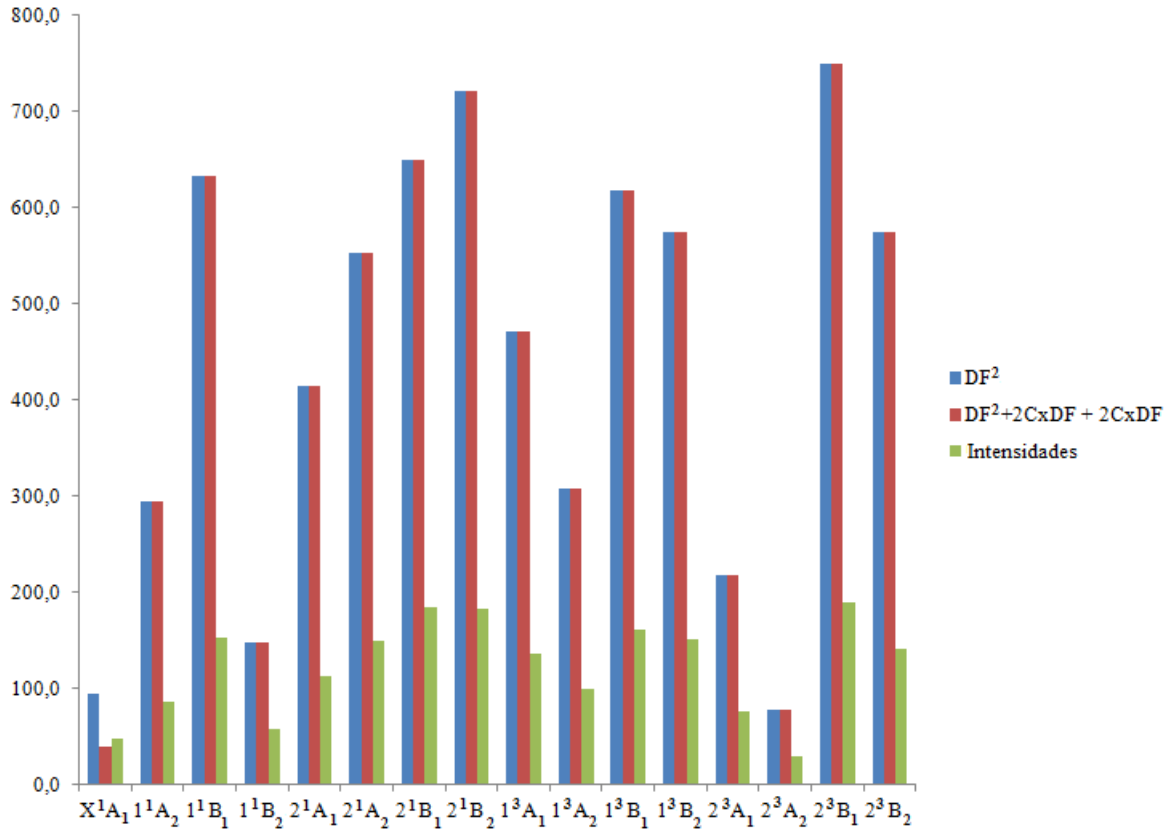


Figura 33 – Gráfico das contribuições que contêm o fluxo de dipolo e as intensidades vibracionais fundamentais da deformação angular (modo $Q_2$) do $H_2O$ no estado fundamental e nos 15 primeiros estados eletrônicos singletos e tripletos, valores em km $mol^{-1}$.

Para a Figura 33, tem-se que as barras verticais no gráfico para a soma de termos $DF^2$+2C×DF+2CF×DF apresentam os menores valores para os estados eletrônicos $2^3A_1$ (-379,7 km $mol^{-1}$) e $2^1B_2$ (-370,4 km $mol^{-1}$) e os maiores valores para os estados eletrônicos $1^3A_1$ (144,2 km $mol^{-1}$) e $1^1A_2$ (66,9 km $mol^{-1}$). A contribuição da soma $DF^2$+2C×DF+2CF×DF é cerca de $32,50\%$ menor, em módulo, em relação a soma das

intensidades vibracionais fundamentais, enquanto que o termo de fluxo de dipolo ($DF^2$) é cerca de $72,78\%$ maior que a soma de resultados das intensidades vibracionais fundamentais. A média do termo ($DF^2$+2C×DF+2CF×DF) é de -88,1 km $mol^{-1}$ e a média para o termo de fluxo de dipolo fica em 479,3 km $mol^{-1}$, já a média das intensidades vibracionais fundamentais apresenta valor de 130,5 km $mol^{-1}$, tudo isso para o segundo modo de vibração (*bending*).

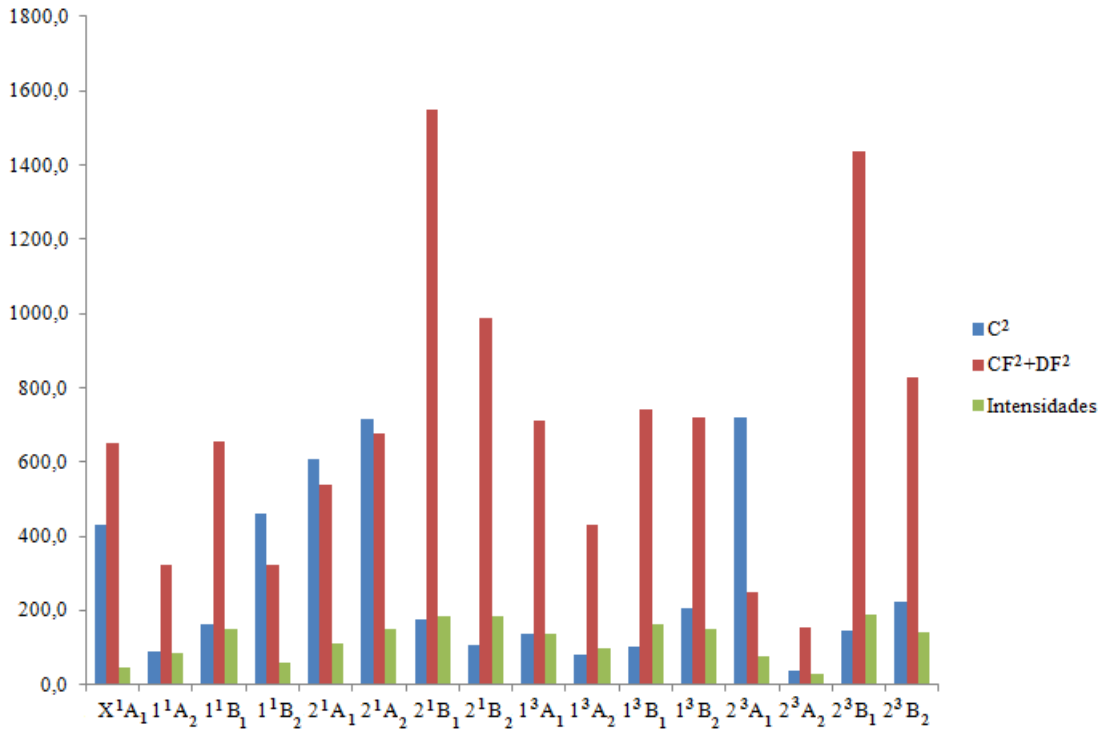


Figura 34 – Gráfico dos termos estáticos ($C^2$), dinâmicos ($CF^2$+$DF^2$) e intensidades vibracionais fundamentais da deformação angular (modo $Q_2$) do $H_2O$ no estado fundamental e nos 15 primeiros estados eletrônicos singletos e tripletos, valores em km $mol^{-1}$.

Para a Figura 34, tem-se que no gráfico para a soma de termos $CF^2$+$DF^2$ apresentam os maiores valores para os estados eletrônicos $1^1A_2$ (727,6 km $mol^{-1}$), $1^1B_2$ (652,7 km $mol^{-1}$) e $2^1A_1$ (611,5 km $mol^{-1}$), o menor valor é de 82,2 km $mol^{-1}$ (para o estado $2^1A_2$). A contribuição da soma $CF^2$+$DF^2$ é cerca de $81,74\%$ maior em relação a soma das intensidades vibracionais fundamentais, enquanto que o termo de carga estática ($C^2$) é cerca de $53,03\%$ maior que a soma de resultados das intensidades vibracionais fundamentais. A média do termo de soma das contribuições dinâmicas $CF^2$+$CF^2$ é de 714,4 km $mol^{-1}$ e a média para o termo de carga estática fica em 277,7 km $mol^{-1}$. Já a média das intensidades vibracionais fundamentais apresenta valor de 130,5 km $mol^{-1}$, tudo isso para o modo

$Q_2$. De fato, fica evidente aqui a grande importância das contribuições dinâmicas para a determinação das intensidades vibracionais fundamentais.

#### 5.2.3.3 Terceiro modo vibracional $Q_3$ (estiramento simétrico) para o $H_2O$

O termos e intensidades vibracionais fundamentais para o terceiro modo vibracional $Q_3$ (estiramento simétrico) estão representados na Tabela 29. O erro rms é de 0,68 km $mol^{-1}$ para a comparação entre as intensidades vibracionais fundamentais calculadas ao nível SAC-CI/cc-pVTZ e QTAIM/CCFDF. O termo de fluxo de dipolo é o maior, na maioria dos casos, entre os três termos CCFDF, como nos estados $2^1B_1$, $1^3B_2$ e $2^3B_1$, com 592,4 km $mol^{-1}$, 429,2 km $mol^{-1}$ e 477,2 km $mol^{-1}$, respectivamente. Evidenciando assim a importância do termo $DF^2$ para a descrição desse estados.

Tabela 29 – Partições e intensidades no infravermelho resultantes da aplicação do método QTAIM/CCFDF, em km $mol^{-1}$, do modo $Q_3$ (estiramento simétrico) para o $H_2O$ no estado fundamental e nos 15 primeiros estados eletrônicos singletos e tripletos.

| Estado | $C^2$ | $CF^2$ | $DF^2$ | 2C×CF | 2C×DF | 2CF×DF | $A_{CCFDF}$ | $A_{SAC-CI}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $X^1A_1$ | 419,1 | 45,3 | 36,7 | -282,0 | -254,0 | 81,6 | 46,7 | 45,5 |
| $1^1A_2$ | 88,0 | 267,8 | 229,3 | -970,7 | 284,0 | 156,6 | 55,0 | 55,3 |
| $1^1B_1$ | 174,1 | 956,2 | 110,2 | -257,9 | -272,8 | -647,9 | 61,9 | 61,2 |
| $1^1B_2$ | 156,4 | 3,2 | 159,9 | -24,2 | -28,9 | -225,4 | 41,0 | 41,2 |
| $2^1A_1$ | 670,6 | 12,0 | 227,4 | -179,8 | -780,8 | 104,7 | 54,1 | 54,9 |
| $2^1A_2$ | 565,3 | 479,9 | 198,7 | -116,2 | -458,2 | -586,5 | 83,0 | 82,6 |
| $2^1B_1$ | 226,7 | 304,7 | 592,4 | -168,0 | -475,6 | -311,5 | 168,7 | 168,8 |
| $2^1B_2$ | 105,7 | 1,0 | 165,6 | 437,0 | -531,6 | -108,8 | 68,9 | 68,9 |
| $1^3A_1$ | 23,6 | 3,6 | 180,7 | 3,0 | -146,3 | 4,8 | 69,4 | 70,0 |
| $1^3A_2$ | 94,3 | 48,5 | 155,4 | -135,2 | -242,1 | 143,6 | 64,5 | 63,2 |
| $1^3B_1$ | 102,7 | 217,2 | 115,9 | -469,6 | 679,5 | -576,4 | 69,3 | 69,5 |
| $1^3B_2$ | 205,0 | 151,9 | 429,2 | -352,9 | -593,2 | 280,6 | 120,6 | 121,8 |
| $2^3A_1$ | 311,3 | 113,1 | 143,0 | -375,3 | -421,9 | 264,4 | 34,6 | 34,7 |
| $2^3A_2$ | 26,9 | 0,1 | 46,5 | -1,1 | -70,5 | 1,7 | 3,6 | 3,7 |
| $2^3B_1$ | 115,1 | 5,7 | 477,2 | -100,0 | -420,6 | 46,1 | 123,5 | 123,8 |
| $2^3B_2$ | 225,0 | 130,2 | 335,1 | -342,3 | -549,1 | 297,7 | 96,6 | 95,9 |

Para esse modo vibracional todas as contribuições de termos cruzados do tipo 2C×DF são negativas, com exceção aos estados $1^1A_2$ (284,0 km $mol^{-1}$) e $1^3B_1$ (679,5 km $mol^{-1}$). As menores intensidades vibracionais fundamentais são vistas nos estados $2^3A_1$ (34,6 km $mol^{-1}$) e $2^3A_2$ (3,6 km $mol^{-1}$), isso pode ser justificado pelo parcial anulamento das contribuições cruzadas (2C×CF, 2C×DF e 2CF×DF) e os termos CCFDF. Já o maior

valor da intensidade está no estado $2^1B_1$ (168,7 km $mol^{-1}$), podendo ser justificado pelos altos valores dos termos CCFDF e pela contribuição 2CF×DF.

#### 5.2.3.4 Análise dos Tensores Polares para o $H_2O$

A Tabela 30 mostra os valores para o termo $p_{zz'}^{H(2)}$ do tensor logo após a reorientação da molécula. O fato deles serem altos e negativos justifica os valores obtidos para o *bending* (Tabela 28), que mais contribuem para as intensidades vibracionais fundamentais da molécula de água.

Tabela 30 – Elementos dos tensores polares atômicos (em $e$) do $H_2O$ no estado fundamental e nos 15 primeiros estados eletrônicos singletos e tripletos, após a reorientação da ligação química O-H do $H_2O$ sobre o plano z'.

| Estados | $p_{xx'}^{H(2)}$ | $p_{yy'}^{H(2)}$ | $p_{zz'}^{H(2)}$ |
|---|---|---|---|
| $X^1A_1$ | 0,06 | -0,22 | -0,23 |
| $1^1A_2$ | 0,02 | 0,12 | -0,26 |
| $1^1B_1$ | -0,03 | -0,19 | -0,51 |
| $1^1B_2$ | 0,02 | -0,16 | -0,24 |
| $2^1A_1$ | -0,13 | -0,36 | -0,28 |
| $2^1A_2$ | -0,01 | 0,05 | -0,37 |
| $2^1B_1$ | 0,08 | -0,32 | -0,61 |
| $2^1B_2$ | -0,03 | 0,17 | -0,58 |
| $1^3A_1$ | 0,08 | -0,30 | -0,29 |
| $1^3A_2$ | -0,01 | 0,08 | -0,27 |
| $1^3B_1$ | 0,07 | -0,29 | -0,53 |
| $1^3B_2$ | 0,01 | -0,04 | -0,40 |
| $2^3A_1$ | -0,04 | 0,20 | -0,25 |
| $2^3A_2$ | -0,01 | 0,10 | -0,12 |
| $2^3B_1$ | 0,02 | 0,15 | -0,62 |
| $2^3B_2$ | 0,07 | 0,28 | -0,33 |

O elemento tensorial $p_{zz'}^{H(2)}$ é sempre negativo e possui grande semelhança entre estados de mesma simetria $2^1B_1$ e $2^3B_1$, os valores dos termos $p_{zz'}^{H(2)}$ são -0,61$e$ e -0,62$e$, respectivamente. Enquanto os termos $p_{xx'}^{H(2)}$ e $p_{yy'}^{H(2)}$ possuem alguns valores positivos, evidenciando assim a tendência à transferência de carga durante a vibração eletrônica.

O termo de fluxo de dipolo é o termo preponderante para a determinação das intensidades vibracionais fundamentais dos estados do $H_2O$, isso pode ser visto também na importância dos altos valores do elemento $p_{zz'}^{H(2)}$ que tem boa correlação negativa (-0,91) com o modo $Q_2$ como fica evidenciado na Figura 35. O coeficiente de correlação de Pearson entre o termo de fluxo de dipolo e o elemento tensorial $p_{zz'}^{H(2)}$ também é de -0,90. Tem-se aqui forte correlação negativa entre $p_{zz'}^{H(2)}$ e o termo dinâmico de fluxo de dipolo,

explicando assim a importância desse termo para a formação das intensidades vibracionais fundamentais no $H_2O$.

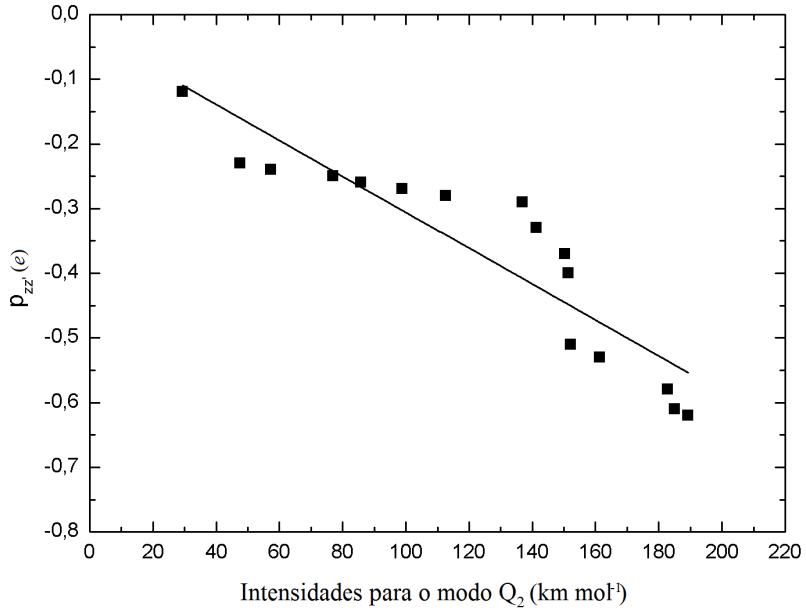


Figura 35 – Gráfico do elemento tensorial $p_{zz'}$ vs as intensidades vibracionais fundamentais da deformação angular (modo $Q_2$) do $H_2O$ no estado fundamental e nos 15 primeiros estados eletrônicos singletos e tripletos.

Apesar da quebra de simetria explicar boa parte do aumento da componente y da vibração, ela não é suficiente para explicar todo o aumento da contribuição de carga que ocorre durante a vibração. Essa contribuição é um somatório das cargas atômicas de equilíbrio multiplicadas por um deslocamento atômico em um eixo cartesiano, devido à vibração.

### 5.2.4 Parâmetros Estruturais e Frequências Fundamentais para o $H_2S$

Os valores teóricos obtidos, para as estruturas de equilíbrio do estado fundamental $X^1A_1$ e dos 15 primeiros estados eletrônicos excitados singletos e tripletos do $H_2S$, são mostrados na Tabela 31 (que contém também os dados experimentais para comparação). Todos esses resultados foram determinados usando o método SAC/SAC-CI com o conjunto de base cc-pVTZ. A estrutura de equilíbrio obtida para o estado fundamental foi de rHS = 1,35 Å e $\theta$HSH = 91,85° que está em boa concordância com os valores experimentais (COOK; LUCIA; HELMINGER, 1975) disponíveis na literatura de rHS = 1,34 Å e $\theta$HSH = 92,11°.

Tabela 31 – Frequências vibracionais no infravermelho do $H_2S$, em $cm^{-1}$, parâmetros geométricos, em Å e graus, e energias adiabáticas, em eV, para a simetria C2v do estado fundamental e os 15 primeiros estados eletrônicos excitados singletos e tripletos.

| Estado | $\omega_1$ ($cm^{-1}$) | $\omega_2$ ($cm^{-1}$) | $\omega_3$ ($cm^{-1}$) | r (Å) | $\theta(^\circ)$ | $T_e$ (eV) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $X^1A_1$ | 2614,66 | 1187,45 | 2635,76 | 1,35 | 91,85 | |
| Ref. | 2615[a] | 1183[a] | 2626[a] | 1,34[b] | 92,11[b] | |
| $1^1A_2(2b_1 \rightarrow 3b_2)$ | 3702,36 | 1599,55 | 3806,73 | 1,51 | 79,21 | 6,51 |
| Ref. | | | | | | 6,54[c] |
| $1^1B_1(2b_1 \rightarrow 6a_1)$ | 1987,59 | 934,64 | 2249,81 | 1,36 | 93,47 | 6,23 |
| Ref. | | | | | | 6,57[c] |
| $1^1B_2(5a_1 \rightarrow 3b_2)$ | 1002,00 | 740,52 | 2133,44 | 1,36 | 98,82 | 9,35 |
| Ref. | | | | | | 9,03[c] |
| $2^1A_1(2b_1 \rightarrow 3b_1)$ | 2000,34 | 1239,20 | 3824,61 | 1,56 | 85,11 | 8,46 |
| Ref. | | | | | | 8,32[c] |
| $2^1A_2(2b_1 \rightarrow 4b_2)$ | 2506,06 | 1316,43 | 2740,80 | 1,34 | 98,92 | 8,11 |
| Ref. | | | | | | 8,08[c] |
| $2^1B_1(2b_1 \rightarrow 7a_1)$ | 2580,06 | 1144,77 | 2620,91 | 1,36 | 90,34 | 8,27 |
| Ref. | | | | | | 8,16[c] |
| $2^1B_2(2b_1 \rightarrow 1a_2)$ | 2527,08 | 1400,89 | 2557,05 | 1,36 | 100,95 | 9,72 |
| Ref. | | | | | | 9,67[c] |
| $1^3A_1(2b_1 \rightarrow 3b_1)$ | 2551,14 | 1175,51 | 2627,87 | 1,37 | 92,50 | 7,63 |
| Ref. | | | | | | 7,45[c] |
| $1^3A_2(2b_1 \rightarrow 3b_2)$ | 1323,94 | 854,53 | 1688,31 | 1,54 | 79,16 | 5,63 |
| Ref. | | | | | | 5,60[c] |
| $1^3B_1(2b_1 \rightarrow 6a_1)$ | 1417,98 | 903,63 | 2214,40 | 1,36 | 93,47 | 5,46 |
| Ref. | | | | | | 5,39[c] |
| $1^3B_2(5a_1 \rightarrow 3b_2)$ | 2577,71 | 1171,80 | 2581,57 | 1,36 | 92,03 | 8,76 |
| Ref. | | | | | | 8,56[c] |
| $2^3A_1(5a_1 \rightarrow 6a_1)$ | 742,57 | 310,22 | 1026,56 | 1,53 | 88,25 | 8,30 |
| Ref. | | | | | | 8,56[c] |
| $2^3A_2(2b_1 \rightarrow 4b_2)$ | 2632,07 | 1242,79 | 2632,56 | 1,36 | 93,63 | 7,40 |
| Ref. | | | | | | 7,68[c] |
| $2^3B_1(2b_1 \rightarrow 7a_1)$ | 2736,12 | 1515,75 | 2989,15 | 1,35 | 114,76 | 7,54 |
| Ref. | | | | | | 7,59[c] |
| $2^3B_2(2b_1 \rightarrow 1a_2)$ | 2653,19 | 1395,87 | 2667,10 | 1,36 | 100,95 | 8,27 |
| Ref. | | | | | | 8,18[c] |

[a](SHIMANOUCHI, 1972), [b](JR; PLYLER, 1956), [c](GALASSO, 1989)
Os dados das referências *a* e *b* são experimentais enquanto que *c* é teórico.

De modo geral, observa-se um aumento no comprimento de ligação nos estados eletrônicos excitados e, também, que houve uma mudança grande nos ângulos de ligação nos estados eletrônicos excitados. Como, por exemplo, para o estado $2^1B_2$ onde se observa um aumento de apenas 0,01 Å (0,75%) no comprimento da ligação e de 9,1° (9,91%) no ângulo de ligação em relação ao estado fundamental. O erro rms para a comparação entre

os valores das energias de excitação adiabáticas para os estados eletrônicos excitados do $H_2S$ é de 0,17 eV, entre os calculados via SAC-CI e os disponíveis na literatura (GALASSO, 1989), fator esse que aponta boa concordância para os cálculos das energias de transição.

No estado $1^1A_2$, que de acordo com os cálculos de energia de excitação vertical ao nível SAC-CI/cc-pVTZ, é caracterizado pela transição de elétrons do orbital molecular $2b_1 \rightarrow 3b_2$, $HOMO \rightarrow LUMO$. Um valor de energia de excitação adiabática que está dentro do intervalo disponível na literatura como valor experimental (MASUKO et al., 1979), $T_e$ = 4,6-7,5 eV. O valor do comprimento de ligação calculado foi de rHS = 1,51 Å, que é 0,16 Å (11,85%) maior do que o comprimento de ligação no estado fundamental, rHS = 1,35 Å. Observa-se também através dos dados na Tabela 31 que há uma diminuição no ângulo de ligação de 12,64° (13,76%), indo de $\theta$HSH = 91,85° para 79,21°. A energia de excitação adiabática calculada foi de $T_e$ = 6,51 eV.

No estado $1^1B_1$, que de acordo com os cálculos de energia de excitação vertical, é caracterizado pela transição de elétrons do orbital molecular $2b_1 \rightarrow 6a_1$, sendo a energia de excitação adiabática de $T_e$ = 6,23 eV, que está em boa concordância com o valor disponível na literatura (GALASSO, 1989), $T_e$ = 6,57 eV. Como pode ser observado na Tabela 31 o valor do comprimento de ligação sofre um pequeno aumento de 0,01 Å (0,75%), indo de rHS = 1,35 Å para 1,36 Å. O ângulo de ligação também aumenta em 1,62° (1,76%), indo de $\theta$HSH = 91,85° para 93,47°.

Para o estado $1^3B_2$, de acordo com os cálculos de energia de transição adiabática, é caracterizado pela transição de elétrons do orbital molecular $5a_1 \rightarrow 3b_2$. Através dos dados de população eletrônica que estão na Tabela 32, observa-se que não há mudança nas populações eletrônicas das bacias eletrônicas. Quando se comparam esses dados com os parâmetros estruturais calculados para esse estado, Tabela 31, nota-se que, entre todos os estados eletrônicos excitados estudados para a molécula, esse é o que mais se aproxima do estado fundamental. Os parâmetros estruturais são muito próximos aos valores do estado fundamental, ou seja, para o comprimento de ligação tem-se uma variação de 0,01 Å (0,75%), com o valor passando de rHS = 1,35 Å para 1,36 Å, e um aumento no ângulo de ligação de 0,18° (0,20%), indo de $\theta$HSH = 91,85° para 92,03°. A energia de excitação adiabática calculada é de $T_e$ = 8,76 eV, o que está em bom acordo com o valor encontrado na literatura $T_e$ = 8,56 eV (GALASSO, 1989).

No estado $1^1B_2$, de acordo com cálculos de energia de excitação vertical, é caracterizado pela transição de elétrons do orbital molecular $5a_1 \rightarrow 3b_2$. Aqui, novamente,

observam-se que os parâmetros estruturais não se modificam muito em comparação aos do estado fundamental, exceto em relação ao ângulo de ligação. O comprimento de ligação nesse estado sofre um aumento de 0,01 Å (0,75%) passando de rHS = 1,35 para 1,36 Å e o ângulo de ligação uma diminuição de 6,97° (7,59%), indo de $\theta$HSH = 91,85° para 98,82°.

### 5.2.5 ELFs para o $H_2S$

Na Figura 36 encontram-se as ELFs obtidas para o estado fundamental $X^1A_1$ e os primeiros estados excitados singletos do $H_2S$. Nela pode-se observar as populações eletrônicas das bacias de elétrons: as bacias de valência dissinápticas protonadas (bacias de ligação), V(S,H) = 1,88$e$ cada, a bacia do caroço do átomo de enxofre, C(S) = 10,14$e$, e as bacias de valência monossinápticas do átomo de enxofre, V(S), com cerca de 2,1$e$ cada.

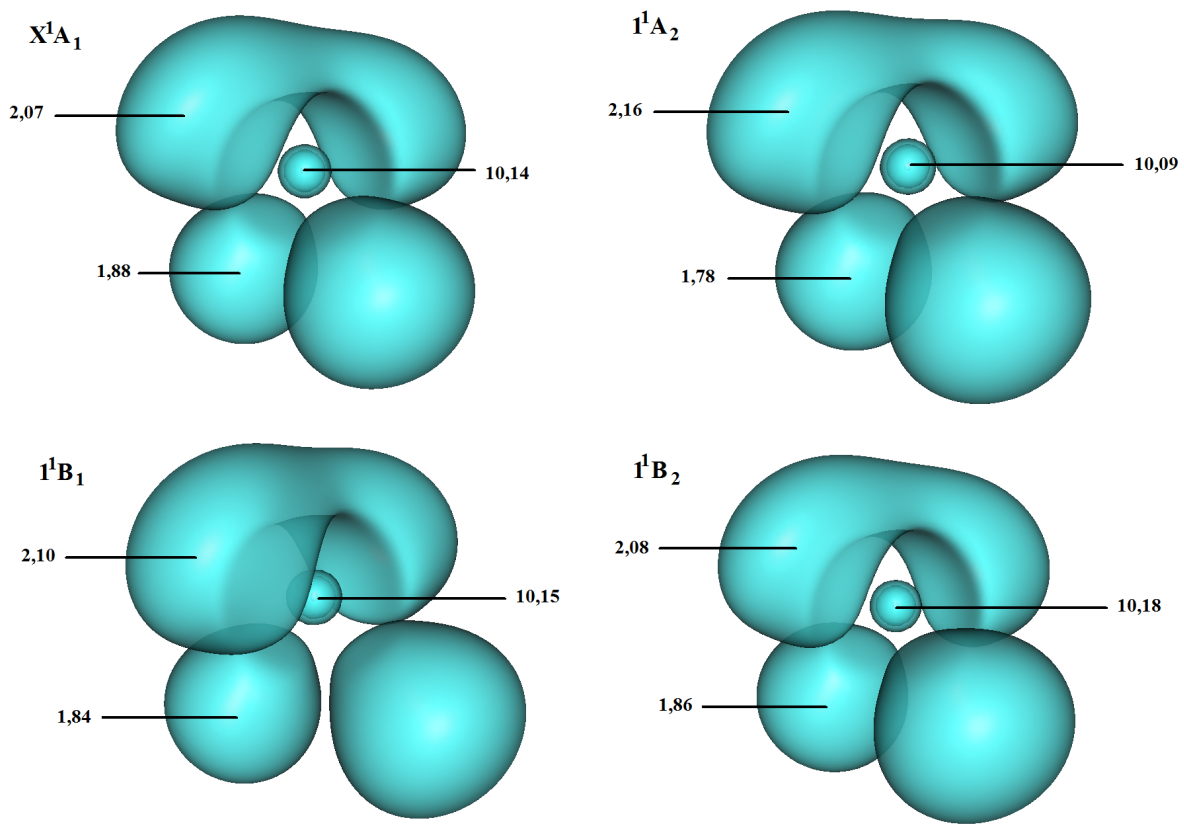


Figura 36 – ELFs obtidas para a molécula de $H_2S$ para o estado fundamental e os primeiros estados eletronicamente excitados, juntamente com a população, em $e$, das bacias.

A Tabela 32 traz informações sobre a população eletrônica das bacias. Nota-se que, assim como não foram identificadas grandes mudanças nos parâmetros de ligação de grande parte dos estados eletrônicos excitados, não há uma mudança significativa nas populações

dessas bacias quando se passa do estado fundamental para os estados eletronicamente excitados.

Tabela 32 – Populações das bacias de acordo com a ELF para alguns dos estados eletrônicos excitados do ELF para o $H_2S$, em $e$.

| | $X^1A_1$ | $1^1A_2$ | $1^1B_1$ | $1^1B_2$ | $1^3B_2$ |
|---|---|---|---|---|---|
| C(S) | 10,14 | 10,09 | 10,15 | 10,18 | 10,12 |
| V(S,H(1)) | 1,88 | 1,78 | 1,84 | 1,87 | 1,87 |
| V(S,H(2)) | 1,88 | 1,78 | 1,85 | 1,86 | 1,88 |
| V(S) | 2,06 | 2,15 | 2,09 | 2,07 | 2,06 |
| V(S) | 2,09 | 2,18 | 2,12 | 2,10 | 2,09 |
| Total | 18,05 | 17,98 | 18,05 | 18,08 | 18,02 |

Para o estado $1^1A_2$ observamos os valores de população eletrônica nas bacias, Tabela 32. A partir dessa tabela, nota-se que há uma diminuição da população eletrônica nas bacias de valência dissinápticas protonadas, em relação ao estado fundamental, indo de 1,88$e$ para V(S,H)=1,78$e$, e, consequentemente, um aumento na população eletrônica das bacias de valência monossinápticas, indo, em média, de 2,07$e$ para V(S)=2,16$e$. Nesse estado percebe-se que, entre os quatro estados eletrônicos excitados presentes na Tabela 32, tem-se a maior mudança estrutural e também nas populações eletrônicas das bacias. Ou seja, como efeito da migração dos elétrons, tem-se o maior comprimento de ligação entre os estados eletrônicos excitados estudados para a molécula e também a maior mudança no ângulo de ligação, que diminui com o aumento da população eletrônica nas bacias de valência monossinápticas do átomo de enxofre.

De acordo com os dados de população eletrônica, Tabela 32, observa-se uma diminuição da população eletrônica das bacias de valência dissinápticas protonadas do $1^1B_1$, indo de 1,88$e$ para V(S,H(1))=1,84$e$, e um consequente aumento na população eletrônica nas bacias de valência monossinápticas, indo de 2,06$e$ e para V(S)=2,09$e$, em relação ao estado fundamental. Logo, nesse estado a migração dos elétrons das bacias de ligação para as bacias de valência monossinápticas do átomo de enxofre é menor do que a observada no estado $1^1A_2$. O que justifica a pequena mudança observada nos parâmetros estruturais para a molécula nesse estado comparado aos demais estados na Tabela 32.

Para o estado $1^3B_2$, de acordo com os cálculos de energia de transição adiabática, é caracterizado pela transição de elétrons do orbital molecular $5a_1 \rightarrow 3b_2$. Através dos dados de população eletrônica que estão na Tabela 32, observa-se que não há mudança nas populações eletrônicas das bacias eletrônicas. Quando se comparam esses dados com

os parâmetros estruturais calculados para esse estado, Tabela 31, nota-se que, entre as ELFs dos quatro estados eletrônicos excitados estudados para a molécula, esse é o que mais se aproxima do estado fundamental – os parâmetros estruturais são muito próximos aos valores do estado fundamental.

Para o estado $1^1B_2$, de acordo com cálculos de energia de excitação vertical, é caracterizado pela transição de elétrons do orbital molecular $2b_1 \rightarrow 6a_1$. Aqui, novamente, observam-se que os parâmetros estruturais não se modificam muito em comparação aos do estado fundamental. O comprimento de ligação nesse estado sofre um aumento de 0,01 Å (0,75%) passando de rHS = 1,35 para 1,36 Å e o ângulo de ligação uma diminuição de 6,97° (7,59%), indo de $\theta$HSH = 91,85° para 98,82°. Assim como observado para o estado $1^3B_2$ não há uma mudança significativa na população eletrônica das bacias, apenas $0{,}02e$ passam das bacias de ligação para as bacias de valência monossinápticas do átomo de enxofre, aumentando o ângulo de ligação.

Para a molécula de $H_2S$ o estado $1^1A_2$ tem o efeito mais notável de migração de elétrons entre os estados estudados. Nele nota-se, que há a maior migração de elétrons da bacia de ligação para a bacia de valência monossináptica do átomo de enxofre. Como consequência é nesse estado que se observa a mudança mais significativa no ângulo de ligação, uma diminuição de 12,64° em relação ao estado fundamental.

### 5.2.6 Intensidades Vibracionais Fundamentais para o $H_2S$

#### 5.2.6.1 Primeiro modo vibracional $Q_1$ (estiramento assimétrico) para o $H_2S$

Para o primeiro modo vibracional $Q_1$ (estiramento assimétrico), como podemos ver pela Tabela 33, tem-se que o erro rms de 0,41 km mol$^{-1}$ para a comparação entre as intensidades vibracionais fundamentais calculadas ao nível SAC-CI/cc-pVTZ e QTAIM/CCFDF, de modo que se tem o termo de fluxo de carga sendo o maior entre os três termos CCFDF, como nos estados $1^1B_2$ (1013,8 km mol$^{-1}$), $2^3B_2$ (2126,3 km mol$^{-1}$) e sendo de 1531,5 km mol$^{-1}$ para o estado fundamental.

Em dois estados na Tabela 33 a contribuição 2CF×DF é positiva, $1^1A_2$ (60,6 km mol$^{-1}$) e $2^3B_1$ (20,5 km mol$^{-1}$), sendo negativo para os demais estados estudados, de modo que o anulamento parcial das contribuições cruzadas e dos termos CCFDF faz com que, em comparação com outras moléculas aqui estudadas, as intensidades vibracionais fundamentais do $H_2S$ para esse modo são bem pequenas. Os menores valores de intensidades

Tabela 33 – Partições e intensidades no infravermelho resultantes da aplicação do método QTAIM/CCFDF, em km mol$^{-1}$, do modo $Q_1$ (estiramento assimétrico) para o $H_2S$ no estado fundamental e nos 15 primeiros estados eletrônicos singletos e tripletos.

| Estado | $C^2$ | $CF^2$ | $DF^2$ | 2C×CF | 2C×DF | 2CF×DF | $A_{CCFDF}$ | $A_{SAC-CI}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $X^1A_1$ | 0,2 | 1531,5 | 61,2 | -104,2 | 33,7 | -1522,4 | 0,0 | 0,0 |
| $1^1A_2$ | 4,4 | 345,3 | 126,7 | -282,0 | -254,0 | 60,6 | 1,0 | 1,0 |
| $1^1B_1$ | 0,0 | 0,0 | 422,4 | -50,0 | -340,0 | -30,2 | 2,2 | 2,0 |
| $1^1B_2$ | 3,2 | 1013,8 | 235,7 | 435,8 | -1,3 | -1687,0 | 0,2 | 0,5 |
| $2^1A_1$ | 4,0 | 55,6 | 151,0 | 29,9 | -51,0 | -189,2 | 0,3 | 0,1 |
| $2^1A_2$ | 19,3 | 28,8 | 127,1 | 47,1 | 98,9 | -321,0 | 0,2 | 0,3 |
| $2^1B_1$ | 2,4 | 590,9 | 3,8 | 75,9 | -6,0 | -664,5 | 2,5 | 2,7 |
| $2^1B_2$ | 0,7 | 694,8 | 243,0 | -43,4 | 25,5 | -919,6 | 1,0 | 0,5 |
| $1^3A_1$ | 11,2 | 8,0 | 2,4 | -19,0 | 10,3 | -8,7 | 4,2 | 4,9 |
| $1^3A_2$ | 7,0 | 118,2 | 217,1 | -57,7 | 78,9 | -363,3 | 0,2 | 0,9 |
| $1^3B_1$ | 21,2 | 411,0 | 200,9 | -181,9 | 126,3 | -576,7 | 0,8 | 0,6 |
| $1^3B_2$ | 0,5 | 71,0 | 475,0 | 45,0 | -324,3 | -264,0 | 3,2 | 3,1 |
| $2^3A_1$ | 11,7 | 140,0 | 69,2 | 0,0 | -182,8 | -35,0 | 3,1 | 3,1 |
| $2^3A_2$ | 6,3 | 153,6 | 165,4 | 116,1 | 201,6 | -640,7 | 2,3 | 2,1 |
| $2^3B_1$ | 18,8 | 34,5 | 17,8 | -50,9 | -36,5 | 20,5 | 4,2 | 4,1 |
| $2^3B_2$ | 1,2 | 2126,3 | 167,2 | 111,7 | -157,2 | -2248,6 | 0,6 | 0,1 |

vibracionais fundamentais são de 0,2 km mol$^{-1}$ ($1^1B_2$, $2^1A_2$ e $1^3A_2$) e nulo para o estado fundamental, enquanto que o maior valor da intensidade está em 4,2 km mol$^{-1}$ (para os estados eletrônicos $1^3A_1$ e $2^3B_1$), podendo ser justificado pelos altos valores do termo $C^2$ e 2CF×DF.

#### 5.2.6.2 Segundo modo vibracional $Q_2$ (deformação angular) para o $H_2S$

Para o segundo modo vibracional $Q_2$ (*bending*), como podemos ver pela Tabela 34, tem-se que o erro rms de 0,43 km mol$^{-1}$ para a comparação entre as intensidades vibracionais fundamentais calculadas ao nível SAC-CI/cc-pVTZ e QTAIM/CCFDF, de modo que se tem o termo de fluxo de dipolo figurando entre o maior entre os três termos CCFDF, como nos estados $2^1B_2$, $1^3A_1$ e $2^3A_1$, com 2603,1 km mol$^{-1}$, 2412,0 km mol$^{-1}$, 2815,1 km mol$^{-1}$, respectivamente. Evidenciando assim a importância do termo $DF^2$ para a descrição desse estados.

Tabela 34 – Partições e intensidades no infravermelho resultantes da aplicação do método QTAIM/CCFDF, em km mol$^{-1}$, do modo $Q_2$ (deformação angular) para o $H_2S$ no estado fundamental e nos 15 primeiros estados eletrônicos singletos e tripletos.

| Estado | $C^2$ | $CF^2$ | $DF^2$ | 2C×CF | 2C×DF | 2CF×DF | $A_{CCFDF}$ | $A_{SAC-CI}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $X^1A_1$ | 0,2 | 1,6 | 1,6 | 1,1 | -1,1 | -3,2 | 0,2 | 0,9 |
| $1^1A_2$ | 4,3 | 855,3 | 194,6 | -977,8 | 403,5 | -476,3 | 3,6 | 3,6 |
| $1^1B_1$ | 21,4 | 635,2 | 1717,1 | -178,5 | 449,6 | -2635,9 | 8,9 | 8,6 |
| $1^1B_2$ | 1,0 | 509,1 | 592,4 | -392,0 | 22,0 | -728,1 | 4,4 | 4,2 |
| $2^1A_1$ | 1,9 | 2162,1 | 1142,2 | 137,9 | 219,4 | -3655,9 | 7,6 | 7,2 |
| $2^1A_2$ | 13,3 | 1797,7 | 619,4 | -327,3 | 181,8 | -2280,2 | 4,7 | 4,0 |
| $2^1B_1$ | 2,6 | 120,5 | 2235,0 | -35,7 | 188,1 | -2498,4 | 12,1 | 12,5 |
| $2^1B_2$ | 1,4 | 1004,4 | 2603,1 | -75,9 | 135,6 | -3654,7 | 13,9 | 13,4 |
| $1^3A_1$ | 11,5 | 2934,3 | 2412,0 | 367,5 | -333,7 | -5378,5 | 13,1 | 13,5 |
| $1^3A_2$ | 5,7 | 3,5 | 6,4 | 9,0 | -12,1 | -9,5 | 3,0 | 3,3 |
| $1^3B_1$ | 12,3 | 597,5 | 1001,3 | -13,5 | 87,0 | -1679,5 | 5,1 | 5,6 |
| $1^3B_2$ | 1,0 | 340,0 | 945,0 | 11,0 | -453,4 | -839,3 | 4,3 | 4,9 |
| $2^3A_1$ | 8,6 | 141,5 | 2815,1 | 1202,3 | -1059,7 | -3094,6 | 13,2 | 13,2 |
| $2^3A_2$ | 6,4 | 570,0 | 1902,9 | -382,9 | 99,7 | -2186,9 | 9,2 | 9,6 |
| $2^3B_1$ | 16,0 | 2137,3 | 2125,1 | 219,0 | -748,0 | -3739,1 | 10,3 | 10,9 |
| $2^3B_2$ | 1,1 | 828,4 | 657,7 | 60,7 | -54,0 | -1489,4 | 4,5 | 4,7 |

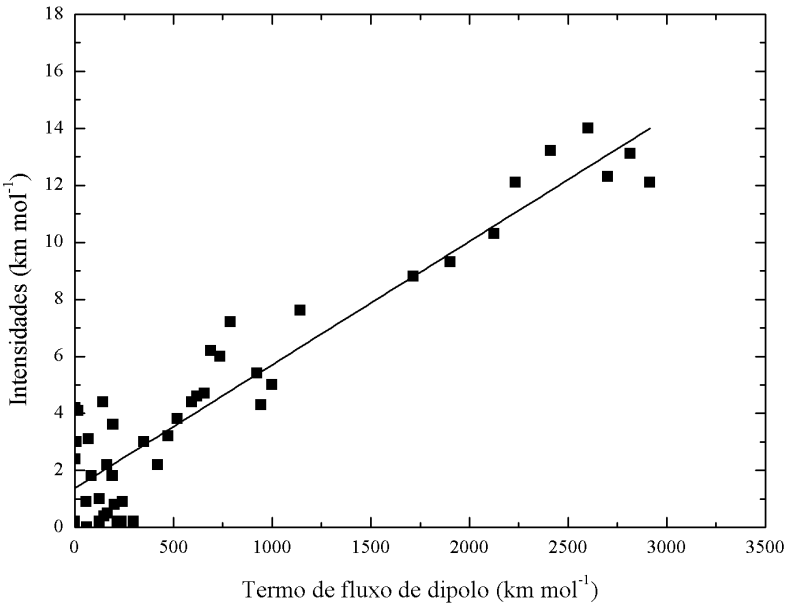


Figura 37 – Gráfico do termo de fluxo de dipolo ($DF^2$) vs. as intensidades vibracionais fundamentais calculadas através de parâmetros QTAIM/CCFDF para o $H_2S$ no estado fundamental e nos 15 primeiros estados eletrônicos singletos e tripletos.

A Figura 37 mostra a boa correlação com que varia a contribuição de fluxo de dipolo com as intensidades vibracionais fundamentais no caso do $H_2S$ (inclinação de 0,93),

de modo que esse termo tem o maior peso para a formação dessas intensidades vibracionais fundamentais. Para a comparação entre as intensidades vibracionais fundamentais calculadas via SAC-CI/cc-pVTZ e entre a metodologia QTAIM/CCFDF a correlação é de 0,99 e o erro rms fica em 0,42 km $mol^{-1}$, como pode ser notado na Figura 38.

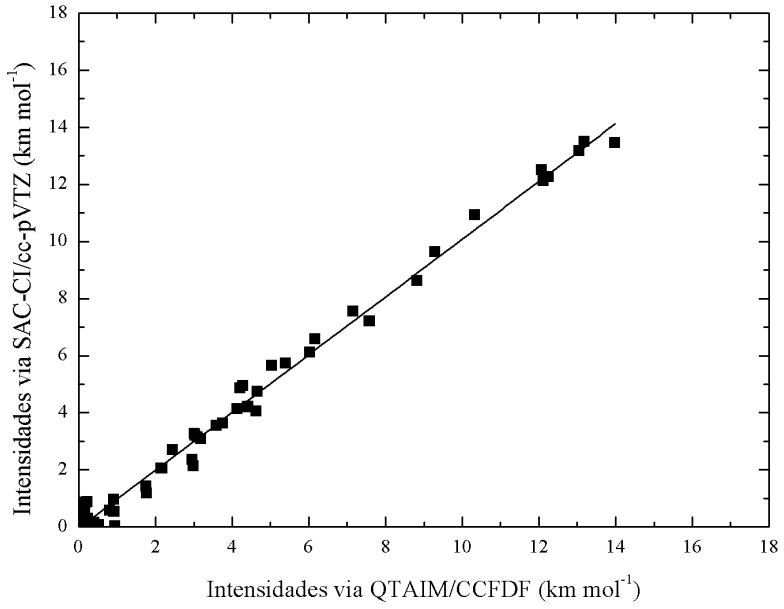


Figura 38 – Gráfico das intensidades vibracionais fundamentais calculadas através de parâmetros QTAIM/CCFDF vs. as intensidades vibracionais fundamentais calculadas através de parâmetros SAC-CI/cc-pVTZ para o $H_2S$ no estado fundamental e nos 15 primeiros estados eletrônicos singletos e tripletos.

Para esse modo as contribuições de termos cruzados do tipo 2CF×DF são negativas tendo-se assim o cancelamento parcial das contribuições cruzadas e dos termos CCFDF para formação das intensidades vibracionais fundamentais do $H_2S$. As menores intensidades vibracionais fundamentais são vistas nos estados $1^1A_2$ (3,6 km $mol^{-1}$), $1^3A_2$ (3,0 km $mol^{-1}$) e fundamental (0,2 km $mol^{-1}$), isso pode ser justificado pelos baixos valores dos termos $DF^2$ e 2C×CF, enquanto que o maior valor da intensidade está no estado $1^1A_2$ (13,9 km $mol^{-1}$), podendo ser justificado pelos altos valores dos termos dinâmicos e da contribuição 2C×CF.

Para a Figura 39, tem-se que as barras verticais no gráfico para a soma de termos $DF^2$+2C×DF+2CF×DF apresentam os menores valores para os estados eletrônicos $1^3A_1$ (-3300,1 km $mol^{-1}$), $2^3B_1$ (-2362,0 km $mol^{-1}$) e $2^1A_1$ (-2294,3 km $mol^{-1}$) e o único valor positivo para o estado $1^1A_2$ (121,8 km $mol^{-1}$). A contribuição da soma $DF^2$+2C×DF+2CF×DF é cerca de $99,20\%$ maior, em módulo, em relação a soma das intensidades vibracionais fundamentais, enquanto que o termo de fluxo de dipolo ($DF^2$) é cerca de $99,45\%$ maior

que a soma de resultados das intensidades vibracionais fundamentais. A média do termo ($DF^2$+2C×DF+2CF×DF) é de -1026,6 km $mol^{-1}$ e a média para o termo de fluxo de dipolo fica em 1483,9 km $mol^{-1}$, já a média das intensidades vibracionais fundamentais apresenta valor de 8,2 km $mol^{-1}$, isso para o segundo modo de vibração (*bending*).

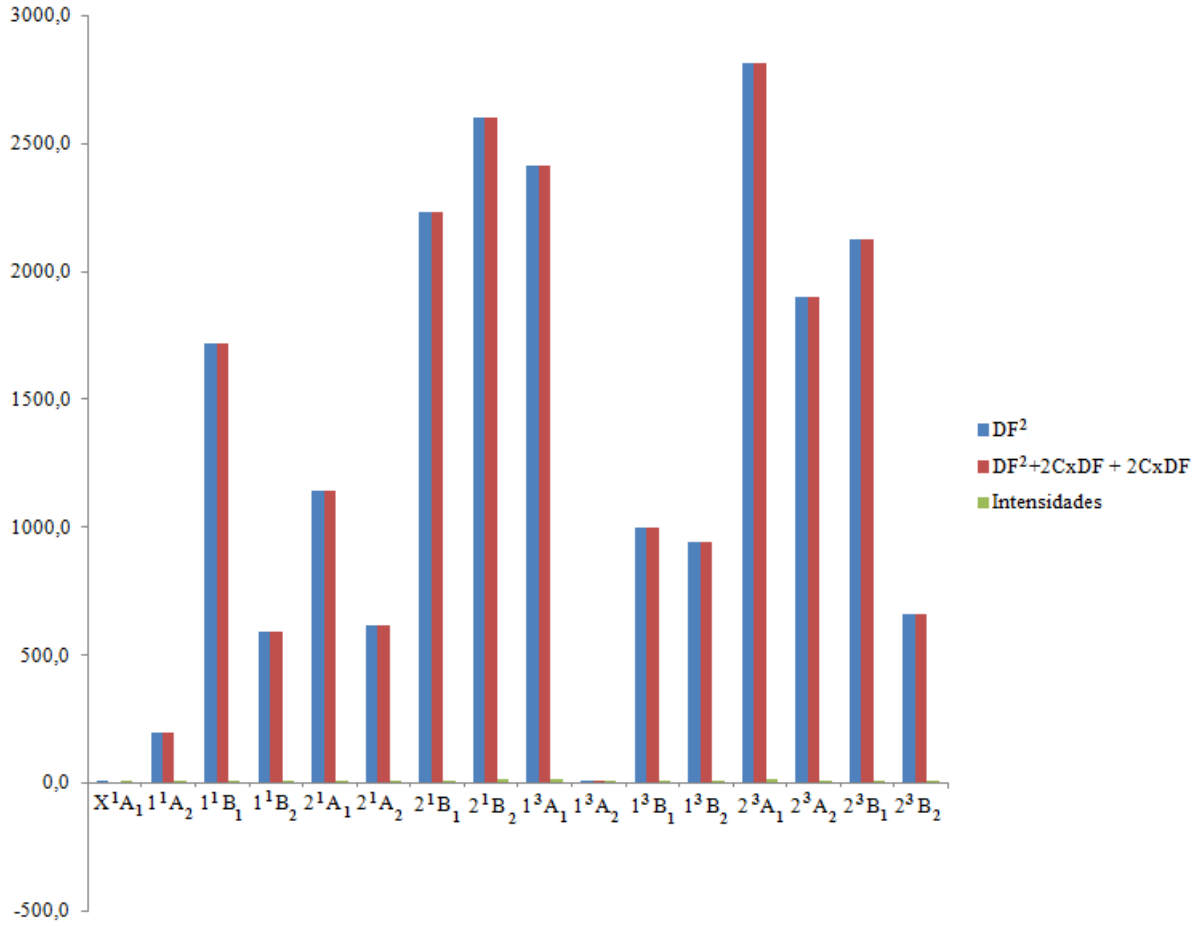


Figura 39 – Gráfico das contribuições que contêm o fluxo de dipolo e as intensidades vibracionais fundamentais da deformação angular (modo $Q_2$) do $H_2S$ no estado fundamental e nos 15 primeiros estados eletrônicos singletos e tripletos, valores em km $mol^{-1}$.

Para a Figura 40, tem-se no gráfico que a soma de termos $CF^2$+$DF^2$ apresenta os maiores valores para os estados eletrônicos $1^3A_1$ (5346,4 km $mol^{-1}$), $2^3B_1$ (4262,4 km $mol^{-1}$) e $2^1B_2$ (3607,5 km $mol^{-1}$), o menor valor é de 9,9 km $mol^{-1}$ (para o estado $1^3A_2$). A contribuição da soma $CF^2$+$DF^2$ é cerca de 99,67% maior em relação a soma das intensidades vibracionais fundamentais, enquanto que o termo de carga estática ($C^2$) é cerca de 8,74% menor que a soma de resultados das intensidades vibracionais fundamentais. A média do termo de soma das contribuições dinâmicas $CF^2$+$CF^2$ é de 2468,3 km $mol^{-1}$ e a média para o termo de carga estática fica em 7,5 km $mol^{-1}$, já a média das intensidades

vibracionais fundamentais apresenta valor de 8,2 km $mol^{-1}$, para o segundo modo de vibração ($Q_2$). De fato, fica evidente aqui a grande importância das contribuições dinâmicas para a determinação das intensidades vibracionais fundamentais.

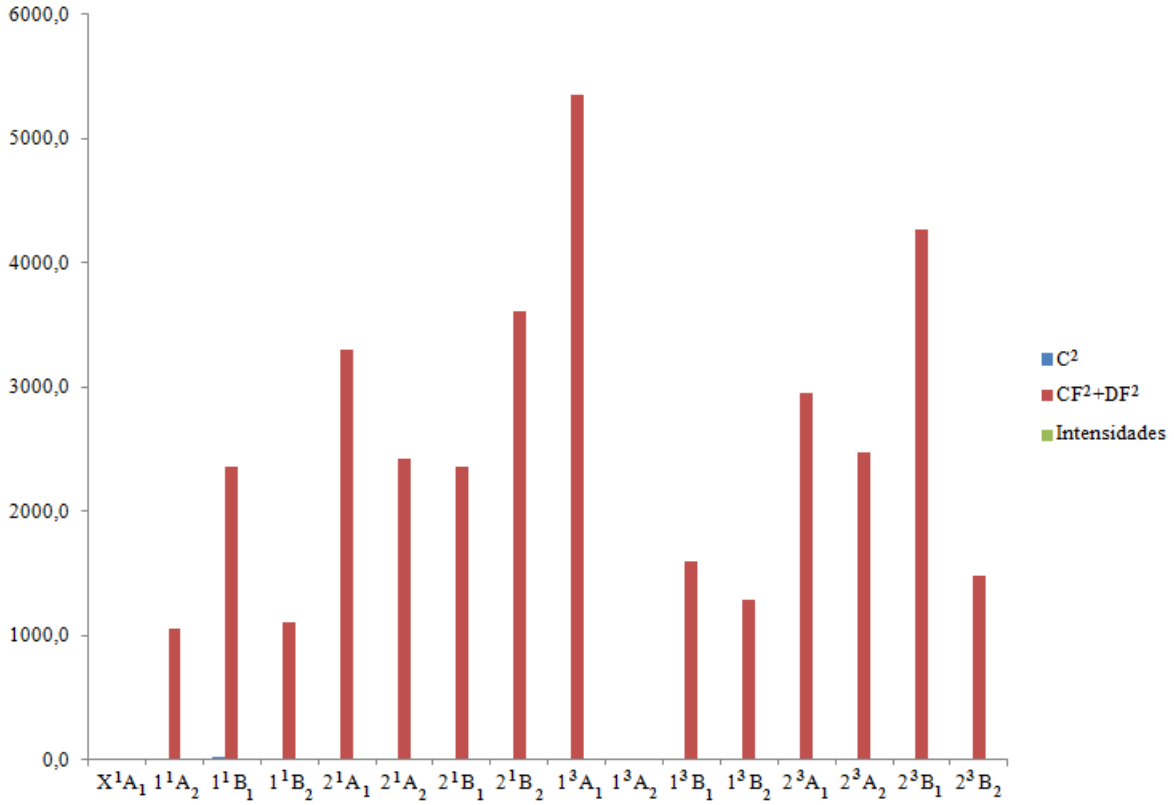


Figura 40 – Gráfico dos termos estáticos ($C^2$), dinâmicos ($CF^2$+$DF^2$) e intensidades vibracionais fundamentais da deformação angular (modo $Q_2$) do $H_2S$ no estado fundamental e nos 15 primeiros estados eletrônicos singletos e tripletos, valores em km $mol^{-1}$.

Uma vez que as somas do fluxo de carga e fluxo de dipolo, e as interações fluxo de carga – fluxo de dipolo são altamente correlacionadas, espera-se que suas somas sejam pequenas para todas as vibrações S-H investigadas aqui. Por consequência, a soma das interações carga – fluxo de carga e carga – fluxo de dipolo, que vão desde valores desprezíveis até valores superiores a 100 km $mol^{-1}$.

#### 5.2.6.3 Terceiro modo vibracional $Q_3$ (estiramento simétrico) para o $H_2S$

Para o terceiro modo vibracional $Q_3$ (estiramento simétrico), como podemos ver pela Tabela 35, tem-se que o erro rms de 0,43 km $mol^{-1}$ para a comparação entre as intensidades vibracionais fundamentais calculadas nos níveis SAC-CI/cc-pVTZ e QTAIM/CCFDF, de modo que se tem o termo de fluxo de carga sendo o maior, muitas vezes, entre os três

termos CCFDF, como nos estados $2^1A_2$, $1^3B_2$ e $2^3A_1$, com 2690,5 km mol$^{-1}$, 2336,1 km mol$^{-1}$ e 2452,1 km mol$^{-1}$, respectivamente. Justificando assim a importância do termo $CF^2$ para a descrição desse estados.

Tabela 35 – Partições e intensidades no infravermelho resultantes da aplicação do método QTAIM/CCFDF, em km mol$^{-1}$, do modo $Q_3$ (estiramento simétrico) para o $H_2S$ no estado fundamental e nos 15 primeiros estados eletrônicos singletos e tripletos.

| Estado | $C^2$ | $CF^2$ | $DF^2$ | 2C×CF | 2C×DF | 2CF×DF | $A_{CCFDF}$ | $A_{SAC-CI}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $X^1A_1$ | 0,2 | 1509,7 | 299,4 | -331,0 | 32,0 | -1510,1 | 0,2 | 0,1 |
| $1^1A_2$ | 2,2 | 560,0 | 58,4 | -566,6 | 159,2 | -212,3 | 0,9 | 1,0 |
| $1^1B_1$ | 6,0 | 1116,5 | 350,5 | -92,6 | 77,8 | -1455,2 | 3,0 | 2,4 |
| $1^1B_2$ | 1,0 | 6,6 | 1,6 | 1,1 | -1,1 | -6,2 | 3,0 | 2,1 |
| $2^1A_1$ | 0,0 | 11,3 | 85,0 | -1,5 | -4,1 | -89,0 | 1,7 | 1,2 |
| $2^1A_2$ | 19,4 | 2690,5 | 520,3 | -535,0 | 200,8 | -2892,3 | 3,7 | 3,6 |
| $2^1B_1$ | 2,6 | 1665,6 | 788,8 | 132,4 | -91,1 | -2491,2 | 7,1 | 7,5 |
| $2^1B_2$ | 1,6 | 387,5 | 2915,5 | 48,5 | 142,8 | -3483,8 | 12,1 | 12,1 |
| $1^3A_1$ | 10,2 | 2108,4 | 2701,9 | 321,2 | -332,0 | -4797,3 | 12,4 | 12,3 |
| $1^3A_2$ | 7,3 | 0,0 | 8,4 | 0,0 | -12,2 | -0,5 | 3,0 | 3,2 |
| $1^3B_1$ | 0,0 | 0,1 | 191,8 | 0,0 | -0,1 | -190,0 | 1,8 | 1,4 |
| $1^3B_2$ | 20,3 | 2336,1 | 144,7 | 1413,4 | -2000,0 | -1910,0 | 4,5 | 4,2 |
| $2^3A_1$ | 27,8 | 2452,1 | 737,0 | -543,0 | 281,6 | -2949,6 | 5,9 | 6,1 |
| $2^3A_2$ | 5,5 | 881,5 | 689,7 | -439,9 | 360,1 | -1490,7 | 6,2 | 6,6 |
| $2^3B_1$ | 3,4 | 1185,9 | 925,5 | 127,3 | -112,4 | -2124,3 | 5,4 | 5,7 |
| $2^3B_2$ | 1,0 | 61,4 | 297,5 | -15,8 | -34,5 | -309,5 | 0,1 | 0,9 |

Novamente vemos aqui que todas as contribuições de termos cruzados do tipo 2CF×DF são negativas, evidenciando também o cancelamento parcial das contribuições cruzadas e dos termos CCFDF para as intensidades vibracionais fundamentais. As menores intensidades vibracionais fundamentais são vistas nos estados $1^1A_2$ (0,9 km mol$^{-1}$), $2^3B_2$ (0,1 km mol$^{-1}$) e o estado fundamental (0,9 km mol$^{-1}$), isso pode ser explicado devido a combinação de baixos valores dos termos que envolvem $DF^2$ e 2CF×DF. Já o maior valor da intensidade está no estado $1^3A_1$ (12,4 km mol$^{-1}$), podendo ser justificado pelos altos valores dos termos dinâmicos e de 2C×CF.

Mesmo que as contribuições de fluxo de carga e fluxo de dipolo sejam grandes, as interações carga – fluxo de carga e carga – fluxo de dipolo são moduladas pelas pequenas cargas de equilíbrio dos átomos de hidrogênio nessas moléculas. Em quase todos os casos, essas contribuições para as intensidades vibracionais fundamentais têm sinais opostos e tendem a anular umas às outras. A interação entre carga - fluxo de carga tende a ser positiva enquanto que a interação carga - fluxo de dipolo tende a ser negativa.

#### 5.2.6.4 Análise dos Tensores Polares para o $H_2S$

Na Tabela 36, os valores para o termo $p_{zz'}^{H(2)}$ do tensor (logo após a reorientação da molécula) são altos e negativos explicando também os valores obtidos na Tabela 34 para o *bending* sendo esse modo, o qual, possui maior contribuição para as intensidades vibracionais fundamentais do $H_2S$.

Tabela 36 – Elementos dos tensores polares atômicos (em $e$) do $H_2S$ no estado fundamental e nos 15 primeiros estados eletrônicos singletos e tripletos, após a reorientação da ligação química S-H do $H_2S$ sobre o plano z'.

| Estados | $p_{xx'}^{H(2)}$ | $p_{yy'}^{H(2)}$ | $p_{zz'}^{H(2)}$ |
|---|---|---|---|
| $X^1A_1$ | -0,02 | -0,15 | -0,22 |
| $1^1A_2$ | -0,23 | 0,41 | -0,24 |
| $1^1B_1$ | 0,12 | 0,24 | -0,41 |
| $1^1B_2$ | 0,16 | -0,33 | -0,26 |
| $2^1A_1$ | -0,14 | 0,30 | -0,40 |
| $2^1A_2$ | -0,11 | 0,23 | -0,29 |
| $2^1B_1$ | 0,13 | -0,28 | -0,44 |
| $2^1B_2$ | -0,19 | 0,39 | -0,51 |
| $1^3A_1$ | 0,01 | 0,11 | -0,47 |
| $1^3A_2$ | -0,14 | 0,32 | -0,23 |
| $1^3B_1$ | 0,06 | -0,20 | -0,37 |
| $1^3B_2$ | -0,13 | -0,25 | -0,25 |
| $2^3A_1$ | 0,10 | 0,21 | -0,45 |
| $2^3A_2$ | 0,06 | -0,16 | -0,42 |
| $2^3B_1$ | 0,01 | 0,06 | -0,43 |
| $2^3B_2$ | 0,01 | -0,08 | -0,31 |

O elemento tensorial $p_{zz'}^{H(2)}$ é sempre negativo e possui grande semelhança entre estados de mesma simetria $2^1B_1$ e $2^3B_1$, os valores dos termos $p_{zz'}^{H(2)}$ são -0,44$e$ e -0,43$e$, respectivamente. Enquanto os termos $p_{xx'}^{H(2)}$ e $p_{yy'}^{H(2)}$ possuem alguns valores positivos, evidenciando assim a tendência à transferência de carga durante a vibração eletrônica.

O termo de fluxo de dipolo é o termo preponderante para a determinação das intensidades vibracionais fundamentais dos estados do $H_2S$, isso pode ser visto também na importância dos altos valores do elemento $p_{zz'}^{H(2)}$ que tem coeficiente de correlação de Pearson negativo de -0,95 com o modo $Q_2$ como fica evidenciado na Figura 41. O coeficiente de correlação de Pearson entre o termo de fluxo de dipolo e o elemento tensorial $p_{zz'}^{O(2)}$ é de -0,94. Tem-se aqui forte correlação negativa entre $p_{zz'}^{H(2)}$ e o termo dinâmico de fluxo de dipolo, explicando assim a importância desse termo para a formação das intensidades vibracionais fundamentais no $H_2S$.

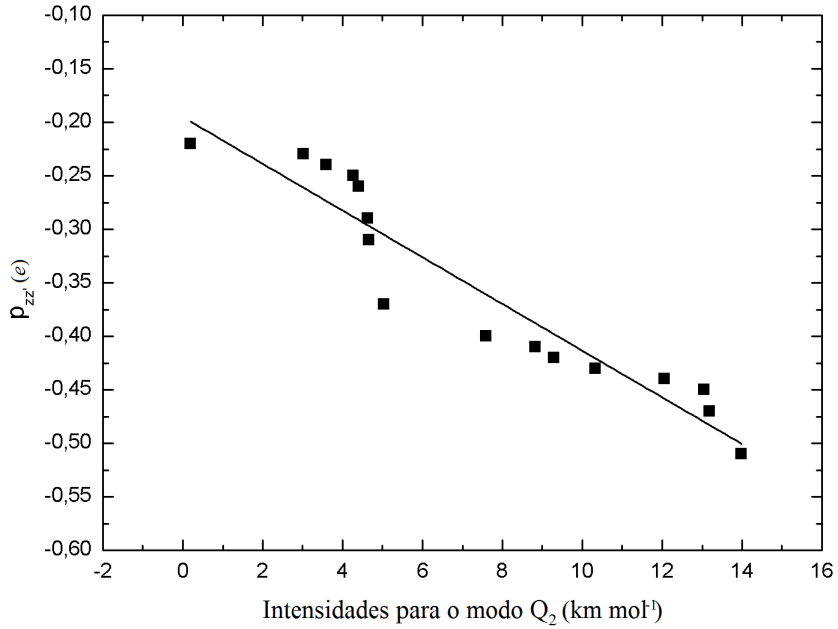


Figura 41 – Gráfico do elemento tensoarial $p_{zz'}$ vs as intensidades vibracionais fundamentais da deformação angular (modo $Q_2$) do $H_2S$ no estado fundamental e nos 15 primeiros estados eletrônicos singletos e tripletos.

### 5.2.7 Parâmetros Estruturais e Frequências Fundamentais para o $H_2Se$

As estruturas de equilíbrio da molécula de $H_2Se$ para o estado fundamental $X^1A_1$ e para os 15 primeiros estados eletrônicos excitados singletos e tripletos, foram calculadas para encontrar os parâmetros estruturais e as energias de excitação adiabáticas ao nível SAC-CI/cc-pVTZ. Os resultados obtidos com esses cálculos estão na Tabela 37, juntamente com os valores de energia de excitação adiabática calculados e os valores disponíveis na literatura (GALASSO, 1990).

A estrutura de equilíbrio obtida para o estado fundamental foi de rHSe = 1,47 Å e $\theta$HSeH = 91,28°, que está em concordância com os valores experimentais (MAYHEW; CONNERADE, 1986), rHSe = 1,46 Å e $\theta$HSeH = 90,9°. Para o estado $1^1B_1$ a estrutura calculada foi de rHSe = 1,47 Å e $\theta$HSeH = 92,84° que também apresenta uma boa concordância com os valores experimentais (MAYHEW; CONNERADE, 1986) disponíveis na literatura, rHSe = 1,465 Å e $\theta$HSeH = 91,59°. O erro rms para a comparação entre os valores das energias de excitação adiabáticas para os estados eletrônicos excitados do $H_2Se$ é de 0,22 eV, entre os calculados via SAC-CI e os disponíveis na literatura (GALASSO, 1990), fator esse que aponta boa concordância para os cálculos das energias de transição.

Tabela 37 – Frequências vibracionais no infravermelho do $H_2Se$, em $cm^{-1}$, parâmetros geométricos, em Å e graus, e energias adiabáticas, em eV, para a simetria C2v do estado fundamental e os 15 primeiros estados eletrônicos excitados singletos e tripletos.

| Estado | $\omega_1$ ($cm^{-1}$) | $\omega_2$ ($cm^{-1}$) | $\omega_3$ ($cm^{-1}$) | r (Å) | $\theta(^\circ)$ | $T_e$ (eV) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $X^1A_1$ | 2357,41 | 1039,90 | 2361,66 | 1,47 | 91,28 | |
| Ref. | 2345[a] | 1034[a] | 2358[a] | 1,46[b] | 90,90[b] | |
| $1^1A_2(4b_1 \rightarrow 5b_2)$ | 1172,78 | 625,62 | 1636,16 | 1,64 | 77,08 | 5,27 |
| Ref. | | | | | | 5,59[c] |
| $1^1B_1(4b_1 \rightarrow 10a_1)$ | 1032,44 | 1026,63 | 1620,75 | 1,47 | 92,84 | 5,88 |
| Ref. | | | | 1,46[a] | 91,59[a] | 5,91[c] |
| $1^1B_2(9a_1 \rightarrow 5b_2)$ | 659,64 | 626,85 | 1012,67 | 1,66 | 93,90 | 8,59 |
| Ref. | | | | | | 8,25[c] |
| $2^1A_1(4b_1 \rightarrow 5b_1)$ | 1988,32 | 1745,50 | 3379,40 | 1,58 | 87,66 | 7,95 |
| Ref. | | | | | | 7,62[c] |
| $2^1A_2(4b_1 \rightarrow 6b_2)$ | 2409,27 | 1103,31 | 2434,77 | 1,47 | 93,75 | 7,58 |
| Ref. | | | | | | 7,45[c] |
| $2^1B_1(4b_1 \rightarrow 11a_1)$ | 1033,05 | 1026,65 | 1620,96 | 1,47 | 114,50 | 7,32 |
| Ref. | | | | | | 7,49[c] |
| $2^1B_2(4b_1 \rightarrow 2a_2)$ | 830,60 | 827,53 | 993,41 | 1,48 | 93,90 | 8,71 |
| Ref. | | | | | | 8,88[c] |
| $1^3A_1(4b_1 \rightarrow 5b_1)$ | 2358,59 | 1059,97 | 2441,34 | 1,48 | 91,20 | 7,89 |
| $1^3A_2(4b_1 \rightarrow 5b_2)$ | 1203,97 | 729,52 | 1623,17 | 1,65 | 77,66 | 5,62 |
| $1^3B_1(4b_1 \rightarrow 10a_1)$ | 2396,52 | 1307,27 | 2494,12 | 1,47 | 92,70 | 6,27 |
| $1^3B_2(9a_1 \rightarrow 5b_2)$ | 1744,40 | 1082,61 | 1746,91 | 1,61 | 91,19 | 7,10 |
| $2^3A_1(9a_1 \rightarrow 10a_1)$ | 1023,35 | 583,91 | 1257,57 | 1,63 | 88,25 | 7,16 |
| $2^3A_2(4b_1 \rightarrow 6b_2)$ | 1995,62 | 1094,64 | 2442,76 | 1,47 | 93,83 | 6,74 |
| $2^3B_1(4b_1 \rightarrow 11a_1)$ | 2467,88 | 1337,35 | 2569,60 | 1,48 | 113,82 | 6,81 |
| $2^3B_2(4b_1 \rightarrow 2a_2)$ | 2381,70 | 1181,56 | 2890,91 | 1,48 | 94,58 | 8,00 |

[a](SHIMANOUCHI, 1972), [b](MAYHEW; CONNERADE, 1986), [c](GALASSO, 1990)
Os dados das referências *a* e *b* são experimentais já *c* é teórico.

O estado $1^1A_2$ de acordo com os cálculos de energia de excitação vertical, é caracterizado pela transição de elétrons do orbital molecular $4b_1 \rightarrow 5b_2$. A estrutura obtida ao nível SAC-CI/cc-pVTZ é de rHSe = 1,64 Å e $\theta$HSeH = 77,08°. Observa-se, portanto, que há um aumento no comprimento de ligação de 0,17 Å (11,56%) e uma diminuição do ângulo de ligação de 14,20° (15,56%) em relação ao estado fundamental, rHSe = 1,47 Å e $\theta$HSeH = 91,28°. A energia de excitação adiabática é de $T_e$ = 5,27 eV e o que está em bom acordo com a energia adiabática $T_e$ = 5,59 eV encontrada na literatura (GALASSO, 1990).

A estrutura do estado $1^1B_2$, caracterizado pela transição de elétrons do orbital molecular $9a_1 \rightarrow 5b_2$, de acordo com os cálculos de energia adiabática, foi de rHSe = 1,66 Å e $\theta$HSeH = 93,90°. Mais uma vez observa-se a migração dos elétrons das bacias

de valência dissinápticas protonadas, V(Se,H), aumentando o comprimento de ligação em 0,19 Å (12,93%), para as bacias de valência monossinápticas do átomo de selênio como pode ser visto na Tabela 37, V(Se), como efeito da transição eletrônica.

O estado $2^1B_1$, que de acordo com cálculos de energia de excitação vertical é caracterizado pela transição de elétrons do orbital molecular $4b_1 \rightarrow 11a_1$, observa-se um aumento no ângulo de ligação de 23,22° (25,44%) em relação ao estado fundamental calculado ao nível SAC-CI/cc-pVTZ, a estrutura calculada foi de rHSe = 1,47 Å e $\theta$HSeH = 114,50°, mantendo-se sem variação o ângulo de ligação comparado ao estado fundamental. Ficando assim caracterizado com a energia de excitação adiabática de $T_e$ = 7,32 eV, valor esse bem próximo ao encontrado na literatura (GALASSO, 1990) de $T_e$ = 7,49 eV.

No estado $1^3A_1$, que de acordo com os cálculos de energia adiabática é caracterizado pela transição de elétrons do orbital molecular $4b_1 \rightarrow 5b_1$, também se observa um aumento no comprimento e uma diminuição no ângulo de ligação. Ao nível SAC-CI/cc-pVTZ a estrutura calculada é de rHSe = 1,48 Å e $\theta$HSeH = 91,20°, um aumento de 0,01(0,68%) comparado ao estado fundamental (1,47 Å) para a distância de ligação, e uma diminuição de 0,08(0,09%) em relação a 91,28° do estado fundamental, sendo esse o estado excitado cuja geometria mais se assemelha à do estado fundamental.

### 5.2.8 ELFs para o $H_2Se$

Na Figura 42 pode-se visualizar as ELFs para o $H_2Se$ no estado fundamental e nos primeiros estados eletronicamente excitados singletos. Nessa figura é possível visualizar a bacia de caroço do átomo de selênio. Como pode ser visto na Tabela 38 essa bacia contém 29,39$e$. Pela Figura 42 é possível ver também as bacias de valência dissinápticas protonadas (bacias de ligação), V(Se,H), com 1,81$e$ e 1,82$e$. E as bacias de valência monossinápticas do átomo de selênio, V(Se), com 2,11$e$ e 2,14$e$.

Na Tabela 38, têm-se as populações eletrônicas das bacias da molécula de $H_2Se$ nos estados fundamental e excitados. Através desses dados pode-se perceber que quando acontece a transição eletrônica partindo do estado fundamental, tem-se, uma leve diminuição da população eletrônica das bacias de valência dissinápticas protonadas, V(Se,H), e um pequeno aumento da população das bacias de valência monossinápticas do átomo de selênio, V(Se). H a migração dos elétrons, durante a transição eletrônica, das bacias de ligação para as bacias de valência monossinápticas do átomo de selênio, em relação ao

estado fundamental, e um aumento no ângulo de ligação em todos os estados, exceto para o estado $1^1A_2$.

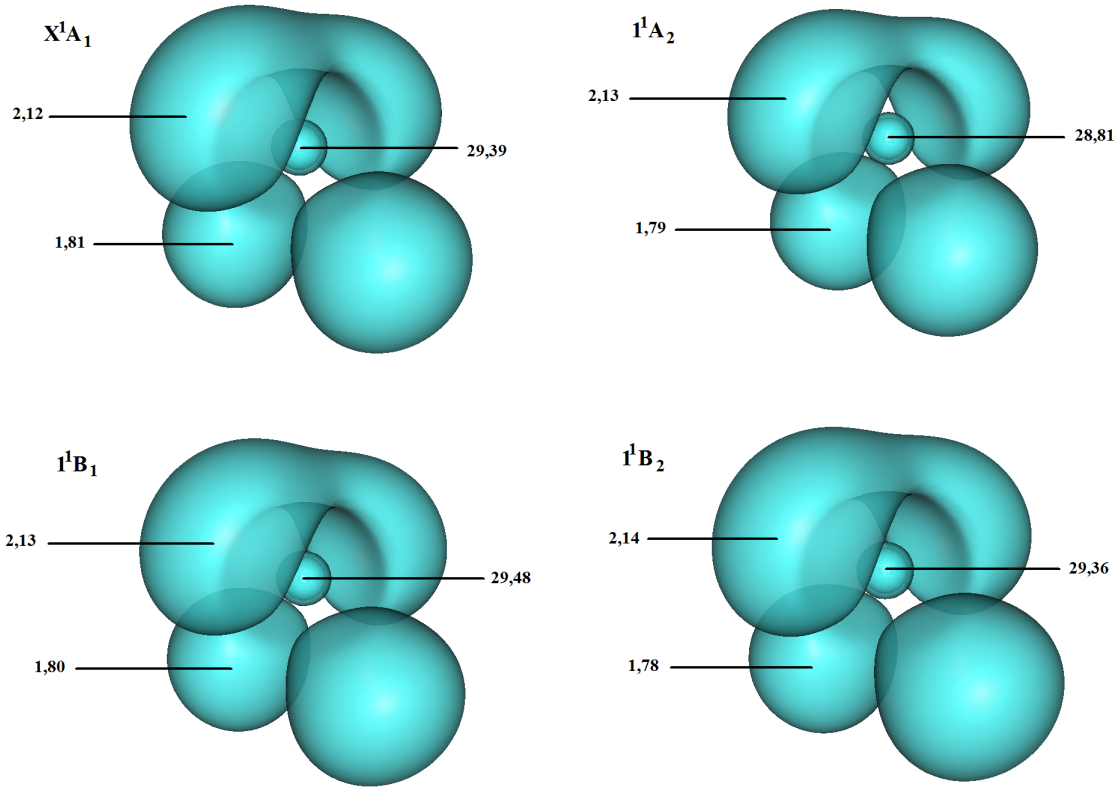


Figura 42 – ELFs obtidas para a molécula de $H_2Se$ para o estado fundamental e os primeiros estados eletronicamente excitados, juntamente com a população, em $e$, das bacias.

Para o estado $1^1A_2$, a análise populacional, Tabela 38, nos permite verificar que há uma diminuição da população eletrônica das bacias de valência dissinápticas protonadas, passando de 1,82$e$ para V(Se,H(1)) = 1,80$e$. Consequentemente, há um aumento da população eletrônica nas bacias de valência monossinápticas do átomo de selênio, em relação ao estado fundamental, passando de 2,12$e$ para V(Se)=2,14$e$, em média. Como efeito dessa migração observa-se o aumento no comprimento de ligação.

Tabela 38 – Populações das bacias de acordo com a ELF para alguns dos estados eletrônicos excitados do $H_2Se$, em $e$.

| | $X^1A_1$ | $1^1A_2$ | $1^1B_1$ | $1^1B_2$ |
|---|---|---|---|---|
| C(Se) | 29,39 | 28,81 | 29,48 | 29,36 |
| V(Se,H(1)) | 1,81 | 1,79 | 1,80 | 1,78 |
| V(Se,H(2)) | 1,82 | 1,80 | 1,80 | 1,78 |
| V(Se) | 2,11 | 2,12 | 2,11 | 2,13 |
| V(Se) | 2,14 | 2,15 | 2,15 | 2,16 |
| Total | 37,27 | 36,67 | 37,34 | 37,21 |

Para o estado $1^1B_1$, pela análise populacional, Tabela 38, observa-se um comportamento semelhante ao visto para o estado $1^1A_2$, i.e., a migração dos elétrons das bacias de valência dissinápticas protonadas, V(Se,H), para as bacias de valência monossinápticas do átomo de selênio, V(Se), e, como consequência dessa migração tem-se a permanência do comprimento de ligação de 1,47 Å e um aumento no ângulo de ligação de 1,56° (1,71%), em relação ao estado fundamental. A estrutura do estado, caracterizado pela transição de elétrons do orbital molecular $4b_1 \rightarrow 10a_1$, de acordo com os cálculos de energia adiabática, foi de rHSe = 1,66 Å e $\theta$HSeH = 91,59°. Mais uma vez observa-se a migração dos elétrons das bacias de valência dissinápticas protonadas, V(Se,H), aumentando o comprimento de ligação em 0,19 Å (12,93%), para as bacias de valência monossinápticas do átomo de selênio, V(Se), como efeito da transição eletrônica. Com $0{,}04e$ migrando para as bacias de valência do átomo de selênio observa-se um pequeno aumento no ângulo de ligação de 2,62° (2,87%) em relação ao estado fundamental o que está de acordo com os dados na Tabela 37.

### 5.2.9 Intensidades Vibracionais Fundamentais para o $H_2Se$

#### 5.2.9.1 Primeiro modo vibracional $Q_1$ (estiramento assimétrico) para o $H_2Se$

Para o primeiro modo vibracional $Q_1$ (estiramento assimétrico), como podemos ver pela Tabela 39, tem-se que o erro rms de 0,52 km mol$^{-1}$ para a comparação entre as intensidades vibracionais fundamentais calculadas ao nível SAC-CI/cc-pVTZ e QTAIM/CCFDF, de modo que se tem o termo de fluxo de dipolo estando entre o maior entre os três termos CCFDF, como nos estados $1^1B_1$, $1^3A_2$ e $1^3B_1$, com 135,4 km mol$^{-1}$, 135,6 km mol$^{-1}$, e 193,7 km mol$^{-1}$, respectivamente. Evidenciando assim a importância do termo $C^2$ para a descrição desse estados.

Na quase totalidade dos estados na Tabela 39 a contribuição 2CF×DF é negativa com exceção do estado $2^3B_2$ (46,2 km mol$^{-1}$). As menores intensidades vibracionais fundamentais são vistas nos estados $1^1A_2$ (2,7 km mol$^{-1}$), $1^1B_2$ (2,8 km mol$^{-1}$) e $1^3A_1$ (2,1 km mol$^{-1}$), de modo que ocorre o anulamento mais acentuado das contribuições cruzadas e dos termos CCFDF para formação das intensidades vibracionais fundamentais do $H_2Se$, enquanto que o maior valor da intensidade está no estado $2^3B_2$ (8,9 km mol$^{-1}$), podendo ser justificado pelos altos valores dos termos CCFDF e do termo cruzado 2CF×CF.

Tabela 39 – Partições e intensidades no infravermelho resultantes da aplicação do método QTAIM/CCFDF, em km mol$^{-1}$, do modo $Q_1$ (estiramento assimétrico) para o $H_2Se$ no estado fundamental e nos 15 primeiros estados eletrônicos singletos e tripletos.

| Estado | $C^2$ | $CF^2$ | $DF^2$ | 2C×CF | 2C×DF | 2CF×DF | $A_{CCFDF}$ | $A_{SAC-CI}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $X^1A_1$ | 15,6 | 0,2 | 7,3 | 3,3 | -21,3 | -2,2 | 2,9 | 2,4 |
| $1^1A_2$ | 29,4 | 0,0 | 21,1 | 1,5 | -48,8 | -0,5 | 2,7 | 2,1 |
| $1^1B_1$ | 0,0 | 0,0 | 9,4 | 0,0 | 1,3 | -6,0 | 4,7 | 4,7 |
| $1^1B_2$ | 2,3 | 0,2 | 0,2 | 1,9 | 1,5 | -3,3 | 2,8 | 2,4 |
| $2^1A_1$ | 0,1 | 0,5 | 46,7 | -0,4 | -3,6 | -39,4 | 3,9 | 3,1 |
| $2^1A_2$ | 16,4 | 13,5 | 54,7 | 94,0 | 189,4 | -364,3 | 3,7 | 3,1 |
| $2^1B_1$ | 0,0 | 0,0 | 9,3 | 0,0 | 1,3 | -7,0 | 3,6 | 3,2 |
| $2^1B_2$ | 27,6 | 32,0 | 71,5 | 198,0 | -185,4 | -140,0 | 3,7 | 3,9 |
| $1^3A_1$ | 0,0 | 1,2 | 2,8 | 2,4 | -0,7 | -3,6 | 2,1 | 2,1 |
| $1^3A_2$ | 27,8 | 10,0 | 22,5 | 0,2 | -57,3 | -0,2 | 3,0 | 2,6 |
| $1^3B_1$ | 3,4 | 1,5 | 4,8 | 4,5 | 4,9 | -15,5 | 3,6 | 3,1 |
| $1^3B_2$ | 3,8 | 293,4 | 245,1 | -66,9 | 52,5 | -519,9 | 8,0 | 8,9 |
| $2^3A_1$ | 0,0 | 5,1 | 0,2 | -0,3 | 0,1 | -1,8 | 3,3 | 3,1 |
| $2^3A_2$ | 15,7 | 4,0 | 27,4 | 41,3 | 127,2 | -212,5 | 3,1 | 2,2 |
| $2^3B_1$ | 2,0 | 486,7 | 21,3 | -64,0 | 11,9 | -452,7 | 5,2 | 5,3 |
| $2^3B_2$ | 16,6 | 140,5 | 209,7 | -30,6 | -373,5 | 46,2 | 8,9 | 8,1 |

A carga de equilíbrio também deve ser levada em consideração para descrever as intensidades vibracionais fundamentais envolvendo hidrogênios ligados ao átomo central no grupo $H_2X$, ainda que efeitos dinâmicos sejam importantes. Na verdade, esses efeitos parece serem os mais importantes para a grande maioria das vibrações, embora a carga de equilíbrio seja, em alguns casos, a contribuição dominante para os estiramentos X-H. A combinação das cargas de equilíbrio e os efeitos dinâmicos principalmente, são importantes na avaliação do momento dipolar do grupo de moléculas $H_2X$.

#### 5.2.9.2 Segundo modo vibracional $Q_2$ (deformação angular) para o $H_2Se$

Para o segundo modo vibracional $Q_2$ *bending* (Tabela 40), tem-se que o erro rms de 0,43 km mol$^{-1}$ para a comparação entre as intensidades vibracionais fundamentais calculadas ao nível SAC-CI/cc-pVTZ e QTAIM/CCFDF, de modo que se tem o termo de fluxo de dipolo figurando entre o maior entre os três termos CCFDF, como nos estados $1^3B_1$, $2^3B_1$ e $2^3B_2$, com 740,6 km mol$^{-1}$, 745,4 km mol$^{-1}$ e 791,5 km mol$^{-1}$, respectivamente. Comprovando assim a importância do termo $DF^2$ para a descrição desse estados.

As menores intensidades vibracionais fundamentais são vistas nos estados $1^1B_2$ (4,2 km mol$^{-1}$) e $2^3A_1$ (4,1 km mol$^{-1}$), isso pode ser justificado pelos baixos valores dos termos

Tabela 40 – Partições e intensidades no infravermelho resultantes da aplicação do método QTAIM/CCFDF, em km mol$^{-1}$, do modo $Q_2$ (deformação angular) para o $H_2Se$ no estado fundamental e nos 15 primeiros estados eletrônicos singletos e tripletos.

| Estado | $C^2$ | $CF^2$ | $DF^2$ | 2C×CF | 2C×DF | 2CF×DF | $A_{CCFDF}$ | $A_{SAC-CI}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $X^1A_1$ | 15,2 | 576,0 | 524,9 | -187,1 | 178,6 | -1093,7 | 13,9 | 13,9 |
| $1^1A_2$ | 24,3 | 328,4 | 544,5 | -178,7 | 136,1 | -840,8 | 13,8 | 13,3 |
| $1^1B_1$ | 0,0 | 34,8 | 189,7 | -12,6 | -6,1 | -198,4 | 7,4 | 7,5 |
| $1^1B_2$ | 4,0 | 0,0 | 0,2 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 4,2 | 4,3 |
| $2^1A_1$ | 0,0 | 549,0 | 154,1 | -4,8 | 2,6 | -692,8 | 8,1 | 8,5 |
| $2^1A_2$ | 16,0 | 195,8 | 633,8 | -102,9 | -538,0 | -191,3 | 13,4 | 13,4 |
| $2^1B_1$ | 0,0 | 34,6 | 189,7 | -12,6 | -6,1 | -198,1 | 7,5 | 7,3 |
| $2^1B_2$ | 6,1 | 16,6 | 379,0 | 12,8 | 56,7 | -460,6 | 10,6 | 10,2 |
| $1^3A_1$ | 0,0 | 681,0 | 495,8 | -9,9 | 8,5 | -1162,1 | 13,3 | 13,9 |
| $1^3A_2$ | 23,7 | 29,4 | 483,0 | -199,2 | -255,2 | -67,4 | 14,3 | 14,7 |
| $1^3B_1$ | 3,0 | 232,1 | 740,6 | -164,3 | -117,4 | -678,0 | 16,0 | 16,3 |
| $1^3B_2$ | 4,1 | 86,6 | 547,0 | -37,5 | 311,2 | -896,5 | 14,9 | 14,2 |
| $2^3A_1$ | 0,0 | 0,1 | 31,8 | 0,0 | 0,9 | -28,7 | 4,1 | 4,2 |
| $2^3A_2$ | 12,4 | 551,8 | 588,1 | -767,8 | 301,5 | -669,7 | 16,3 | 16,0 |
| $2^3B_1$ | 9,2 | 76,6 | 745,4 | -53,1 | -197,5 | -566,5 | 14,1 | 14,1 |
| $2^3B_2$ | 14,9 | 123,9 | 791,5 | -376,9 | 81,7 | -619,0 | 16,1 | 17,0 |

CCFDF e das contribuições cruzadas, enquanto que o maior valor da intensidade está no estado $2^3A_2$ (16,3 km mol$^{-1}$), podendo ser justificado pelos altos valores dos termos $DF^2$ e 2CF×DF.

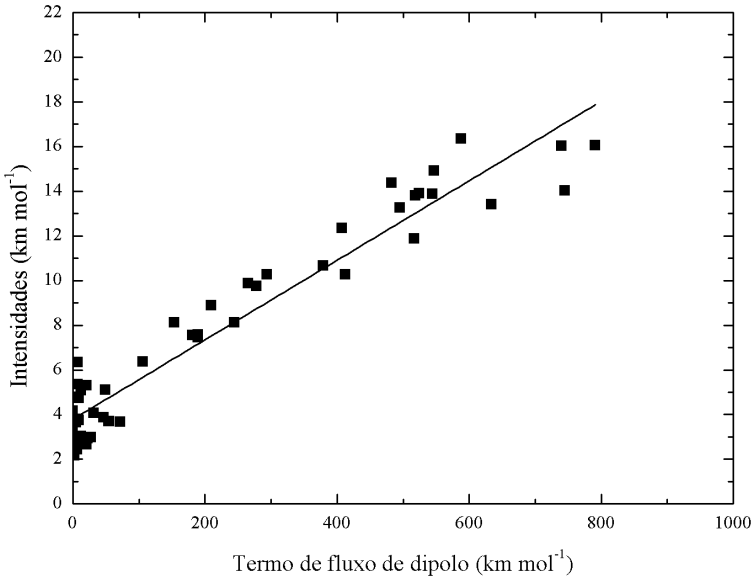


Figura 43 – Gráfico do termo de fluxo de dipolo ($DF^2$) vs. as intensidades vibracionais fundamentais calculadas através de parâmetros QTAIM/CCFDF para o $H_2Se$ no estado fundamental e nos 15 primeiros estados eletrônicos singletos e tripletos.

Para a Figura 43, onde tem-se uma correlação positiva (inclinação de 0,96) entre o fluxo de dipolo e as intensidades vibracionais fundamentais calculadas via QTAIM/CCFDF. Já na Figura a 44, onde temos, novamente, uma ótima correlação positiva (inclinação de 0,99) entre as intensidades vibracionais fundamentais calculadas via SAC-CI/cc-pVTZ e as intensidades vibracionais fundamentais calculadas via QTAIM/CCFDF, já o erro rms é de 0,46 km $mol^{-1}$.

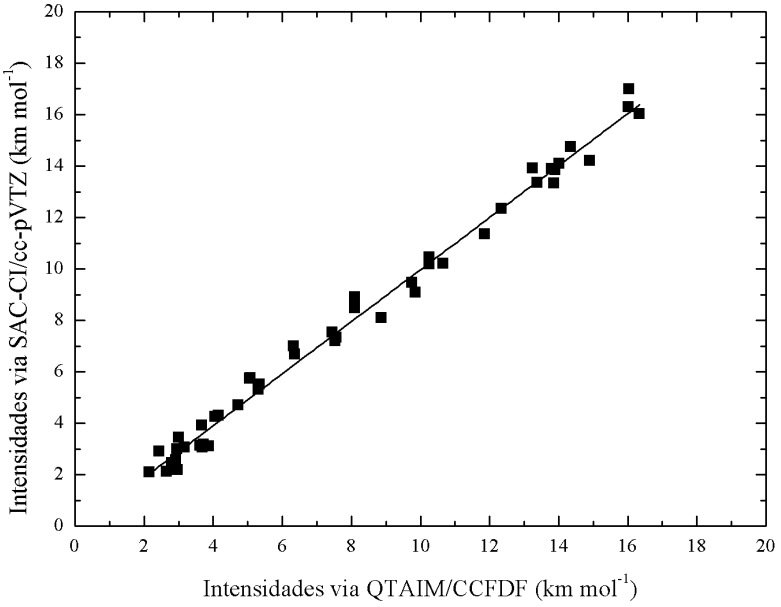


Figura 44 – Gráfico das intensidades vibracionais fundamentais calculadas através de parâmetros QTAIM/CCFDF vs. as intensidades vibracionais fundamentais calculadas através de parâmetros SAC-CI/cc-pVTZ para o $H_2Se$ no estado fundamental e nos 15 primeiros estados eletrônicos singletos e tripletos.

Para a Figura 45, tem-se que as barras verticais no gráfico para a soma de termos $DF^2$+2C×DF+2CF×DF apresentam os menores valores para os estados eletrônicos $1^3A_1$ (-657,8 km $mol^{-1}$) e $2^1A_1$ (-536,1 km $mol^{-1}$) e os maiores valores positivos são para o estado $2^3B_2$ (254,2 km $mol^{-1}$) e para o estado $2^3A_2$ (219,9 km $mol^{-1}$). A contribuição da soma $DF^2$+2C×DF+2CF×DF é cerca de $80,37\%$ maior, em módulo, em relação a soma das intensidades vibracionais fundamentais, enquanto que o termo de fluxo de dipolo ($DF^2$) é cerca de $97,30\%$ maior que a soma de resultados das intensidades vibracionais fundamentais. A média do termo ($DF^2$+2C×DF+2CF×DF) é de -58,3 km $mol^{-1}$ e a média para o termo de fluxo de dipolo fica em 426,4 km $mol^{-1}$, já a média das intensidades vibracionais fundamentais apresenta valor de 11,5 km $mol^{-1}$, isso para o modo $Q_2$.

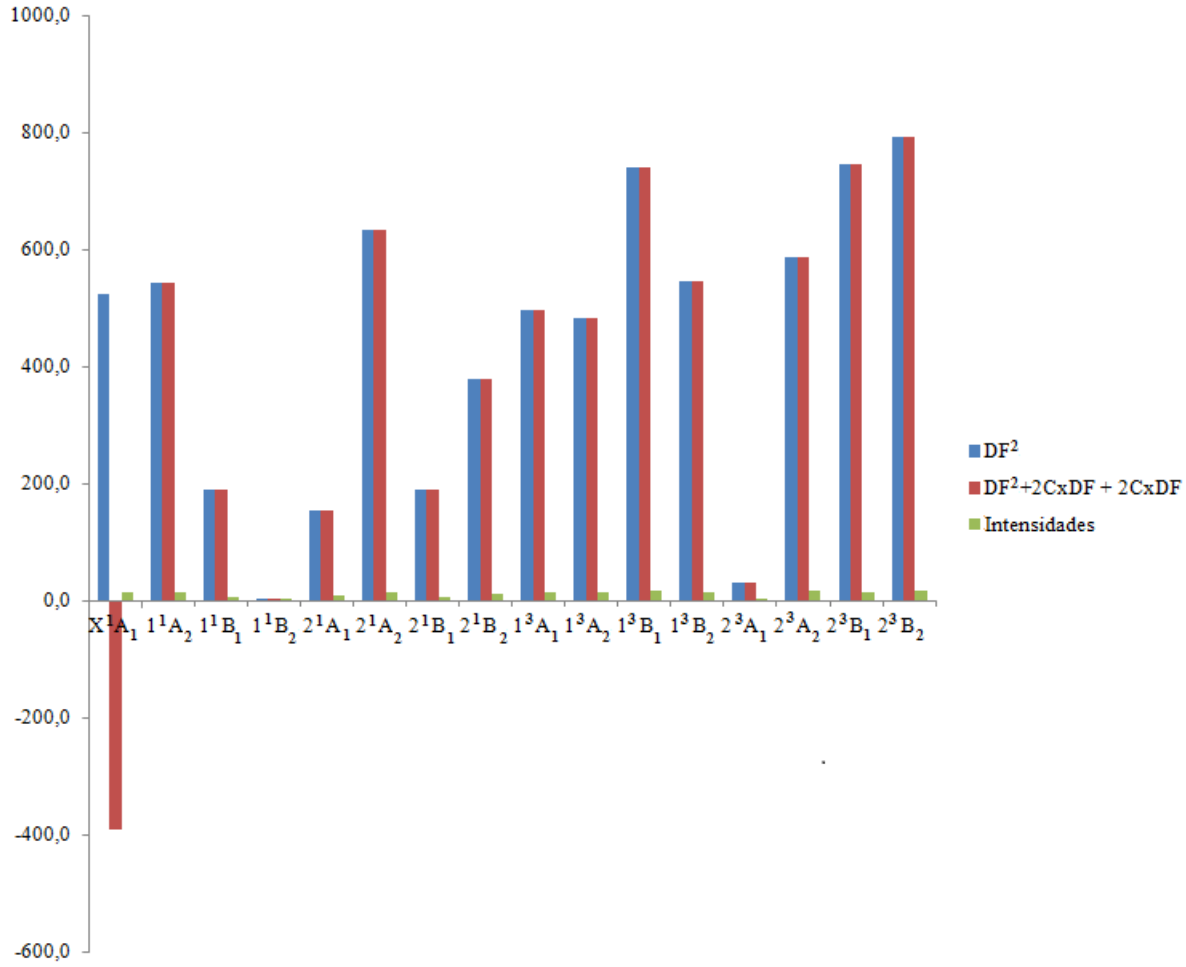


Figura 45 – Gráfico das contribuições que contêm o fluxo de dipolo e as intensidades vibracionais fundamentais da deformação angular (modo $Q_2$) do $H_2Se$ no estado fundamental e nos 15 primeiros estados eletrônicos singletos e tripletos, valores em km $mol^{-1}$.

No gráfico da Figura 46, tem-se a soma de termos $CF^2$+$DF^2$ apresentando três valores maiores que 1000 km $mol^{-1}$, relacionados aos estados eletrônicos $1^3A_1$ (1176,8 km $mol^{-1}$), $2^3A_2$ (1140,0 km $mol^{-1}$) e fundamental (1100,9 km $mol^{-1}$). Bem como valores abaixo de 100 km $mol^{-1}$, ou seja, 31,9 km $mol^{-1}$ (para o estado $2^3A_1$) e 0,2 km $mol^{-1}$ (para o estado $1^1B_2$). A contribuição da soma $CF^2$+$DF^2$ é cerca de $98,13\%$ maior em relação a soma das intensidades vibracionais fundamentais, enquanto que o termo de carga estática ($C^2$) é cerca de $41,67\%$ menor que a soma de resultados das intensidades vibracionais fundamentais. A média do termo de soma das contribuições dinâmicas $CF^2$+$CF^2$ é de 613,0 km $mol^{-1}$ e a média para o termo de carga estática fica em 6,7 km $mol^{-1}$, já a média das intensidades vibracionais fundamentais apresenta valor de 11,5 km $mol^{-1}$, para o modo

$Q_2$. De fato, fica evidente aqui a grande importância das contribuições dinâmicas para a determinação das intensidades vibracionais fundamentais.

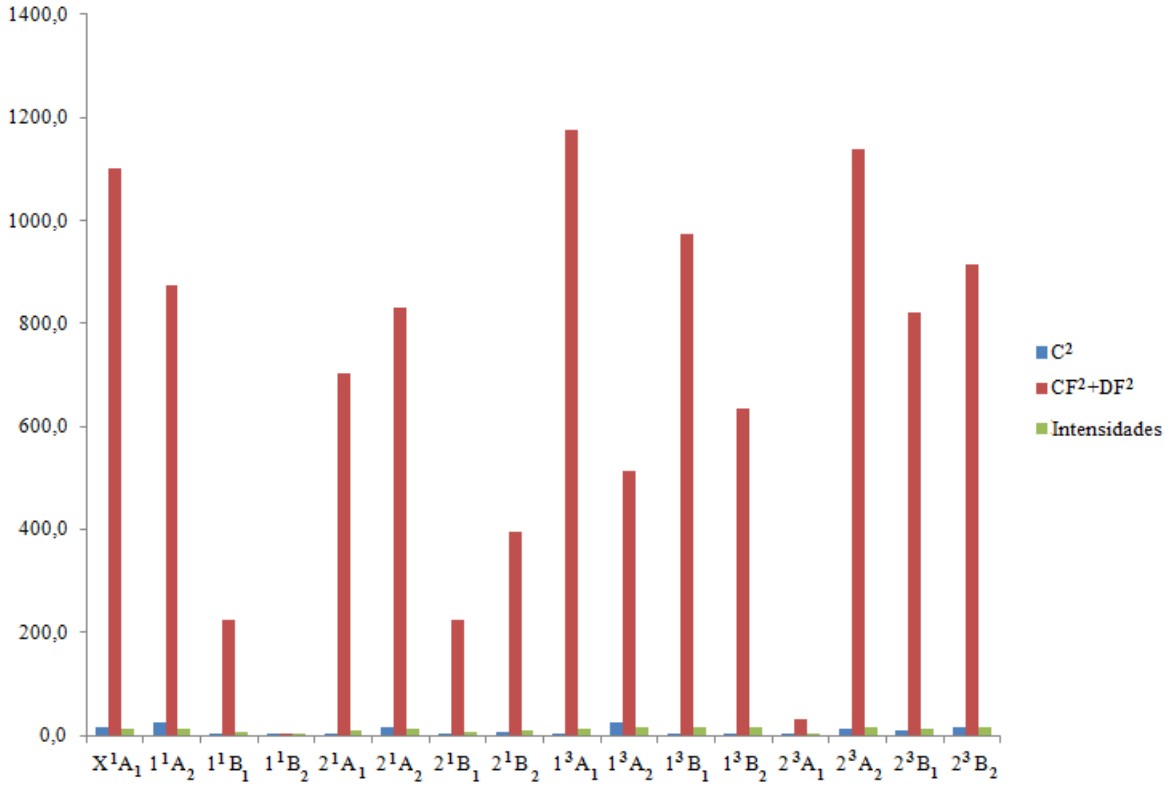


Figura 46 – Gráfico dos termos estáticos ($C^2$), dinâmicos ($CF^2$+$DF^2$) e intensidades vibracionais fundamentais da deformação angular (modo $Q_2$) do $H_2Se$ no estado fundamental e nos 15 primeiros estados eletrônicos singletos e tripletos, valores em km $mol^{-1}$.

Uma vez que as cargas atômicas e dipolos dos dois átomos de hidrogênio são muito semelhantes, é de se esperar que as grandes diferenças entre as suas contribuições atômicas não fossem devidos aos fatores eletrônicos. Assim, a razão pela qual os átomos de hidrogênio contribuem com diferentes parcelas para o total das intensidades vibracionais fundamentais deve estar relacionada a fatores mecânicos, ou seja, seus deslocamentos relativos em coordenadas normais. Portanto, se a amplitude de deslocamento de um átomo para aquela vibração é grande, a sua contribuição deve ser muito relevante para a intensidade total de absorção no infravermelho. Além disso, o sinal da interação atômica entre dois átomos vai ser determinado pelo seu movimento relativo em coordenadas normais. Quando dois átomos se movem na mesma direção, sua interação irá reforçar a intensidade (sinal positivo), enquanto que se eles se movem em sentidos opostos a intensidade é reduzida (sinal negativo).

#### 5.2.9.3 Terceiro modo vibracional $Q_3$ (estiramento simétrico) para o $H_2Se$

Para o terceiro modo vibracional $Q_3$ (estiramento simétrico), como podemos ver pela Tabela 41, tem-se que o erro rms de 0,44 km mol$^{-1}$ para a comparação entre as intensidades vibracionais fundamentais calculadas ao nível SAC-CI/cc-pVTZ e QTAIM/CCFDF, de modo que se tem o termo de fluxo de carga sendo o maior muitas vezes dentre os três termos CCFDF, como nos estados $1^3A_1$, $1^3B_1$ e $2^3A_2$, com 624,7 km mol$^{-1}$, 657,8 km mol$^{-1}$ e 631,2 km mol$^{-1}$, respectivamente. Evidenciando assim a importância do termo $CF^2$ para a descrição desse estados.

Tabela 41 – Partições e intensidades no infravermelho resultantes da aplicação do método QTAIM/CCFDF, em km mol$^{-1}$, do modo $Q_3$ (estiramento simétrico) para o $H_2Se$ no estado fundamental e nos 15 primeiros estados eletrônicos singletos e tripletos.

| Estado | $C^2$ | $CF^2$ | $DF^2$ | 2C×CF | 2C×DF | 2CF×DF | $A_{CCFDF}$ | $A_{SAC-CI}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $X^1A_1$ | 13,7 | 551,2 | 517,5 | -173,9 | 168,5 | -1065,2 | 11,8 | 11,3 |
| $1^1A_2$ | 24,3 | 0,7 | 6,4 | -8,2 | -25,0 | 4,2 | 2,4 | 2,9 |
| $1^1B_1$ | 0,0 | 50,3 | 7,3 | 0,0 | 0,0 | -51,3 | 6,3 | 7,0 |
| $1^1B_2$ | 5,3 | 32,5 | 10,0 | -26,3 | -14,6 | -4,0 | 2,9 | 3,0 |
| $2^1A_1$ | 0,0 | 45,7 | 49,8 | 2,9 | 2,0 | -95,4 | 5,0 | 5,8 |
| $2^1A_2$ | 13,2 | 158,4 | 412,8 | -91,5 | 244,2 | -726,9 | 10,2 | 10,2 |
| $2^1B_1$ | 0,0 | 50,3 | 7,3 | 0,0 | 0,0 | -52,2 | 5,4 | 5,5 |
| $2^1B_2$ | 14,2 | 246,1 | 106,3 | -217,0 | -543,1 | 400,0 | 6,5 | 6,7 |
| $1^3A_1$ | 0,0 | 624,7 | 278,4 | -10,5 | 6,7 | -889,5 | 9,8 | 9,5 |
| $1^3A_2$ | 29,3 | 10,2 | 12,6 | 4,3 | -38,4 | -12,8 | 5,2 | 5,7 |
| $1^3B_1$ | 1,1 | 657,8 | 181,2 | -61,3 | 27,5 | -798,6 | 7,7 | 7,2 |
| $1^3B_2$ | 3,5 | 105,2 | 265,8 | -42,1 | 60,3 | -382,8 | 9,9 | 9,1 |
| $2^3A_1$ | 0,0 | 1,0 | 13,0 | -11,0 | 0,0 | 0,0 | 3,0 | 3,4 |
| $2^3A_2$ | 15,2 | 631,2 | 519,2 | -64,8 | -461,2 | -625,8 | 13,8 | 13,9 |
| $2^3B_1$ | 10,9 | 11,1 | 294,5 | -22,0 | 112,2 | -396,5 | 10,2 | 10,5 |
| $2^3B_2$ | 15,2 | 88,8 | 407,6 | 81,4 | 160,5 | -741,2 | 12,3 | 12,3 |

Para esse modo vibracional todas as contribuições de termos cruzados do tipo 2CF×DF são negativos, exceto para os estados eletrônicos $1^1A_2$ (4,2 km mol$^{-1}$) e $2^3A_1$ que é nulo para essa contribuição. As menores intensidades vibracionais fundamentais são vistas nos estados $1^1A_2$ (11,2 km mol$^{-1}$) e $1^1B_2$ (2,9 km mol$^{-1}$), isso pode ser justificado pelos menores valores do termo $DF^2$ e devido ao cancelamento parcial dos termos. Já o maior valor da intensidade está no estado $2^3A_2$ (13,8 km mol$^{-1}$), podendo ser justificado pelos altos valores dos termos dinâmicos e o termo de carga estática.

A contribuição de carga varia amplamente dentro do grupo, assim como também as demais contribuições (fluxo de carga e fluxo de dipolo) e a sua soma. À medida que o

número atômico do átomo central aumenta, em direção ao $H_2Se$, as contribuições dinâmicas (fluxo de carga e fluxo de dipolo) se tornam mais importantes. Esse padrão pode ser visto como a saturação dos átomos de hidrogênio em função do aumento da densidade eletrônica, conforme a polarizabilidade e o volume moleculares crescem.

#### 5.2.9.4 Análise dos Tensores Polares para o $H_2Se$

Na Tabela 42, os valores para o termo $p_{zz'}^{H(2)}$ do tensor (logo após a reorientação da molécula) são altos (maiores que para o $H_2O$ e $H_2S$) e negativos explicando também os valores obtidos na Tabela 40 para o *bending* sendo esse que possui maior contribuição para as intensidades vibracionais fundamentais do $H_2Se$.

Tabela 42 – Elementos dos tensores polares atômicos (em $e$) do $H_2Se$ no estado fundamental e nos 15 primeiros estados eletrônicos singletos e tripletos, após a reorientação da ligação química Se-H do $H_2Se$ sobre o plano z'.

| Estados | $p_{xx'}^{H(2)}$ | $p_{yy'}^{H(2)}$ | $p_{zz'}^{H(2)}$ |
|---|---|---|---|
| $X^1A_1$ | -0,11 | -0,13 | -0,40 |
| $1^1A_2$ | -0,18 | 0,30 | -0,36 |
| $1^1B_1$ | 0,01 | -0,04 | -0,08 |
| $1^1B_2$ | -0,01 | 0,02 | -0,05 |
| $2^1A_1$ | 0,06 | 0,08 | -0,09 |
| $2^1A_2$ | -0,41 | 0,42 | -0,31 |
| $2^1B_1$ | 0,07 | -0,09 | -0,09 |
| $2^1B_2$ | -0,02 | -0,06 | -0,24 |
| $1^3A_1$ | 0,01 | 0,02 | -0,29 |
| $1^3A_2$ | -0,20 | 0,39 | -0,47 |
| $1^3B_1$ | 0,18 | -0,27 | -0,49 |
| $1^3B_2$ | -0,03 | -0,07 | -0,48 |
| $2^3A_1$ | -0,19 | -0,25 | -0,04 |
| $2^3A_2$ | 0,07 | -0,12 | -0,53 |
| $2^3B_1$ | 0,13 | 0,17 | -0,44 |
| $2^3B_2$ | 0,12 | 0,15 | -0,51 |

O elemento tensorial $p_{zz'}^{H(2)}$ é sempre negativo e possui grande semelhança entre estados de mesma simetria $2^1A_1$ e $2^3A_1$, os valores dos termos $p_{zz'}^{H(2)}$ são -0,08$e$ e -0,04$e$, respectivamente. Enquanto os termos $p_{xx'}^{H(2)}$ e $p_{yy'}^{H(2)}$ possuem alguns valores positivos, evidenciando assim a tendência à transferência de carga durante a vibração eletrônica.

O termo de fluxo de dipolo é o termo preponderante para a determinação das intensidades vibracionais fundamentais dos estados do $H_2Se$, isso pode ser visto também na importância dos altos valores do elemento $p_{zz'}^{H(2)}$ que tem coeficiente de correlação de Pearson negativo (-0,96) com o modo $Q_2$ como fica evidenciado na Figura 47. O coeficiente

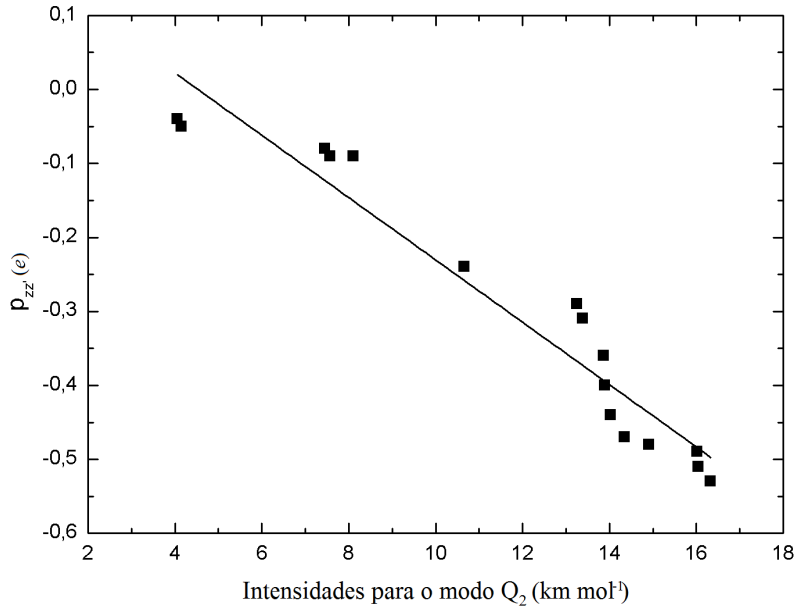


Figura 47 – Gráfico do elemento tensorial $p_{zz'}$ vs as intensidades vibracionais fundamentais da deformação angular (modo $Q_2$) do $H_2Se$ no estado fundamental e nos 15 primeiros estados eletrônicos singletos e tripletos.

de correlação de Pearson entre o termo de fluxo de dipolo e o elemento tensorial $p_{zz'}^{H(2)}$ também é de -0,92. Tem-se aqui forte correlação negativa entre $p_{zz'}^{H(2)}$ e o termo dinâmico de fluxo de dipolo, explicando assim a importância desse termo para a formação das intensidades vibracionais fundamentais no $H_2Se$.

### 5.2.10 Parâmetros Estruturais e Frequências Fundamentais para o $H_2Te$

As geometrias de equilíbrio para o estado fundamental e os 15 primeiros estados eletrônicos excitados singletos e tripletos do $H_2Te$, foram calculadas ao nível de teoria SAC-CI usando-se a base cc-pVTZ-PP para o átomo de telúrio e a base cc-pVTZ para o átomo de hidrogênio, a fim de se encontrar os parâmetros estruturais e as energias de excitação adiabáticas. Os valores obtidos para esses cálculos estão na Tabela 43, juntamente com os valores das energias de excitação obtidas pela literatura. A estrutura calculada para o estado fundamental, $X^1A_1$, está em concordância com os valores encontados na literatura (GALASSO, 1990) e, de maneira geral, observa-se que há uma mudança significativa na geometria para alguns estados eletrônicos excitados, por exemplo, para os estados eletrônicos $1^1B_1$ e $1^3B_1$ a geometria desses estados revela grande abertura do ângulo e o aumento da distância da ligação química.

O erro rms para a comparação entre os valores das energias de excitação adiabáticas para os estados eletrônicos excitados do $H_2Te$ é de 0,19 eV, entre os calculados via SAC-CI e os disponíveis na literatura (GALASSO, 1990), fator esse que aponta boa concordância para os cálculos das energias de transição.

Tabela 43 – Frequências vibracionais no infravermelho do $H_2Te$, em $cm^{-1}$, parâmetros geométricos, em Å e graus, e energias adiabáticas, em eV, para a simetria C2v do estado fundamental e os 15 primeiros estados eletrônicos excitados singletos e tripletos.

| Estado | $\omega_1$ ($cm^{-1}$) | $\omega_2$ ($cm^{-1}$) | $\omega_3$ ($cm^{-1}$) | r (Å) | $\theta(^\circ)$ | $T_e$ (eV) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $X^1A_1$ | 2078,87 | 868,74 | 2086,46 | 1,66 | 90,31 | |
| Ref. | 2065[a] | 861[b] | 2072[a] | 1,65[c] | 90,20[c] | |
| $1^1A_2(3b_1 \rightarrow 4b_2)$ | 1030,51 | 573,27 | 1600,44 | 1,81 | 74,73 | 5,44 |
| Ref. | | | | | | 5,59[d] |
| $1^1B_1(3b_1 \rightarrow 7a_1)$ | 1112,53 | 815,03 | 1332,58 | 1,85 | 147,62 | 5,54 |
| Ref. | | | | | | 5,54[d] |
| $1^1B_2(6a_1 \rightarrow 4b_2)$ | 580,66 | 564,66 | 953,80 | 1,80 | 91,47 | 8,52 |
| Ref. | | | | | | 8,25[d] |
| $2^1A_1(3b_1 \rightarrow 4b_1)$ | 2029,24 | 658,70 | 2084,41 | 1,69 | 104,30 | 6,58 |
| Ref. | | | | | | 6,91[d] |
| $2^1A_2(3b_1 \rightarrow 5b_2)$ | 2024,95 | 909,95 | 2180,85 | 1,66 | 93,88 | 6,62 |
| Ref. | | | | | | 6,73[d] |
| $2^1B_1(3b_1 \rightarrow 8a_1)$ | 2112,06 | 891,80 | 2228,57 | 1,67 | 116,38 | 5,71 |
| Ref. | | | | | | 5,54[d] |
| $2^1B_2(3b_1 \rightarrow 2a_2)$ | 2030,41 | 657,99 | 2123,70 | 1,67 | 95,42 | 8,30 |
| Ref. | | | | | | 8,06[d] |
| $1^3A_1(3b_1 \rightarrow 4b_1)$ | 713,42 | 490,53 | 2348,69 | 1,65 | 90,20 | 4,42 |
| $1^3A_2(3b_1 \rightarrow 4b_2)$ | 1059,28 | 522,46 | 1584,03 | 1,82 | 75,34 | 5,13 |
| $1^3B_1(3b_1 \rightarrow 7a_1)$ | 785,26 | 477,59 | 1428,02 | 1,82 | 145,01 | 2,86 |
| $1^3B_2(6a_1 \rightarrow 4b_2)$ | 1110,88 | 814,98 | 1332,78 | 1,81 | 91,93 | 6,39 |
| $2^3A_1(6a_1 \rightarrow 7a_1)$ | 2182,12 | 965,06 | 2752,11 | 1,67 | 91,50 | 6,63 |
| $2^3A_2(3b_1 \rightarrow 5b_2)$ | 2098,32 | 878,03 | 2182,21 | 1,69 | 92,73 | 6,12 |
| $2^3B_1(3b_1 \rightarrow 8a_1)$ | 2134,81 | 1003,26 | 2316,45 | 1,65 | 105,62 | 5,93 |
| $2^3B_2(3b_1 \rightarrow 2a_2)$ | 2126,35 | 883,23 | 2179,62 | 1,67 | 94,75 | 6,78 |

[a](FLAUD et al., 1997b), [b](FLAUD et al., 1997a), [c](UNDERWOOD et al., 2002), [d](GALASSO, 1990)
Os dados das referências *a*, *b* e *c* são experimentais enquanto que *d* é teórico.

O estado $1^1A_2$ é caracterizado pela transição de elétrons do orbital molecular $3b_1 \rightarrow 4b_2$. A energia de excitação adiabática calculada foi de $T_e = 5{,}44$ eV, em boa concordância com o valor da literatura (GALASSO, 1990), $T_e = 5{,}59$ eV. O ângulo de ligação sofre uma acentuada diminuição de 15,58° (17,25%), indo de $\theta$HTeH = 90,31° para 74,73°, enquanto que o comprimento de ligação aumenta de 0,15 Å (9,04%), indo de rHTe = 1,66 Å para 1,81 Å. A interpretação física desse fenômeno aponta para o fato que a

transferência de carga de uma região da molécula é acompanhada por uma relaxação da densidade eletrônica na mesma, que se polariza no sentido contrário.

O estado $1^1B_1$, de acordo com os cálculos de energia de excitação vertical, é caracterizado pela transição de elétrons do orbital molecular $3b_1 \rightarrow 7a_1$. A energia de excitação adiabática calculada foi de 5,54 eV, em boa concordância com o valor da literatura (GALASSO, 1990) que é o mesmo valor. Observa-se, também, que há um pequeno aumento no comprimento de ligação de 0,19 Å (11,45%) em relação ao estado fundamental, indo de rHO = 1,66 Å para 1,85 Å. O ângulo de ligação calculado, $\theta$HOH = 147,62°, aumentou 57,31° (63,46%) em relação ao ângulo de ligação no estado fundamental, $\theta$HOH = 90,31°, portanto, sendo a maior abertura de ângulo em relação a todos os demais estados eletrônicos excitados estudados.

No estado $1^1B_2$ a energia de excitação vertical é dada pela transição eletrônica do orbital molecular $6a_1 \rightarrow 4b_2$. A energia de excitação adiabática calculada, Tabela 43, foi de $T_e$ = 8,52 eV, que está em boa concordância com o valor da literatura (GALASSO, 1990), 8,25 eV. Não se observa uma mudança significativa no ângulo de ligação na molécula nesse estado em relação ao estado fundamental, 1,16° (1,29%). Há um aumento no comprimento de ligação de 0,14 Å (8,43%), indo de rHO = 1,66 para 1,80 Å.

Observa-se na Tabela 43, portanto, mudanças significativas dos parâmetros geométricos de alguns estados como $1^1B_2$, $1^3A_2$ $1^3B_1$, se associados ao estado de menor energia e, complementando, não se observa grandes mudanças estruturais para alguns estados eletrônicos excitados como no caso de $2^1A_2$, $1^3A_1$ $2^3A_1$, quando comparados ao estado fundamental.

### 5.2.11 ELFs para o $H_2Te$

Na Figura 48 tem-se a ELF para o $H_2Te$(para os estados $X^1A_1$, $1^1A_2$, $1^1B_1$ e $1^1B_2$). Nela pode-se visualizar a bacia de caroço do átomo de telúrio, C(Te) = 46,15$e$, as bacias de valência dissinápticas protonadas (bacias de ligação), V(Te,H) = 1,88$e$, e as bacias de valência monossinápticas do átomo de telúrio, V(Te) = 2,13$e$ e 2,15$e$. Há a diminuição da população eletrônica das bacias de ligação nos estados $1^1A_2$ e $1^1B_2$ em relação ao estado fundamental e um aumento na população eletrônica em uma das bacias de valência monossinápticas do átomo de telúrio para os mesmos estados.

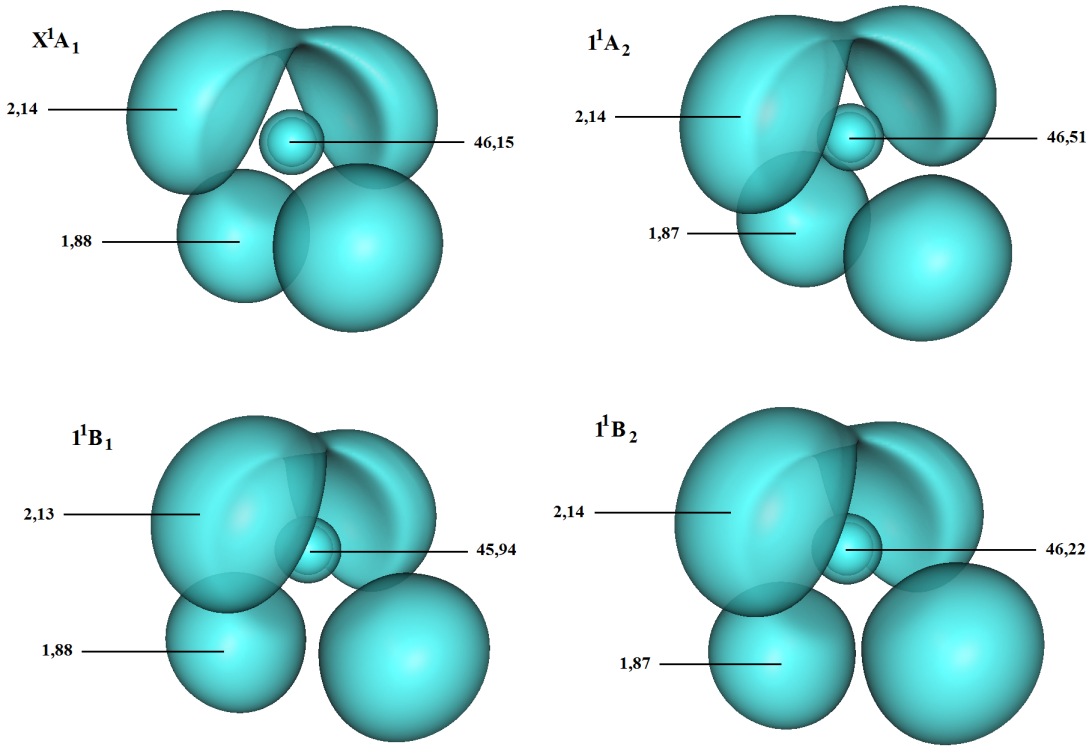


Figura 48 – ELFs obtidas para a molécula de $H_2Te$ para o estado fundamental e os primeiros estados eletronicamente excitados, juntamente com a população, em $e$, das bacias.

Na Tabela 44 tem-se a população eletrônica para o estado fundamental e os eletrônicos $1^1A_2$, $1^1B_1$ e $1^1B_2$. De acordo com esses dados pode-se observar que não há grandes mudanças populacionais na transição do estado fundamental para os estados eletronicamente excitados.

Tabela 44 – Populações das bacias de acordo com a ELF para alguns dos estados eletrônicos excitados do $H_2Te$, em $e$.

| | $X^1A_1$ | $1^1A_2$ | $1^1B_1$ | $1^1B_2$ |
|---|---|---|---|---|
| C(Te) | 46,15 | 46,51 | 45,94 | 46,22 |
| V(Te,H(1)) | 1,88 | 1,87 | 1,88 | 1,87 |
| V(Te,H(2)) | 1,88 | 1,87 | 1,88 | 1,87 |
| V(Te) | 2,13 | 2,13 | 2,12 | 2,13 |
| V(Te) | 2,15 | 2,16 | 2,15 | 2,16 |
| Total | 54,19 | 54,54 | 53,97 | 54,25 |

Para o estado $1^1A_2$, como se pode observar pela Tabela 44 não é possível verificar muitas mudanças com a análise das populações eletrônicas das bacias, em relação ao estado fundamental. Percebe-se nesse estado uma diminuição (0,01$e$ em cada) nos elétrons das bacias de ligação, entretanto os valores indicam um aumento de 0,01$e$ apenas em uma

bacia de valência monossináptica do átomo de telúrio. Como consequência dessa migração tem-se o aumento no comprimento de ligação de 0,15 Å (9,04%), como efeito da transição eletrônica, e um a diminuição no ângulo de ligação de 15,58° (17,25%).

Para o estado $1^1B_1$, não se observa, através dos dados de população eletrônica na Tabela 44, mudança populacional nas bacias de valência dissinápticas protonadas, em relação ao estado fundamental. Como consequência disso, tem-se que o aumento do comprimento de ligação é de apenas 0,19 Å (11,45%) em relação ao estado fundamental e um aumento substancial do ângulo de ligação da ordem de 57,31° (63,46%) como pode ser notado na Figura 48.

Para o estado $1^1B_2$, novamente sem grandes mudanças nas populações eletrônicas das bacias. A análise indica, assim como no estado anteriormente analisado, uma diminuição de 0,01$e$ em cada bacia de ligação e um aumento de 0,01$e$ em apenas uma bacia de valência monossináptica do átomo de telúrio. Como efeito dessa migração, tem-se, em relação ao estado fundamental, o aumento do comprimento de ligação da ordem de 0,14 Å (8,43%) e a mudança no ângulo de ligação de 1,16° (1,29%), que nesse estado aumenta de forma pouco significativa.

### 5.2.12 Intensidades Vibracionais Fundamentais para o $H_2Te$

#### 5.2.12.1 Primeiro modo vibracional $Q_1$ (estiramento assimétrico) para o $H_2Te$

Para o primeiro modo vibracional $Q_1$ (estiramento assimétrico), como podemos ver pela Tabela 45, tem-se que o erro rms de 0,70 km mol$^{-1}$ para a comparação entre as intensidades vibracionais fundamentais calculadas ao nível SAC-CI/cc-pVTZ-PP e QTAIM/CCFDF, de modo que se tem o termo de fluxo de dipolo figurando entre o maior dentre os três termos CCFDF, como exemplo tem-se 185,6 km mol$^{-1}$ para o estado $2^1B_2$ e 133,3 km mol$^{-1}$ para o estado fundamental. Em três estados a contribuição 2C×DF é negativa, com exceção para os estados eletrônicos $2^1B_2$ (133,8 km mol$^{-1}$) e $1^3B_1$ (35,7 km mol$^{-1}$), de modo que os termos CCFDF são parcialmente anulados pelo pelas contribuições cruzadas.

As menores intensidades vibracionais fundamentais na Tabela 45 são vista nos estados $1^1B_2$ (2,7 km mol$^{-1}$), $1^3B_2$ (0,1 km mol$^{-1}$) e $2^3B_2$ (2,3 km mol$^{-1}$), isso devido ao cancelamento quase total que ocorre nesses estados, enquanto que o maior valor da

intensidade está no estado $2^1B_2$ (26,4 km mol$^{-1}$), podendo ser justificado pelos altos valores do termo DF$^2$ e da contribuição 2C×DF.

Tabela 45 – Partições e intensidades no infravermelho resultantes da aplicação do método QTAIM/CCFDF, em km mol$^{-1}$, do modo $Q_1$ (estiramento assimétrico) para o $H_2Te$ no estado fundamental e nos 15 primeiros estados eletrônicos singletos e tripletos.

| Estado | C$^2$ | CF$^2$ | DF$^2$ | 2C×CF | 2C×DF | 2CF×DF | $A_{CCFDF}$ | $A_{SAC-CI}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $X^1A_1$ | 49,8 | 0,0 | 133,3 | -1,3 | -51,5 | -110,7 | 19,6 | 19,8 |
| $1^1A_2$ | 73,2 | 40,3 | 66,5 | -34,3 | -44,1 | -83,5 | 18,1 | 18,8 |
| $1^1B_1$ | 0,0 | 32,2 | 12,2 | 2,4 | -1,5 | -39,6 | 5,7 | 5,7 |
| $1^1B_2$ | 5,4 | 35,9 | 44,6 | 27,9 | -31,0 | -80,1 | 2,7 | 1,5 |
| $2^1A_1$ | 92,4 | 207,0 | 51,2 | -270,8 | -11,8 | -55,1 | 12,9 | 12,8 |
| $2^1A_2$ | 31,6 | 12,9 | 38,0 | -40,3 | -21,9 | -14,0 | 6,3 | 6,4 |
| $2^1B_1$ | 68,0 | 176,5 | 148,6 | -216,8 | -128,5 | -34,1 | 13,7 | 3,6 |
| $2^1B_2$ | 24,1 | 65,1 | 185,6 | -89,3 | 133,8 | -292,9 | 26,4 | 26,1 |
| $1^3A_1$ | 23,4 | 31,7 | 63,6 | -172,4 | -77,2 | 142,4 | 11,5 | 13,5 |
| $1^3A_2$ | 146,1 | 0,0 | 88,0 | 0,0 | -226,8 | 7,0 | 14,3 | 14,1 |
| $1^3B_1$ | 21,3 | 1,5 | 14,9 | -11,1 | 35,7 | -54,3 | 8,0 | 7,1 |
| $1^3B_2$ | 21,0 | 0,0 | 22,8 | 0,0 | -43,7 | 0,0 | 0,1 | 0,7 |
| $2^3A_1$ | 29,2 | 11,4 | 35,0 | -36,5 | -63,9 | 39,9 | 15,1 | 15,6 |
| $2^3A_2$ | 29,1 | 15,2 | 16,5 | 37,5 | -85,3 | -5,5 | 7,5 | 7,6 |
| $2^3B_1$ | 63,0 | 14,8 | 85,9 | 34,8 | -147,2 | -40,6 | 10,7 | 11,0 |
| $2^3B_2$ | 57,8 | 10,7 | 8,0 | -49,7 | -43,0 | 18,5 | 2,3 | 2,8 |

Uma vez que termos dinâmicos são preponderantes para as intensidades vibracionais fundamentais de absorção no infravermelho de vibrações X-H, é esperado que tais contribuições também sejam importantes para explicar fenômenos mais complicados, como reatividades químicas.

#### 5.2.12.2 Segundo modo vibracional $Q_2$ (deformação angular) para o $H_2Te$

Para o segundo modo vibracional $Q_2$ (*bending*), como podemos ver pela Tabela 46, tem-se que o erro rms de 1,18 km mol$^{-1}$ para a comparação entre as intensidades vibracionais fundamentais calculadas ao nível SAC-CI/cc-pVTZ-PP e QTAIM/CCFDF, de modo que se tem o termo de fluxo de dipolo como o maior entre os três termos CCFDF, como nos estados $1^3A_2$, $1^3B_1$ e $2^3A_1$, com 391,5 km mol$^{-1}$, 358,7 km mol$^{-1}$ e 380,7 km mol$^{-1}$, respectivamente. Comprovando assim a importância do termo DF$^2$ para a descrição desse estados, como para todas as demais moléculas do grupo $H_2X$ que vimos anteriormente.

Tabela 46 – Partições e intensidades no infravermelho resultantes da aplicação do método QTAIM/CCFDF, em km $mol^{-1}$, do modo $Q_2$ (deformação angular) para o $H_2Te$ no estado fundamental e nos 15 primeiros estados eletrônicos singletos e tripletos.

| Estado | $C^2$ | $CF^2$ | $DF^2$ | 2C×CF | 2C×DF | 2CF×DF | $A_{CCFDF}$ | $A_{SAC-CI}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $X^1A_1$ | 48,9 | 243,7 | 219,6 | -218,3 | 207,3 | -462,7 | 38,5 | 38,6 |
| $1^1A_2$ | 127,6 | 0,0 | 138,1 | 0,0 | -212,1 | -25,0 | 28,6 | 28,3 |
| $1^1B_1$ | 21,0 | 34,0 | 22,8 | 12,0 | -43,7 | -32,0 | 14,1 | 14,7 |
| $1^1B_2$ | 4,2 | 0,1 | 238,3 | -1,1 | -4,4 | -206,6 | 30,5 | 34,7 |
| $2^1A_1$ | 103,0 | 18,2 | 102,7 | -79,9 | -63,4 | -58,5 | 22,1 | 22,7 |
| $2^1A_2$ | 26,6 | 47,8 | 307,7 | -96,6 | -25,8 | -211,9 | 47,8 | 47,6 |
| $2^1B_1$ | 34,5 | 214,8 | 80,6 | 172,1 | 333,4 | -818,0 | 17,4 | 17,8 |
| $2^1B_2$ | 30,0 | 262,4 | 269,1 | -177,5 | 179,8 | -521,4 | 42,4 | 42,7 |
| $1^3A_1$ | 22,3 | 0,5 | 289,9 | 6,6 | -42,1 | -226,2 | 51,0 | 50,9 |
| $1^3A_2$ | 88,1 | 366,6 | 391,5 | -359,4 | 456,5 | -887,3 | 56,0 | 55,7 |
| $1^3B_1$ | 139,4 | 4,9 | 358,7 | -52,4 | -462,6 | 63,8 | 51,8 | 51,8 |
| $1^3B_2$ | 20,6 | 0,4 | 231,5 | -35,7 | 38,2 | -219,1 | 35,9 | 35,1 |
| $2^3A_1$ | 21,8 | 373,2 | 380,7 | -182,7 | -17,2 | -518,9 | 56,9 | 56,1 |
| $2^3A_2$ | 29,3 | 56,4 | 200,9 | -84,7 | -216,8 | 50,1 | 35,2 | 35,3 |
| $2^3B_1$ | 65,9 | 185,2 | 320,0 | -698,9 | 127,0 | 50,1 | 49,3 | 49,7 |
| $2^3B_2$ | 48,4 | 433,6 | 332,9 | -289,7 | 253,8 | -729,8 | 49,2 | 47,9 |

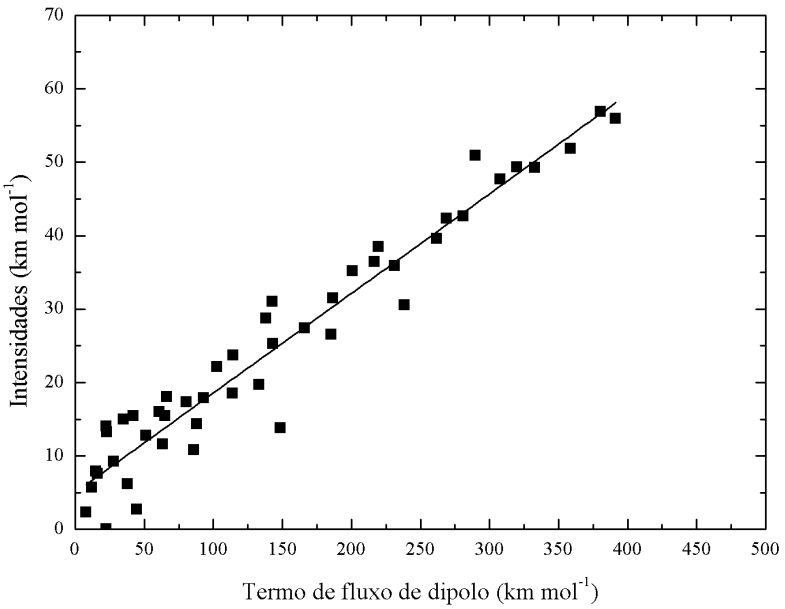


Figura 49 – Gráfico do termo de fluxo de dipolo ($DF^2$) vs. as intensidades vibracionais fundamentais calculadas através de parâmetros QTAIM/CCFDF para o $H_2Te$ no estado fundamental e nos 15 primeiros estados eletrônicos singletos e tripletos.

Na Figura 49, tem-se a correlação entre o termo de fluxo de dipolo ($DF^2$) e as intensidades vibracionais fundamentais via QTAIM/CCFDF de 0,97. Apenas algumas vibrações

para os estados eletrônicos excitados estudados possuem contribuições de intensidade de carga significativamente diferentes de zero. De modo praticamente geral, as somas dos termos dinâmicos são quase idênticas as intensidades vibracionais fundamentais, exceto para alguns estados eletrônicos excitados. Fato esse que, também reforça nosso modelo baseado em uma descrição das intensidades vibracionais fundamentais voltada para a importância maior dos termos dinâmicos do modelo CCFDF.

Uma característica importante para esse modo vibracional é que todos as contribuições de termos cruzadas do tipo 2CF×DF são negativos, com exceção dos estados $1^3A_2$ (391,5 km mol$^{-1}$), $1^3B_1$ (358,7 km mol$^{-1}$) e $2^3A_1$ (380,7 km mol$^{-1}$). As menores intensidades vibracionais fundamentais são vistas nos estados $1^1B_1$ (14,1 km mol$^{-1}$) e $2^1B_1$ (17,4 km mol$^{-1}$), isso pode ser justificado pelos baixos valores dos termos $DF^2$ e 2CF×DF, enquanto que o maior valor da intensidade está no estado $2^3A_1$ (56,9 km mol$^{-1}$), podendo ser justificado pelos altos valores dos termos dinâmicos e do termo de carga estática.

Na Figura 50 os valores grafados nos eixos possuem uma dependência linear entre as intensidades vibracionais fundamentais via SAC-CI/cc-pVTZ-PP e as intensidades vibracionais fundamentais via QTAIM/CCFDF de 0,99 e o erro rms é de 1,61 km mol$^{-1}$. Praticamente toda a intensidade de absorção para essas coordenadas normais pode ser expressa somente através desses átomos de hidrogênio e suas interações.

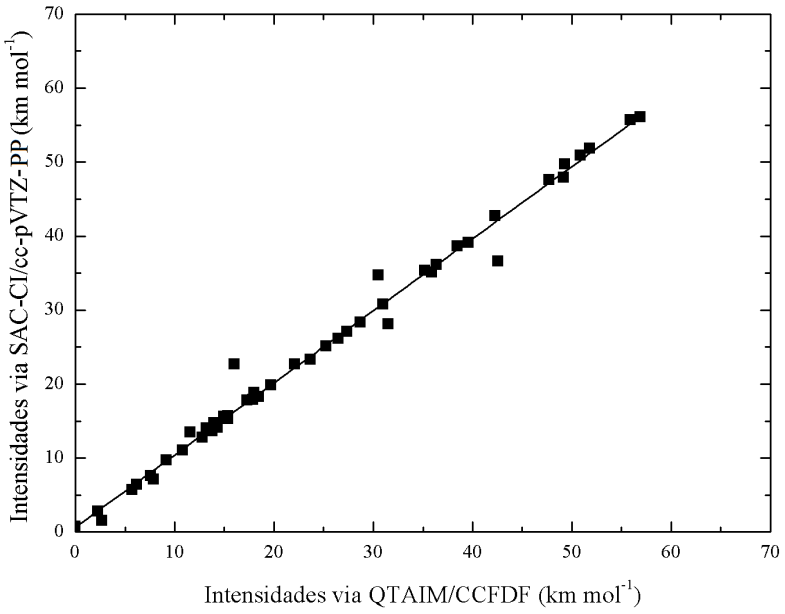


Figura 50 – Gráfico das intensidades vibracionais fundamentais calculadas através de parâmetros QTAIM/CCFDF vs. as intensidades vibracionais fundamentais calculadas através de parâmetros SAC-CI/cc-pVTZ-PP para o $H_2Te$ no estado fundamental e nos 15 primeiros estados eletrônicos singletos e tripletos.

Para a Figura 51, tem-se que as barras verticais no gráfico para a soma de termos $DF^2$+2C×DF+2CF×DF apresentam os menores valores para os estados eletrônicos $2^1B_1$ (-404,0 km $mol^{-1}$), $2^3A_1$ (-155,4 km $mol^{-1}$) e $2^3B_2$ (-143,1 km $mol^{-1}$) e o maior valor positivo para o estado $2^3B_1$ (497,1 km $mol^{-1}$). A contribuição da soma $DF^2$+2C×DF+2CF×DF é cerca de 59, 60% menor, em módulo, em relação a soma das intensidades vibracionais fundamentais, enquanto que o termo de fluxo de dipolo ($DF^2$) é cerca de 84, 14% maior que a soma de resultados das intensidades vibracionais fundamentais. A média do termo ($DF^2$+2C×DF+2CF×DF) é de -16,1 km $mol^{-1}$ e a média para o termo de fluxo de dipolo fica em 252,0 km $mol^{-1}$, já a média das intensidades vibracionais fundamentais apresenta valor de 39,9 km $mol^{-1}$, para o segundo modo de vibração (*bending*).

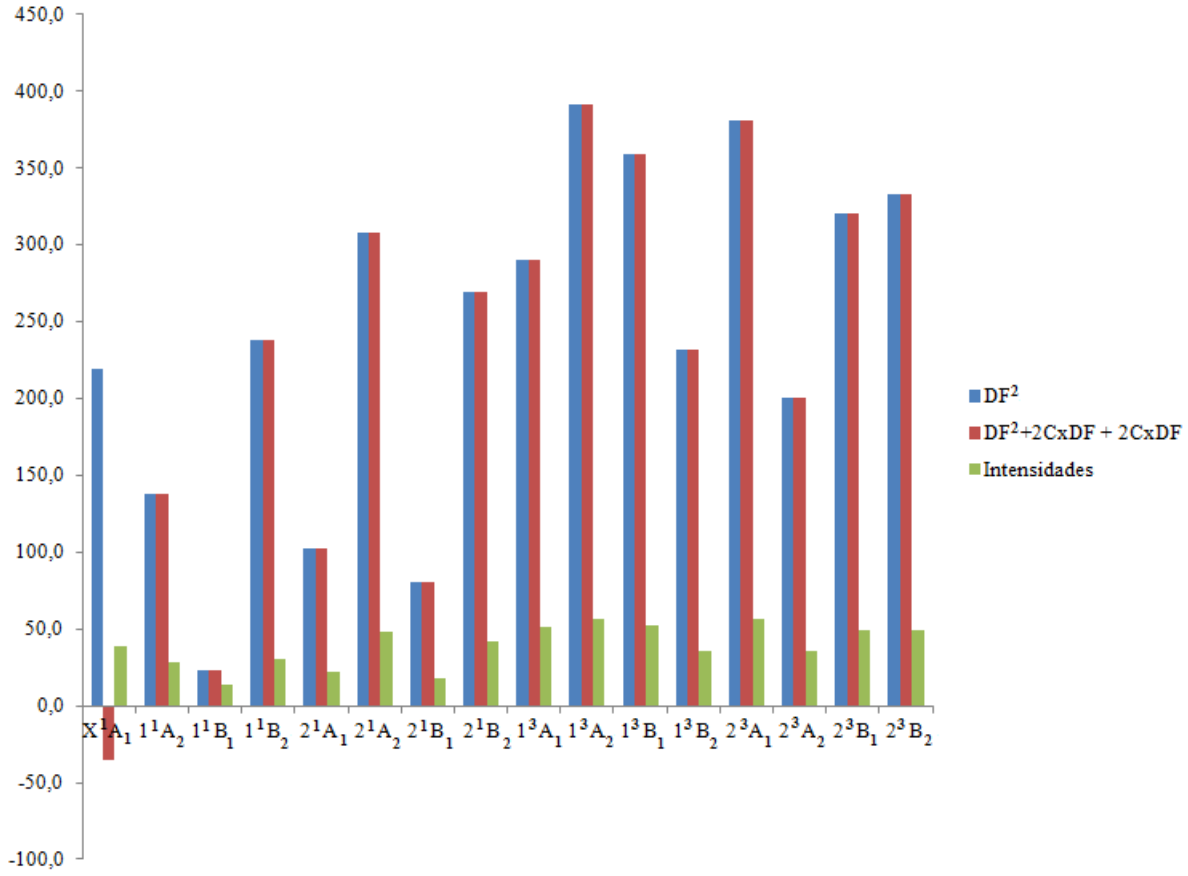


Figura 51 – Gráfico das contribuições que contêm o fluxo de dipolo e as intensidades vibracionais fundamentais da deformação angular (modo $Q_2$) do $H_2Te$ no estado fundamental e nos 15 primeiros estados eletrônicos singletos e tripletos, valores em km $mol^{-1}$.

O gráfico da Figura 52, a soma de termos $CF^2$+$DF^2$ apresenta os maiores valores para os estados eletrônicos $2^3B_2$ (766,5 km $mol^{-1}$), $1^3A_2$ (758,1 km $mol^{-1}$), $2^3A_1$ (753,9 km $mol^{-1}$) e o menor valor é de 56,8 km $mol^{-1}$ (para o estado $1^1B_1$). A contribuição da

soma $CF^2$+$DF^2$ é cerca de $89,88\%$ maior em relação a soma das intensidades vibracionais fundamentais, enquanto que o termo de carga estática ($C^2$) é cerca de $14,20\%$ maior que a soma de resultados das intensidades vibracionais fundamentais. A média do termo de soma das contribuições dinâmicas $CF^2$+$CF^2$ é de 394,7 km $mol^{-1}$ e a média para o termo de carga estática fica em 46,8 km $mol^{-1}$, já a média das intensidades vibracionais fundamentais apresenta valor de 39,9 km $mol^{-1}$, para o modo $Q_2$. De fato, fica evidente aqui a grande importância das contribuições dinâmicas para a determinação das intensidades vibracionais fundamentais.

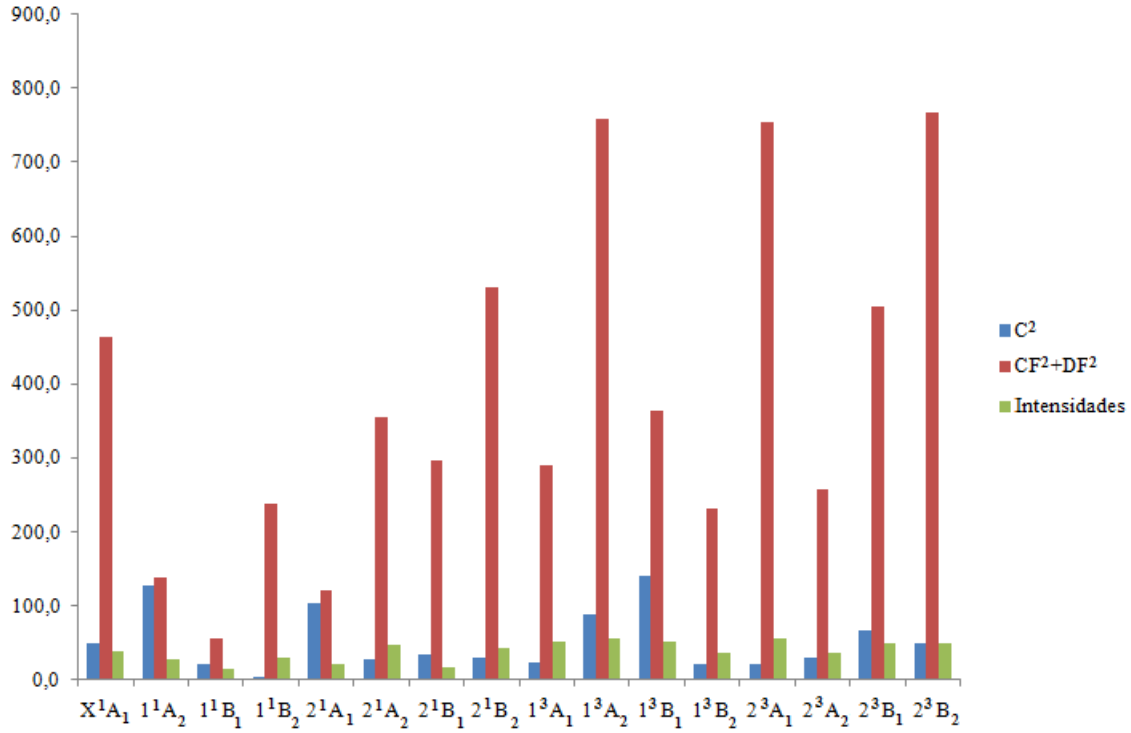


Figura 52 – Gráfico dos termos estáticos ($C^2$), dinâmicos ($CF^2$+$DF^2$) e intensidades vibracionais fundamentais da deformação angular (modo $Q_2$) do $H_2Te$ no estado fundamental e nos 15 primeiros estados eletrônicos singletos e tripletos, valores em km $mol^{-1}$.

Aqui temos a melhor descrição das intensidades vibracionais fundamentais para o $H_2Te$ a partir dos termos dinâmicos de fluxos de carga e de fluxo de dipolo, fato esse que também foi observado anteriormente para o resto do grupo de moléculas $H_2X$.

#### 5.2.12.3 Terceiro modo vibracional $Q_3$ (estiramento simétrico) para o $H_2Te$

Para o terceiro modo vibracional $Q_3$ (estiramento simétrico), como podemos ver pela Tabela 47, tem-se que o erro rms de 1,58 km $mol^{-1}$ para a comparação entre as intensidades

vibracionais fundamentais calculadas ao nível SAC-CI/cc-pVTZ-PP e QTAIM/CCFDF, de modo que se tem o termo de fluxo de dipolo sendo o maior, na maioria dos casos, entre os três termos CCFDF, como nos estados $2^1B_2$, $1^3A_2$ e $2^3B_2$, com 186,8 km mol$^{-1}$, 166,3 km mol$^{-1}$ e 281,2 km mol$^{-1}$, respectivamente. Evidenciando assim a importância do termo $DF^2$ para a descrição desses estados.

Tabela 47 – Partições e intensidades no infravermelho resultantes da aplicação do método QTAIM/CCFDF, em km mol$^{-1}$, do modo $Q_3$ (estiramento simétrico) para o $H_2Te$ no estado fundamental e nos 15 primeiros estados eletrônicos singletos e tripletos.

| Estado | $C^2$ | $CF^2$ | $DF^2$ | 2C×CF | 2C×DF | 2CF×DF | $A_{CCFDF}$ | $A_{SAC-CI}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $X^1A_1$ | 46,7 | 240,9 | 216,7 | -212,1 | 201,2 | -457,0 | 36,4 | 36,1 |
| $1^1A_2$ | 55,6 | 3,3 | 114,5 | -27,1 | -18,2 | -104,4 | 23,7 | 23,3 |
| $1^1B_1$ | 20,6 | 0,4 | 23,2 | -5,7 | 13,8 | -39,1 | 13,2 | 14,0 |
| $1^1B_2$ | 21,0 | 34,0 | 61,0 | -60,0 | -10,0 | -30,0 | 16,0 | 16,7 |
| $2^1A_1$ | 114,4 | 337,4 | 114,0 | -391,4 | -72,1 | -83,7 | 18,6 | 18,3 |
| $2^1A_2$ | 31,7 | 1,8 | 143,3 | 38,3 | -13,0 | -176,9 | 25,2 | 25,1 |
| $2^1B_1$ | 19,4 | 513,9 | 42,2 | -631,1 | -175,4 | 246,4 | 15,4 | 13,3 |
| $2^1B_2$ | 30,6 | 6,2 | 186,8 | -27,5 | -12,9 | -151,8 | 31,4 | 30,1 |
| $1^3A_1$ | 0,0 | 0,0 | 143,0 | -40,0 | -27,0 | -45,0 | 31,0 | 30,8 |
| $1^3A_2$ | 62,4 | 0,5 | 166,3 | -10,7 | -39,8 | -151,4 | 27,3 | 27,1 |
| $1^3B_1$ | 146,0 | 0,0 | 93,3 | 0,0 | -233,4 | 12,0 | 17,9 | 17,9 |
| $1^3B_2$ | 0,0 | 32,2 | 12,2 | 2,4 | -1,5 | -39,6 | 5,7 | 5,7 |
| $2^3A_1$ | 12,8 | 286,7 | 262,0 | -135,2 | -166,4 | -220,3 | 39,6 | 39,1 |
| $2^3A_2$ | 25,1 | 68,8 | 28,1 | -83,1 | 45,6 | -75,3 | 9,2 | 9,7 |
| $2^3B_1$ | 39,2 | 67,4 | 65,2 | -32,5 | 86,1 | -209,9 | 15,5 | 15,7 |
| $2^3B_2$ | 58,0 | 142,9 | 281,2 | -182,1 | -22,3 | -235,0 | 42,7 | 36,6 |

Novamente para esse modo vibracional, como notamos também em moléculas anteriores, todas as contribuições de termos cruzadas do tipo 2CF×DF são negativas, com exceção dos estados $2^1B_1$ (246,4 km mol$^{-1}$) e $1^3B_1$ (12,0 km mol$^{-1}$). As menores intensidades vibracionais fundamentais são vistas nos estados $1^1B_1$ (13,2 km mol$^{-1}$), $1^3B_2$ (5,7 km mol$^{-1}$) e $2^3A_2$ (9,2 km mol$^{-1}$), isso pode ser justificado pelos maiores valores do termo de fluxo de dipolo. Já o maior valor da intensidade está no estado $2^3B_2$ (42,7 km mol$^{-1}$), podendo ser justificado pelos altos valores dos termos CCFDF.

#### 5.2.12.4 Análise dos Tensores Polares para o $H_2Te$

Os elementos tensoriais $p^{H(2)}_{xx'}$, $p^{H(2)}_{yy'}$ e $p^{H(2)}_{zz'}$, transformados para um sistema de coordenadas correspondente com o eixo z ao longo da ligação Te-H e o eixo x' perpendicular a ele são apresentados na Tabela 48. Chama a atenção o fato de (Tabela 48) os valores para

o termo $p^{H(2)}_{zz'}$ do tensor (logo após a reorientação da molécula) serem os mais altos (da $H_2X$ (X = O, S, Se e Te)) e negativos explicando também os valores obtidos na Tabela 46 para o *bending* o qual possui maior contribuição para as intensidades vibracionais fundamentais.

O elemento tensorial $p^{H(2)}_{zz'}$ é sempre negativo e possui grande semelhança entre estados de mesma simetria no grupo C2v, i.e., no estado $2^1A_2$ e o no estado $2^3A_2$, cujos valores são -0,40$e$ e -0,32$e$, respectivamente. Já os termos $p^{H(2)}_{xx'}$ e $p^{H(2)}_{yy'}$ possuem valores positivos, podendo ser justificados pelo maior caráter iônico da ligação química na molécula de $H_2Te$.

Tabela 48 – Elementos dos tensores polares atômicos (em $e$) do $H_2Te$ no estado fundamental e nos 15 primeiros estados eletrônicos singletos e tripletos, após a reorientação da ligação química Te-H do $H_2Te$ sobre o plano z'.

| Estados | $p^{H(2)}_{xx'}$ | $p^{H(2)}_{yy'}$ | $p^{H(2)}_{zz'}$ |
|---|---|---|---|
| $X^1A_1$ | -0,17 | -0,35 | -0,33 |
| $1^1A_2$ | -0,01 | -0,06 | -0,17 |
| $1^1B_1$ | 0,03 | -0,07 | -0,10 |
| $1^1B_2$ | -0,04 | -0,08 | -0,18 |
| $2^1A_1$ | 0,01 | 0,01 | -0,16 |
| $2^1A_2$ | -0,01 | -0,01 | -0,40 |
| $2^1B_1$ | -0,01 | -0,06 | -0,15 |
| $2^1B_2$ | -0,12 | 0,18 | -0,35 |
| $1^3A_1$ | 0,08 | -0,16 | -0,52 |
| $1^3A_2$ | -0,04 | -0,15 | -0,57 |
| $1^3B_1$ | -0,03 | -0,07 | -0,55 |
| $1^3B_2$ | -0,01 | -0,04 | -0,32 |
| $2^3A_1$ | -0,01 | 0,01 | -0,59 |
| $2^3A_2$ | 0,02 | -0,06 | -0,31 |
| $2^3B_1$ | -0,06 | -0,16 | -0,48 |
| $2^3B_2$ | -0,09 | -0,17 | -0,41 |

O termo de fluxo de dipolo é o termo majoritátio para a determinação das intensidades vibracionais fundamentais dos estados, fenômeno esse que pode ser visto também na importância dos altos valores do elemento $p^{H(2)}_{zz'}$ que tem coeficiente de correlação de Pearson de -0,97 com o modo $Q_2$ como fica evidenciado na Figura 53. O coeficiente de correlação de Pearson entre o termo de fluxo de dipolo e o elemento tensorial $p^{H(2)}_{zz'}$ é de -0,93. Tem-se aqui forte correlação negativa entre $p^{H(2)}_{zz'}$ e o termo dinâmico de fluxo de dipolo, explicando assim a importância desse termo para a formação das intensidades vibracionais fundamentais no $H_2Te$. Para o grupo $H_2X$ a derivada média do momento de dipolo não se assemelha muito às cargas de fluxo de zero, pois as contribuições dinâmicas se

mostram ter maior peso na descrição das intensidades vibracionais fundamentais, sobretudo o termo de fluxo de dipolo.

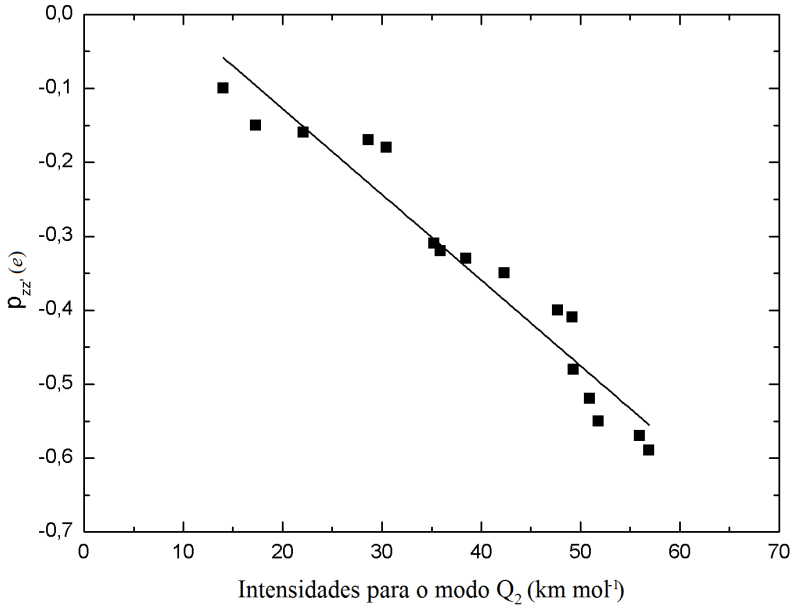


Figura 53 – Gráfico do elemento tensorial $p_{zz'}$ vs as intensidades vibracionais fundamentais da deformação angular (modo $Q_2$) do $H_2Te$ no estado fundamental e nos 15 primeiros estados eletrônicos singletos e tripletos.

Novamente a explicação para a inversão dos valores das derivadas do momento de dipolo médias do Se e o Te pode ser obtida usando o modelo do momento dipolar de ligação. O elemento tensorial $p_{zz'}$ é sempre negativo e sua grandeza aumenta monotonicamente quando o átomo central se torna mais pesado nos grupo $XO_2$. A hipótese do momento dipolar de ligação interpreta esses valores como fluxo de carga. De fato, carga atômica do Se em $H_2Se$ é mais positiva que a carga do Te em $H_2Te$. Desse modo, a inversão nos valores das derivadas do momento de dipolo para Se e Te parece ter sua origem na contribuição da carga estática no equilíbrio.

## 5.3 Sobre os grupos $XO_2$ e $H_2X$

A Figura 54, para todo o grupo $XO_2$, tem-se que as barras verticais no gráfico representam todos os termos CCFDF e as intensidades vibracionais fundamentais, para cada um dos estados eletronicamente excitados no modo de estiramento assimétrico ($Q_1$). Nota-se nesse modo, o domínio do termo de carga estática sobre os termos dinâmicos para a descrição de grande parte dos estados. Os menores valores de intensidades vibracionais fundamentais no grupo $XO_2$ ficam por conta dos estados $1^3B_2$ (57,1 km mol$^{-1}$) e $2^3B_2$

(45,5 km $mol^{-1}$). Nesses dois estados o termo de carga estática é mais que o dobro de cada um dos termos dinâmicos. Um dos maiores valores de intensidade está no $1^1B_2$ (122,9 km $mol^{-1}$) pois nesse estados todos os termos CCFDF são grandes o suficiente para a formação da intensidade vibracional fundamental. No estado $2^3A_2$ o termo de carga (213,7 km $mol^{-1}$) e de fluxo de carga (308,1 km $mol^{-1}$) são elevados. De fato isso pode ser explicado pela variação no ângulo de ligação nesses estados eletrônicos excitados como foi visto no parâmetros geométricos de modo que o deslocamento da densidade eletrônica na variação do ângulo aponta para uma grande mudança nas cargas pontuais.

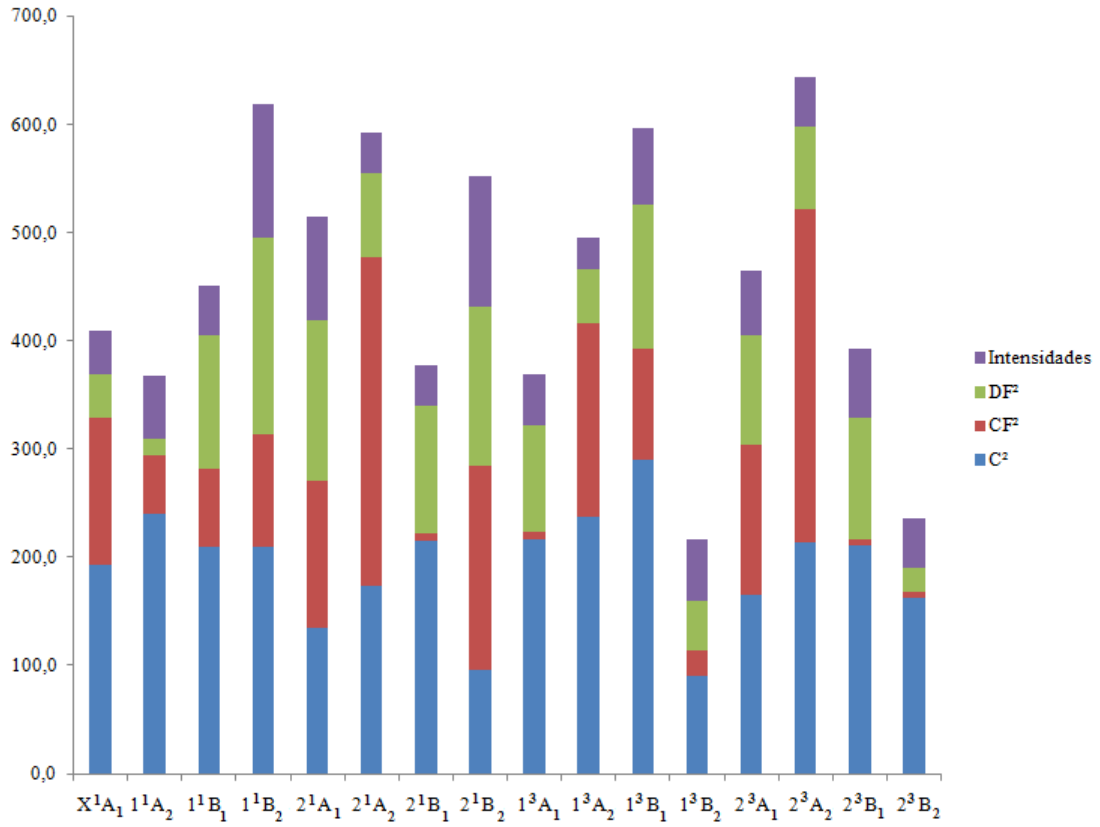


Figura 54 – Gráfico de termos e intensidades vibracionais fundamentais QTAIM/CCFDF do estiramento assimétrico no grupo $XO_2$ ($Q_1$) no estado fundamental e nos 15 primeiros estados eletrônicos singletos e tripletos, valores em km $mol^{-1}$.

Para a Figura 55, que foi também feita com todo o grupo $XO_2$, tem-se que as barras verticais representam todos os termos CCFDF e as intensidades vibracionais fundamentais, para cada um dos estados eletronicamente excitados no modo de deformação angular ($Q_2$). Para esse modo, tem-se maiores valores dos termos dinâmicos sobre o termo de carga estática para a descrição de grande parte dos estados. As intensidades vibracionais fundamentais do estado fundamental, de modo geral, no grupo $XO_2$ ficam mais bem descritas pelo termo de carga estática em análise ao modo $Q_2$. Os menores valores de

intensidades vibracionais fundamentais no grupo $XO_2$ ficam por conta dos estados $1^1B_1$ (84,9 km $mol^{-1}$) e $2^1A_2$ (43,5 km $mol^{-1}$). No estado $1^1B_1$ o termo de carga estática e o fluxo de carga são praticamente equivalentes numericamente, sendo quase o dobro do fluxo de dipolo. No caso do estado $2^1A_2$ esses termos são mais que o dobro do termo $C^2$. Os maiores valores das intensidades vibracionais fundamentais estão nos estados $1^1A_2$ (167,5 km $mol^{-1}$) e $1^3A_2$ (223,8 km $mol^{-1}$). Nesses dois estados o termo de fluxo de carga é bem superior ao termo de fluxo de dipolo em termos quantitativos, de modo que esses termos dinâmicos possuem maiores pesos na determinação das intensidades vibracionais fundamentais para esses dois estados do grupo $XO_2$, para o modo $Q_2$.

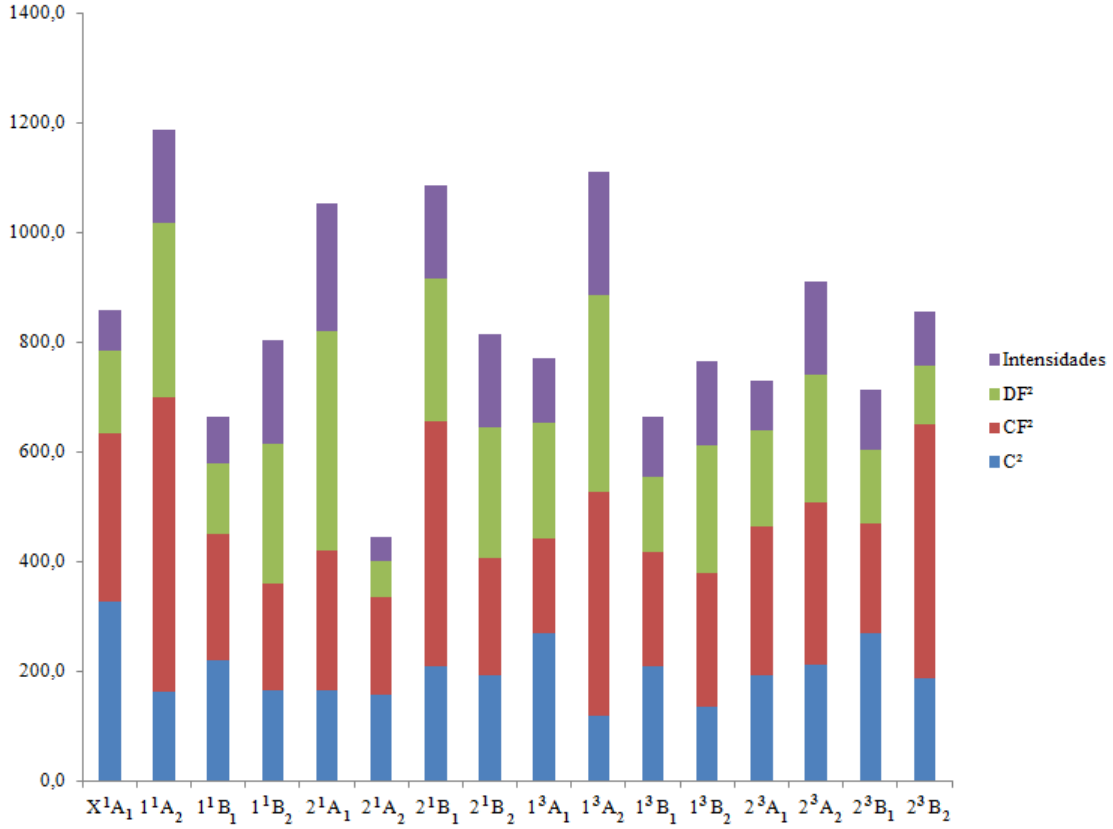


Figura 55 – Gráfico de termos e intensidades vibracionais fundamentais QTAIM/CCFDF da deformação angular no grupo $XO_2$ ($Q_2$) no estado fundamental e nos 15 primeiros estados eletrônicos singletos e tripletos, valores em km $mol^{-1}$.

Na Figura 56 também feita com todo o grupo $XO_2$, tem-se que as barras verticais representam todos os termos CCFDF e as intensidades vibracionais fundamentais, para cada um dos estados eletronicamente excitados no modo de estiramento simétrico ($Q_3$). Nota-se nesse modo grande domínio dos termos dinâmicos sobre o termo de carga estática para a descrição dos estados. Porém se analisarmos cada um dos termos CCFDF individualmente,

podemos notar a importância quase que igualitária para a determinação das intensidades vibracionais fundamentais nesse modo.

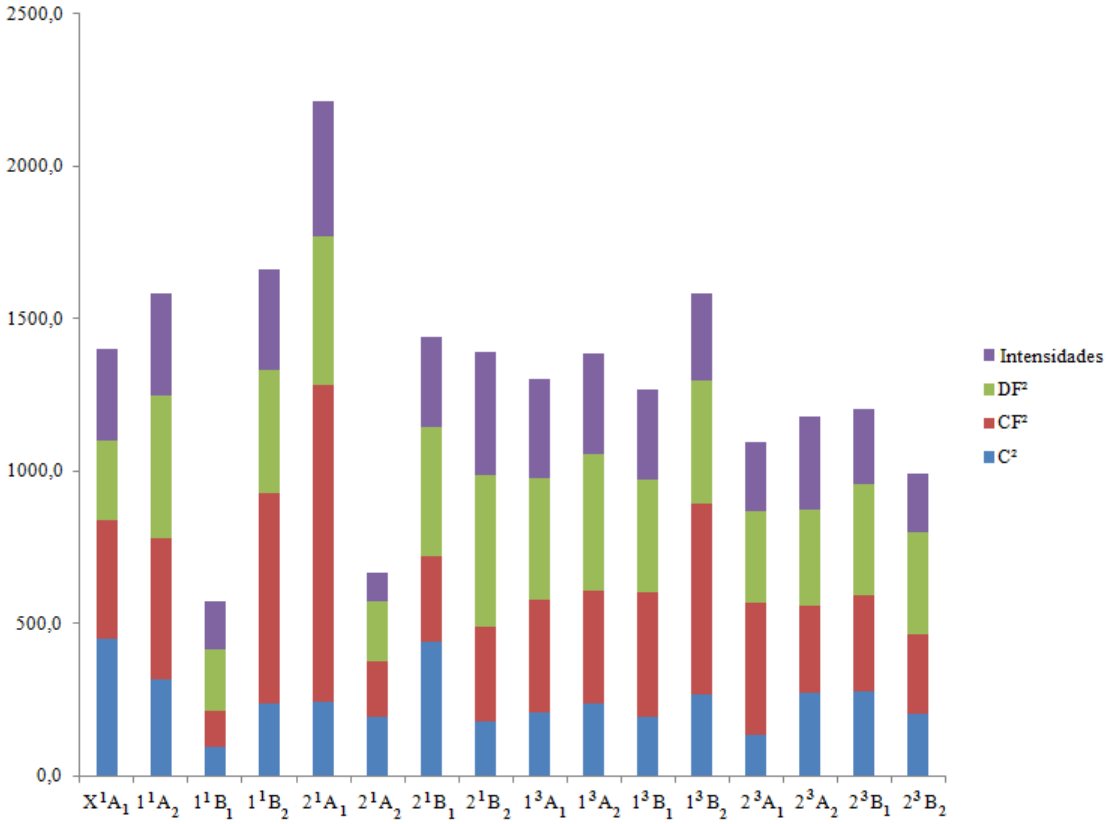


Figura 56 – Gráfico de termos e intensidades vibracionais fundamentais QTAIM/CCFDF do estiramento simétrico no grupo $XO_2$ ($Q_3$) no estado fundamental e nos 15 primeiros estados eletrônicos singletos e tripletos, valores em km $mol^{-1}$.

Na Figura 56 os menores valores de intensidades vibracionais fundamentais no grupo $XO_2$ ficam por conta dos estados $1^1B_1$ (155,6 km $mol^{-1}$) e $2^1A_2$ (94,0 km $mol^{-1}$). No estado $1^1B_1$ o termo de fluxo de dipolo é mais que o dobro do termo de carga estática. Já o estado $2^1A_2$ possui os três termos CCFDF com distribuição praticamente igualitária. Os maiores valores das intensidades vibracionais fundamentais ficam bem caracterizadas nos estados $1^1B_2$ (329,6 km $mol^{-1}$) e $2^1A_1$ (443,4 km $mol^{-1}$). Nesses dois estados o valor do termo de fluxo de carga é bem superior ao valor do termo de fluxo de dipolo, de modo que esse termo de $CF^2$ possui maior peso na determinação das intensidades vibracionais fundamentais para esses dois estados do grupo $XO_2$, para o modo $Q_3$.

Na Figura 57, feita com o grupo $H_2X$, tem-se que as barras verticais representam todos os termos CCFDF e as intensidades vibracionais fundamentais, para cada um dos estados eletronicamente excitados no modo de estiramento assimétrico ($Q_1$).

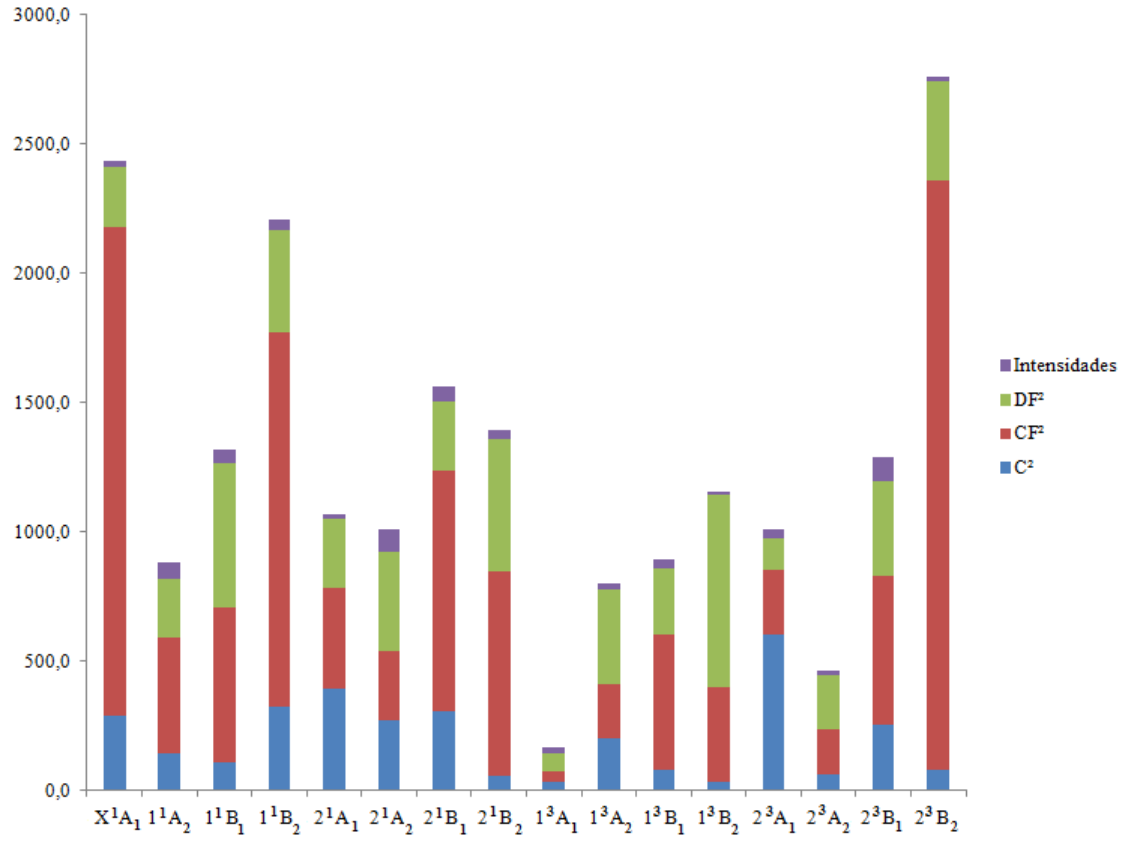


Figura 57 – Gráfico de termos e intensidades vibracionais fundamentais QTAIM/CCFDF do estiramento assimétrico no grupo $H_2X$ ($Q_1$) no estado fundamental e nos 15 primeiros estados eletrônicos singletos e tripletos, valores em km $mol^{-1}$.

Os menores valores de fluxo de dipolo no grupo $H_2X$ da Figura 57 ficam por conta dos estados $1^3A_1$ (69,4 km $mol^{-1}$) e $2^3A_1$ (119,1 km $mol^{-1}$). No estado $1^3A_1$ a intensidade fundamental possui pequenos valores devido ao fato das contribuições dinâmicas serem também bem pequenas. Já o estado $2^3A_1$ possui maiores valores para suas intensidades vibracionais fundamentais porém o termo de fluxo de dipolo decai em mais da metade se comparado a muitos outros estados nesse mesmo modo vibracional (como o caso de $2^3B_1$ e $2^3B_2$).

Os maiores valores dos termos de fluxo de carga da Figura 57 estão nos estados $2^3B_2$ (2277,5 km $mol^{-1}$) e fundamental (1891,7 km $mol^{-1}$), nesses estados os termos dinâmicos apresentam também os maiores valores como pode ser notado na Figura 57. Em alguns estados, como $1^3A_1$, $1^3A_2$ e $1^3B_2$, apresentam valores do termo de fluxo de dipolo superiores aos valores do termo de fluxo de carga, enquanto que nos estados $2^1A_1$ e $2^3A_1$ termo de carga pontual é o maior dentre os três termos CCFDF. Nota-se nesse modo grande

domínio dos termos dinâmicos sobre o termo de carga estática para a descrição dos estados, especialmente do fluxo de carga.

Na Figura 58, para todo o grupo $H_2X$, tem-se que as barras verticais representam todos os termos CCFDF e as intensidades vibracionais fundamentais, para cada um dos estados eletronicamente excitados no modo de deformação angular ($Q_2$). Nota-se nesse modo grande domínio dos termos dinâmicos sobre o termo de carga estática para a descrição dos estados. Os menores valores de fluxo de dipolo no grupo $H_2X$ ficam por conta dos estados $1^1B_2$ (979,0 km mol$^{-1}$) e $1^3A_2$ (1189,1 km mol$^{-1}$).

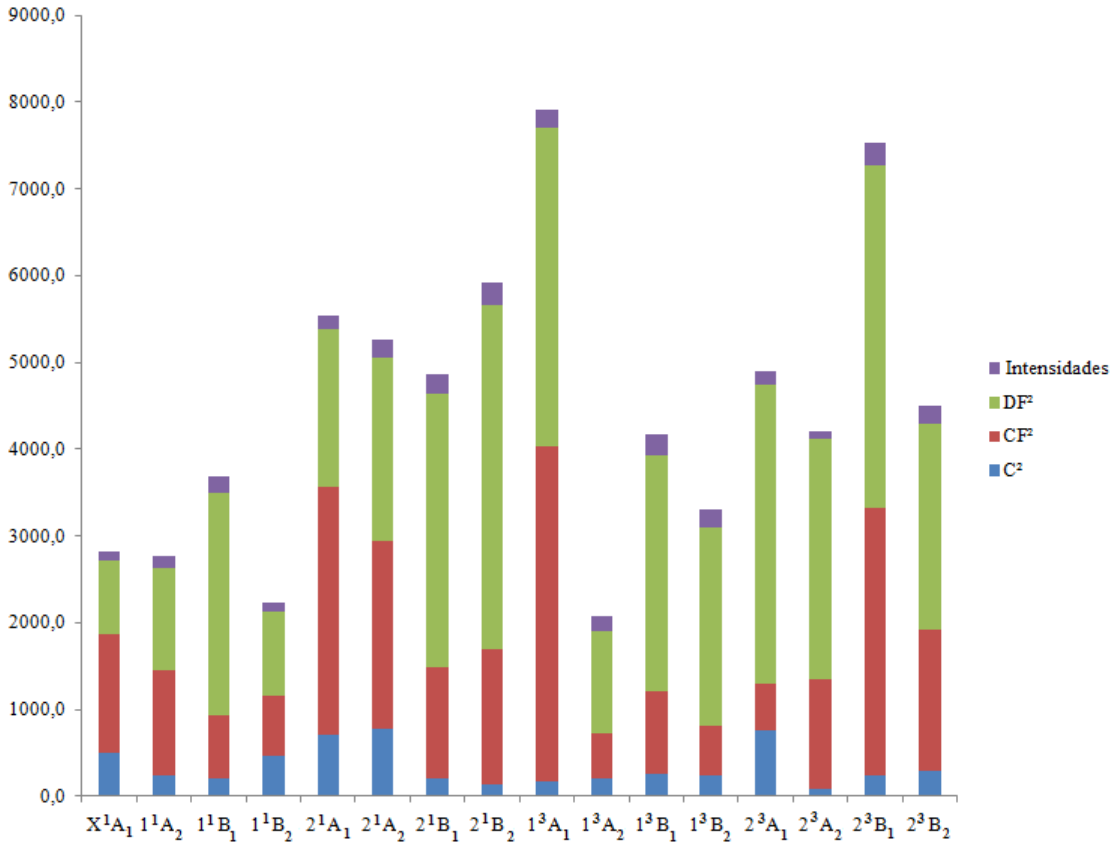


Figura 58 – Gráfico de termos e intensidades vibracionais fundamentais QTAIM/CCFDF da deformação angular no grupo $H_2X$ ($Q_2$) no estado fundamental e nos 15 primeiros estados eletrônicos singletos e tripletos, valores em km mol$^{-1}$.

No estado $1^1B_2$ da Figura 58, a intensidade fundamental possui pequenos valores devido ao fato das contribuições dinâmicas também serem bem pequenas. Já o estado $1^3A_2$ possui maiores valores para suas intensidades vibracionais fundamentais, porém o termo de fluxo de dipolo decai em mais da metade se comparado a muitos outros estados nesse mesmo modo vibracional (como o caso de $2^1B_2$ e $1^3A_1$). Os maiores valores das intensidades vibracionais fundamentais ficam bem caracterizados nos estados $1^3A_1$ (214,3

km $mol^{-1}$) e $2^3B_1$ (262,9 km $mol^{-1}$), nesses estados os termos dinâmicos apresentam também os maiores valores como pode ser notado na Figura 58. Os estados $2^1A_2$, $2^1A_2$, $2^1A_2$ e o estado fundamental apresentam valores do termo de fluxo de carga superiores aos valores do termo de fluxo de dipolo, para os demais estados tem-se o contrário, i.e., o $DF^2$ se sobressaindo sobre o termo $CF^2$. De modo que o fluxo de dipolo possui maior peso na determinação das intensidades vibracionais fundamentais para maioria dos estados do grupo $H_2X$, para o modo Q1.

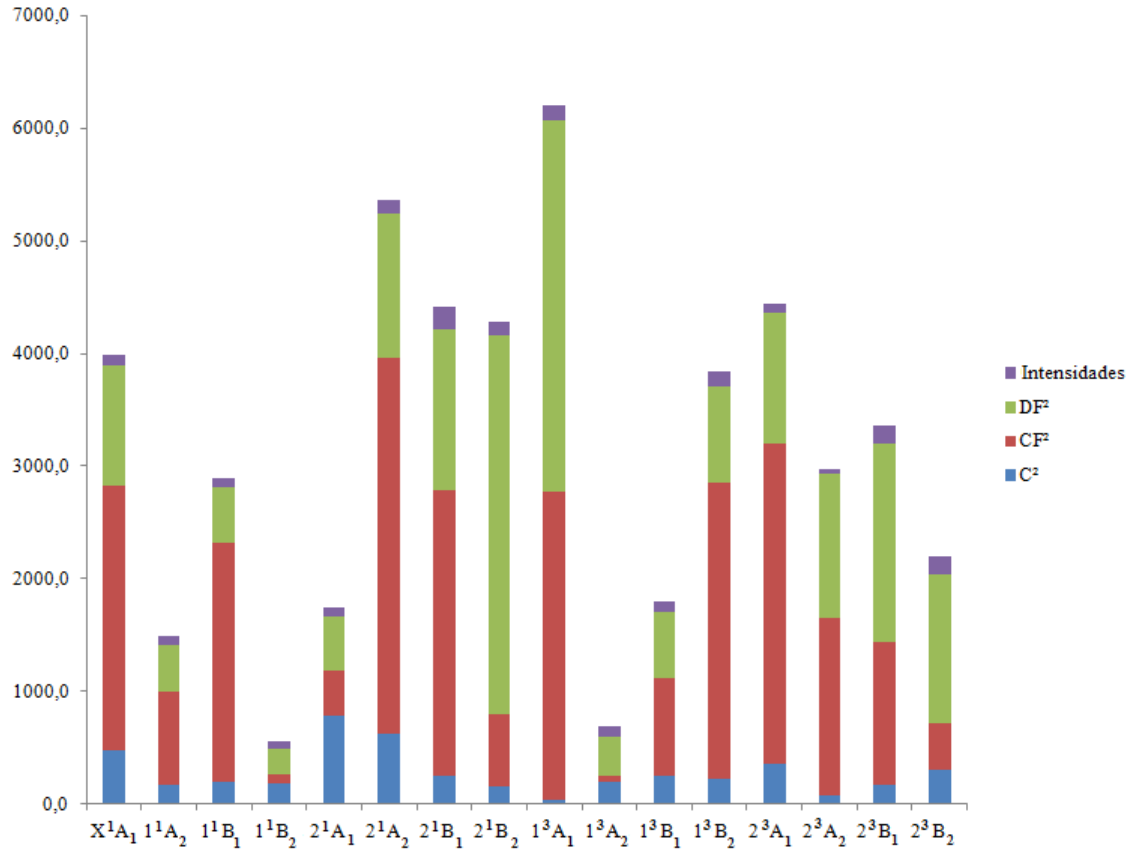


Figura 59 – Gráfico de termos e intensidades vibracionais fundamentais QTAIM/CCFDF do estiramento simétrico no grupo $H_2X$ ($Q_3$) no estado fundamental e nos 15 primeiros estados eletrônicos singletos e tripletos, valores em km $mol^{-1}$.

Para a Figura 59, que foi também feita com todo o grupo $H_2X$, tem-se que as barras verticais representam todos os termos CCFDF e as intensidades vibracionais fundamentais, para cada um dos estados eletronicamente excitados no modo de estiramento simétrico ($Q_3$). Para esse modo, tem-se maiores valores dos termos dinâmicos sobre o termo de carga estática para a descrição de grande parte dos estados, sendo, na maioria dos casos, o termo de fluxo de carga o de maior peso na composição das intensidades vibracionais

fundamentais. Os menores valores de fluxo de dipolo no grupo $H_2X$ ficam por conta dos estados $1^1B_2$ (232,5 km mol$^{-1}$) e $1^3A_2$ (342,8 km mol$^{-1}$).

Analisando o estado $1^1B_2$ da Figura 59 as intensidades vibracionais fundamentais possuem pequenos valores devido as contribuição dinâmicas também serem pequenas se comparadas aos demais estados. Já o estado $1^3A_2$ possui maiores valores para suas intensidades vibracionais fundamentais porém o termo de fluxo de dipolo decai em mais da metade se comparado a muitos outros estados nesse mesmo modo vibracional (como o caso de $2^3B_1$ e $2^3B_2$). Os maiores valores dos termos fluxo de carga estão nos estados $2^1A_2$ (1275,1 km mol$^{-1}$) e $1^3A_1$ (3304,0 km mol$^{-1}$), esses estados apresentam também grandes valores de intensidades vibracionais fundamentais, 122,3 km mol$^{-1}$ e 122,4 km mol$^{-1}$ respetivamente como pode ser notado na Figura 59. De fato, o termo de fluxo de carga eleva essas intensidades vibracionais fundamentais ao ponto de ser o dominante na sua composição para o modo $Q_3$.

Estudando cada grupo, fica evidente que o átomo central tem suas propriedades regidas puramente pelos átomos substituintes. Esse átomo pode ganhar ou perder carga durante as vibrações dependendo do conjunto de átomos ligados a ele. Analisando, as moléculas $H_2X$, vemos que a variação do fluxo de carga em função da substituição dos átomos terminais por átomos de hidrogênio é pequena (pelo fato de serem átomos pouco polarizáveis) se compararmos com as moléculas $XO_2$. Ocorrem mudanças de carga no átomo central relativas ao aumento de eletronegatividade de seus substituintes. De fato, conforme átomos de hidrogênio são substituídos por átomos de oxigênio o efeito da polarização tende a aumentar. Por fim, para os $XO_2$, há uma mudança de carga no átomo de oxigênio conforme são substituídos pelos volumosos átomos de selênio e telúrio.

# 6 Conclusões e Perspectivas

Para as moléculas de $H_2O$ e $H_2S$ o método SAC-CI e o conjunto de base cc-pVTZ se mostraram eficientes para calcular os estados fundamental e eletronicamente excitados de menor energia. A estrutura obtida para o $H_2S$, por exemplo, no estado fundamental foi de rHS = 1,35 Å e $\theta$HSH = 91,85°, Tabela 31, que está em boa concordância com os dados da literatura (COOK; LUCIA; HELMINGER, 1975) de rHS = 1,34 Å e $\theta$HSH = 92,11°. Para o estado $1^1A_2$ da molécula de água, Tabela 25, a energia de excitação adiabática calculada com a base cc-pVTZ foi de $T_e$ = 9,09 eV, enquanto o valor experimental (GALASSO, 1988) disponível é de $T_e$ = 9,13 eV. A análise da população eletrônica das bacias (Tabelas 26, 32, 38 e 44) permite visualizar a diminuição da população das bacias de valência dissinápticas, V(H,X). Como não há a presença de bacias de valência monossinápticas nos átomos de hidrogênio, sempre que se observa a diminuição da população eletrônica das bacias de valência dissinápticas nas moléculas do tipo $H_2X$ observa-se a migração destes elétrons para as bacias de valência monossinápticas dos átomos centrais (O, S, Se e Te).

Para a molécula de $H_2Te$ foi usada a base cc-pVTZ-PP com o pseudo potencial para o átomo de telúrio, juntamente com a base cc-pVTZ para o átomo de hidrogênio. A estrutura de equilíbrio obtida para o estado fundamental, Tabela 43, foi de rHSe = 1,66 Å e $\theta$HSeH = 90,31°, que está em concordância com os valores experimentais (GALASSO, 1990) rHSe = 1,65 Å e $\theta$HSeH = 90,2°. Com essa base para o estado $1^1A_2$ a energia de excitação adiabática calculada foi menor se comparada ao valor da literatura (GALASSO, 1990), com uma diferença de 0,15 eV.

Para o $TeO_2$ foi utilizada a base cc-pVTZ-PP como o pseudopotencial para o telúrio, juntamente com a base cc-pVTZ para o hidrogênio. Para essa molécula foram calculadas as estruturas de equilíbrio para os 15 primeiros estados eletrônicos excitados singletos e tripletos, juntamente com suas energias de excitação adiabáticas, onde mesmo na carência de dados experimentais (ou até mesmo outros dados teóricos) para comparação podemos estender essas conclusões à comparação com $O_3$, $SO_2$ e $SeO_2$. A estrutura de equilíbrio calculada para o estado eletrônico fundamental foi de rTeO = 1,79 Å e $\theta$OTeO = 110,77° presentes na Tabela 19. Valores experimentais disponíveis na literatura para o $TeO_2(X^1A_1)$

são rTeO = 1,83Å (ZASORIN et al., 1974) e $\theta$OTeO (MUENOW et al., 1969) = 110°, portanto, resultados muito próximos aos calculados.

Para as moléculas de $O_3$ e $SO_2$ o nível SAC-CI/cc-pVTZ também apresentou bons resultados. Para o estado fundamental da molécula de ozônio, Tabela 1, a estrutura calculada foi de rOO = 1,28 Å e $\theta$OOO = 117,38°. Números que estão em boa concordância com os valores disponíveis na literatura (TYUTEREV et al., 1999) para o estado eletrônico fundamental de rOO = 1,273 Å e $\theta$OOO = 116,75°. Para a molécula de $SO_2$ no estado $1^1A_2$, por exemplo, a estrutura calculada, Tabela 7, foi de rSO = 1,53 Å e $\theta$OSO = 93,84°, em boa concordância com os valores experimentais (HERZBERG, 1966) disponíveis, rSO = 1,53 Å e $\theta$OSO = 94°. A análise das populações eletrônicas das bacias dessas moléculas permite entender para onde migram os elétrons nas transições eletrônicas. Nos estados eletrônicos excitados, normalmente, observa-se que há um aumento no comprimento de ligação. O que se nota é que com esse aumento tem-se uma diminuição da população eletrônica das bacias de valência dissinápticas, V(X,O), de modo praticamente geral. Entretanto, nos estados eletrônicos excitados os ângulos de ligação ora aumentam ora diminuem. Com os elétrons saindo das "bacias de ligação" eles podem migrar para as bacias de valência monossinápticas dos átomos de oxigênio ou mesmo do átomo central, no caso os átomos de oxigênio ou de enxofre. E através da análise de como isso ocorre que pode-se explicar as mudanças nos ângulos de ligação. Como o que ocorre, por exemplo, no estado $1^1B_1$ da molécula de ozônio. Nele observa-se um aumento do comprimento e ângulo de ligação, rOO = 1,33 Å e $\theta$OOO = 120,72°, em relação ao estado eletrônico fundamental, Tabela 1. Através da análise da população eletrônica, Tabela 2, percebe-se que para esse estado tem-se uma diminuição da população eletrônica da bacia de valência monossináptica do átomo de oxigênio central, que passa de $3{,}14e$ para V(O(1)) = $3{,}08e$, e um aumento na população das bacias de valência monossinápticas dos outros átomos de oxigênio, que passam de $5{,}65e$ para $5{,}68e$, no total de cada átomo terminal. Ocorre, portanto, uma diminuição da repulsão eletrônica dos elétrons de valência no átomo central e isso ocasiona um aumento do ângulo de ligação.

Para a molécula de $SeO_2$ o nível SAC-CI/cc-pVTZ forneceu, em bom acordo com os disponíveis na literatura, a estrutura calculada para o estado eletrônico fundamental (Tabela 13), por exemplo, foi de rSeO = 1,60 Å e $\theta$OSeO = 113,98°, esses valores apresentam boa concordância com os valores disponíveis (LANDOLT; BÖRNSTEIN; HELLWEGE, 1974) de rSeO = 1,61 Å e $\theta$OSeO = 113,83°. Pela análise da população eletrônica das

bacias, Tabela 14, observa-se que para os estados eletrônicos excitados estudados ocorre a migração dos elétrons das bacias de valência dissinápticas, V(Se,O), para as bacias de valência monossinápticas dos átomos de oxigênio e selênio. No estado $1^1A_2$ não se observa a presença de bacias de valência dissinápticas, o que indica certo caráter iônico da ligação química neste estado.

Com o nível SAC-CI/cc-pVTZ-PP a estrutura de equilíbrio para os primeiros estados eletrônicos excitados singletos e tripletos do $TeO_2$ foram calculados, Tabela 23. Pela análise das ELFs praticamente não se observa a presença de bacias de valência dissinápticas para a molécula de $TeO_2$.

Desse modo, portanto, para as moléculas de $H_2O$, $H_2S$, $O_3$, $SO_2$ e $SeO_2$ o conjunto de base cc-pVTZ apresentou bons resultados tanto para os estados fundamentais das moléculas quanto para os estados eletronicamente excitados estudados o que pode ser comparado aos dados de energias de excitação adiabáticas disponíveis na literatura. Os estados eletrônicos excitados das moléculas $H_2Se$, $H_2Te$ e $TeO_2$ ainda carecem de dados experimentais para comparação.

Para as moléculas do grupo $H_2X$ as ELFs permitem visualizar a diminuição da população das bacias de valência dissinápticas, V(H,X), nos estados eletronicamente excitados. Para essas moléculas observa-se em grande parte a migração desses elétrons para as bacias de valência monossinápticas dos átomos centrais.

As ELFs das moléculas do grupo $XO_2$, permitem uma análise melhor, já que existe a possibilidade de migração de elétrons tanto para as bacias de valência monossinápticas dos átomos centrais como para os átomos de oxigênio. Como foi dito anteriormente, a análise da população eletrônica permite explicar melhor as mudanças nas geometrias das moléculas nos estados eletrônicos excitados. As ELFs, portanto, demonstraram ser muito eficientes na visualização da localização eletrônica, sendo inclusive uma poderosa ferramenta para identificação do caráter da ligação.

Sobre as intensidades vibracionais fundamentais dos grupos de moléculas estudadas tem-se que, embora a validade, utilidade e confiabilidade do modelo CCFDF já tenha sido devidamente comprovada, vê-se aqui uma clara evidência de que apenas parcelas estáticas não definem bem um sistema molecular não estático. Parece sensato que num sistema estacionário seja possível definir uma carga estática para cada um de seus átomos constituintes, mas se o sistema em questão passar a movimentar-se, então o movimento

criará uma dependência dinâmica para a carga que deve ser obrigatoriamente levada em conta no processo.

De maneira geral, foi possível fazer uma descrição de sistemas moleculares, compostos por átomos e ligações em movimento e foi proposta uma maneira de reinterpretar o modelo QTAIM/CCFDF. A formulação de fluxo de carga e fluxo de dipolo é fundamentada exatamentente na ideia de átomos e ligações em movimento, sendo assim conectada com a maneira como o fenômeno ocorre na natureza.

Os fenômenos de coordenação e catálise, nos quais algumas dessas moléculas são bastante aplicadas, se beneficiam de estudos como este e vários outros, que relacionam as novas abordagens da Química Teórica como ferramentas para explicar comportamentos e observações experimentais.

Os tensores polares atômicos foram determinados com precisão para os conjuntos de moléculas $H_2X$ e $XO_2$, e seus respectivos tensores polares CCFDF atômicos e em coordenadas normais deram uma nova interpretação e bastante relevante a respeito dessas moléculas. O modelo QTAIM/CCFDF novamente mostrou-se plenamente apto a interpretar com muita clareza e simplicidade as modificações na estrutura eletrônica de moléculas em função de suas vibrações fundamentais, sem perder com isso robustez ou eficiência. Também, essa abordagem aponta para interações aparentemente estabilizantes entre átomos de oxigênio no ozônio, algo já sugerido a partir de dados experimentais.

Esses resultados, entre outras informações, apontam que o modelo CCFDF, utilizando os parâmetros QTAIM, é capaz de estimar com uma ótima concordância as intensidades fundamentais de bandas do espectro vibracional de moléculas no estado gasoso. Assim é coerente que as alterações nas distribuições de cargas eletrônicas que ocorrem durante as vibrações moleculares podem ser bem representadas pelas contribuições de carga, fluxo de carga e fluxo de dipolo. As Figuras 6, 14, 20, 26, 32, 38, 44 e 50 mostram que os níveis SAC-CI/cc-pVTZ e QTAIM/CCFDF apresentam uma boa concordância se correlacionados entre si.

O modelo Carga – Fluxo de Carga – Fluxo de Dipolo (CCFDF) utilizando parâmetros QTAIM no nível de cálculo SAC-CI/cc-pVTZ produziu boas estimativas para as intensidades vibracionais fundamentais. Assim, é bem provável que as contribuições CCFDF possam ser utilizadas com segurança para interpretar os fenômenos eletrônicos durante os movimentos vibracionais de outros sistemas além dos já descritos no presente trabalho/Tese.

Apenas as moléculas do tipo $H_2X$ apresentaram um modelo de eletronegatividade simples, possuindo cargas atômicas transferíveis para o átomo central. Os oxigênios das moléculas $XO_2$ parecem não ter sua capacidade de polarizar a densidade eletrônica para si muito afetada pela introdução de átomo central como o S, Se e Te. Nos compostos $H_2X$ o átomo central recebe parte da densidade eletrônica proveniente dos átomos terminais de hidrogênio, de modo que, as contribuições dinâmicas nesse caso são de fundamental importância para a determinação das intensidades vibracionais fundamentais no infravermelho. Essa diferença entre compostos $XO_2$ e $H_2X$ termina por separar esses grupos de modo que no primeiro os termos dinâmicos são os majoritários em detrimento da carga estática na determinação das intensidades vibracionais fundamentais.

Apesar de não dispor de dados de intensidades de bandas vibracionais fundamentais para muitos estados eletrônicos excitados de algumas moléculas, os valores teóricos calculados corroboram com o modelo de correlação dos dados das intensidades vibracionais fundamentais comparativamente a SAC-CI/cc-pVTZ e QTAIM/CCFDF. Finalmente, não podemos esquecer as dificuldades envolvidas nas medidas das intensidades em fase gasosa, mesmo para moléculas quimicamente estáveis em temperaturas e pressões padrões. Outras metodologias podem ser incluídas para se obter melhores intensidades vibracionais fundamentais, como a inclusão da anarmonicidade do sistemas estudados, ou de outros métodos multireferenciais. Com a determinação das curvas de energia potencial para os sistemas de moléculas de $XO_2$ e $H_2X$ poderão ser obtidas as energias ro-vibracionais, o tempo de vida de cada estado ro-vibracional e as constantes espectroscópicas.

# Referências

ABOUAF, R.; TEILLET-BILLY, D. Low energy electron collisions in h 2 s and h 2 se: Structure in dissociative attachment cross-sections. *International Journal of Mass Spectrometry*, Elsevier, v. 277, n. 1, p. 79–83, 2008. Citado na página 30.

ADLER-GOLDEN, S. M. et al. Theoretical calculation of ozone vibrational infrared intensities. *The Journal of chemical physics*, AIP, v. 83, n. 1, p. 255–264, 1985. Citado na página 58.

ALCÁCER, L. Introdução à química quântica computacional. *energia*, v. 265, n. 268, p. 273, 2007. Citado na página 41.

ANDERSON, S.; MORTON, J.; MAUERSBERGER, K. Near-infrared absorption spectra of 16o3 and 18o3: Adiabatic energy of the 1a2 state? *The Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing, v. 93, n. 6, p. 3826–3832, 1990. Citado na página 53.

ANDERSSON, K.; MALMQVIST, P.-Å.; ROOS, B. O. Second-order perturbation theory with a complete active space self-consistent field reference function. *The Journal of chemical physics*, AIP Publishing, v. 96, n. 2, p. 1218–1226, 1992. Citado na página 29.

ARNOLD, D. W. et al. Study of low-lying electronic states of ozone by anion photoelectron spectroscopy of o- 3. *The Journal of chemical physics*, AIP Publishing, v. 101, n. 2, p. 912–922, 1994. Citado 2 vezes nas páginas 53 e 54.

BADER, R. First-principles approach to vibrational spectroscopy of biomolecules. *Acc. Chem. Res*, v. 18, p. 9–15, 1985. Citado na página 45.

BADER, R. et al. Properties of atoms in molecules: dipole moments and transferability of properties. *The Journal of chemical physics*, AIP Publishing, v. 87, n. 2, p. 1142–1152, 1987. Citado na página 46.

BADER, R. F. *Atoms in molecules*. [S.l.]: Wiley Online Library, 1990. Citado 2 vezes nas páginas 30 e 45.

BANICHEVICH, A.; PEYERIMHOFF, S. D. Theoretical study of the ground and excited states of ozone in its symmetric nuclear arrangement. *Chemical physics*, Elsevier, v. 174, n. 1, p. 93–109, 1993. Citado na página 54.

BECKE, A. D.; EDGECOMBE, K. E. A simple measure of electron localization in atomic and molecular systems. *The Journal of chemical physics*, AIP, v. 92, n. 9, p. 5397–5403, 1990. Citado na página 42.

BECKER, S. et al. Investigation of the predissociation of so 2: State selective detection of the so and o fragments. *Chemical physics*, Elsevier, v. 196, n. 1, p. 275–291, 1995. Citado na página 67.

BENE, J. E. D.; WATTS, J. D.; BARTLETT, R. J. Coupled-cluster calculations of the excitation energies of benzene and the azabenzenes. *The Journal of chemical physics*, AIP Publishing, v. 106, n. 14, p. 6051–6060, 1997. Citado na página 30.

BIARGE, J.; MORCILLO, J.; HERRANZ, J. On interpretation of infra-red intensities in gases. *Anales de la Real Sociedad Espanola de Fisica y Química*, v. 57, n. 3-4, p. 81, 1961. Citado na página 29.

BOAL, D. et al. Matrix isolation laser raman spectroscopy in inorganic chemistry. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 231, n. 25, p. 174–175, 1971. Citado na página 80.

BOUVIER, A. et al. Contribution to the analysis of the3a2? x1a1 "wulf" transition of ozone by high-resolution fourier transform spectrometry. *Journal of molecular spectroscopy*, Elsevier, v. 190, n. 2, p. 189–197, 1998. Citado na página 54.

BRAND, J.; NANES, R. The 3000–3400 å absorption of sulfur dioxide. *Journal of Molecular Spectroscopy*, Elsevier, v. 46, n. 2, p. 194–199, 1973. Citado na página 67.

BRILLOUIN, L. Les problèmes de perturbations et les champs self-consistents. *Journal de Physique et le Radium*, Société Française de Physique, v. 3, n. 9, p. 373–389, 1932. Citado na página 34.

CIOSLOWSKI, J. General and unique partitioning of molecular electronic properties into atomic contributions. *Physical review letters*, APS, v. 62, n. 13, p. 1469, 1989. Citado na página 49.

CIOSLOWSKI, J. A new population analysis based on atomic polar tensors. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 111, n. 22, p. 8333–8336, 1989. Citado 2 vezes nas páginas 31 e 49.

ČÍŽEK, J. On the correlation problem in atomic and molecular systems. calculation of wavefunction components in ursell-type expansion using quantum-field theoretical methods. *The Journal of Chemical Physics*, AIP, v. 45, n. 11, p. 4256–4266, 1966. Citado 3 vezes nas páginas 36, 37 e 38.

ČÍŽEK, J. On the use of the cluster expansion and the technique of diagrams in calculations of correlation effects in atoms and molecules. *Advances in Chemical Physics: Correlation Effects in Atoms and Molecules, Volume 14*, Wiley Online Library, p. 35–89, 2007. Citado 3 vezes nas páginas 36, 37 e 38.

COOK, R. L.; LUCIA, F. C. D.; HELMINGER, P. Molecular force field and structure of hydrogen sulfide: Recent microwave results. *Journal of Molecular Structure*, Elsevier, v. 28, n. 2, p. 237–246, 1975. Citado 2 vezes nas páginas 117 e 162.

CROWTHER, S. A.; BROWN, J. M. The 313nm band system of seo 2. part 2: rotational structure. *Journal of molecular spectroscopy*, Elsevier, v. 225, n. 2, p. 206–221, 2004. Citado 2 vezes nas páginas 79 e 80.

CULOT, F.; LIÉVIN, J. Ab initio calculation of vibrational dipole moment matrix elements. ii. the water molecule as a polyatomic test case. *Physica Scripta*, IOP Publishing, v. 46, n. 6, p. 502, 1992. Citado na página 110.

DEMAS, J. *Excited state lifetime measurements*. [S.l.]: Elsevier, 2012. Citado na página 28.

DEUR, K.; MAZOUIN, L.; FROMAGER, E. Exact ensemble density functional theory for excited states in a model system: Investigating the weight dependence of the correlation energy. *Physical Review B*, APS, v. 95, n. 3, p. 035120, 2017. Citado na página 29.

EHARA, M. et al. Excited-state geometries and vibrational frequencies studied using the analytical energy gradients of the direct symmetry-adapted cluster–configuration interaction method. i. hax-type molecules. *The Journal of chemical physics*, AIP Publishing, v. 135, n. 4, p. 044316, 2011. Citado na página 31.

EHARA, M. et al. Symmetry-adapted-cluster configuration-interaction and equation-of-motion coupled-cluster studies of electronically excited states of copper tetrachloride and copper tetrabromide dianions. *Chemical Physics*, Elsevier, v. 399, p. 94–110, 2012. Citado na página 30.

ENGELHARD, T. et al. Deposition of tellurium films by decomposition of electrochemically-generated h 2 te: application to radiative cooling devices. *Thin solid films*, Elsevier, v. 370, n. 1, p. 101–105, 2000. Citado na página 30.

FARIA, S. H. et al. Quantum theory of atoms in molecules charge-charge flux-dipole flux models for the infrared intensities of x2cy (x= h, f, cl; y= o, s) molecules. *The Journal of Physical Chemistry A*, ACS Publications, v. 111, n. 32, p. 7870–7875, 2007. Citado na página 50.

FERRER, F. J. A.; SANTORO, F.; IMPROTA, R. The excited state behavior of cytosine in the gas phase: a td-dft study. *Computational and Theoretical Chemistry*, Elsevier, v. 1040, p. 186–194, 2014. Citado na página 29.

FLAUD, J. et al. High resolution study of the $\nu 2$, $2\nu 1$, $\nu 1 + \nu 3$, and $2\nu 3$bands of hydrogen telluride: Determination of equilibrium rotational constants and structure. *Journal of molecular spectroscopy*, Elsevier, v. 183, n. 2, p. 310–335, 1997. Citado na página 143.

FLAUD, J.-M. et al. Simultaneous analysis of the $2\nu 2$, $\nu 1$, and $\nu 3$bands of hydrogen telluride. *Journal of molecular spectroscopy*, Elsevier, v. 182, n. 2, p. 396–420, 1997. Citado na página 143.

FRISCH, M. et al. Gaussian 09, revision b. 01, gaussian. *Inc., Wallingford, CT*, v. 200, 2009. Citado na página 50.

FUKUDA, R.; NAKATSUJI, H. Formulation and implementation of direct algorithm for the symmetry-adapted cluster and symmetry-adapted cluster–configuration interaction method. *The Journal of chemical physics*, AIP Publishing, v. 128, n. 9, p. 094105, 2008. Citado na página 50.

GALASSO, V. A theoretical study of multiphoton bound-bound electronic transitions of h2o. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, IOP Publishing, v. 21, n. 21, p. 3595, 1988. Citado 3 vezes nas páginas 105, 106 e 162.

GALASSO, V. An ab initio study of multiphoton bound-bound electronic transitions of h2s. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, IOP Publishing, v. 22, n. 14, p. 2241, 1989. Citado 2 vezes nas páginas 118 e 119.

GALASSO, V. A theoretical study of multiphoton bound-bound electronic transitions of h2se and h2te. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, IOP Publishing, v. 23, n. 11, p. 1853, 1990. Citado 7 vezes nas páginas 130, 131, 132, 142, 143, 144 e 162.

GOMES, T. C. et al. Computational implementation of the model charge-charge flux-dipole flux for calculation and analysis of infrared intensities. *Química Nova*, SciELO Brasil, v. 31, n. 7, p. 1750–1754, 2008. Citado 2 vezes nas páginas 31 e 46.

GREBENSHCHIKOV, S. Y. et al. New theoretical investigations of the photodissociation of ozone in the hartley, huggins, chappuis, and wulf bands. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Royal Society of Chemistry, v. 9, n. 17, p. 2044–2064, 2007. Citado na página 54.

GREIN, F. Coupled cluster and density functional studies on geometries and energies of excited c2v states of ozone. *The Journal of chemical physics*, AIP Publishing, v. 130, n. 12, p. 124118, 2009. Citado 2 vezes nas páginas 54 e 55.

GREIN, F. Theoretical studies on the electronic spectrum of selenium dioxide. comparison with ozone and sulfur dioxide. *Chemical Physics*, Elsevier, v. 360, n. 1, p. 1–6, 2009. Citado 4 vezes nas páginas 30, 80, 81 e 175.

GUADAGNINI, P. H. et al. Core electron energies, infrared intensities, and atomic charges. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 119, n. 18, p. 4224–4231, 1997. Citado na página 31.

GUIZANI, C.; SANZ, F. E.; SALVADOR, S. Influence of temperature and particle size on the single and mixed atmosphere gasification of biomass char with h 2 o and co 2. *Fuel Processing Technology*, Elsevier, v. 134, p. 175–188, 2015. Citado na página 30.

GUSSONI, M. et al. Ab initio counterpart of infrared atomic charges: Charge fluxes. *Chemical Physics Letters*, Elsevier, v. 160, n. 2, p. 200–205, 1989. Citado na página 31.

HAIDUKE, R.; OLIVEIRA, A. de; BRUNS, R. Atomic mean dipole moment derivative and anisotropic contributions to molecular infrared intensity sums. *The Journal of Physical Chemistry A*, ACS Publications, v. 108, n. 32, p. 6788–6796, 2004. Citado na página 46.

HERZBERG, G. Molecular spectra and molecular structure. vol. 3: Electronic spectra and electronic structure of polyatomic molecules. *New York: Van Nostrand, Reinhold, 1966*, 1966. Citado 3 vezes nas páginas 54, 67 e 163.

HOY, A.; BRAND, J. Asymmetric structure and force field of the 1b2 (1a) state of sulphur dioxide. *Molecular Physics*, Taylor & Francis, v. 36, n. 5, p. 1409–1420, 1978. Citado na página 67.

HOY, A.; BUNKER, P. R. A precise solution of the rotation bending schrödinger equation for a triatomic molecule with application to the water molecule. *Journal of Molecular Spectroscopy*, Elsevier, v. 74, n. 1, p. 1–8, 1979. Citado na página 105.

HUANG, C.-L. et al. Spectra of jet-cooled 32 so 2 and 34 so 2 in systems ã 3 b 1 and b 3 a 2–x 1 a 1: Rotational structure of perturbed b 3 a 2. *The Journal of Chemical Physics*, AIP, v. 114, n. 3, p. 1187–1193, 2001. Citado na página 67.

HUBER, K.-P. *Molecular spectra and molecular structure: IV. Constants of diatomic molecules*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2013. Citado na página 105.

JACOX, M. E. *Vibrational and electronic energy levels of polyatomic transient molecules*. [S.l.]: American Chemical Society Washington, DC, 1994. Citado na página 54.

JOENS, J. A. Alternative assignments for the vibrational structure of the 3b1-x1a1 band system of so2. *Chemical physics letters*, Elsevier, v. 261, n. 6, p. 659–664, 1996. Citado na página 67.

JR, H. C. A.; PLYLER, E. K. Infrared spectrum of hydrogen sulfide. *The Journal of Chemical Physics*, AIP, v. 25, n. 6, p. 1132–1136, 1956. Citado na página 118.

KEITH, T.; BADER, R.; ARAY, Y. Structural homeomorphism between the electron density and the virial field. *International journal of quantum chemistry*, Wiley Online Library, v. 57, n. 2, p. 183–198, 1996. Citado na página 45.

KEITH, T. A. Aimall (version 16.01. 09). *TK Gristmill Software, Overland Park, KS, USA*, 2016. Citado na página 50.

KHAN, Z. M.; KHAN, S. A.; ZULFEQUAR, M. Study of thiol capped cdse quantum dots using seo 2 precursor for selenium source. *Materials Science in Semiconductor Processing*, Elsevier, v. 57, p. 190–196, 2017. Citado na página 30.

KWON, Y. J. et al. Enhancement of the benzene-sensing performance of si nanowires through the incorporation of teo 2 heterointerfaces and pd-sensitization. *Sensors and Actuators B: Chemical*, Elsevier, v. 244, p. 1085–1097, 2017. Citado na página 30.

LANDOLT, H.; BÖRNSTEIN, R.; HELLWEGE, K. *Molecular Constants: From Microwave, Molecular Beam, and Electron Spin Resonance Spectroscopy*. [S.l.]: Springer, 1974. Citado 2 vezes nas páginas 79 e 163.

LI, C. et al. Excited state intramolecular proton transfer (esipt) of 6-amino-2-(2-hydroxyphenyl) benzoxazole in dichloromethane and methanol: A td-dft quantum chemical study. *Journal of Luminescence*, Elsevier, v. 172, p. 29–33, 2016. Citado na página 29.

LI, W. et al. Generalized energy-based fragmentation approach for localized excited states of large systems. *The Journal of Physical Chemistry A*, ACS Publications, v. 120, n. 48, p. 9667–9677, 2016. Citado na página 29.

LöWDIN, P. O. Correlation problem in many-electron quantum mechanics i. review of different approaches and discussion of some current ideas. *Advances in chemical physics*, Wiley Online Library, v. 2, p. 207–322, 1959. Citado 2 vezes nas páginas 36 e 39.

MARTINIANO, H. F.; GALAMBA, N.; CABRAL, B. J. C. Ab initio calculation of the electronic absorption spectrum of liquid water. *The Journal of chemical physics*, AIP, v. 140, n. 16, p. 164511, 2014. Citado na página 176.

MASUKO, H. et al. Absorption spectrum of the h2s molecule in the vacuum ultraviolet region. *Canadian Journal of Physics*, NRC Research Press, v. 57, n. 5, p. 745–760, 1979. Citado na página 119.

MAYHEW, C.; CONNERADE, J. The high-resolution absorption spectra of hydrogen selenide and hydrogen telluride in the vacuum ultraviolet: I. rotational contour analyses and predissociation mechanisms for the first member of the h 2 se and h 2 te e series. *Journal of physics B: Atomic and molecular physics*, IOP Publishing, v. 19, n. 21, p. 3493, 1986. Citado 2 vezes nas páginas 130 e 131.

MCDOUALL, J. J.; PEASLEY, K.; ROBB, M. A. A simple mc scf perturbation theory: Orthogonal valence bond møller-plesset 2 (ovb mp2). *Chemical physics letters*, Elsevier, v. 148, n. 2, p. 183–189, 1988. Citado na página 29.

MORI, Y.; TAKANO, K. Reaction mechanism of di-$\pi$-methane rearrangement of 4-phenyl-4h-pyran: A casscf/mrmp2 study. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Elsevier, v. 219, n. 2, p. 278–284, 2011. Citado na página 29.

MUENOW, D. et al. Vaporization, thermodynamics and structures of species in the tellurium+ oxygen system. *Transactions of the Faraday Society*, Royal Society of Chemistry, v. 65, p. 3210–3220, 1969. Citado 3 vezes nas páginas 92, 93 e 163.

NAKATSUJI, H. Cluster expansion of the wavefunction. calculation of electron correlations in ground and excited states by sac and sac ci theories. *Chemical Physics Letters*, Elsevier, v. 67, n. 2-3, p. 334–342, 1979. Citado na página 39.

NASERTAYOOB, P.; SHAHBAZIAN, S. Revisiting the foundations of quantum theory of atoms in molecules (qtaim): The variational procedure and the zero-flux conditions. *International Journal of Quantum Chemistry*, Wiley Online Library, v. 108, n. 9, p. 1477–1484, 2008. Citado na página 45.

NOURY, S. et al. Topmod package. *Universite Pierre et Marie Curie*, 1997. Citado na página 50.

NOURY, S. et al. Computational tools for the electron localization function topological analysis. *Computers & chemistry*, Elsevier, v. 23, n. 6, p. 597–604, 1999. Citado na página 50.

OLIVEIRA, B. G.; ARAÚJO, R. C.; RAMOS, M. N. The qtaim molecular topology and the quantum-mechanical description of hydrogen bonds and dihydrogen bonds. *Química Nova*, SciELO Brasil, v. 33, n. 5, p. 1155–1162, 2010. Citado na página 46.

PERICOU-CAYERE, M.; GELIZE, M.; DARGELOS, A. Ab initio calculations of electronic spectra of h 2 s and h 2 s 2. *Chemical physics*, Elsevier, v. 214, n. 1, p. 81–89, 1997. Citado na página 176.

PERSON, W. B.; NEWTON, J. H. Dipole moment derivatives and infrared intensities. i. polar tensors. *The Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing, v. 61, n. 3, p. 1040–1049, 1974. Citado na página 29.

PERSON, W. B.; ZERBI, G. *Vibrational intensities in infrared and Raman spectroscopy*. [S.l.]: Elsevier Science Ltd, 1982. v. 20. Citado 3 vezes nas páginas 49, 67 e 71.

PORTMANN, S.; LÜTHI, H. P. Molekel: an interactive molecular graphics tool. *CHIMIA International Journal for Chemistry*, Swiss Chemical Society, v. 54, n. 12, p. 766–770, 2000. Citado na página 50.

QU, Z.-W. et al. The huggins band of ozone: Unambiguous electronic and vibrational assignment. *Journal of Chemical Physics*, American Institute of Physics, v. 120, n. 15, p. 6811–6814, 2004. Citado 2 vezes nas páginas 54 e 55.

RAUK, A.; COLLINS, S. The ground and excited states of hydrogen sulfide, methanethiol, and hydrogen selenide. *Journal of Molecular Spectroscopy*, Elsevier, v. 105, n. 2, p. 438–452, 1984. Citado na página 176.

SAVIN, A. et al. Electron localization in solid-state structures of the elements: the diamond structure. *Angewandte Chemie International Edition in English*, Wiley Online Library, v. 31, n. 2, p. 187–188, 1992. Citado na página 43.

SEKINO, H.; BARTLETT, R. J. Spin density of radicals by finite field many-body methods. *The Journal of chemical physics*, AIP, v. 82, n. 9, p. 4225–4229, 1985. Citado na página 38.

SERRANO-ANDRÉS, L.; SERRANO-PÉREZ, J. J. Calculation of excited states: molecular photophysics and photochemistry on display. In: *Handbook of Computational Chemistry*. [S.l.]: Springer Netherlands, 2012. p. 483–560. Citado na página 28.

SHAO, L.-M. et al. So 2 and nox emissions from sludge combustion in a co 2/o 2 atmosphere. *Fuel*, Elsevier, v. 109, p. 178–183, 2013. Citado na página 30.

SHIMANOUCHI, T. Tables of molecular vibrational frequencies. consolidated volume i. *Journal of physical and chemical reference data*, NIST, v. 6, n. 3, p. 993–1102, 1972. Citado 3 vezes nas páginas 105, 118 e 131.

SIEGBAHN, K. *ESCA applied to free molecules*. [S.l.]: North-Holland Pub. Co., 1969. Citado na página 31.

SNESKOV, K.; CHRISTIANSEN, O. Excited state coupled cluster methods. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, Wiley Online Library, v. 2, n. 4, p. 566–584, 2012. Citado na página 30.

SUTCLIFFE, B. T. The born-oppenheimer approximation. In: *Methods in Computational Molecular Physics*. [S.l.: s.n.], 1991. p. 407. Citado na página 33.

THOULESS, D. Stability conditions and nuclear rotations in the hartree-fock theory. *Nuclear Physics*, Elsevier, v. 21, p. 225–232, 1960. Citado 2 vezes nas páginas 36 e 37.

TRUONG, S. et al. Threshold photoelectron spectroscopy of h 2 o and d 2 o over the photon energy range 12–40ev. *Chemical Physics*, Elsevier, v. 355, n. 2, p. 183–193, 2009. Citado na página 105.

TSUNEDA, T.; NAKANO, H.; HIRAO, K. Study of low-lying electronic states of ozone by multireference mo/ller–plesset perturbation method. *The Journal of chemical physics*, AIP, v. 103, n. 15, p. 6520–6528, 1995. Citado na página 175.

TYUTEREV, V. G. et al. Determination of the effective ground state potential energy function of ozone from high-resolution infrared spectra. *Journal of molecular spectroscopy*, Elsevier, v. 198, n. 1, p. 57–76, 1999. Citado 3 vezes nas páginas 53, 54 e 163.

UNDERWOOD, J. et al. The intriguing near-ultraviolet photochemistry of h 2 te. *Chemical physics letters*, Elsevier, v. 362, n. 5, p. 483–490, 2002. Citado 2 vezes nas páginas 30 e 143.

WANG, H. et al. Kinetic and products study of the gas-phase reaction of lewisite with ozone under atmospheric conditions. *Journal of Environmental Sciences*, Elsevier, v. 40, p. 3–9, 2016. Citado na página 30.

WANG, L. et al. Optical sulfur dioxide sensor based on broadband absorption spectroscopy in the wavelength range of 198–222nm. *Sensors and Actuators B: Chemical*, Elsevier, v. 241, p. 146–150, 2017. Citado na página 67.

WIBERG, K. B.; OLIVEIRA, A. E. de; TRUCKS, G. A comparison of the electronic transition energies for ethene, isobutene, formaldehyde, and acetone calculated using rpa, tddft, and eom-ccsd. effect of basis sets. *The Journal of Physical Chemistry A*, ACS Publications, v. 106, n. 16, p. 4192–4199, 2002. Citado na página 29.

WIBERG, K. B. et al. Comparison of cis-and eom-ccsd-calculated adiabatic excited-state structures. changes in charge density on going to adiabatic excited states. *The Journal of Physical Chemistry A*, ACS Publications, v. 109, n. 3, p. 466–477, 2005. Citado na página 28.

ZASORIN, E. et al. Electron-diffraction investigation of the selenium and tellurium dioxide molecules. *Journal of Structural Chemistry*, Springer, v. 15, n. 4, p. 588–590, 1974. Citado 4 vezes nas páginas 80, 92, 93 e 163.

ZGORELEC, Ž. et al. Sulphur cycling between terrestrial agroecosystem and atmosphere. *Archives of Industrial Hygiene and Toxicology*, v. 63, n. 3, p. 301–310, 2012. Citado na página 30.

ZHANG, Y.-f. et al. Ground and low-lying excited states of so 2 studied by the sac/sac-ci method. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, Elsevier, v. 859, n. 1, p. 7–10, 2008. Citado 3 vezes nas páginas 67, 68 e 175.

# APÊNDICE A – Força do Oscilador

Tabela 49 – Força do oscilador do grupo de moléculas $XO_2$, em u.a, para a simetria C2v dos 15 primeiros estados eletrônicos excitados singletos e tripletos.

| Estado | $O_3$ | $SO_2$ | $SeO_2$ | $TeO_2$ |
|---|---|---|---|---|
| $1^1A_2$ | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 |
| Ref. | 0,0000[a] | 0,0000[b] | 0,0000[c] | |
| $1^1B_1$ | 0,0000 | 0,0089 | 0,0023 | 0,0023 |
| Ref. | 0,0000[a] | 0,0095[b] | 0,0030[c] | |
| $1^1B_2$ | 0,0862 | 0,0996 | 0,0595 | 0,0251 |
| Ref. | 0,0880[a] | 0,0949[b] | 0,0600[c] | |
| $2^1A_1$ | 0,0054 | 0,0310 | 0,0240 | 0,0290 |
| Ref. | | 0,0201[b] | 0,0250[c] | |
| $2^1A_2$ | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 |
| Ref. | | | 0,0000[c] | |
| $2^1B_1$ | 0,0010 | 0,0022 | 0,0031 | 0,0051 |
| Ref. | | | 0,0020[c] | |
| $2^1B_2$ | 0,0458 | 0,0016 | 0,0012 | 0,0000 |
| Ref. | | | 0,0010[c] | |
| $1^3A_1$ | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 |
| $1^3A_2$ | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 |
| $1^3B_1$ | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 |
| $1^3B_2$ | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 |
| $2^3A_1$ | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 |
| $2^3A_2$ | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 |
| $2^3B_1$ | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 |
| $2^3B_2$ | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 |

[a](TSUNEDA; NAKANO; HIRAO, 1995), [b](ZHANG et al., 2008), [c](GREIN, 2009b)
Os dados das referências *a*, *b* e *c* são teóricos.

Tabela 50 – Força do oscilador do grupo de moléculas $H_2X$, em u.a, para a simetria C2v dos 15 primeiros estados eletrônicos excitados singletos e tripletos.

| Estado | $H_2O$ | $H_2S$ | $H_2Se$ | $H_2Te$ |
|---|---|---|---|---|
| $1^1A_2$ | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 |
| Ref. | | 0,0000[b] | 0,0000[c] | |
| $1^1B_1$ | 0,0470 | 0,0560 | 0,0540 | 0,0409 |
| Ref. | 0,0497[a] | 0,0752[b] | 0,0663[c] | |
| $1^1B_2$ | 0,0118 | 0,0073 | 0,0008 | 0,0035 |
| $2^1A_1$ | 0,0701 | 0,1062 | 0,1059 | 0,0050 |
| Ref. | 0,0732[a] | | | |
| $2^1A_2$ | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 |
| Ref. | | 0,0000[b] | | |
| $2^1B_1$ | 0,0064 | 0,0035 | 0,0010 | 0,0214 |
| Ref. | 0,0052[a] | 0,0024[b] | | |
| $2^1B_2$ | 0,0157 | 0,0417 | 0,1267 | 0,2143 |
| $1^3A_1$ | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 |
| $1^3A_2$ | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 |
| $1^3B_1$ | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 |
| $1^3B_2$ | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 |
| $2^3A_1$ | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 |
| $2^3A_2$ | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 |
| $2^3B_1$ | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 |
| $2^3B_2$ | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 |

[a](MARTINIANO; GALAMBA; CABRAL, 2014), [b](PERICOU-CAYERE; GELIZE; DARGELOS, 1997), [c](RAUK; COLLINS, 1984)
Os dados das referências *a*, *b* e *c* são teóricos.