



**UNIVERSIDADE FEDERALE RURAL DO
RIO DE JANEIRO**

INSTITUTO DE QUÍMICA

**PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM
QUÍMICA**

DISSERTAÇÃO

**ESTUDOS TEÓRICOS DA FOTOISOMERIZAÇÃO DE BUTADIENO E
BUTADIENO SUBSTITUÍDO**

LAÍS PETRA MACHADO

2019



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**ESTUDOS TEÓRICOS DA FOTOISOMERIZAÇÃO DE BUTADIENO E
BUTADIENO SUBSTITUÍDO**

LAÍS PETRA MACHADO

Sob a orientação do(a) Professor(a)

Dra. CLARISSA OLIVEIRA DA SILVA

e Co-Orientação do professor

Dr. MÁRCIO SOARES PEREIRA

*Dissertação submetida
como requisito parcial
para obtenção do grau de
Mestra em Química, no
Programa de Pós-
Graduação em Química,
Área de Concentração
em Química.*

Seropédica - RJ
Março de 2019

Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro
Biblioteca Central / Seção de Processamento Técnico

Ficha catalográfica elaborada
Com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

M149e Machado, Laís Petra, 1992-
ESTUDOS TEÓRICOS DA FOTOISOMERIZAÇÃO DE BUTADIENO E
BUTADIENO SUBSTITUÍDO / Laís Petra Machado. - 2019.
112 f.

Orientadora: CLARISSA OLIVEIRA DA SILVA.
Coorientador: MARCIO SOARES PEREIRA.
Dissertação (Mestrado). -- Universidade Federal
Rural do Rio de Janeiro, Programa de Pós Graduação em
Química, 2019.

1. Butadieno. 2. Fotoisomerização. 3. Butadieno
Substituído. 4. Interseção Cônica. I. DA SILVA, CLARISSA
OLIVEIRA, 1970-, orient. II. PEREIRA, MARCIO SOARES,
1979-, coorient. III Universidade Federal Rural do
Rio de Janeiro. Programa de Pós Graduação em Química.
IV. Título.

UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

LAIS PETRA MACHADO

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de Mestra em Química, no Programa de Pós-Graduação em Química, Área de Concentração em Química.

DISSERTAÇÃO APROVADA EM 13/03/2019

Marcio Soares Pereira. Dr. UFRRJ

Thiago Messias Cardozo. Dr. UFRJ

Antônio Marques da Silva Júnior. Dr. UFRRJ

*Ao meu amado namorado, que sempre
me motivou e me incentivou.*

Agradecimentos

Agradeço a Deus por me acompanhar e me guiar. Por colocar tantas bênçãos na minha vida.

Agradeço a minha santinha Bakhita por sempre ouvir e atender minhas precesse.

Aos meu pai, sou agradecida por tanto amor e dedicação. Vocês sempre me apoiam e estão comigo. Serei eternamente grata.

Agradeço ao meu irmão Leonan, à minha cunhada Luisa e ao meu primo Mário por todo carinho e amor.

Ao Felipe, meu namorado, agradeço por todo companheirismo e dedicação, por todo incentivo.

Agradeço à Fátima por toda ajuda, preocupação e carinho.

Aos meus orientadores, Márcio e Clarissa, agradecida pela paciência, pelo conhecimento compartilhado e pela dedicação.

Agradeço aos meus amigos, Glauco, Giu e Gabi por toda a amizade.

Agradeço também ao LNCC – Laboratório Nacional de Computação Científica.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

À todos vocês, meu eterno agradecimento.

RESUMO

A interação da luz com a matéria se faz presente em diversos processos importantes da natureza. Fótons são empregados por sistemas naturais como doadores de energia ou como elementos de informação. A partir da energia proveniente dos fótons a isomerização Z-E da ligação C=C pode ser induzida como, por exemplo, na molécula do butadieno. A isomerização consiste em um processo fotoquímico largamente explorado e forma a etapa fundamental em muitos processos fotobiológicos como, por exemplo, visão, bomba de íons induzida pela luz e fototaxia. O projeto tem como objetivo obter pontos estacionários da superfície da energia potencial para as moléculas de butadieno substituído com grupo Cl, butadieno substituídos com carbonila (CHO), butadieno substituído com o grupo amina (NH₂) e butadieno. A descrição da superfície gera um modelo para a compreensão da influência dos grupos na geometria e no processo de fotoisomerização. Como ponto de partida para as investigações no estado excitado, foram mapeadas as configurações das moléculas que correspondem aos estados de energia mínima no estado fundamental através do método Hartree Fock (HF). Todas as moléculas foram otimizadas (S₀) no método CASSCF, no qual escolhemos, para as moléculas de butadieno substituídas com carbonila seis orbitais e seis elétrons, para os butadienos substituídos com cloro, para o butadieno substituído com amina e para o butadieno foram escolhidos quatro orbitais e quatro elétrons. Além dos mínimos no estado excitado, encontrou-se quatro mínimos na interseção cônica (IC) para o cloro-butadieno, três mínimos na IC para o butadieno, três mínimos da IC para o pentadienal e quatro mínimos da IC para a molécula amina-butadieno. Ao comparar os resultados dos mínimos da IC das moléculas de butadieno substituído com os resultados encontrados no trabalho para a molécula de butadieno percebe-se que os substituintes não alteram significativamente a geometria da interseção do butadieno sem substituinte. Entretanto, encontrou-se também uma IC que, possivelmente, está associada ao processo de dissociação do cloro e também duas IC que possivelmente estão associadas ao controle da fotoisomerização, visto que com a amina como substituinte apenas a dupla próxima ao substituinte isomerizou, enquanto a outra dupla se manteve.

Palavras-chave: Fotoisomerização, butadieno, pentadienal

ABSTRACT

The interaction of light with matter is really important in several processes of nature. Photons are employed by natural systems as energy donors or as information elements. The energy from photons, for example, is used in the Z-E isomerization of the C = C bond of the butadiene molecule. Isomerization consists of a photochemical process widely explored and it is the fundamental step of many photobiological processes, such as vision, light-induced ion bomb and phototaxis. This work aims to obtain stationary points from the surface of the potential energy of the butadiene molecules substituted with the Cl group, butadiene substituted with carbonyl (CHO), butadiene substituted with the amine group (NH₂) and butadiene. The surface description provides a model for understanding the influence of the groups on the geometry and the photoisomerization process. As a starting point for the investigations in the excited state, the configurations of the molecules corresponding to minima in the potential energy surface of the ground state have been mapped with the CASSCF method. For the carbonyl substituted butadiene molecule, an active space of six orbitals and six electrons was chosen, while, for the chlorinated substituted butadienes, amine substituted butadiene and butadiene, an active space of four orbitals and four electrons was chosen. In addition to the minima in the excited state, four minima have been found at the conic intersection (CI) for chlorobutadiene, three minima at CI for butadiene, three minima at CI for pentadienal and four minima at CI for the amine-butadiene molecule. When comparing the results of the global minimum at the CI of the substituted butadiene molecules with the results for the butadiene molecule, it is realized that the substituents do not significantly alter the geometry of the intersection of the butadiene. However, a CI has been found which is possibly associated with the chlorine dissociation process. Furthermore, two CI's for the amine substituted butadiene are possibly associated with the photoisomerization control, as only the double bond next to the substituent seems to be isomerized.

Keywords: Photoisomerization, butadiene, pentadienal

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Isomerização do retinal.

Figura 2 – a) Cruzamento evitado; b) Interseção cônica

Figura 3 – Processo Fotoquímico.

Figura 4 – Definição das coordenadas internas do isômero trans.

Figura 5 – Fotos instantâneas da fotoisomerização ao longo de um caminho de ramificação.

Figura 6 – Estruturas molecular do ciclopentadieno e de seus análogos substituídos.

Figura 7 – Mínimos da interseção cônica, onde (a) representa a IC central, (b) a IC s-cisoid e (c) a IC s - transoid.

Figura 8 – Possíveis caminhos de reação de s-cis e s-trans do estado excitado.

Figura 9 – Níveis de energia em um oscilador harmônico.

Figura 10 – Interseção cônica no plano ramificador.

Figura 11 – Gráfico de coordenada de reação.

Figura 12 – Espaços de orbitais moleculares empregados no método CASSCF.

Figura 13 – Representação do espaço ativo.

Figura 14 – Geometrias otimizadas no método CASSCF do butadieno sem substituinte. As distâncias de ligações encontram-se em angstrom.

Figura 15 – Exemplo de excitação vertical.

Figura 16 – Confôrmeros otimizadas no método CASSCF no estado excitado. As distâncias das ligações encontram-se em angstrom.

Figura 17 – Mínimos de energia encontrados por Olivucci no estado excitado. As distâncias das ligações encontram-se em angstrom.

Figura 18 – Mínimos encontrados na interseção cônica.

Figura 19 – Interseções cônicas do butadieno. As distâncias das ligações encontram-se em angstrom.

Figura 20 – A figura representa os vetores do branching plane para o mínimo Interseção butadieno (IC1). (a) vetor de diferença de gradiente e (b) vetor de acoplamento não adiabático.

Figura 21 – A figura representa os vetores do branching plane para o mínimo Interseção butadieno (IC2). (a) vetor de diferença de gradiente e (b) vetor de acoplamento não adiabático.

Figura 22 – A figura representa os vetores do branching plane para o mínimo Interseção butadieno (IC3). (a) vetor de diferença de gradiente e (b) vetor de acoplamento não adiabático.

Figura 23 – Geometrias otimizadas no método CASSCF dos confômeros cis do butadieno substituído com CHO. As distâncias das ligações encontram-se em angstrom.

Figura 24 – Geometrias otimizadas no método CASSCF dos confômeros trans do butadieno substituído com CHO. As distâncias das ligações encontram-se em angstrom.

Figura 25 – O gráfico representa a energia relativa dos confômeros de pentadienal nos dois níveis de cálculo.

Figura 26 – Geometrias dos estados de transição do penta-2,4-dienal que foram propostas entre os confômeros cis. As distâncias das ligações encontram-se em angstrom.

Figura 27 – Geometrias dos estados de transição do penta-2,4-dienal que foram propostas entre os confômeros trans. As distâncias das ligações encontram-se em angstrom.

Figura 28 – Mapeamento energético da superfície do butadieno substituído com CHO no nível HF e CASSCF – isômero Z.

Figura 29 – Mapeamento energético da superfície do butadieno substituído com CHO no nível HF e no CASSCF – isômeros E.

Figura 30 – Geometrias otimizadas em nível CASSCF para os confômeros cis do butadieno substituído com CHO no estado excitado. As distâncias das ligações encontram-se em angstrom.

Figura 31 – Geometrias otimizadas em nível CASSCF para os confômeros trans do butadieno substituído com CHO no estado excitado. As distâncias das ligações encontram-se em angstrom.

Figura 32 – Energia relativa dos diferentes confômeros de butadieno substituído em S0 e S1.

Figura 33 – Confômeros de cadeia linear que originaram os ciclos – butadienos substituídos com CHO. As distâncias das ligações encontram-se em angstrom.

Figura 34 – Energias relativas para as moléculas de ciclo-buteno-carbaldeído em 2 níveis de cálculo.

Figura 35 – Estruturas de interseção cônica otimizados no nível CASSCF. As distâncias das ligações encontram-se em angstrom.

Figura 36 – A figura representa os vetores do branching plane para o mínimo IC1 da interseção cônica do penta-2,4-dienal. a) vetor de diferença de gradiente e (b) vetor de acoplamento não adiabático.

Figura 37 – A figura representa os vetores do branching plane para o mínimo IC2 da interseção cônica do penta-2,4-dienal. (a) vetor de diferença de gradiente e (b) vetor de acoplamento não adiabático.

Figura 38 – A figura representa os vetores do branching plane para o mínimo IC3 da interseção cônica do penta-2,4-dienal. (a) vetor de diferença de gradiente e (b) vetor de acoplamento não adiabático.

Figura 39 – Estruturas de mínimo de energia para cloro-1,3-butadieno no estado fundamental otimizados no nível CASSCF. As distâncias das ligações encontram-se em angstrom.

Figura 40 – O gráfico representa a energia relativa dos confôrmeros de cloro-1,3-butadieno nos dois níveis de cálculo. As distâncias das ligações encontram-se em angstrom.

Figura 41 – Geometrias dos estados de transição do cloro 1,3 butadieno que foram propostas. As distâncias das ligações encontram-se em angstrom.

Figura 42 – A figura representa o Mapeamento Energético dos Confôrmeros de cadeia aberta do butadieno substituído com cloro e os respectivos estados de transição.

Figura 43 – Confôrmeros otimizados no método CASSCF no estado excitado. As distâncias das ligações encontram-se em angstrom.

Figura 44 – Energias relativas para as moléculas de cloro-butadieno em 1 nível de cálculo para o estado fundamental e para o estado excitado. O método CASSCF foi realizado com a base aug-cc-Pvdz.

Figura 45 – Mínimos cisoides do butadieno relatados no trabalho.

Figura 46 – Processo de ciclização dos confôrmeros de butadieno substituídos com Cl. As distâncias das ligações encontram-se em angstrom.

Figura 47 – Interseções cônicas do butadieno substituído com Cl. As distâncias das ligações encontram-se em angstrom.

Figura 48 – A figura representa os vetores do branching plane para o mínimo IC1 da interseção do cloro-butadieno. (a) vetor de diferença de gradiente e (b) vetor de acoplamento não adiabático.

Figura 49 – A figura representa os vetores do branching plane para o mínimo IC2 da interseção do cloro-butadieno. (a) vetor de diferença de gradiente e (b) vetor de acoplamento não adiabático.

Figura 50 – A figura representa os vetores do branching plane para o mínimo IC3 da interseção do cloro-butadieno. (a) vetor de diferença de gradiente e (b) vetor de acoplamento não adiabático.

Figura 51 – A figura representa os vetores do branching plane para o mínimo IC4 da interseção do cloro-butadieno. (a) vetor de diferença de gradiente e (b) vetor de acoplamento não adiabático.

Figura 52 – Possível caminho de reação para o cloro-1,3-butadieno através de uma interseção cônica.

Figura 53 – Estruturas de mínimo de energia para amina-butadieno no estado fundamental otimizados no nível CASSCF. As distâncias das ligações encontram-se em angstrom.

Figura 54 – O gráfico representa a energia relativa dos confôrmeros de amina-1,3-butadieno a nível de cálculo CASSCF. As distâncias das ligações encontram-se em angstrom.

Figura 55 – Confôrmeros otimizados no método CASSCF no estado excitado. As distâncias das ligações encontram-se em angstrom.

Figura 56 – Interseções cônicas do amina-butadieno. As distâncias das ligações encontram-se em angstrom.

Figura 57 – A figura representa os vetores do branching plane para o mínimo IC1. (a) vetor de diferença de gradiente e (b) vetor de acoplamento não adiabático.

Figura 58 – A figura representa os vetores do branching plane para o mínimo IC2. (a) vetor de diferença de gradiente e (b) vetor de acoplamento não adiabático.

Figura 59 – A figura representa os vetores do branching plane para o mínimo IC3. (a) vetor de diferença de gradiente e (b) vetor de acoplamento não adiabático.

Figura 60 – A figura representa os vetores do branching plane para o mínimo IC4. (a) vetor de diferença de gradiente e (b) vetor de acoplamento não adiabático.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Apresenta os valores de energia corrigidos com o ZPE obtidos a partir da otimização das geometrias em nível CASSCF. Os valores se encontram em hartree.

Tabela 2 – Apresenta os valores de energia corrigidos com o ZPE obtidos a partir da otimização das geometrias em nível CASSCF. Os valores se encontram em hartree.

Tabela 3 – Apresenta os valores de energia corrigidos com o ZPE obtidos a partir da otimização das geometrias em diferentes níveis de cálculo. Os valores se encontram em hartree.

Tabela 4 – Apresenta os valores de energia corrigidos com o ZPE obtidos a partir da otimização dos pontos de sela nos dois níveis de cálculo. Os valores se encontram em hartree.

Tabela 5 – Energia do Estado Fundamental e o Estado Excitado. E a energia relativa do estado fundamental.

Tabela 6 – Apresenta os valores de energia corrigidos com o ZPE obtidos a partir da otimização das geometrias em diferentes níveis de cálculo. Os valores se encontram em hartree.

Tabela 7 – Apresenta os valores de energia corrigidos com o ZPE obtidos a partir da otimização dos pontos de sela em diferentes níveis de cálculo. Os valores se encontram em hartree.

Tabela 8 – Energia dos confôrmeros cíclicos para butadieno substituído com Cl. Os valores se encontram em hartree.

Tabela 9 – Apresenta os valores de energia corrigidos com o ZPE obtidos a partir da otimização das geometrias a nível de cálculo CASSCF. Os valores se encontram em hartree.

Tabela 10 – Apresenta os valores de energia obtidos a partir da otimização das geometrias no nível de cálculo CASSCF. E a energia relativa dos confôrmeros.

Tabela 11 – Diferença de energia entre os mínimos e o mínimo mais estável de cada molécula.

LISTA DE SÍMBOLOS

\hat{H}	Operador Hamiltoniano
Ψ	Função de onda
E	Energia.
R	Conjunto das três coordenadas do espaço
\hbar	Constante ($\hbar=h/2.\pi$)
h	Constante de Plank
m	massa da partícula
$V(r, t)$	função da energia potencial do sistema
N	Núcleo
E	Elétrons
T_n	Energia cinética nuclear
V_{NN}	Energia potencial entre os núcleos
T_e	Energia cinética eletrônica
V_{ee}	Energia potencial entre os elétrons
V_{Ne}	Energia potencial elétron-núcleo;
$\Psi(r,R)$	Função de onda total
$\Psi_e(r;R)$	Função de onda que descreve o movimento dos elétrons
$\Psi_N(R)$	Função que descreve o movimento dos núcleos
$E(R)$	Energia eletrônica
H_N	Hamiltoniano do núcleo
H_e	Hamiltoniano do elétron
P	Densidade eletrônica

LISTA DE ABREVIações E SIGLAS

PDT	Terapia fotodinâmica
ICs	Interseções cônicas
IC	Interseção cônica
Fs	Fentonssegundos
HF	Hartree-Fock
MP	Teoria de perturbação de Moller-Plesset
DFT	Teoria do funcional densidade
CoupledCluster	<i>Coupled-cluster theory</i>
SEP	Superfície de energia potencial
MMVB	Mecânica molecular de ligações de valência
TRPES	Espectroscopia de fotoelétrons resolvida no tempo
CPDs	Ciclopentadienos substituídos
E_c	Energia cinética
E_p	Energia potencial
BO	Born-Oppenheimer
ET	Estado de transição
GTO	<i>Gaussian Type Orbitals</i>
SCF	<i>Self Consistent Field</i>
LDA	<i>Local Density Approximation</i>
GGA	<i>Generalized Gradient Approximation</i>
CI	Interação de configurações
CIS	Interação de configurações de excitações simples

FCI	<i>Full configuration</i>
MCSCF	Método do campo autoconsistente multiconfiguracional
CASSCF	<i>Complete Active Space Self Consistent Field</i>
RASSCF	<i>Restricted Active Space Self Consistent Field</i>
SERID	Dinâmica de Radiação Íon-Elétron

Sumário

1.0 Introdução

1.1 Objetivos

2.0 Fundamentação teórica

2.1 Rendimento quântico de um cromóforo da retina

2.2 Mecanismo detalhado para a fotoisomerização do butadieno

2.3 Modificação da interseção cônica de derivados de butadieno

2.4 Dinâmica da interseção cônica no processo de visão

2.5 Efeito dos substituintes na dinâmica de interseções cônicas: Ciclopentadienos

2.6 Butadieno

3.0 Metodologia

3.1 Mecânica quântica

3.2 Equação de Schrödinger

3.3 Energia

3.4 Energia de ponto zero

3.5 Aproximação de Born-Oppenheimer

3.6 Interseção cônica

3.7 Estado de transição

3.8 Geometria de mínimo de energia

3.9 Frequência

3.10 Métodos ab initio

3.11 Hartree-Fock

3.12 Interação de configurações (CI)

3.13 Método MCSCF

3.14 O método CASSCF

3.15 MCSCF – construção do espaço ativo

4.0 Resultados

4.1 Butadieno

4.1.1 Estado fundamental

4.1.2 Estado excitado

4.1.3 Interseção cônica

4.2 Butadieno substituído com CHO

4.2.1 Estado fundamental

4.2.2 Estado de transição

4.2.3 Estado excitado

4.2.4 Confôrmeros cíclicos

4.2.5 Interseção cônica

4.3 Butadieno substituído com Cl

4.3.1 Estado fundamental

4.3.2 Estado de transição

4.3.3 Estado excitado

4.3.4 Confôrmeros cíclicos

4.3.5 Interseção cônica

4.4 Amina-butadieno

4.4.1 Estado fundamental

4.4.2 Estado excitado

4.4.3 Interseção cônica

5.0 Considerações finais

1.0 Introdução

A interação entre a luz e a matéria está presente em diversos processos importantes na natureza. O feixe de luz é constituído por pacotes de energia denominados fótons, que são utilizados por sistemas naturais como elementos de informação ou como quantas de energia. A luz é uma das mais importantes fontes de energia e é convertida em energia química no processos de fotossíntese realizado por plantas, bactérias e protistas. A luz também pode ser usada como um sinal em processos de visão ou fototropismo, por exemplo.

Processos induzidos pela luz são a base de inúmeros fenômenos naturais e artificiais. Esses processos possuem diferentes aplicações e o tipo e a utilidade dessas aplicações dependem do grau de complexidade e organização dos sistemas químicos que interagem com a luz recebendo os fótons. A interação da luz com a matéria tem sido bastante estudada em sistemas multicomponente como, por exemplo, dispositivos e máquinas moleculares onde os sistemas realizam funções diante de um estímulo luminoso, terapia fotodinâmica (PDT) para tratamento de tumores pequenos e superficiais, células fotoeletroquímicas a fim de obter avanços nessas áreas. O conhecimento de processos básicos dessa interação também pode trazer melhor entendimento em processos como fotossíntese e fototropismo (SEMERARO, 2007; OCHSNER, 1997; SAVOLAINEN, 2008; NUSSENZVEIG, 1998).

Em uma escala molecular um dos mecanismos mais simples de conversão da luz em movimentos mecânicos é a isomerização E-Z da ligação C=C induzida por estímulos luminosos. A isomerização induzida por fótons é um processo fotoquímico amplamente estudado e configura a etapa fundamental em diversos sistemas fotobiológicos como, por exemplo: visão, bomba de íons induzida por luz e fototaxia (DUGAVE, 2003).

No contexto de memórias óticas este processo oferece diferentes possíveis usos tecnológicos, o que justifica o grande interesse no fenômeno. Diversos sistemas fotobiológicos são baseados na interação da luz com algum tipo de rodopsina, que é composta por uma parte proteica (opsina) e um cofator (retinal), que se liga à proteína por meio de uma base de Schiff. O retinal é um cromóforo poliênico com um grupamento aldeídico (BIRGE, 1999).

A **Figura 1** abaixo mostra o processo de fotoisomerização que ocorre no processo de visão com o retinal.

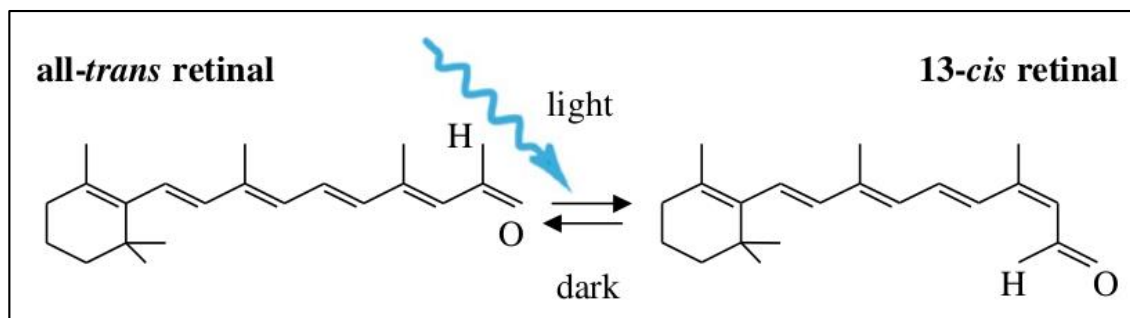


Figura 1 – Isomerização do retinal (OPEN OPTOGENETICS, 2019).

Como mostrado na **Figura 1**, quando a luz incide na rodopsina ocorre a isomerização E-Z de uma das duplas ligações do retinal. Como o retinal possui um papel importante em sistemas biológicos, se faz importante o estudo do processo de fotoisomerização de polienos e polienos substituídos. Neste projeto será utilizado o butadieno como molécula modelo para o estudo do mecanismo de fotoisomerização. Estudos de fotoisomerização têm sido feitos com bases de Schiff e, em particular, com o retinal ou um modelo para ele sob a forma de base de Schiff. Estes estudos têm sido realizados em vácuo e na presença de solvente e proteínas (LOGUNOV, 2012; VUKOVIC, 2013; ROHRIG, 2004; SINICROPI, 2003).

Os compostos policonjugados além de sofrerem a fotoisomerização também podem sofrer reações eletrocíclicas, induzidas pela luz, na qual uma ligação π é convertida em uma ligação sigma originando a formação de ciclos e vice-versa. As reações eletrocíclicas são facilmente encontradas na natureza em processos como, por exemplo, biossíntese de Colecalciferol (vitamina D3), e também são de extrema importância em síntese orgânica, pois possuem características estereoquímicas, personificadas nas regras de Woodward e Hoffmann (BEAUDRY, 2005; CAREY, 2007).

Portanto, o projeto também possui o objetivo de obter pontos estacionários da superfície da energia potencial para ciclobuteno e para o ciclobuteno substituído. Esta descrição da superfície pode gerar um modelo para a compreensão da

influência dos grupos na geometria da interseção cônica e no processo de fotoisomerização.

O estudo utiliza métodos de química quântica computacional, ou seja, métodos teóricos implementados computacionalmente. Em química os métodos teóricos são divididos basicamente em dois tipos: métodos clássicos ou métodos quânticos e a escolha varia com tipo de problema que se deseja estudar. Para descrever a estrutura eletrônica e a quebra ou formação de ligações químicas é necessário utilizar os métodos quânticos. Conseqüentemente, o trabalho será abordado quanticamente.

O modelo empregado por todos os métodos apresentados no trabalho se baseia na teoria dos orbitais moleculares e duas abordagens podem ser empregadas. Existem os métodos chamados *ab initio*, em que as soluções são obtidas resolvendo todas as equações e sem utilizar nenhum parâmetro experimental, e os semi-empíricos, onde existem algumas simplificações baseadas em resultados experimentais ou em outros resultados teóricos. Neste trabalho serão utilizados os métodos *ab initio* (KLESSINGER, 1995).

Até os anos 90, o estudo da interação da luz com as moléculas era abordado de forma unidimensional, no qual após uma fotoexcitação a molécula retornava ao estado eletrônico fundamental por cruzamentos evitados das superfícies de energia potencial. Em contraste, o modelo atual, que, na verdade, tem se mostrado bastante comum, enfatiza o papel de interseções cônicas (ICs) – configurações moleculares nas quais dois estados eletrônicos são degenerados. No ponto de interseção do cone, os dois estados são degenerados, e a medida que ocorre um afastamento por uma quantidade infinitesimal no plano, a degenerescência é removida (KLESSINGER, 1995).

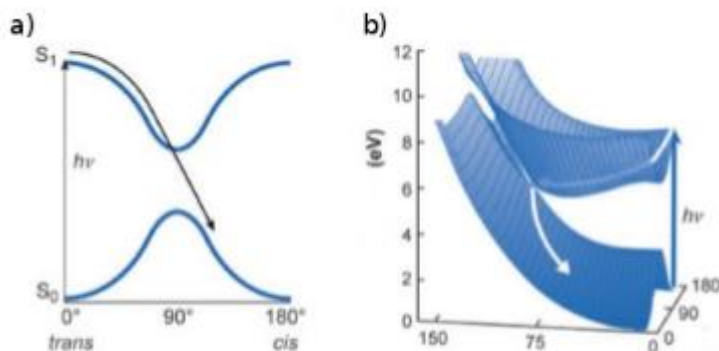


Figura 2 – a) Cruzamento evitado; b) Interseção cônica (LEVINE, 2007).

A **Figura 2a** permite a visualização da descrição do decaimento do estado S₁ e o destino da molécula no estado S₀ unidimensionalmente. No caso da fotoisomerização, o grau de liberdade natural para modelar tal processo é o movimento de torção da ligação C=C. A figura resultante está representada na **Figura 2b** e forma a base para a descrição da fotoisomerização encontrada em livros texto (LEVINE, 2007).

A fotoquímica passou a enfatizar interseções cônicas (IC) quando ocorreram avanços em métodos *ab initio* de química quântica, que permitiram a localização de ICs em diversas moléculas e a observação de tempos de vida com espectroscopia *pump-probe* de femtossegundo, observação esta, que é incompatível com os tempos de meia vida esperados para um decaimento através de um cruzamento evitado (LEVINE, 2007).

Um processo fotoquímico pode ser normalmente descrito pela seguinte sucessão de etapas: a primeira etapa consiste na excitação vertical da molécula, que se encontra inicialmente em um mínimo de energia no estado fundamental; posteriormente há um relaxamento da geometria da molécula no estado excitado – a molécula “caminha” na superfície de potencial do estado excitado; eventualmente a molécula alcança uma interseção cônica e decai para o estado fundamental, possivelmente através de mais de um canal. A **Figura 3** ilustra este processo (KLESSINGER, 1995).

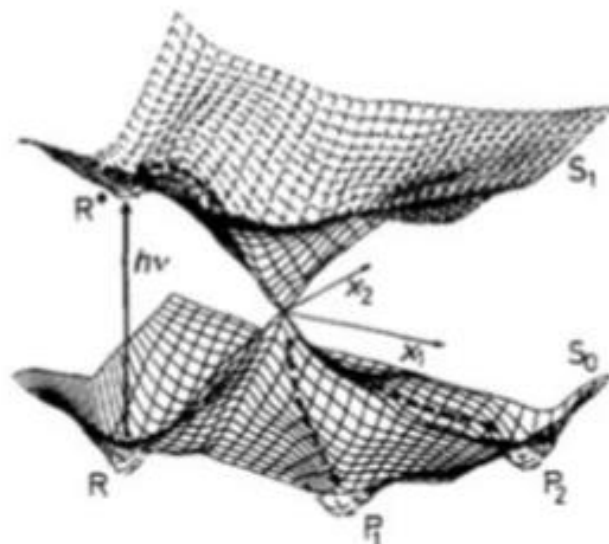


Figura 3 – Processo Fotoquímico (KLESSINGER, 1995).

1.1 Objetivos

O objetivo deste projeto consiste em determinar pontos críticos da superfície de energia potencial para as moléculas de butadieno e butadieno substituído e analisar o efeito dos substituintes na molécula. Foram propostos três substituintes para o butadieno, são eles, o cloro (Cl), a carbonila (CHO) e o grupo amina (NH₂). Além disso será investigado o mecanismo de formação dos derivados do ciclobuteno. A obtenção destes pontos relevantes da superfície de energia potencial possibilita uma descrição qualitativa do sistema, ou seja, possibilita observar e analisar o sistema, afim de compreender a relação das ligações duplas do butadieno e de seus derivados com o processo de fotoisomerização E-Z. A descrição qualitativa também permite compreender a influência dos grupos substituintes na geometria da interseção cônica e no processo de fotoisomerização.

2.0 Fundamentação teórica

A fundamentação teórica revela algumas das contribuições científicas de diferentes autores sobre os temas abordados no trabalho, e se faz importante pois pode auxiliar o entendimento dos efeitos dos substituintes e das interseções cônicas.

2.1 Rendimento quântico de um cromóforo da retina

O rendimento quântico de uma reação fotoquímica mensura a transdução de energia luminosa em energia química, por isso se faz fundamental no estudo da fotoquímica. Muitos fotorreceptores presentes na natureza se desenvolveram de acordo com seus ambientes moleculares afim de obter rendimentos quânticos mais altos. O cromóforo (cofator) da retina é estereoquimicamente restrito dentro da parte proteica da rodopsina e consiste em um ótimo exemplo. Em uma estrutura mais geral as forças mecânicas que atuam no sistema molecular podem modificar sua reatividade.

Por isso, este estudo encontrado na literatura aborda como as forças de tração de um modelo simplificado de cromóforo da retina podem influenciar na eficiência da reação e mostram um aumento substancial e regular no rendimento quântico da fotoisomerização trans – cis (VALENTINE. *Et al*, 2017).

2.2 Mecanismo detalhado para fotoisomerização do butadieno

Foi encontrado na literatura um trabalho experimental que mostra um mecanismo detalhado para a fotoisomerização cis → trans do butadieno a partir do estímulo de um pulso a laser na escala de femtossegundos. O método geral usado aqui é semiclássico e chamado de Dinâmica de Radiação Íon-Elétron (SERID). O artigo mostra o lado positivo do método e o porquê da sua escolha e também apresenta as limitações do método. Os processos dinâmicos envolvidos nesta fotoisomerização foram estudados experimentalmente.

No experimento foi observada a seguinte sequência de eventos no estado excitado: (i) a ligação sigma central do butadieno foi convertida em uma ligação π e as ligações π dos carbonos terminais foram convertidas em ligação sigma, ou seja,

as ligações terminais ficam mais fracas do que a ligação C-C central. Isso permite que a molécula gire em torno dessas ligações terminais (através dos ângulos ϕ_1 e ϕ_2 vistos na **Figura 4**. (ii) Logo depois ocorrem decaimentos não-adiabáticos entre o estado eletrônico excitado e o estado eletrônico fundamental, que em última análise resultam no despovoamento dos estados excitados. (iii) Consequentemente as ligações retomam seu caráter fundamental, portanto, a rotação molecular em torno das duas ligações terminais é bloqueada, mas a molécula continua a girar em torno da ligação C-C central até que a conformação cis seja alcançada.

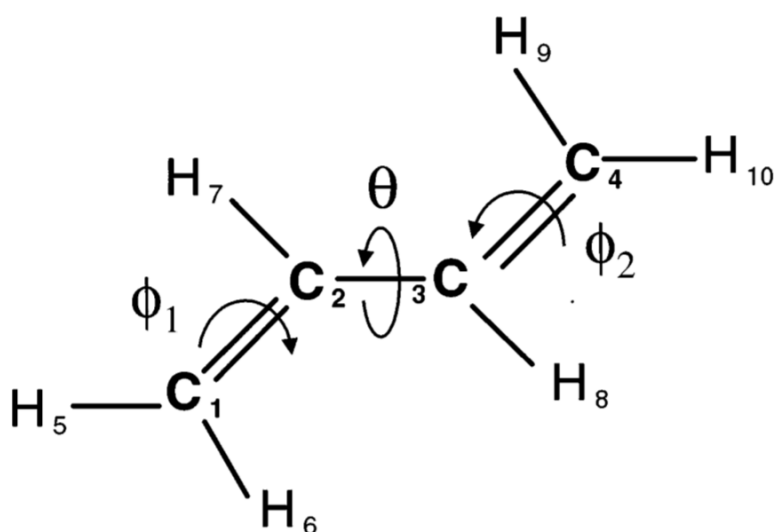


Figura 4 – Definição das coordenadas internas do isômero trans (Yusheng, D. *et. al*, 2003).

No final, a molécula está no estado eletrônico fundamental e na sua nova conformação. Os resultados da simulação demonstram claramente os acoplamentos de vibrações das ligações entre carbonos C-C-C para transições eletrônicas não-adiabáticas e demonstra o envolvimento da migração de hidrogênio nas interseções cônicas (Yusheng, D. *et. al*, 2003).

2.3 Modificação da interseção cônica de derivados do butadieno

O trabalho é embasado em uma noção de modulação de quebra de simetria ou no controle da interseção cônica permitida por simetria, que é obtida por meio de pulsos de laser brilhante (Arasaki, Y.; *et al*, 2010).

Neste trabalho foi explorada a possibilidade da modulação da interseção cônica permitida por simetria com a substituição de hidrogênio por grupos funcionais. O primeiro caso escolhido para estudo foi a fotoisomerização do s-trans-1,3-butadiene ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$) com um dos hidrogênios terminais substituídos pelo grupo funcional $-\text{CF}_3$. O objetivo deste trabalho consiste em saber qual das ligações π é mais frequentemente isomerizada no processo de fotoisomerização no qual, o retorno ao estado fundamental ocorre sem a emissão de radiação e sim através de uma interseção cônica.

O trabalho analisou quando e como a simetria é quebrada, avaliando caminhos de dinâmica molecular *ab initio*, os caminhos de campo médio com o uso da dinâmica de onda de elétrons não-adiabática e os caminhos de ramificação associados (Ichikawa, H.; Takatsuka, K. 2017).

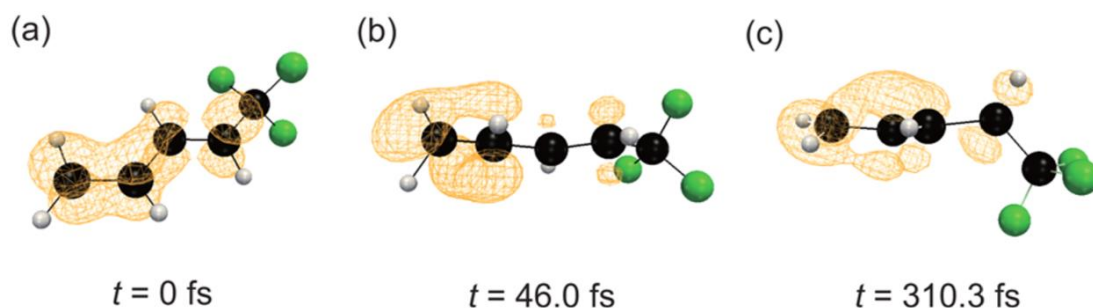


Figura 5 – Fotos instantâneas da fotoisomerização ao longo de um caminho de ramificação (Ichikawa, H.; Takatsuka, K. 2017).

A **Figura 5** apresenta uma descrição parcial de como a dinâmica prossegue com fotoisomerizações sucessivas. Foi selecionado um trecho arbitrário que passa por uma região não-adiabática perto da interseção cônica entre S_2 e S_1 após a excitação (em 46 fs) e outro trecho que passa entre S_1 e S_0 (em 310.3 fs) (Ichikawa, H.; Takatsuka, K. 2017).

Na análise final os pesquisadores concluíram que: a pesquisa explorou a possibilidade de modular a maneira de misturar estados eletrônicos introduzindo assimetria na interseção cônica permitida por simetria em termos da substituição química; o s-trans-1,3-butadiene foi escolhido como primeiro exemplo; o objetivo foi

esclarecer se é possível controlar qual das duplas ligações é mais favorável para a isomerização com retorno ao estado fundamental através da interseção cônica; os três possíveis caminhos foram analisados para saber quando e como a simetria é quebrada (Ichikawa, H.; Takatsuka, K. 2017).

2.4 Dinâmica da interseção cônica no processo de visão

O trabalho de Polli, D. *et al.* discute sobre uma pesquisa teórico-experimental que traz um acordo entre as observações experimentais e os cálculos de dinâmica molecular que relatam o cruzamento entre estados, na fotoisomerização que ocorre no processo de visão. Desde que a conversão do cromóforo retinal 11-cis para a forma *all-trans* dentro da rodopsina foi considerada o primeiro evento fotoquímico no processo de visão, experimentalistas e teóricos tentaram desvendar os detalhes molecular deste processo (Polli, D. *et al.*, 2010).

Pode-se considerar que a fotoreação apresentou uma velocidade excepcionalmente rápida e eficiente pois foi obtido um alto rendimento quântico (0,65), a produção do fotoproduto primário ocorreu em apenas 200fs e o intermediário mais estável armazenou energia consideravelmente. Essa reatividade da rodopsina geralmente é atribuída a interseção cônica entre a superfície de energia potencial do estado fundamental e a superfície de energia potencial de um estado eletronicamente excitado, que permite que o decaimento entre os estados eletrônicos ocorra de forma rápida e eficiente (Polli, D. *et al.*, 2010).

Porém obter evidências experimentais direta de um caminho de reação que passa por uma interseção cônica é desafiador, pois, a diferença de energia entre a superfície de energia potencial do estado fundamental e a superfície de energia potencial do estado excitado muda significativamente ao longo de uma escala de tempo muito curta e isso exige que os métodos utilizados experimentalmente para a observação da fotoreação sejam capazes de computar rapidamente as observações (alta resolução temporal) e tenham uma ampla cobertura de observação espectral (Polli, D. *et al.*, 2010).

Mostrou-se que a espectroscopia óptica ultrarápida com resolução de tempo sub-20-fs e cobertura espectral do visível ao infravermelho nos permite seguir

a dinâmica que leva à interseção cônica na fotoisomerização da rodopsina. O movimento coerente do pacote de onda da região fotoexcitada de Franck-Condon foi rastreado para o fotoproduto a partir do monitoramento da perda da emissão do reagente e a subsequente absorção do fotoproduto. Houve uma concordância ótima entre os cálculos experimentais e os cálculos teóricos. E pode-se concluir que até o momento essas evidências são convincentes para demonstrar a existência e a importância das interseções cônicas na fotoquímica visual (Polli, D. *et al*, 2010).

2.5 Efeito dos substituintes na dinâmica de interseções cônicas: Ciclopentadienos

Por meio de espectroscopia de fotoelétrons resolvida no tempo (TRPES) é possível investigar os efeitos de substituintes na dinâmica de interseções cônicas para ciclopentadieno e seus análogos substituídos. Neste trabalho, a técnica foi realizada com temporizador na ordem de femtossegundos (fs) (SCHALK. *et al*, 2009).

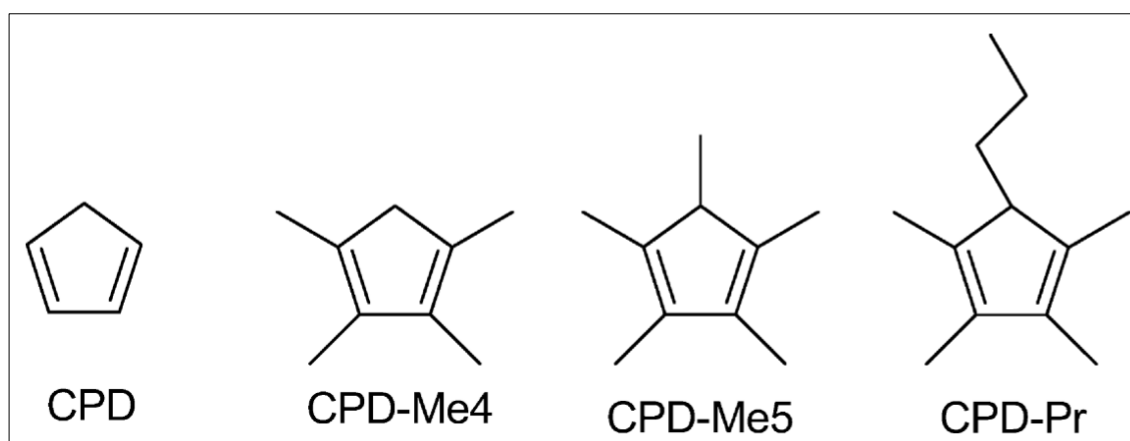


Figura 6 – Estruturas molecular do ciclopentadieno e de seus análogos substituídos (SCHALK. *et al*, 2009).

Na **Figura 6** estão representadas as estruturas moleculares do ciclopentadieno (CPD), e dos ciclopentadieno substituídos: 1,2,3,4-tetra-metil-ciclopentadieno (CPD-Me4), 1,2,3,4,5-penta-metil-ciclopentadieno (CPD-Me5) e o 1,2,3,4-tetra-metil-5-propilciclopentadieno (CPD-Pr).

Através da técnica citada pesquisou-se a influência dos substituintes na excitação ultra violeta (UV) para o estado excitado S_2 (1^1B_2), e na superfície S_1 (2^1A_1) espectroscopicamente escura (*dark state*). Na superfície espectroscopicamente escura não ocorre absorção ou emissão de fótons pois este estado do átomo ou da molécula apresenta transições proibidas com o estado fundamental. Esses estados podem ser preparados, por exemplo, caso haja uma interseção cônica com um estado não escuro de energia mais alta (SCHALK. *et al*, 2009).

Escolheu-se, então, o ciclopentadieno como sistema modelo para estudar o efeito dos substituintes na dinâmica de reações que passam por interseções cônicas e foram estudados vários CPDs substituídos. As medições de tempo na técnica TRPES foram ultra-rápidas pois nestas reações é comum ver o reagente e depois apenas o produto e isso ocorre devido ao cruzamento do estado fundamental com o estado excitado que permite a passagem de um estado para o outro rapidamente, por isso é necessário uma técnica que permita “enxergar” a molécula antes de ela voltar para o estado fundamental (SCHALK. *et al*, 2009).

Na dinâmica de excitação UV para o estado S_2 todos os modelos completaram a reação dentro de 250 fs. Entretanto, na dinâmica da superfície S_1 , os CPDs metilados com a substituição na posição cinco levam a uma dinâmica mais lenta, com CPD-Pr sendo a mais lenta de todas. Este resultado está em contradição com a simples noção de que uma maior densidade vibracional dos estados resulta em uma dinâmica de decaimento mais rápida. Porém isso pode ser esperado pois as taxas de decaimento observadas são muito rápidas: os modos de baixa frequência não podem participar em escalas de tempo rápidas e ao considerar a densidade vibracional de estados relevantes para a dinâmica em uma escala de tempo de aproximadamente 50 fs, podemos excluir os modos de frequência mais alta e mais baixa (SCHALK. *et al*, 2009).

Os modos de frequência mais alta (por exemplo, modos de alongamento de CH) comportam-se essencialmente adiabaticamente em relação a todos os outros modos. Por outro lado, os modos mais lentos com períodos vibracionais maiores que 100 fs podem não afetar significativamente a dinâmica nesta escala de tempo. Isso sugere, então, que um quadro dinâmico de movimentos vibracionais em interseções cônicas será necessário (SCHALK. *et al*, 2009).

2.6 Butadieno

Foi encontrado na literatura um estudo sobre caminhos de reação do butadieno no estado excitado envolvidos em transformações fotoquímicas com métodos *ab initio* MCSCF. Verificou-se que no caminho de reação a molécula passa por um subespaço em que a energia potencial do estado fundamental e do primeiro estado excitado passam a ser degeneradas (são de mesmo valor de energia), portanto, o caminho de reação passa por uma interseção cônica (OLIVUCCI *et al*, 1993).

Os resultados teóricos de energia de excitação eletrônica obtidos coincidem com os resultados experimentais para a fotoisomerização, além disso, experimentalmente não é observada fluorescência, o que está de acordo com o resultado teórico, que aponta para uma reação através de uma interseção cônica (OLIVUCCI *et al*, 1993). Seguem abaixo na **Figura 7** as IC encontradas:

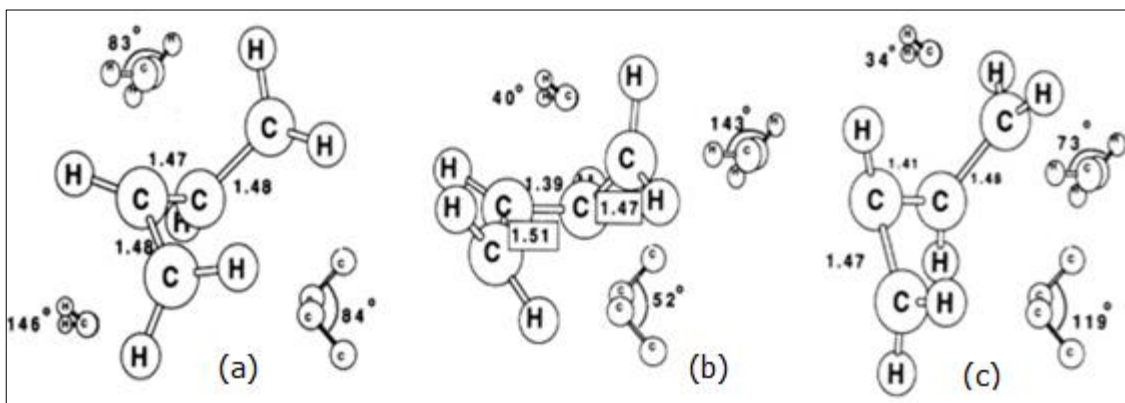


Figura 7 – Mínimos da interseção cônica, onde (a) representa a IC central, (b) a IC s-cisoid e (c) a IC s – transoid (Modificada, OLIVUCCI *et al*, 1993).

Os mecanismos fotoquímicos até então aceitos para o butadieno envolviam cruzamentos evitados, entretanto, foi observado a partir do estudo que é preciso modificar esses mecanismos e apresentar um modelo, no qual, ocorra um retorno eficiente do estado excitado para o estado fundamental através de uma interseção cônica. Tanto na superfície de estado fundamental, quanto na superfície de estado excitado os pontos de energia mínima foram otimizados e as interseções cônicas foram caracterizadas pela diferença de gradiente e vetores de acoplamentos

não adiabáticos. Consequentemente, foram computados diversos caminhos de reação do estado excitado para as interseções cônicas como, por exemplo, na **Figura 8** (OLIVUCCI *et al*, 1993).

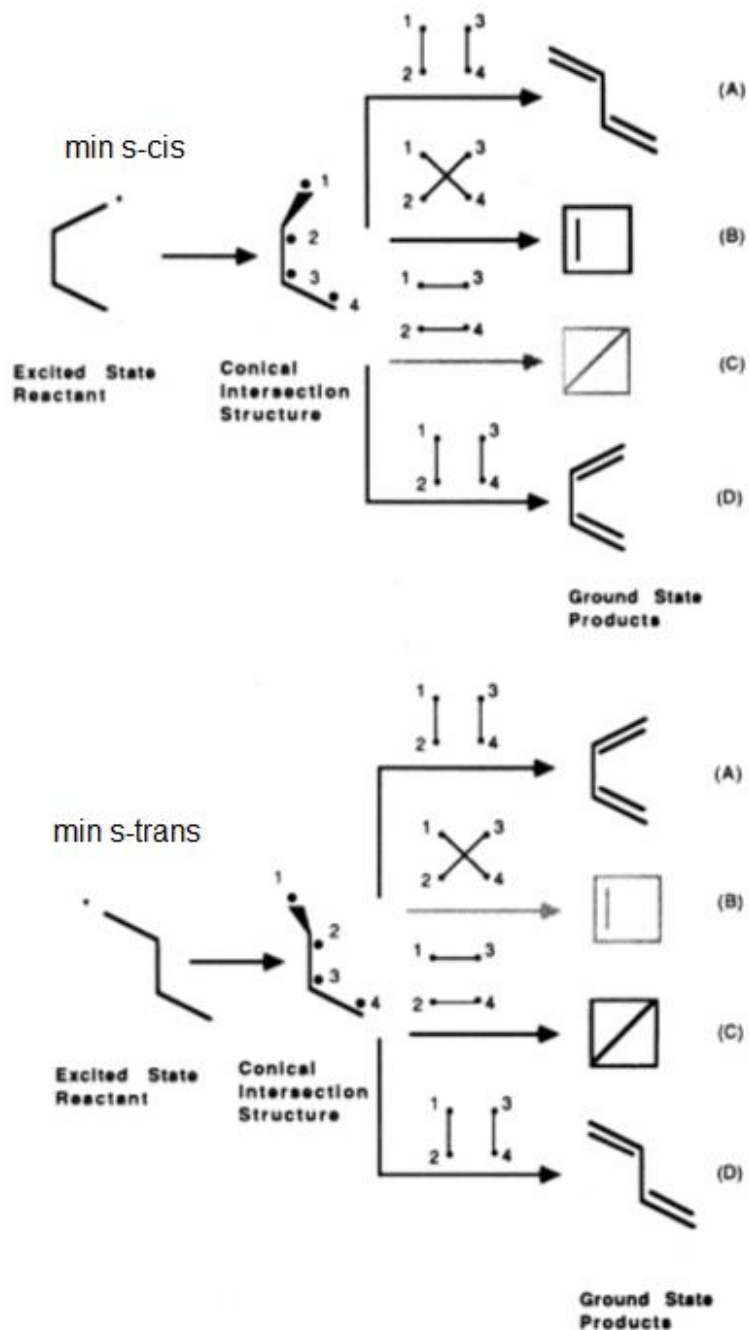


Figura 8 – Possíveis caminhos de reação de s-cis e s-trans do estado excitado (OLIVUCCI. *et al*, 1993).

O caminho de menor energia do mínimo s-trans, observado na **Figura 8**, na superfície de energia potencial do estado excitado envolve a rotação da ligação central C-C juntamente com movimentos de distorção dos substituintes terminais e não passa por nenhuma barreira, atingindo diretamente uma interseção cônica. Já o caminho do mínimo s-cis, observado também na **Figura 8**, conduziu a uma interseção cônica s-cisoid que fica aproximadamente a 4 kcal mol⁻¹ acima do mínimo s-cis (OLIVUCCI *et al*, 1993).

Para ambas as interseções cônicas as direções encontradas da diferença de gradiente e dos vetores de acoplamento não adiabáticos (vetores que definem o cone) mostram-se favoráveis para a produção de ciclobutenos como produtos secundários. As indicações destes dois vetores próximos da interseção cônica são consistentes com a produção do ciclobuteno como produto menor, ou seja, seguindo uma das coordenadas o ciclobuteno será gerado (OLIVUCCI. *et al*, 1993).

3.0 Metodologia

A metodologia empregada nesse projeto é baseada nos métodos *ab initio* da mecânica quântica, aproximação de Born-Oppenheimer, equação de Schrödinger, entre outros.

3.1 Mecânica quântica

No final do século 19 a luz era estudada como onda e considerava-se que a matéria era constituída de átomos, logo para descrever o sistema luz e matéria bastaria saber como a luz se propagava, calcular a trajetória das partículas e ver a interação entre a luz e a matéria. Entretanto, foi observado com os estudos que a luz também se comporta como partículas e que os átomos se comportavam ora como onda, ora como partícula, fato que dificultou a descrição desse sistema.

Posteriormente os estudos comprovaram que a energia de um átomo era quantizada, ou seja, essa energia só pode ser absorvida e emitida em uma faixa de valores permitidos e não em qualquer valor que seja possível e isso foi o ponto de partida do desenvolvimento de uma nova teoria: mecânica quântica. E isso permitiu a descrição dos sistemas. A mecânica quântica estuda sistemas com a dimensão próxima ou abaixo da escala atômica como, por exemplo, moléculas átomos, prótons, elétrons (Atkins, P. W.; Friedman, R. S. 1997).

A mecânica quântica pode prever qualquer propriedade de um sistema. Na prática as equações da mecânica quântica só foram resolvidas para um sistema monoelétrônico e foram desenvolvidos diversos métodos de aproximação para os sistemas multieletrônicos. Os métodos aproximados são úteis mas é necessário saber quando a aproximação é válida e quão preciso é o resultado. A equação em que se baseia a mecânica quântica e quase todos os métodos químicos computacionais é a equação de Schrödinger (Young, D. C. 2001).

3.2 Equação de Schrödinger

Schrödinger formulou um modelo do átomo no qual os elétrons poderiam ser tratados como ondas de matéria e então formulou sua equação. A equação de

Schrödinger dependente do tempo que descreve a função de onda variando no tempo é dada por (Alencar, L. 2007):

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi(r,t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(r,t)}{\partial r^2} + V(r,t) \Psi(r,t) \quad (1)$$

onde r é o conjunto das três coordenadas do espaço, $i = \sqrt{-1}$, \hbar é a constante ($\hbar = h/2\pi$), h consiste na constante de Plank, m é massa da partícula e $V(r,t)$ é a função da energia potencial do sistema. Entretanto, se o termo da energia potencial não for dependente do tempo, então a solução é separável em uma parte temporal e outra parte espacial. Assim a eq de Schrödinger pode ser separada em uma equação temporal de resolução imediata e uma equação espacial (Eq de Schrödinger independente do tempo).

A equação independente do tempo pode ser utilizada para estados estacionários e é dada por (Alencar, L. 2007):

$$\underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(r)}{\partial r^2}}_{\text{Energia Cinética}} + \underbrace{V(r)\Psi(r)}_{\text{Energia Potencial}} = E\Psi(r) \quad (2)$$

A equação de Schrödinger lida com uma observável importantíssima: a energia e esta equação consiste em uma equação diferencial parcial que descreve a evolução da função de onda (também conhecida como função de estado) do sistema, ou seja, como o estado quântico de um sistema varia. A função de onda é a descrição mais completa de um sistema e o conceito de função de onda é um postulado da mecânica quântica (Schrödinger, E. 1926; Griffiths, D. J. 2014; Ballentine, L. 1998).

A equação de Schrödinger independente do tempo é:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (3)$$

onde, \hat{H} é o operador Hamiltoniano, Ψ é a função de onda e E a energia. Na linguagem matemática uma equação desta forma é chamada de equação de autovalor onde Ψ é uma autofunção e E um autovalor.

A função de onda Ψ é função das posições eletrônica e nuclear. A função de onda Ψ descreve o elétron como uma onda além de fornecer uma descrição probabilística do comportamento do elétron. O quadrado da função de onda pode descrever a probabilidade de elétrons estarem em determinados lugares, mas pelo princípio da incerteza, saber a posição exatas dos elétrons implica em total incerteza no momento. E para se ter a solução exata da equação de Schrödinger, Ψ deve ser bem comportada, ou seja, unívoca, contínua, suave e quadraticamente integrável (Young, D. C. 2001; Alencar, L. 2007).

3.3 Energia

Através da análise da energia é possível prever se processos moleculares podem ou não ocorrer, e por conta disso a energia é um conceito extremamente útil na ciência. Nas técnicas empregadas em química computacional a energia é definida de forma que o sistema com a energia mais baixa é considerado o sistema mais estável (Young, D. C. 2001).

A energia de um sistema é frequentemente dividida entre energia potencial (E_p) e energia cinética (E_c), sendo que a E_c é separada em três movimentos: vibracional, translacional e rotacional. Já a E_p pode ser expressa com a lei de Coulomb, ou pode ser separada em por exemplo, energia de estiramento, torção da geometria, energia conformacional, entre outras (Young, D. C. 2001).

Os processos químicos podem ser adiabáticos ou não adiabáticos, nos adiabáticos não ocorre mudança de estado eletrônico ao longo da reação, já os processos não adiabáticos o estado eletrônico do sistema muda e geralmente os processos seguem o caminho de menor energia. (Young, D. C. 2001).

3.4 Energia de ponto zero

A energia de ponto zero (ZPE) é essencialmente quântica e está relacionada com o princípio da incerteza. A energia de ponto zero é a energia do estado fundamental dos campos, ou seja, é a menor energia que o sistema pode ter. Na mecânica clássica a menor energia de um oscilador harmônico seria igual a zero, considerando a partícula em repouso, e isso permitiria conhecer precisamente o

momento e a posição da partícula, já na mecânica quântica o princípio da incerteza não permite conhecer simultaneamente posição e momento. Então, a ZPE surge da diferença entre o poço potencial de energia vibracional e a energia do estado fundamental, sendo:

$$E = \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu, \quad n = 0,1,2,3.. \quad (4)$$

onde E representa a energia vibracional; n o número quântico, h a constante de Plank e ν a frequência. No estado fundamental tem $n = 0$, e a energia potencial do poço do oscilador harmônico, denominada de energia de ponto zero, resulta em $\frac{1}{2}h\nu$ (Levine, B. G.; Martínez, T. J. 2007).

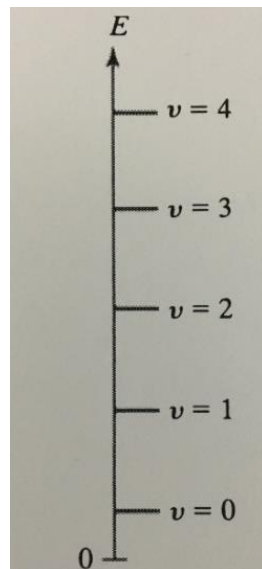


Figura 9 – Níveis de energia em um oscilador harmônico (Levine, B. G.; Martínez, T. J. 2007).

A **Figura 9** mostra os cinco níveis mais baixos de energia de um oscilador harmônico.

3.5 Aproximação de Born-Oppenheimer

A resolução da equação de Schrödinger é bastante complexa e os sistemas moleculares poliatômicos não possuem soluções analíticas, apenas o átomo de hidrogênio pode ser resolvido analiticamente. Logo, é necessário fazer o uso de

certas aproximações ou simplificações para que o problema se torne viável e resolvível. Uma das aproximações mais adotadas é a aproximação de Born-Oppenheimer.

A massa do núcleo das moléculas é muito maior do que a massa dos elétrons, sendo assim, a velocidade dos núcleos pode ser desconsiderada, pois é consideravelmente menor do que a velocidade dos elétrons. Desta forma pode-se considerar o núcleo estático em relação aos elétrons e então os elétrons adaptam-se instantaneamente a qualquer posição nuclear. Ou seja, na aproximação de Born-Oppenheimer ocorre o desacoplamento dos movimentos eletrônicos e nuclear.

Ao separar o movimento nuclear do movimento eletrônico ocorre uma divisão do Hamiltoniano, então ao invés da equação de Schrödinger ser resolvida para todas as partículas simultaneamente, resolve-se a parte eletrônica para cada posição fixa do núcleo e depois o movimento nuclear é avaliado (Szabo, T. S. *et al.* 1989).

Tendo o conhecimento da equação de Schrödinger:

$$H(r,R) \Psi(r,R) = E\Psi(r,R) \quad (5)$$

onde $R = (R_1, R_2, R_3\dots)$ se refere às coordenadas nucleares; $r = (r_1, r_2, r_3\dots)$ se refere às coordenadas eletrônicas, faz-se devidas aproximações e é encontrada a equação separada para elétrons

$$(T_e + V_{Ne} + V_{NN} + V_{ee}) \Psi_e(r; R) = H_e \Psi_e(r; R) = E(R)\Psi_e(r; R) \quad (6)$$

E a equação separada para núcleos

$$[T_n + E(R)] \Psi_N(R) = H_N \Psi_N(R) = E \Psi_N(R) \quad (7)$$

onde T_n é a energia cinética nuclear; V_{NN} energia potencial entre os núcleos; N representa o núcleo; e representa os elétrons; T_e é energia cinética eletrônica; V_{ee} é energia potencial entre os elétrons; V_{Ne} é energia potencial elétron-núcleo; $\Psi(r,R)$ é a função de onda total; $\Psi_N(R)$ é a função que descreve o movimento dos núcleos; $E(R)$ é a energia eletrônica; $\Psi_e(r;R)$ é a função de onda que descreve o movimento dos elétrons; H_N é o hamiltoniano do núcleo; H_e é hamiltoniano do elétron (Szabo, T. S. *et al.* 1989).

A aproximação de Born-Oppenheimer (ABO) é questionada toda vez que uma pequena mudança nas posições nucleares causa uma grande interferência

na energia do sistema. Neste projeto é comum que esse efeito ocorra na região de hipersuperfície denominada de interseção cônica, portanto, nestes casos é necessário ir além da ABO. De forma mais geral, a função de onda total $\Psi(r;R)$ pode ser expandida na função de onda eletrônica $\phi_k(r;R) = \Psi_e(r;R)$, solução da **Equação 6**:

$$\Psi(r, R) = \sum_k \phi_k(r; R) \chi_k(R) \quad (8)$$

Isto, em última análise, levará a um conjunto de equações acopladas:

$$\begin{aligned} & \left\{ T_N + (H_e)_{kk} - \sum_A \frac{1}{2M_A} (\nabla_{R,A}^2)_{kk} - E \right\} \chi_k = \\ & = \sum_{l \neq k} \sum_A \left\{ \frac{1}{2M_A} (\nabla_{R,A}^2)_{kl} + \frac{2(\nabla_{R,A})_{kl} \cdot \nabla_R}{2M_A} \right\} \chi_l \end{aligned} \quad (9)$$

onde $(H)_{kl} = \langle \phi_k | H | \phi_l \rangle$.

Na aproximação de Born-Oppenheimer, utiliza-se um único termo (estado) na expansão da função de onda total, o que elimina todos os termos não diagonais a esquerda da equação, que acoplam os diferentes estados eletrônicos. Portanto:

$$\left\{ T_N + (H_e)_{kk} - \sum_A \frac{1}{2M_A} (\nabla_{R,A}^2)_{kk} - E \right\} \chi_k = 0 \quad (10)$$

Por fim, considerando os núcleos parados, chega-se à aproximação de Born-Oppenheimer e à **Equação 6 e Equação 7**, onde a energia eletrônica funciona como um potencial para a movimentação nuclear (superfície de energia potencial – SEP)

A aproximação de Born-Oppenheimer só funciona enquanto os termos não diagonais que acoplam os estados eletrônicos na **Equação 9** forem desprezíveis. Ou seja, enquanto:

$$(\nabla_{R,A})_{kl} = \frac{\langle \Phi_k | \nabla_{R,A} H_e | \Phi_l \rangle}{E_l - E_k} \simeq 0 \quad (11)$$

Dessa maneira, enquanto as SEPs estiverem suficientemente separadas ($E_l - E_k \gg 0$), a ABO será válida. Caso as superfícies se aproximem ou mesmo se cruzem, os termos de acoplamento não adiabático (**Equação 11**) não poderão ser desprezados e a ABO deixa de valer (Morgon, N.; Coutinho, K, 2007).

3.6 Interseção cônica

A reação fotoquímica estudada neste trabalho passa por um ponto de cruzamento entre a superfície de energia potencial do estado fundamental e a superfície de energia potencial do estado excitado conhecido como, interseção cônica. Na IC as energias do estado fundamental e do estado excitado são degeneradas e dois vetores são responsáveis por remover essa degenerescência.

O conceito da superfície de energia potencial está enraizado na aproximação de Born-Oppenheimer (ABO), que permite a separação das funções de onda nucleares e eletrônicas. No entanto, em processos fotoquímicos ocorre a quebra da ABO, devido ao cruzamento entre as superfícies. Portanto deve-se utilizar um arcabouço teórico que vá além da ABO e que permita transições não radiativas entre diferentes estados eletrônicos.

Dentro da representação adiabática dos estados eletrônicos, o termo dominante que controla a quebra da ABO e também é responsável pela degenerescência da IC é o vetor de acoplamento não-adiabático, onde R são as coordenadas nucleares:

$$\vec{h}_{s_0,s_1} = (E_1 - E_0)^{-1} \langle \Psi_{s_0}^{el} | \frac{\partial \hat{H}^{el}}{\partial \vec{R}} | \Psi_{s_1}^{el} \rangle \quad (12)$$

A integral é somente sobre os estados eletrônicos e ψ^{el} é a função de onda eletrônica para o estado eletrônico subscrito em uma geometria molecular específica (LEVINE, 2007).

Os dois deslocamentos que removem a degenerescência da interseção cônica (**Figura 2b e a Figura 10**) são conhecidos como os vetores $\vec{g}_{S0,S1}$ (diferença de gradiente) e $\vec{h}_{S0,S1}$ (acoplamento não adiabático), os quais varrem o plano ramificador (*branching plane*). A **Equação 12** define o acoplamento não-adiabático, enquanto que a diferença de gradiente é definida como:

$$\vec{g}_{s_0,s_1} = \frac{\partial}{\partial \vec{R}} (\langle \Psi_{S1}^{el} | \hat{H}^{el} | \Psi_{S1}^{el} \rangle - \langle \Psi_{S0}^{el} | \hat{H}^{el} | \Psi_{S0}^{el} \rangle) \quad (13)$$

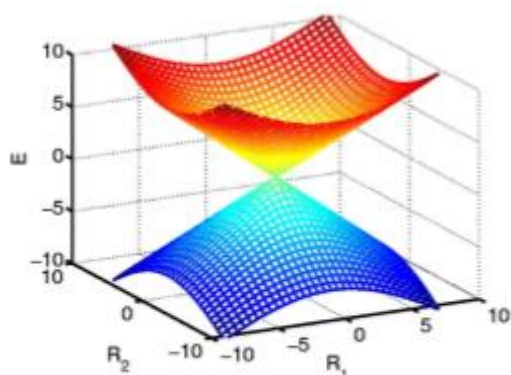


Figura 10 – Interseção cônica no plano ramificador (KLESSINGER, 1995).

Estas duas coordenadas compõem o conjunto mínimo imprescindível para caracterizar a interseção cônica. ICs não são pontos isolados, mas são hiperespaços de dimensão $N-2$, onde N é o número de graus de liberdade internos da molécula. Devido à grande dimensionalidade destes espaços, é conveniente encontrar pontos importantes ao longo da costura das duas superfícies. Pode-se localizar estes pontos de mínimo de energia na IC com métodos padrão de química quântica independente do tempo e técnicas de gradiente analítico (KLESSINGER, 1995).

3.7 Estado de transição

Em uma reação química o estado de transição é a aquele que possui a maior energia ao longo da coordenada de reação. O estado de transição não possui uma estabilidade significativa, portanto não deve-se confundir estado de transição (ET) com intermediário da reação (Solomons, T. W. *et al.* 2004).

O estado de transição consiste em um momento molecular transitório que ocorre em eventos como, quebra de ligação, formação de ligação ou também pode ocorrer em reações onde exista a mesma probabilidade do ET formar produto ou voltar para o reagente inicial, ou seja, em uma reação reversível (Solomons, T. W. *et al.* 2004).

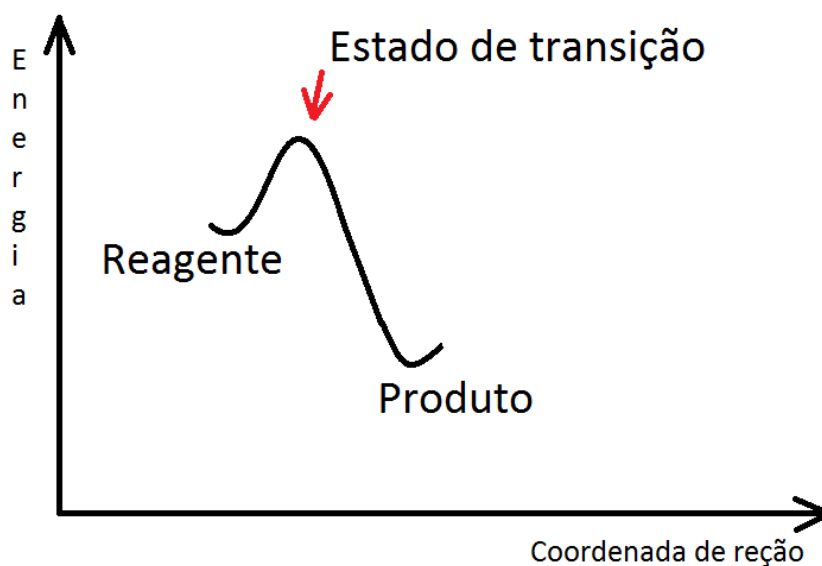


Figura 11 – Gráfico de coordenada de reação (Próprio autor, 2018).

A **Figura 11** descreve uma reação térmica em termos energéticos, os reagentes possuem uma quantidade de energia e os produtos possuem outra quantidade de energia e para ocorrer a conversão de uma espécie na outra, a reação deve vencer a barreira energética, e essa barreira energética que representa a existência do estado de transição (David, L. *et al.* 2014).

3.8 Geometria de mínimo de energia

As estruturas moleculares são definidas por comprimentos de ligação, que precisam de no mínimo dois núcleos atômicos, ângulos de ligação, que precisam de no mínimo 3 átomos e ângulos diedros, com no mínimo 4 átomos diferentes. E o objetivo da busca conformacional na superfície de energia potencial de uma determinada espécie é buscar um ponto de energia mínima e obter a geometria correspondente (Bultinck, P. *et al.* 2003).

Para se encontrar o mínimo de energia, realiza-se a otimização da geometria, que consiste em um conjunto de técnicas utilizadas a fim de minimizar uma determinada função. Na otimização de geometria realiza-se cálculos de energia para diversas conformações até encontrar a conformação de menor energia possível. Cada método possui um critério de convergência e seu próprio jeito de buscar e mudar as geometrias a fim de encontrar o mínimo de energia, então os cálculos partem de uma geometria inicial, e variam parâmetros como, por exemplo, os ângulos diedros, e analisam a geometria obtida e sua respectiva energia. (Bultinck, P. *et al.* 2003). De modo geral, calcula-se a força sobre cada átomo (i.e. $-dE/dr$) e, caso a força esteja acima de um determinado limite, move-se os átomos na direção de reduzir a força sobre os mesmos. Este procedimento é repetido até que os critérios de convergência para a força e a energia sejam alcançados. Em outras palavras, segue-se o vetor gradiente, caminhando sobre a SEP na direção de minimização do gradiente até atingir um mínimo na SEP, onde o gradiente se anula.

Para confirmar que a geometria encontrada é um mínimo de energia, é importante calcular a frequência pois, este cálculo retorna a curvatura da SEP no ponto correspondente ao ponto estacionário através das frequências imaginárias, ou seja, o cálculo mostra se a estrutura otimizada é um mínimo, um estado de transição ou um outro ponto estacionário além de fornecer a energia do ponto zero (Lewars, E. G. 2011).

3.9 Frequência

Para a mecânica computacional o cálculo de frequência é essencial pois através dele é possível confirmar alguns resultados. Através da frequência é possível

saber a curvatura da SEP de um ponto estacionário em particular, ou seja a frequência nos informa se a estrutura otimizada é um mínimo de energia, ou um estado de transição. O cálculo de frequência também informa a energia de ponto zero da molécula, que permite comparações mais exatas de energia. O cálculo de frequência também pode ser utilizado para simular o espectro de absorção no infravermelho, pois o modo vibracional normal das moléculas corresponde às bandas de absorção do espectro de infravermelho (IV) da substância e este espectro que pode ser utilizado como o banco de dados para identificação de compostos. (Lewars, E. G. 2011).

3.10 Métodos *ab initio*

Os métodos *ab initio* de química quântica são métodos aproximados que utilizam soluções analíticas e são empregados em química computacional. O termo *ab initio* é originado do latim e significa "desde o início", o que implica que nenhum parâmetro é empregado. Esses métodos fazem cálculos derivados diretamente de princípios teóricos e não utilizam nenhuma informação experimental (empírica). As aproximações, normalmente, são matemáticas como, por exemplo, utilização de uma função mais simples, ou uma solução aproximada para uma equação diferencial. (Young, D. C. 2001; Levine, I. N. 1991)

As soluções analíticas dos métodos *ab initio* podem ser vindas da aproximação da função de onda, da Equação independente do tempo e não relativística de Schrödinger, fazendo uso da aproximação de Born-Oppenheimer (MEUWLY, 2010).

Nestes métodos de cálculo, as aproximações são bem definidas, as quais podem ser sistematicamente melhoradas até um resultado convergente dos cálculos realizados. Estes métodos não utilizam dados experimentais, exceto as constantes físicas fundamentais (Thiel, W. 2005). Um dos métodos mais simples, e mais utilizado de cálculos *ab initio* é o método de Hartree Fock, HF (Lewars, E. G. 2011).

Os métodos *ab initio* são capazes de fornecer resultados bem precisos para moléculas com poucos átomos e elétrons, porém são computacionalmente inviáveis para moléculas maiores como muitos átomos e elétrons (Atkins, P. *et al.*, 2009).

3.11 Hartree-Fock

O método Hartree-Fock (HF) é um método aproximado para determinação da função de onda Ψ e da energia de sistemas no estado fundamental, pelo determinante de Slater. É um método auto-consistente que, a partir de soluções analíticas do problema aproximado, resolve a equação de Schrödinger, que relaciona a interação de cada elétron com o núcleo e com os demais elétrons do sistema. Neste método o movimento de cada elétron pode ser descrito por uma função de onda simples que não depende do movimento instantâneo dos outros elétrons. O método auto consistente é conhecido como SCF (*Self Consistent Field*) e o HF é o método de partida para outros métodos quânticos *ab initio*. (Hartree, D. R. 1947; Antunes, A. *et al.*1999)

O método Hartree foi introduzido em 1927 para resolver a equação de Schrödinger para sistemas multieletrônicos e partiu do princípio que os elétrons interagem uns com os outros, mas ignorando a correlação eletrônica. Hartree fez algumas considerações que foram essenciais, o termo de interação inter-eletrônica foi aproximada para um campo médio dos elétrons, e dessa forma foi possível separar as funções de onda de cada elétron para um sistema com N elétrons. Essa função de onda depende das coordenadas dos i elétrons do sistema.

$$\Psi(\chi_1, \chi_2, \chi_3 \dots \chi_N) = \Psi_1(\chi_1)\Psi_2(\chi_2)\Psi_3(\chi_3) \dots \Psi_N(\chi_4) \dots = \prod_i^N \Psi_i(r_i) \quad (14)$$

Este é o produto de Hartree e com ele a equação de Schröndiger é separada em N equações independentes para cada elétron, ou seja, cada elétron é tratado com uma função de onda independente, porém Slater e Fock em 1930 mostram que o método de Hartree não respeitava o princípio da antissimetria da função de onda (não poderiam existir dois elétrons em um mesmo estado quântico) e então em 1935 Hartree reformulou o método com base no determinante de Slater, pois este satisfaz o princípio da antissimetria e é uma solução adequada para a aplicação do princípio variacional (Silmar, A.; Ventura, E. 2011).

Nessa nova reformulação Hartree considerou o termo de interação inter-eletrônica como um campo médio dos demais elétrons. A assimetria da função de onda eletrônica é dada pelo determinante de Slater, que é a função de onda antissimétrica mais simples que pode descrever um estado fundamental de N sistemas de elétrons. Nos cálculos de SCF propõem-se um conjunto inicial de spin-

orbitais, calcula-se o campo médio experimentado por cada elétron e então resolve-se a equação de HF para um novo conjunto de orbitais, usando esse novo conjunto de orbitais, calcula-se um novo campo médio, e faz isso repetidamente até que a auto consistência seja alcançada (Antunes, A. *et al.*1999).

A função de onda Hartree Fock é:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{i=1}^{N!} (-1)^{P_i} P_i \{ \chi_1(x_1) \chi_2(x_2) \dots \chi_N(x_N) \} \quad (15)$$

no qual $(-1)^{P_i}$ é o número de trocas necessárias para permutar os elétrons e P_i é operador que gera a permutação dos índices de x. No método de Hartree Fock cada elétron é representado por uma determinada função spin-orbital. A aproximação de Hartree Fock considera que os orbitais são independentes ao realizar o produto entre os diferentes orbitais e também antissimetriza a função de onda total (Morgon, N.; Coutinho, K. 2007).

3.12 Interação de configurações (CI)

No método Hartree Fock os elétrons são estudados individualmente e movimentam-se em um campo médio dos outros elétrons e núcleo, onde não é considerada a correlação eletrônica.

Um jeito de resolver o problema do método HF é incorporar a energia de correlação eletrônica nos cálculos e pra isso acontecer é necessário expandir a função de onda eletrônica em mais de um determinante de Slater pois, desta forma, a função de onda terá contribuição de várias configurações eletrônicas possíveis do sistema quântico, ou seja, a função de onda será multiconfiguracional (Morgon, N.; Coutinho, K. 2007).

Esse método é conhecido como interação de configurações (CI), ou seja, a função de onda eletrônica não será representada apenas por um único determinante de Slater e sim por uma combinação destes (Szabo, A.; Ostlund, N. S. 1996).

Esses novos determinantes são baseados na excitação dos elétrons dos orbitais ocupados para os orbitais virtuais. Estes orbitais moleculares, virtuais e ocupados, que o método CI utiliza geralmente são orbitais SCF, ou seja, orbitais vindos de cálculos HF.

Os cálculos de CI são classificados pelo número de excitações eletrônicas feitas com os orbitais virtuais, por exemplo, tem-se o CIS que é o método de interação de configurações de excitações simples onde apenas ocorre a excitação de um elétron por vez para formar o determinante de Slater, já o CISD possui excitações simples e duplas, tem-se também o CISDT com três excitações e o CISDTQ com quatro excitações que são usados para obter resultados muito precisos da energia do sistema (Helgaker, T. *et al.* 2000).

Os cálculos de configuração de interações que abordam todas as excitações possíveis do sistema são conhecidos como *full configuration* (FCI) ou *full CI*. Se fossem usadas bases infinitas para a realização dos cálculos *full CI*, o resultado do sistema quântico seria exato, entretanto, devido ao alto custo computacional esses cálculos não são realizados nem mesmo com uma base finita (Levine, I. N. 2009).

A função de onda do *full CI* consiste em:

$$|\Phi_0\rangle = c_0|\Psi_0\rangle + \sum_{ar} c_a^r |\Psi_a^r\rangle + \sum_{\substack{a<b \\ r<s}} c_{ab}^{rs} |\Psi_{ab}^{rs}\rangle + \sum_{\substack{a<b<c \\ r<s<t}} c_{abc}^{rst} |\Psi_{abc}^{rst}\rangle + \sum_{\substack{a<b<c<d \\ r<s<t<u}} c_{abcd}^{rstu} |\Psi_{abcd}^{rstu}\rangle + \dots \quad (16)$$

no qual, $|\Phi_0\rangle$ é a função de onda CI, c_0 é o primeiro coeficiente, Ψ_0 é o determinante HF restrito de camada fechada, c_a^r é o segundo coeficiente, $|\Psi_a^r\rangle$ é o determinante unicamente excitado (ocorre a troca de um spin-orbital χ_a para χ_r), Ψ_{ab}^{rs} é o determinante excitado (troca dois spin-orbitais: χ_a para χ_r e χ_b para χ_d e assim por diante).

O método CI possui uma convergência lenta, então deve-se incluir muitos orbitais SCF para a obtenção de resultados satisfatórios. Então a outra forma de obtenção de bons resultados é utilizando o MCSCF - método do campo autoconsistente multiconfiguracional (Helgaker, T. *et al.* 2000; Levine, I. N. 2009).

3.13 Método MCSCF

No método MCSCF a função de onda é representada da mesma forma que no método CI, entretanto aqui no cálculo variacional tanto os coeficientes da interação de configurações, quando os orbitais SCF são otimizados. No MCSCF é possível obter bons resultados com poucos determinantes de Slater, pois os orbitais são modificados no cálculo variacional e então modifica-se os coeficientes da interação de configurações que determinam o peso de cada determinante na função de onda. Nos cálculos MCSCF os orbitais moleculares são divididos em inativos, ativos e virtuais (Ross, B.O. *et al.* 1980).

Os orbitais inativos são mantidos duplamente ocupados, os virtuais são mantidos desocupados e os orbitais ativos são os orbitais nos quais os elétrons ativos são distribuídos a fim de gerar as diferentes configurações do sistema. Quando ocorre todas as possíveis excitações dos elétrons dos orbitais ativos (orbitais ocupados) para os orbitais virtuais (orbitais desocupados) o cálculo recebe o nome de CASSCF – *Complete Active Space Self Consistent Field* e são geradas as diferentes configurações do sistema (Ross, B.O. *et al.* 1980).

Se o número de excitações no espaço ativo for restrito o método é chamado de RASSCF – *Restricted Active Space Self Consistent Field*. O método CASSCF é utilizado nos trabalhos desta tese para o estudo e otimização dos confôrmeros no estado excitado.

3.14 O método CASSCF

O método CASSCF é uma implementação específica do método MCSCF no qual, é escolhido um espaço ativo formado por orbitais moleculares que são especificados.

O espaço ativo é, normalmente, constituído pelos orbitais de valência, ou seja, os orbitais ocupados mais energéticos e pelos orbitais virtuais, que são orbitais não ocupados, ou seja, permanecem vazios sem nenhum elétron. O restante dos orbitais são orbitais inativos ou também chamados de espaço inativo, que permanecem duplamente ocupados e não participam desses processos como excitação, por

exemplo, porém devem ser otimizados para melhor descrição do sistema. Pode-se observar os orbitais na **Figura 12** (MORGON; COUTINHO, 2007).



Figura 12 – Espaços de orbitais moleculares empregados no método CASSCF (Borin, A. C.; Araújo, A. V. S. 2015).

Para formar o espaço ativo o primeiro passo é escolher os orbitais (ocupados e virtuais). A escolha do conjunto de orbitais deve ser feita com cuidado, pois eles que representam o sistema estudado e também pode afetar no custo computacional. E é nesse espaço que é realizado o *full CI* e todo os orbitais ativos são otimizados de novo (Borin, A. C.; Araújo, A. V. S. 2015; MORGON; COUTINHO, 2007).

Após a escolha dos orbitais, faz-se um *full ci* no espaço ativo, ou seja, ocorre todas as excitações possíveis dos elétrons do espaço ativo nos orbitais deste espaço e com isso são geradas todas as configurações possíveis do sistema, e consequentemente são gerados inúmeros determinantes de Slater.



Figura 13 – Representação do espaço ativo (Próprio autor, 2018).

Na **Figura 13** percebe-se o espaço ativo. São essas diversas configurações que são utilizadas para definir a função de onda do método CASSCF pois a função de onda consiste em uma combinação linear dos determinantes de Slater gerados a partir das excitações. E neste método apenas os elétrons do espaço ativo são correlacionados (Morgon, N.; Coutinho, K. 2007).

A função de onda do CASSCF pode ser descrita como:

$$\Psi = \sum_i^N c_i \Phi_i = c_1 \Phi_1 + c_2 \Phi_2 + c_3 \Phi_3 + \dots + c_N \Phi_N \quad (17)$$

no qual c_i é o coeficiente associado à configuração Φ_i , N é o número de configurações (excitações) de um estado. A função de onda do método CI e do método MCSCF (CASSCF) é basicamente igual, o que diferencia é a determinação dos coeficientes e orbitais das configurações Φ_i . No método CI apenas os coeficientes das configurações são otimizados, já para o método MCSCF tanto os coeficientes das configurações, quanto os coeficientes dos próprios orbitais são otimizados e isso significa que o número de determinantes do MCSCF é bem menor do que no CI (Freitas, L.C.G., Oliveira, G.S., 2018).

3.15 MCSCF – construção do espaço ativo

A escolha do espaço ativo é um passo crucial para um bom resultado do cálculo multiconfiguracional. Sendo assim, se faz importante o estudo sobre como escolher o espaço ativo correto e isso pode ser demonstrado ilustrando cada etapa com cálculos reais. O estudo foi realizado com um software gratuito e pode ser reproduzido (Borin, A. C.; Araújo, A. V. S. 2015).

Métodos quânticos como o HF (Hartree-Fock), MP (teoria de perturbação de Moller-Plesset), DFT (teoria do funcional densidade) e CoupledCluster (coupled-cluster theory), por exemplo, não incorporam a correlação estática (não dinâmica) proveniente da presença de configurações degeneradas. Essa correlação estática constitui a maior parcela de energia de correlação, por isso sistemas que possuem grande contribuição de correlação não dinâmica são melhores descritos por métodos multiconfiguracionais. Os métodos multiconfiguracionais são utilizados quando é preciso descrever simultaneamente e com a mesma precisão diferentes estados eletronicamente excitados, mecanismos de reação (quebra e/ou formação de

ligações), compostos que sofrem ressonância ou estados de transição, por exemplo, é necessário considerar os efeitos de correlação eletrônica estático (Borin, A. C.; Araújo, A. V. S. 2015).

O efeito de correlação eletrônica apresenta a diferença entre a energia não relativística de um sistema e a energia HF e pode ser considerado com a utilização de métodos *ab initio*, como os métodos multiconfiguracionais (função de onda descrita com vários determinantes de Slater). Os efeitos de correlação estática são provenientes da presença de configurações degeneradas, já a parte dinâmica da energia tem origem na posição relativa de dois elétrons, principalmente em regiões onde a distância entre ele é muito pequena (Borin, A. C.; Araújo, A. V. S. 2015).

Se o espaço ativo não estiver correto, os resultados não serão confiáveis. Então, pode-se concluir que os aspectos relevantes para a escolha do espaço ativo são: análise do sistema, escolha dos orbitais que descrevem bem os efeitos importante em cada caso e análise de funções de onda, entre outros (Borin, A. C.; Araújo, A. V. S. 2015)

4.0 Resultados

Neste projeto foram estudadas as moléculas de butadieno, cloro-butadieno, amina-butadieno, pentadienal e também os seus isômeros cíclicos. Como ponto de partida para as investigações no estado excitado e fotoquímico, foram mapeadas as configurações das moléculas que correspondem aos estados de energia mínima no estado fundamental. Foram consideradas duas conformações para o 3-cloro-ciclo-buteno, quatro conformações para o 2-ciclo-buteno-1-carbaldeído, oito conformações para o penta-2,4-dienal, quatro conformações para o cloro-butadieno, duas conformações para o butadieno e quatro conformações para o amina-butadieno.

Para se estudar os mínimos de energia, foi utilizado o método CASSCF. Os cálculos foram feitos com a base aug-cc-pVDZ. Os cálculos de otimização de geometria foram realizados sem nenhuma restrição geométrica. Cálculos de frequência (*Hessiana*) foram realizados para confirmar que as estruturas eram mínimos na superfície de energia potencial.

As geometrias iniciais para os confôrmeros foram propostas a partir da análise das possíveis rotações das moléculas de butadieno. Como o butadieno possui ligações duplas que, não rotacionam, o número de confôrmeros existentes é bastante reduzido.

4.1 Butadieno

Como o butadieno possui um número pequeno de isômeros devido às duas ligações duplas que não rotacionam, foram propostos dois confôrmeros a partir da análise das rotações da ligação simples que a molécula possui. As duas geometrias iniciais foram criadas no plano sem nenhuma torção na geometria.

O estudo da molécula de butadieno foi feito a fim de comparar os resultados com os resultados encontrados para o estudo das moléculas de butadieno substituído. Os resultados também foram comparados com os resultados obtidos no artigo citado no capítulo 2.6.

4.1.1 Estado fundamental

Para o butadieno foram propostos dois confôrmeros a partir da rotação da ligação central da molécula. Ambas as geometrias foram criadas no plano e representam mínimos de energia, como pode-se observar na **Figura 14**. Porém o confôrmero C2 apresentou uma torção na geometria depois da otimização no método CASSCF.

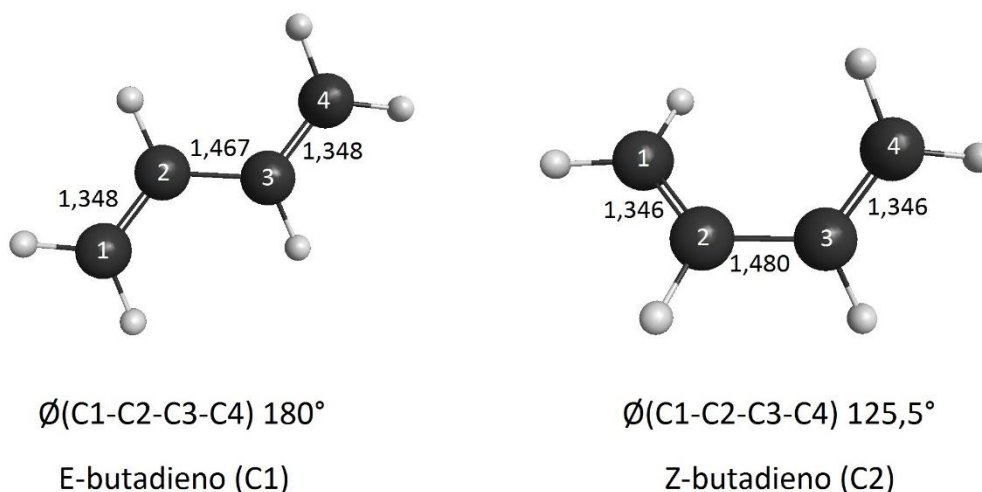


Figura 14 – Geometrias otimizadas no método CASSCF do butadieno sem substituinte. As distâncias de ligações encontram-se em angstrom.

Ambas as geometrias propostas foram otimizadas em HF e posteriormente as geometrias otimizadas em HF foram utilizadas como ponto de partida para a otimização em nível CASSCF.

Foram realizados cálculos de frequência com a correção do ponto zero, para ter certeza que as geometrias propostas e otimizadas eram referentes às geometrias de energia mínima da superfície de energia potencial. Na **Tabela 1** estão representados os valores de energia obtidos nos cálculos de frequências:

Tabela 1 – Apresenta os valores de energia corrigidos com o ZPE obtidos a partir da otimização das geometrias em nível CASSCF. Os valores se encontram em hartree.

	CASSCF
	Energia + ZPE
E-butadieno (C1)	-154,90
Z-butadieno (C2)	-154,90

4.1.2 Estado excitado

Na química quântica, a partir da compreensão dos estados eletronicamente excitados, é possível obter um melhor entendimento de vários processos fotofísicos e fotoquímicos. Diante das geometrias otimizadas no estado fundamental foram realizados cálculos para encontrar a energia do primeiro estado excitado (singlete). No cálculo, manteve-se a geometria congelada, ou seja, considerou-se uma excitação vertical do tipo π - π^* . Pode-se ver um exemplo de excitação vertical na **Figura 15**:

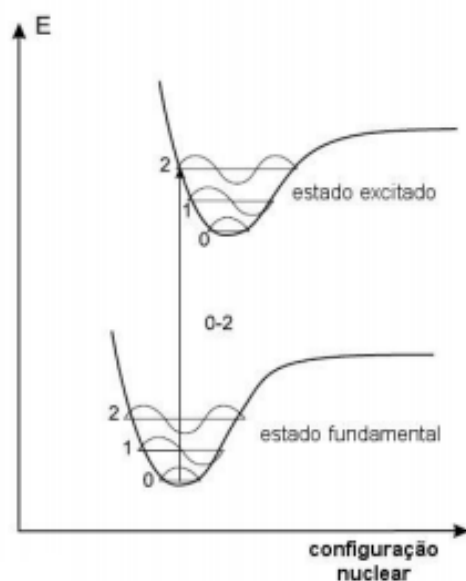
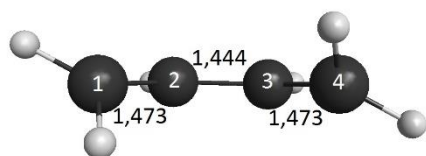


Figura 15 – Exemplo de excitação vertical (modificada VALEUR, 2001).

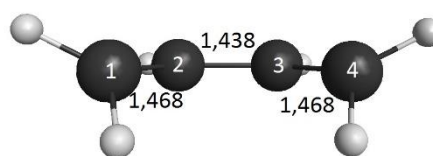
A partir das geometrias correspondentes às excitações verticais, foram realizados cálculos de otimização de geometria no estado excitado, afim de encontrar mínimos de energia no estado excitado próximos das geometrias iniciais, e, por tanto, acessíveis fotoquimicamente a partir dos respectivos mínimos no estado fundamental.

Diante das geometrias otimizadas no estado fundamental e da rotação da ligação C-C do butadieno gerando isômeros cis e trans foram realizados cálculos para encontrar a energia do primeiro estado excitado (singlete). A **Figura 16** mostra diferentes confôrmeros (mínimos de energia) no estado excitado para a molécula de butadieno.

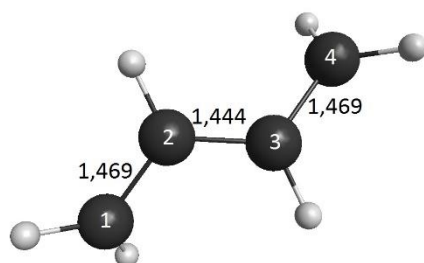
Para todos os confôrmeros calculou-se o mínimo de energia em nível HF que, posteriormente serviu como ponto de partida para otimizar as geometrias em nível CASSCF.



$\angle(\text{C1-C2-C3-C4}) -0,8^\circ$
Z-butadieno (E1)



$\angle(\text{C1-C2-C3-C4}) 0,0^\circ$
Z-butadieno (E2)



$\angle(\text{C1-C2-C3-C4}) 157,4^\circ$
E-butadieno (E3)

Figura 16 – Confôrmeros otimizados no método CASSCF no estado excitado. As distâncias das ligações encontram-se em angstrom.

Observando as diferenças entre os confôrmeros da **Figura 14** e da **Figura 16** pode-se notar que, no geral, ocorre o mesmo observado para o butadieno no artigo citado no capítulo 2.6: ocorreu o aumento do comprimento das ligações duplas nos estados eletronicamente excitados. Nota-se também que o confôrmero trans mínimo no estado fundamental estava no plano e no estado excitado se encontra com uma torção na geometria (E3). O confôrmero cis se encontrava fora do plano no estado fundamental e no estado excitado um confôrmero se encontra no plano (E2) e o outro (E1) apresenta uma torção de -0,8 graus, ou seja, está praticamente no plano.

A **Tabela 2** apresenta os valores de energia dos mínimos no estado excitado corrigidos com o ponto zero de energia.

Tabela 2 – Apresenta os valores de energia corrigidos com o ZPE obtidos a partir da otimização das geometrias em nível CASSCF. Os valores se encontram em hartree.

	CASSCF
	Energia + ZPE
Z-butadieno (E1)	-154,83
Z-butadieno (E2)	-154,82
E-butadieno (E3)	-154,82

Comparando os dados da **Figura 17** e os dados da **Figura 16** e da **Tabela 2**, percebe-se uma semelhança entre os mínimos de energia e também pode-se perceber que as energias possuem a mesma ordem.

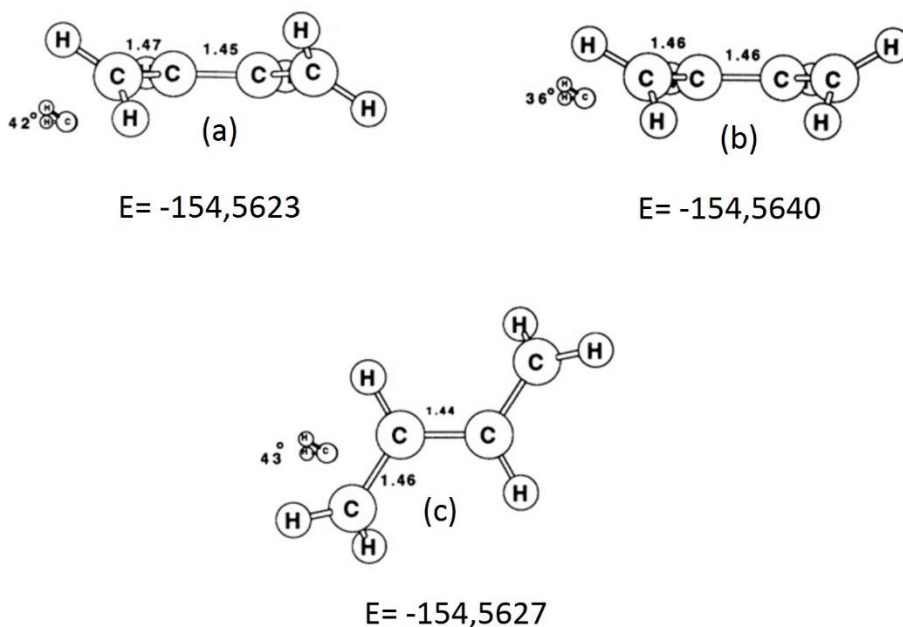


Figura 17 – Mínimos de energia encontrados por Olivucci no estado excitado. As distâncias das ligações encontram-se em angstrom (OLIVUCCI, 1993).

4.1.3 Interseção cônica

No artigo *A Conical Intersection Mechanism for the Photochemistry of Butadiene. A MC-SCF Study*, citado no capítulo 2.6 deste trabalho foram encontradas três mínimos na interseção cônica para a molécula de butadieno na superfície ortogonal ao *branching plane*, ou seja, diferentes mínimos na mesma interseção. Foram encontrados um mínimo central, um s-cisoid e um s-transoid na IC, como na **Figura 18**:

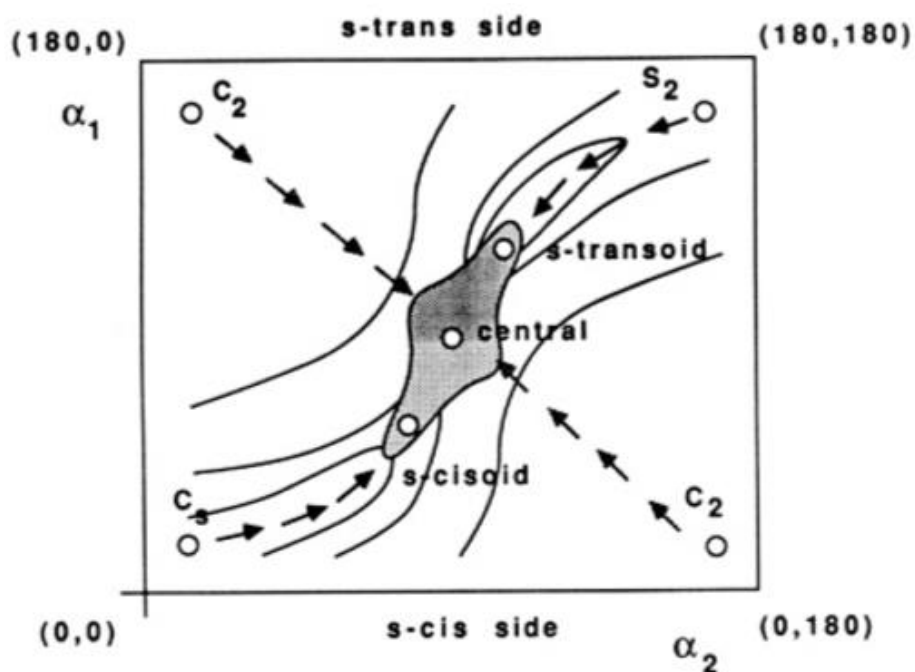
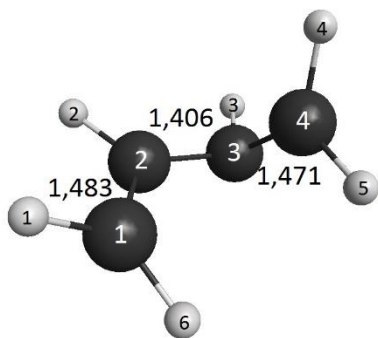


Figura 18 – Mínimos encontrados na interseção cônica (OLIVUCCI, 1993).

Diante destes mínimos encontrados na pesquisa citada acima, neste trabalho foram propostas três geometrias para a interseção cônica, baseadas no referido artigo.

Na **Figura 19** encontram-se as três interseções encontradas. Todos os mínimos de energia foram otimizados em nível CASSCF.



$$\angle(\text{H1-C1-C2-H2}) -51,91^\circ$$

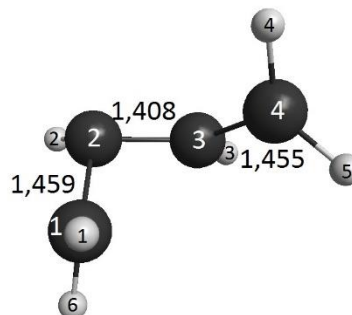
$$\angle(\text{H6-C1-C2-H2}) 140,66^\circ$$

$$\angle(\text{C1-C2-C3-C4}) -60,45^\circ$$

$$\angle(\text{H3-C3-C4-H4}) 30,02^\circ$$

$$\angle(\text{H3-C3-C4-H5}) -141,66^\circ$$

Interseção butadieno (IC1)



$$\angle(\text{H1-C1-C2-H2}) -144,3^\circ$$

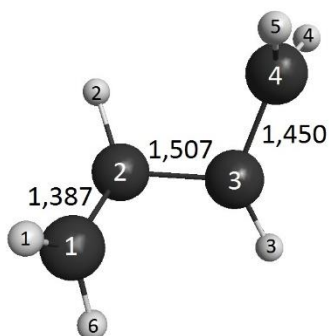
$$\angle(\text{H6-C1-C2-H2}) 26,5^\circ$$

$$\angle(\text{C1-C2-C3-C4}) -47,7^\circ$$

$$\angle(\text{H3-C3-C4-H4}) 161,3^\circ$$

$$\angle(\text{H3-C3-C4-H5}) -15,4^\circ$$

Interseção butadieno (IC2)



$$\angle(\text{H1-C1-C2-H2}) -34,0^\circ$$

$$\angle(\text{H6-C1-C2-H2}) 159,04^\circ$$

$$\angle(\text{C1-C2-C3-C4}) -118,9^\circ$$

$$\angle(\text{H3-C3-C4-H4}) 72,9^\circ$$

$$\angle(\text{H3-C3-C4-H5}) -107,0^\circ$$

Interseção butadieno (IC3)

Figura 19 – Interseções cônicas do butadieno. As distâncias das ligações encontram-se em angstrom.

Comparando as ICs encontradas neste estudo, apresentadas na **Figura 19**, com as ICs encontrados por Olivucci – capítulo 2.6, percebe-se que as interseções cônicas do butadieno se conservaram.

Pode-se observar também a natureza das possíveis trajetórias de retorno para o estado fundamental a partir da IC através de um estudo dos vetores X1 e X2 apresentados na **Figura 3**.

A geometria otimizada de menor energia da IC representa o “estado de transição” entre o estado excitado e o estado fundamental no caminho de reação e é caracterizado pelos vetores do *branching plane* (acoplamento não adiabático e diferença de gradiente). Logo, esses vetores dão uma indicação dos possíveis caminhos que a reação vai percorrer e, portanto, uma indicação dos possíveis fotoprodutos. Nas **Figuras 20, 21 e 22** é possível observar os vetores do *branching plane* para os mínimos de energia da IC do butadieno.

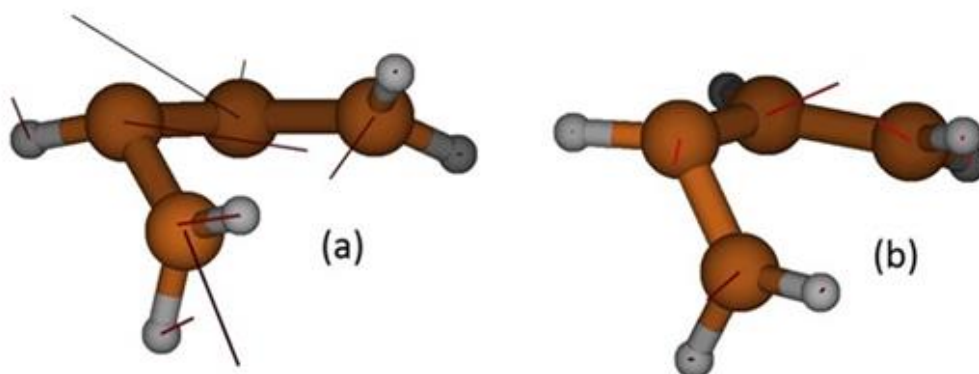


Figura 20 – A figura representa os vetores do *branching plane* para o mínimo Interseção butadieno (IC1). (a) vetor de diferença de gradiente e (b) vetor de acoplamento não adiabático.

Na **Figura 20** os vetores mostram apenas um estiramento das ligações, então possivelmente a fotorreação levará a um fotoproduto de cadeia aberta quando passar por essa IC.

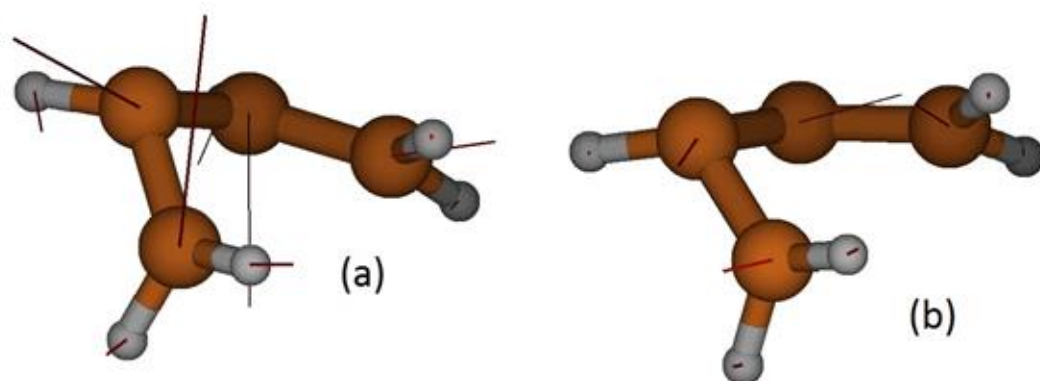


Figura 21 – A figura representa os vetores do *branching plane* para o mínimo Interseção butadieno (IC2). (a) vetor de diferença de gradiente e (b) vetor de acoplamento não adiabático.

Os vetores apresentados na **Figura 22** e na **Figura 21** mostram, por exemplo, uma possível formação de um fotoproduto cíclico.

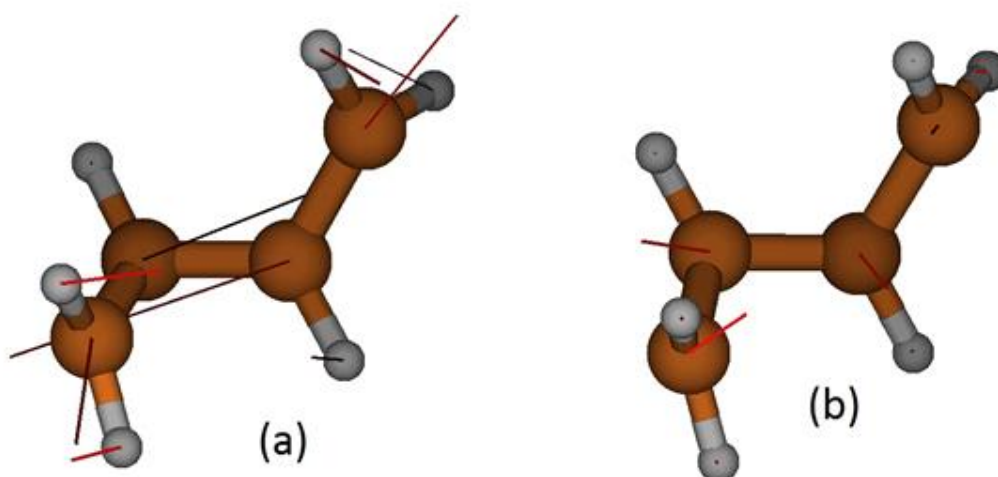


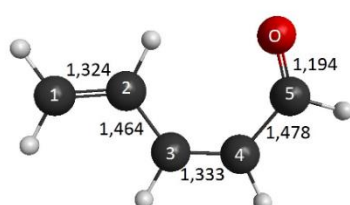
Figura 22 – A figura representa os vetores do *branching plane* para o mínimo Interseção butadieno (IC3). (a) vetor de diferença de gradiente e (b) vetor de acoplamento não adiabático.

4.2 Butadieno substituído com CHO

A partir dos resultados obtidos com butadieno, procurou-se verificar a influência do grupo CHO na geometria e no processo de fotoisomerização. O Butadieno substituído com CHO gerou oito confôrmeros diferentes.

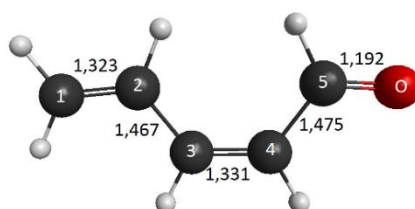
4.2.1 Estado fundamental

Todas as geometrias foram criadas no plano e representam mínimos de energia, como pode-se observar na **Figura 23** e na **Figura 24**. Para o penta-2,4-dienal foram propostos oito confôrmeros a partir da combinação das rotações das duas ligações simples que a molécula possui.



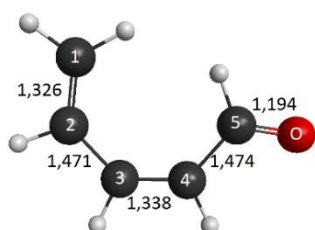
$$\begin{aligned}\angle(\text{C1-C2-C3-C4}) & 180^\circ \\ \angle(\text{C2-C3-C4-C5}) & 0^\circ \\ \angle(\text{C3-C4-C5-O}) & 0^\circ\end{aligned}$$

Z-penta-2,4-dienal (C1)



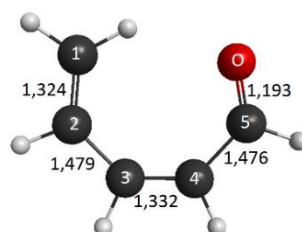
$$\begin{aligned}\angle(\text{C1-C2-C3-C4}) & -180^\circ \\ \angle(\text{C2-C3-C4-C5}) & 0^\circ \\ \angle(\text{C3-C4-C5-O}) & 180^\circ\end{aligned}$$

Z-penta-2,4-dienal (C2)



$$\begin{aligned}\angle(\text{C1-C2-C3-C4}) & 0^\circ \\ \angle(\text{C2-C3-C4-C5}) & 0^\circ \\ \angle(\text{C3-C4-C5-O}) & 0^\circ\end{aligned}$$

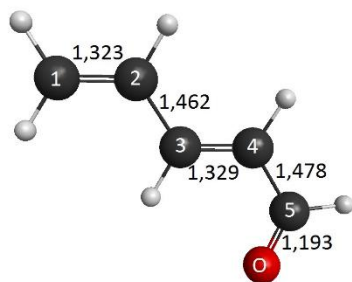
Z-penta-2,4-dienal (C3)



$$\begin{aligned}\angle(\text{C1-C2-C3-C4}) & 0^\circ \\ \angle(\text{C2-C3-C4-C5}) & 0^\circ \\ \angle(\text{C3-C4-C5-O}) & 180^\circ\end{aligned}$$

Z-penta-2,4-dienal (C4)

Figura 23 – Geometrias otimizadas no método CASSCF dos confôrmeros cis do butadieno substituído com CHO. As distâncias das ligações encontram-se em angstrom.

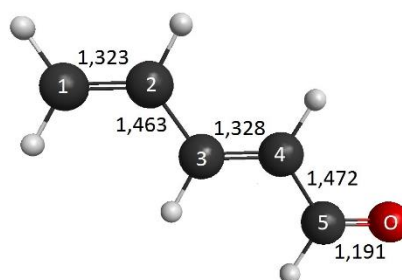


$$\angle(\text{C1-C2-C3-C4}) -180^\circ$$

$$\angle(\text{C2-C3-C4-C5}) -180^\circ$$

$$\angle(\text{C3-C4-C5-O}) 0^\circ$$

E-penta-2,4-dienal (C5)

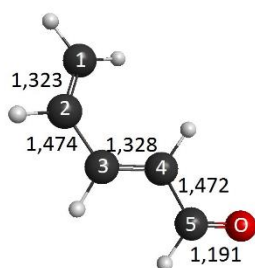


$$\angle(\text{C1-C2-C3-C4}) 180^\circ$$

$$\angle(\text{C2-C3-C4-C5}) -180^\circ$$

$$\angle(\text{C3-C4-C5-O}) -180^\circ$$

E-penta-2,4-dienal (C6)

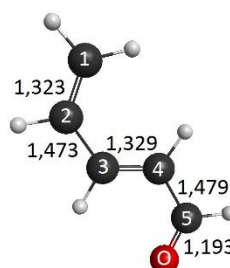


$$\angle(\text{C1-C2-C3-C4}) 0^\circ$$

$$\angle(\text{C2-C3-C4-C5}) 180^\circ$$

$$\angle(\text{C3-C4-C5-O}) 180^\circ$$

E-penta-2,4-dienal (C7)



$$\angle(\text{C1-C2-C3-C4}) 0^\circ$$

$$\angle(\text{C2-C3-C4-C5}) 180^\circ$$

$$\angle(\text{C3-C4-C5-O}) 0^\circ$$

E-penta-2,4-dienal (C8)

Figura 24 – Geometrias otimizadas no método CASSCF dos confôrmeros trans do butadieno substituído com CHO. As distâncias das ligações encontram-se em angstrom.

Todas as geometrias propostas foram otimizadas no nível CASSCF. Primeiro foi realizada a otimização das geometrias em HF e posteriormente as geometrias otimizadas em HF foram utilizadas como ponto de partida para a otimização em nível CASSCF.

Calculou-se as frequências com a correção do ponto zero, para ter certeza que as geometrias correspondiam de fato a mínimos na superfície de energia potencial. Segue na **Tabela 3** os valores de energia obtidos nos cálculos de frequências:

Tabela 3 – Apresenta os valores de energia corrigidos com o ZPE obtidos a partir da otimização das geometrias em diferentes níveis de cálculo. Os valores se encontram em hartree .

		RHF	CASSCF
		Energia + ZPE	Energia + ZPE
Z-penta-2,4-dienal	C1	-267,55	-267,67
Z-penta-2,4-dienal	C2	-267,55	-267,67
Z-penta-2,4-dienal	C3	-267,55	-267,66
Z-penta-2,4-dienal	C4	-267,54	-267,66
E-penta-2,4-dienal	C5	-267,56	-267,67
E-penta-2,4-dienal	C6	-267,56	-267,67
E-penta-2,4-dienal	C7	-267,55	-267,67
E-penta-2,4-dienal	C8	-267,55	-267,67

A **Figura 25** representa a energia relativa dos diferentes confôrmeros apresentados e foi obtida a partir da diferença de energia entre cada confôrmero e o confôrmero de menor energia para cada uma das duas moléculas, levando-se em consideração as correções de ponto zero.

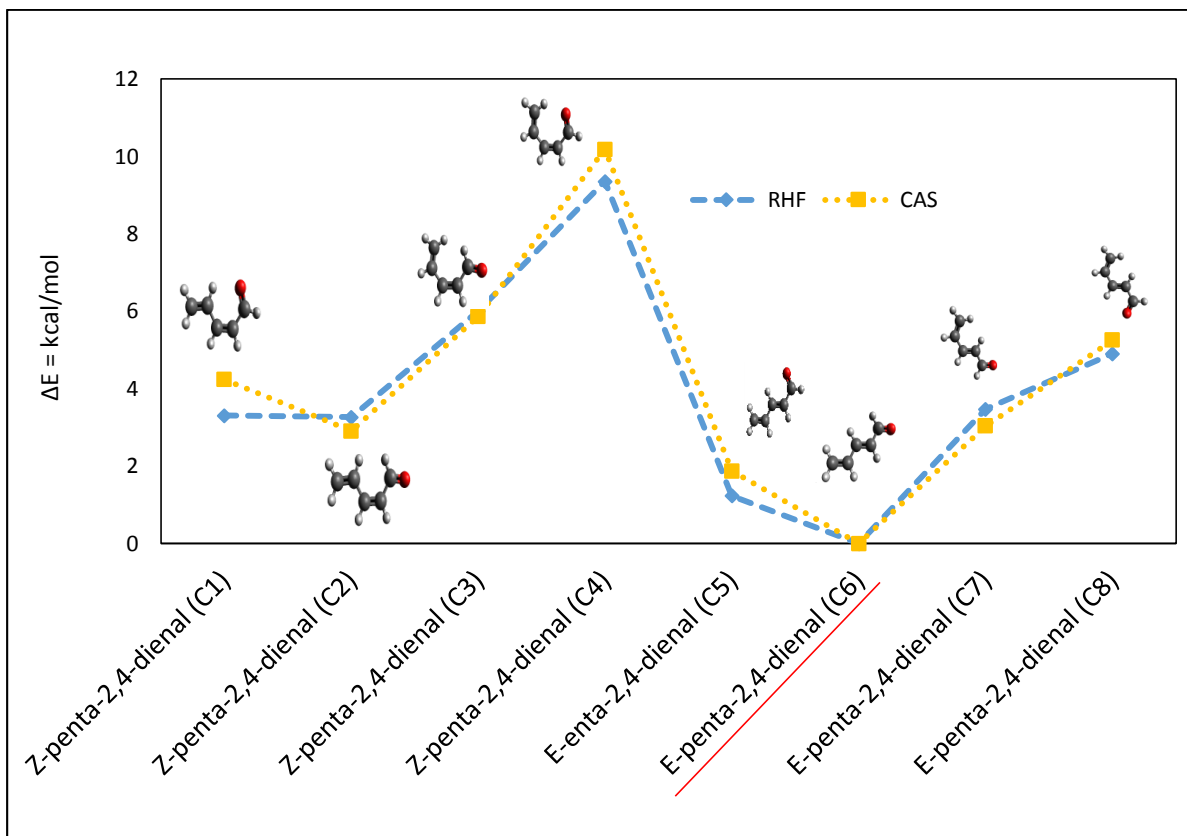


Figura 25 – O gráfico representa a energia relativa dos confôrmeros de pentadienal nos dois níveis de cálculo.

Comparando os resultados dos métodos, pode-se perceber que há acordo com relação ao ordenamento relativo das diferentes estruturas. Pode-se observar que o perfil de energia, obtido com as duas metodologias, é muito semelhante. Ao comparar as energias relativas dos confôrmeros observa-se valores inferiores a 0,9 kcal/mol entre os mínimos. A estrutura mais estável, é a dos isômeros E com caráter linear, E-penta-2,4-dienal (C6).

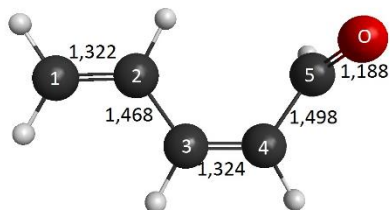
A partir da **Figura 25**, pode-se perceber que a rotação da ligação C-C central do isômero Z do pentadienal (C2 → C3) gera uma diferença de energia na ordem de 2 kcal/mol. Uma situação semelhante pode ser observada com o isômero E (C6 → C7) e a diferença de energia é da ordem de 3 kcal/mol.

4.2.2 Estados de transição

No trabalho em questão obtiveram-se diversos confôrmeros para o butadieno substituído com CHO e é através do estado de transição que saímos de um confôrmero e chegamos a outro, dentro da superfície de energia potencial, através da rotação das ligações simples.

Portanto, os estados de transição aqui estudados referem-se à passagem de um confôrmero para o outro, dentro da SEP e não a estados de transição para a reação de isomerização E-Z. Assume-se neste trabalho que o mecanismo de reação da isomerização E-Z passa necessariamente pelo estado eletronicamente excitado e que depois, através de um cruzamento não evitado (IC) a reação chega ao produto.

Foram propostos alguns estados de transição que interconvertem um confôrmero em outro, conforme segue nas **Figura 26** e **Figura 27**.

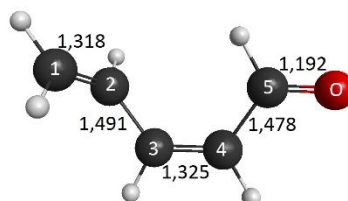


$$\angle(\text{C1-C2-C3-C4}) 177,9^\circ$$

$$\angle(\text{C2-C3-C4-C5}) -0,8^\circ$$

$$\angle(\text{C3-C4-C5-O}) 94,1^\circ$$

E^\ddagger (C1-C2)

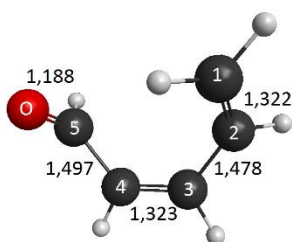


$$\angle(\text{C1-C2-C3-C4}) 103,6^\circ$$

$$\angle(\text{C2-C3-C4-C5}) -1,1^\circ$$

$$\angle(\text{C3-C4-C5-O}) 179,4^\circ$$

E^\ddagger (C2-C3)

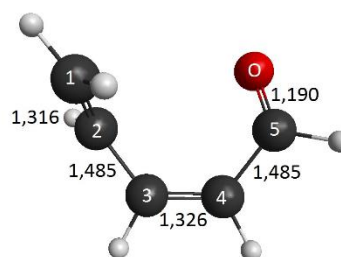


$$\angle(\text{C1-C2-C3-C4}) 44,6^\circ$$

$$\angle(\text{C2-C3-C4-C5}) 2,1^\circ$$

$$\angle(\text{C3-C4-C5-O}) -89,2^\circ$$

E^\ddagger (C3-C4)



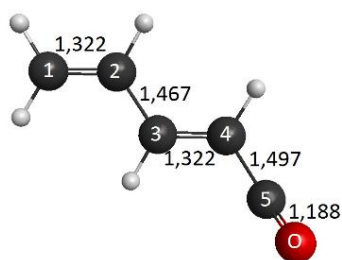
$$\angle(\text{C1-C2-C3-C4}) 82,1^\circ$$

$$\angle(\text{C2-C3-C4-C5}) 2,5^\circ$$

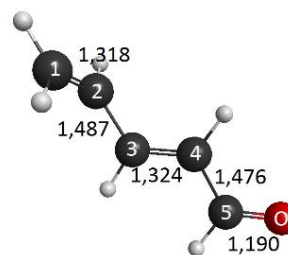
$$\angle(\text{C3-C4-C5-O}) 15,8^\circ$$

E^\ddagger (C4-C1)

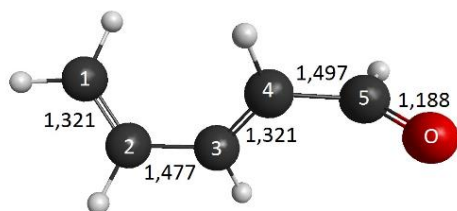
Figura 26 – Geometrias dos estados de transição do penta-2,4-dienal que foram propostas entre os confôrmeros cis. As distâncias das ligações encontram-se em angstrom.



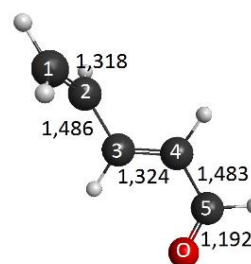
$\angle(\text{C1-C2-C3-C4}) 180^\circ$
 $\angle(\text{C2-C3-C4-C5}) 179,8^\circ$
 $\angle(\text{C3-C4-C5-O}) -9,6^\circ$
 $E^\ddagger (\text{C5-C6})$



$\angle(\text{C1-C2-C3-C4}) -100,6^\circ$
 $\angle(\text{C2-C3-C4-C5}) 179,3^\circ$
 $\angle(\text{C3-C4-C5-O}) 180^\circ$
 $E^\ddagger (\text{C6-C7})$



$\angle(\text{C1-C2-C3-C4}) 40,2^\circ$
 $\angle(\text{C2-C3-C4-C5}) -179,2^\circ$
 $\angle(\text{C3-C4-C5-O}) -93,5^\circ$
 $E^\ddagger (\text{C7-C8})$



$\angle(\text{C1-C2-C3-C4}) -100,8^\circ$
 $\angle(\text{C2-C3-C4-C5}) -179,3^\circ$
 $\angle(\text{C3-C4-C5-O}) 0,7^\circ$
 $E^\ddagger (\text{C8-C5})$

Figura 27 – Geometrias dos estados de transição do penta-2,4-dienal que foram propostas entre os conformeros trans. As distâncias das ligações encontram-se em angstrom.

Todas as geometrias propostas para os estados de transição foram otimizadas no nível CASSCF. A otimização em nível CASSCF também foi realizada a partir das geometrias otimizadas em HF e as frequências foram calculadas com a correção do ponto zero. Segue na **Tabela 4** os valores de energia obtidos:

Tabela 4 – Apresenta os valores de energia corrigidos com o ZPE obtidos a partir da otimização dos pontos de sela nos dois níveis de cálculo. Os valores se encontram em hartree.

	RHF	CASSCF	
	Energia + ZPE	Energia + ZPE	Frequência Imaginária
E [‡] C4-C1	-267,54	-267,66	38,27
E [‡] C2-C3	-267,55	-267,66	96,80
E [‡] C3-C4	-267,54	-267,66	120,28
E [‡] C5-C6	-267,55	-267,66	190,36
E [‡] C6-C7	-267,55	-267,67	152,38
E [‡] C7-C8	-267,54	-267,66	170,94
E [‡] C1-C2	-267,54	-267,66	134,54
E [‡] C8-C5	-267,55	-267,66	153,80

A partir da **Figura 28** e da **Figura 29**, pode-se observar o mapeamento energético dos confôrmeros do butadieno substituídos com CHO. As figuras representam os diferentes confôrmeros e possíveis estados de transição entre um confôrmero e outro. Todas as geometrias foram otimizadas para os níveis de cálculo HF e CASSCF, entretanto, no nível de cálculo CASSCF a geometria do estado de transição E[‡](C4-C1) não foi encontrada.

Como explicado na metodologia, os cálculos de frequência são para caracterizar os estados de transição através da frequência imaginária.

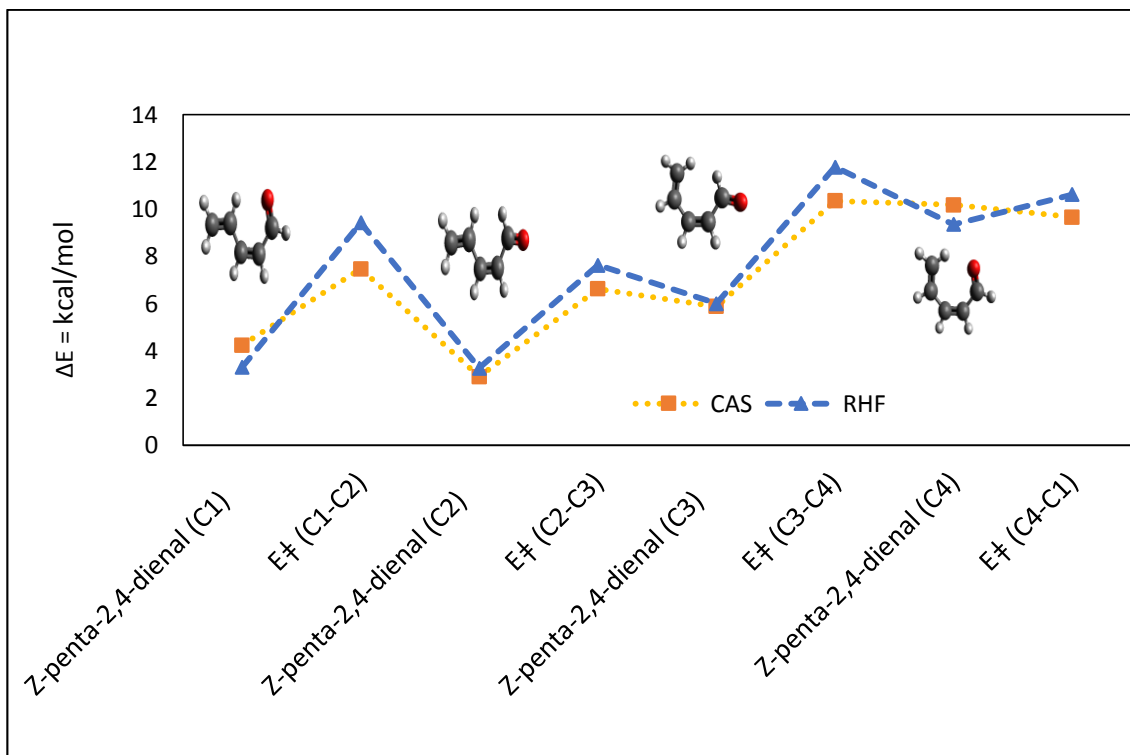


Figura 28 – Mapeamento energético da superfície do butadieno substituído com CHO no nível HF e CASSCF – isômero Z.

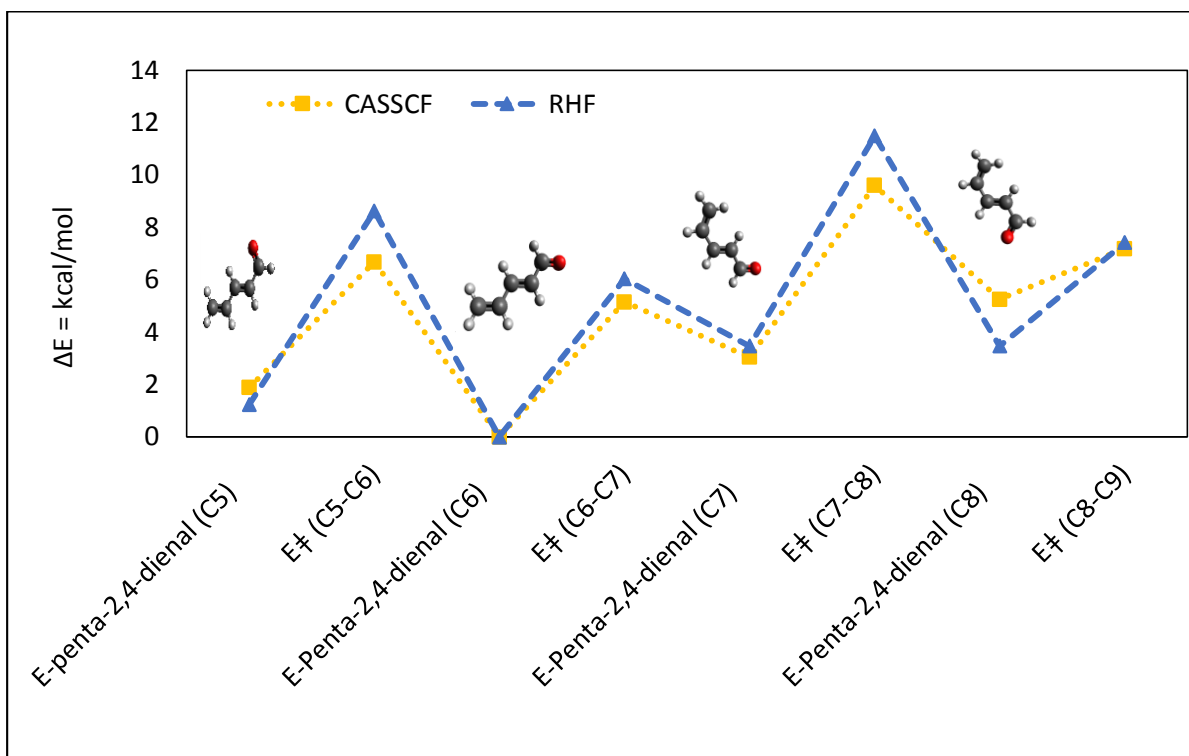
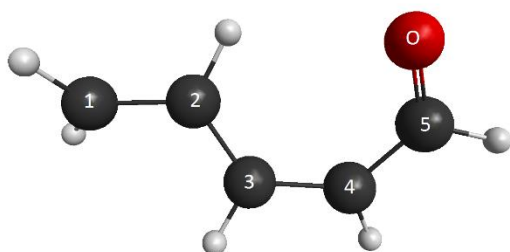


Figura 29 – Mapeamento energético da superfície do butadieno substituído com CHO no nível HF e no CASSCF – isômeros E.

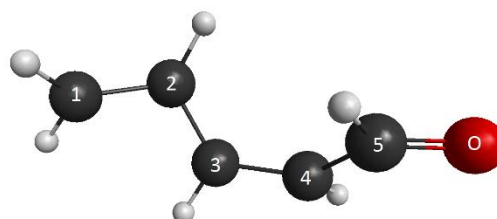
4.2.3 Estado excitado

Através das **Figuras 30 e 31** pode-se observar os mínimos encontrados no estado excitado.



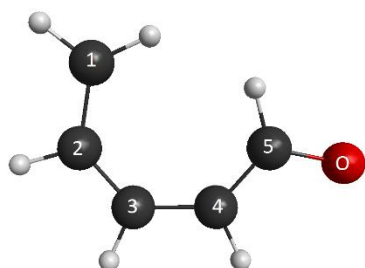
$$\begin{aligned}\angle(\text{C1-C2-C3-C4}) & 176,8^\circ \\ \angle(\text{C2-C3-C4-C5}) & 17,6^\circ \\ \angle(\text{C3-C4-C5-O}) & 0^\circ\end{aligned}$$

Z-penta-2,4-dienal (E1)



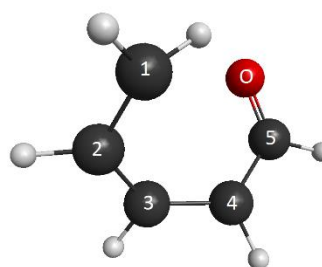
$$\begin{aligned}\angle(\text{C1-C2-C3-C4}) & -143,2^\circ \\ \angle(\text{C2-C3-C4-C5}) & 45,1^\circ \\ \angle(\text{C3-C4-C5-O}) & -169,1^\circ\end{aligned}$$

Z-penta-2,4-dienal (E2)



$$\begin{aligned}\angle(\text{C1-C2-C3-C4}) & 0^\circ \\ \angle(\text{C2-C3-C4-C5}) & 0^\circ \\ \angle(\text{C3-C4-C5-O}) & 180^\circ\end{aligned}$$

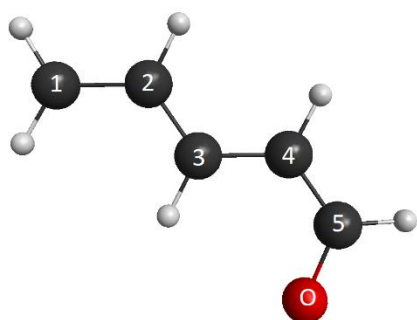
Z-penta-2,4-dienal (E3)



$$\begin{aligned}\angle(\text{C1-C2-C3-C4}) & -1,7^\circ \\ \angle(\text{C2-C3-C4-C5}) & -54,2^\circ \\ \angle(\text{C3-C4-C5-O}) & 4,3^\circ\end{aligned}$$

Z-penta-2,4-dienal (E4)

Figura 30 – Geometrias otimizadas em nível CASSCF para os confôrmeros cis do butadieno substituído com CHO no estado excitado. As distâncias das ligações encontram-se em angstrom.

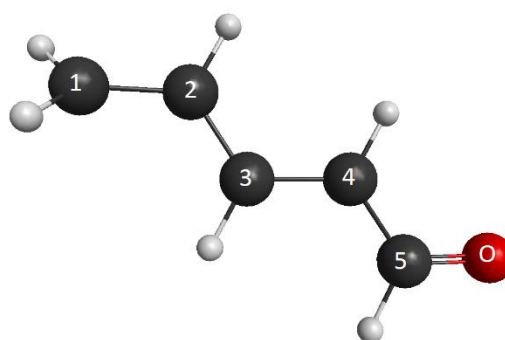


$$\angle(\text{C1-C2-C3-C4}) -179,8^\circ$$

$$\angle(\text{C2-C3-C4-C5}) -179,9^\circ$$

$$\angle(\text{C3-C4-C5-O}) -0,1^\circ$$

E-penta-2,4-dienal (E5)

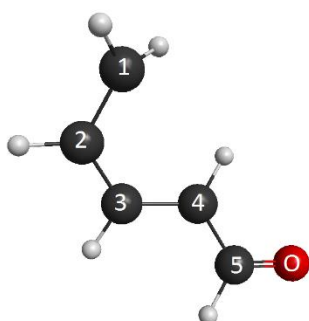


$$\angle(\text{C1-C2-C3-C4}) -169,1^\circ$$

$$\angle(\text{C2-C3-C4-C5}) -178^\circ$$

$$\angle(\text{C3-C4-C5-O}) 179,7^\circ$$

E-penta-2,4-dienal (E6)

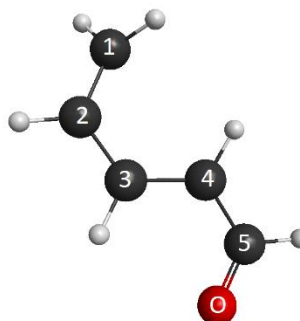


$$\angle(\text{C1-C2-C3-C4}) -1,1^\circ$$

$$\angle(\text{C2-C3-C4-C5}) -157,4^\circ$$

$$\angle(\text{C3-C4-C5-O}) 177,9^\circ$$

E-penta-2,4-dienal (E7)



$$\angle(\text{C1-C2-C3-C4}) 1,2^\circ$$

$$\angle(\text{C2-C3-C4-C5}) -166,3^\circ$$

$$\angle(\text{C3-C4-C5-O}) 0,1^\circ$$

E-penta-2,4-dienal (E8)

Figura 31 – Geometrias otimizadas em nível CASSCF para os confôrmeros trans do butadieno substituído com CHO no estado excitado. As distâncias das ligações encontram-se em angstrom.

Comparando os confôrmeros no estado fundamental e no estado excitado (**Figuras 23 e 24 e Figuras 30 e 31**) é possível observar que, no geral, ocorreu o aumento do comprimento das ligações duplas nos estados eletronicamente excitados, o que evidencia o enfraquecimento da ligação, enquanto as outras distâncias de ligação não sofreram alterações significativas. É possível observar também que os confôrmeros no estado fundamental encontram-se no plano,

enquanto que no estado excitado ocorrem torções nas geometrias, de maneira que parte da molécula se posiciona fora do plano.

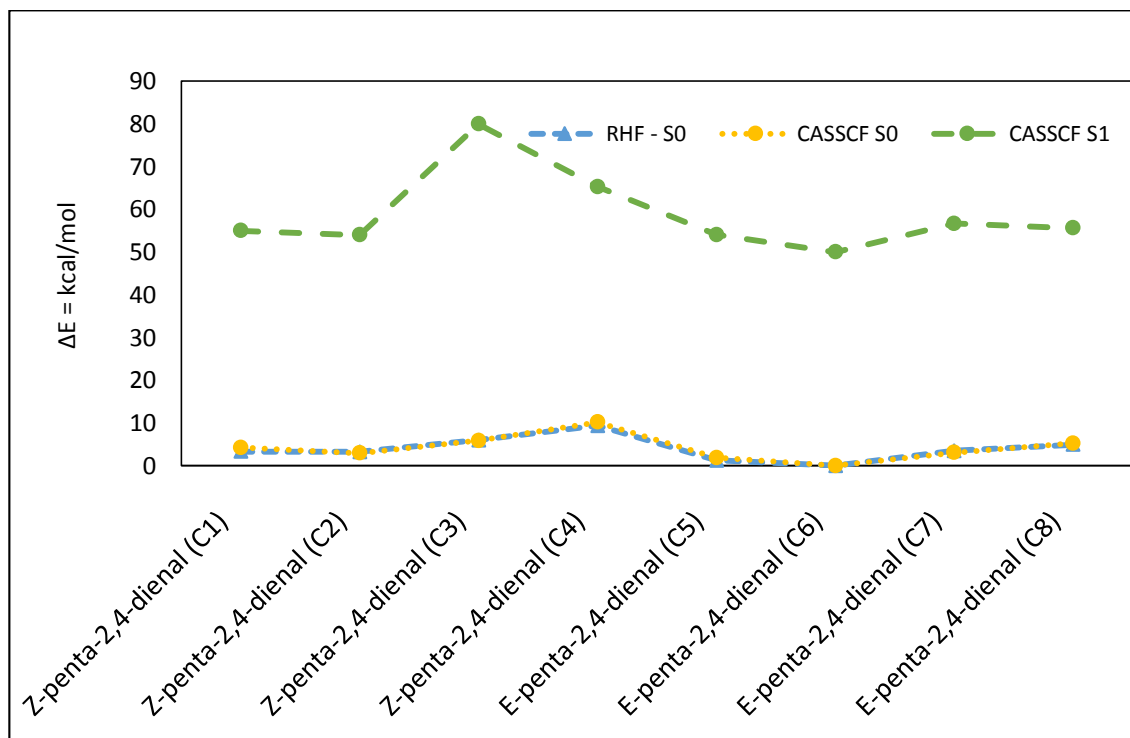


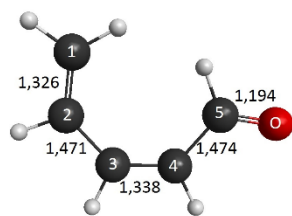
Figura 32 – Energia relativa dos diferentes confôrmeros de butadieno substituído em S0 e S1.

A partir da **Figura 32** pode-se notar que, exceto para o confôrmero C3, o estado fundamental e o estado excitado seguem um perfil de energia semelhante. A diferença de energia entre o estado excitado e o estado fundamental é de aproximadamente 50 kcal/mol.

4.2.4 Confôrmeros Cíclicos

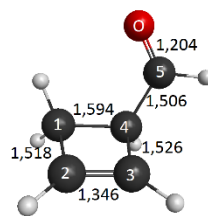
Foi considerada também a possibilidade da formação de ciclos através de uma reação fotoquímica partindo dos mínimos de energia com estrutura aberta encontrados no estado fundamental. Neste processo, uma ligação π é convertida em uma ligação σ com o fechamento da cadeia e formação de ciclo. Este tipo de reação é conhecida como reação eletrocíclica, um tipo de rearranjo pericíclico, podendo ser foto ou termicamente induzida.

A **Figura 33** apresenta os confôrmeros com cadeia aberta otimizados pelo método CASSCF com a base aug-cc-pVDZ e a partir destes confôrmeros originaram-se os confôrmeros cíclicos I1, I2, I3 e I4.



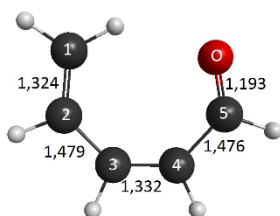
$\emptyset(\text{C1-C2-C3-C4}) 0^\circ$
 $\emptyset(\text{C2-C3-C4-C5}) 0^\circ$
 $\emptyset(\text{C3-C4-C5-O}) 0^\circ$

Z-penta-2,4-dienal (C3)



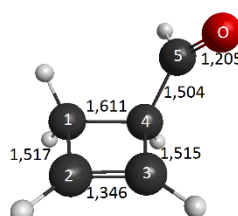
$\emptyset(\text{C1-C2-C3-C4}) 0,6^\circ$
 $\emptyset(\text{C2-C3-C4-C5}) -119,4^\circ$
 $\emptyset(\text{C3-C4-C5-O}) 114,5^\circ$

Ciclo-buteno-carbaldeído (I1)



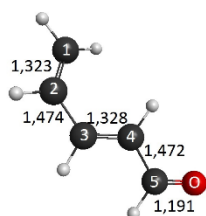
$\emptyset(\text{C1-C2-C3-C4}) 0^\circ$
 $\emptyset(\text{C2-C3-C4-C5}) 0^\circ$
 $\emptyset(\text{C3-C4-C5-O}) 180^\circ$

Z-penta-2,4-dienal (C4)



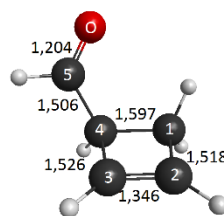
$\emptyset(\text{C1-C2-C3-C4}) 1^\circ$
 $\emptyset(\text{C2-C3-C4-C5}) -117,4^\circ$
 $\emptyset(\text{C3-C4-C5-O}) -12,8^\circ$

Ciclo-buteno-carbaldeído (I2)



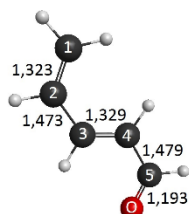
$\emptyset(\text{C1-C2-C3-C4}) 0^\circ$
 $\emptyset(\text{C2-C3-C4-C5}) 180^\circ$
 $\emptyset(\text{C3-C4-C5-O}) 180^\circ$

E-penta-2,4-dienal (C7)



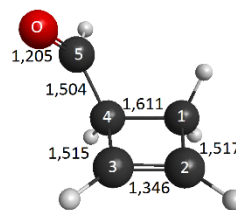
$\emptyset(\text{C1-C2-C3-C4}) 0,5^\circ$
 $\emptyset(\text{C2-C3-C4-C5}) -117,6^\circ$
 $\emptyset(\text{C3-C4-C5-O}) -14,3^\circ$

Ciclo-buteno-carbaldeído (I3)



$\emptyset(\text{C1-C2-C3-C4}) 0^\circ$
 $\emptyset(\text{C2-C3-C4-C5}) 180^\circ$
 $\emptyset(\text{C3-C4-C5-O}) 0^\circ$

E-penta-2,4-dienal (C8)



$\emptyset(\text{C1-C2-C3-C4}) 0,9^\circ$
 $\emptyset(\text{C2-C3-C4-C5}) -120,2^\circ$
 $\emptyset(\text{C3-C4-C5-O}) -111,7^\circ$

Ciclo-buteno-carbaldeído (I4)

Figura 33 – Confôrmeros de cadeia linear que originaram os ciclos – butadienos substituídos com CHO. As distâncias das ligações encontram-se em angstrom.

A **Figura 34** representa a energia relativa dos diferentes confôrmeros cíclicos apresentados na **Figura 33**. Pode-se perceber que a maior diferença de energia entre os diferentes confôrmeros é menor do que 0,5 kcal/mol e, portanto, abaixo do nível de precisão dos métodos empregados. Sendo assim, para todos os métodos utilizados, todos os confôrmeros apresentam o mesmo valor de energia, fato esperado devido à simetria do sistema.

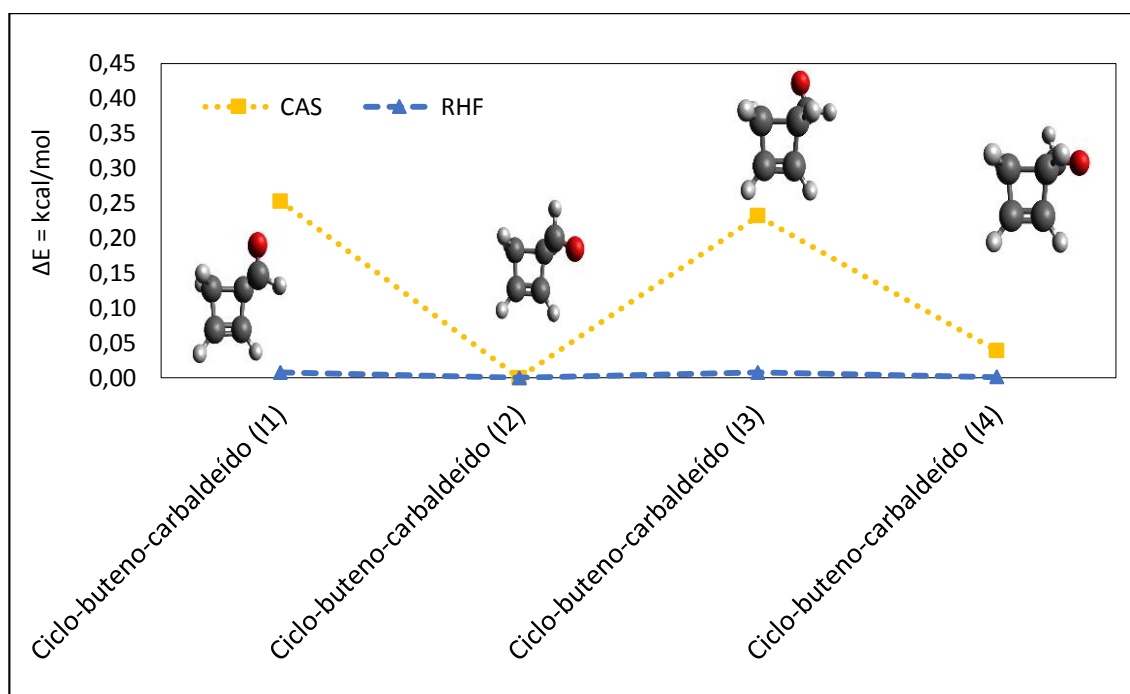


Figura 34 – Energias relativas para as moléculas de ciclo-buteno-carbaldeído em 2 níveis de cálculo.

A **Figura 34** representa a energia relativa para as moléculas com cadeia aberta e fechada em um nível de cálculo (CASSCF). Observa-se que os confôrmeros seguem um perfil de energia semelhante para o S0 e S1.

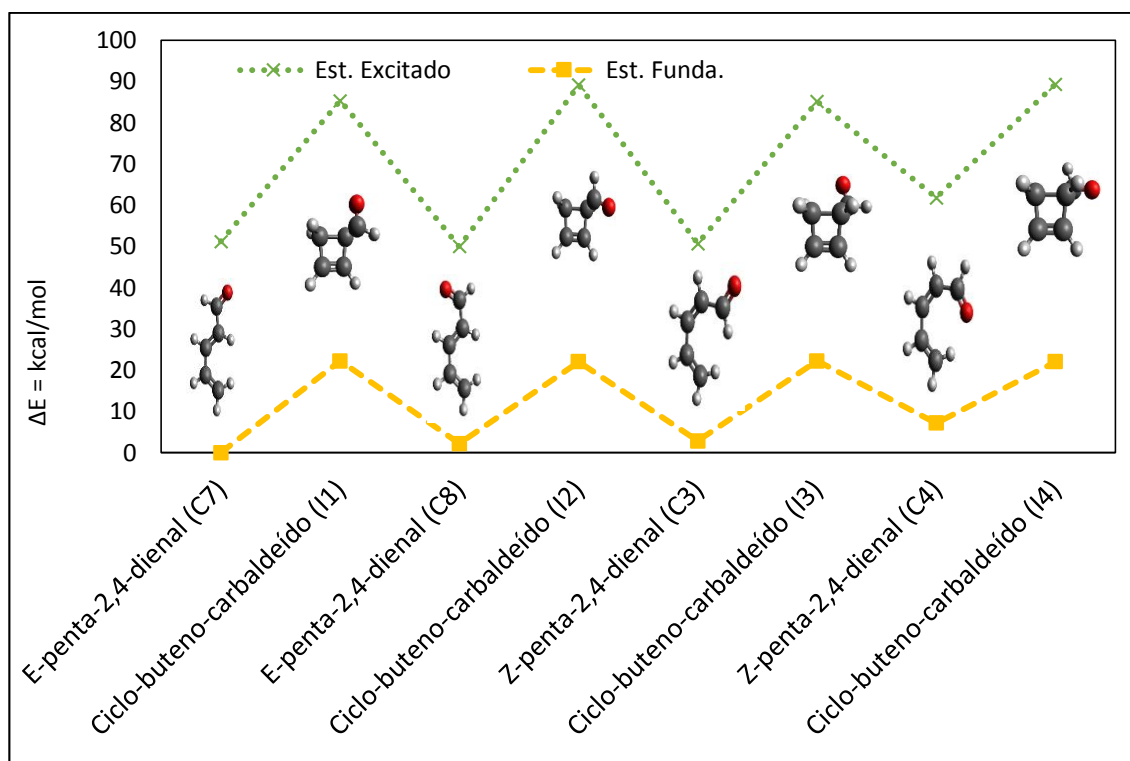


Figura 34 – Energias relativas para as moléculas de ciclo-buteno-carbaldeído em 1 nível de cálculo para o estado fundamental e para o estado excitado. O método CASSCF foi realizado com a base aug-cc-pVDZ.

Na **Tabela 5** observa-se a diferença de energia dos confôrmeros do ciclo-buteno-carbaldeído no estado fundamental e no estado excitado. Pode-se observar também através da **Figura 34**, que os confôrmeros otimizados em nível CASSCF no estado excitado possuem em média 50 kcal/mol a mais que os confôrmeros otimizados no estado fundamental.

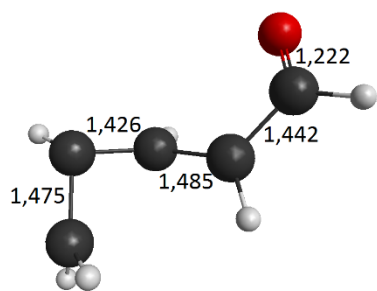
Também é possível observar que a curva que representa o estado excitado é paralela à curva que representa os pontos do estado fundamental. Tanto a curva do estado fundamental, quando a curva do estado excitado foram obtidas com as geometrias otimizadas. Obteve-se as geometrias no estado excitado à partir de uma excitação vertical das geometrias otimizadas no estado fundamental seguida de uma otimização de geometria, a fim de encontrar mínimos de energia da SEP do estado excitado. A diferença de energia entre os pontos no estado excitado e fundamental corresponde à diferença de energia numa excitação vertical.

Tabela 5 – Energia do Estado Fundamental e o Estado Excitado. E a energia relativa do estado fundamental.

	Energia			
	Est. Fundamental (hatee)	Est. Excitado (hatee)	ΔE (hatee)	ΔE (kcal/mol)
ciclo-buteno-carbaldeído (I1)	-267,63	-267,55	0,00040	0,25
ciclo-buteno-carbaldeído (I2)	-267,63	-267,54	0,0	0,0
ciclo-buteno-carbaldeído (I3)	-267,63	-267,55	0,00036	0,23
ciclo-buteno-carbaldeído (I4)	-267,63	-267,54	0,00006	0,03

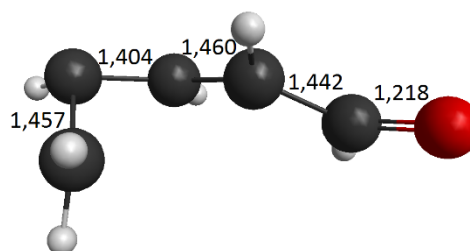
4.2.5 Interseção Cônica

Para o butadieno substituído com CHO foram propostas cinco interseções cônicas. Três interseções foram baseadas nas geometrias dos mínimos de energia da interseção cônica encontrados no capítulo 4.1.3 deste trabalho para a molécula de butadieno. Apenas essas três foram encontradas como mínimo de energia na superfície de energia potencial.



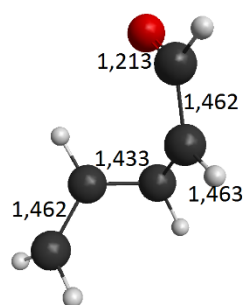
$$\begin{aligned} \angle(\text{C1-C2-C3-C4}) &= -66,70^\circ \\ \angle(\text{C2-C3-C4-C5}) &= -123,84^\circ \\ \angle(\text{C3-C4-C5-O}) &= -0,18^\circ \end{aligned}$$

Interseção penta-2,4-dienal (IC1)



$$\begin{aligned} \angle(\text{C1-C2-C3-C4}) &= -45,04^\circ \\ \angle(\text{C2-C3-C4-C5}) &= 154,17^\circ \\ \angle(\text{C3-C4-C5-O}) &= 178,84^\circ \end{aligned}$$

Interseção penta-2,4-dienal (IC2)



$$\begin{aligned} \angle(\text{C1-C2-C3-C4}) &= -117,52^\circ \\ \angle(\text{C2-C3-C4-C5}) &= -74,91^\circ \\ \angle(\text{C3-C4-C5-O}) &= -2,91^\circ \end{aligned}$$

Interseção penta-2,4-dienal (IC3)

Figura 35 – Estruturas de interseção cônica otimizados no nível CASSCF. As distâncias das ligações encontram-se em angstrom.

Analisando os resultados apresentados da **Figura 35** e comparando aos resultados encontrados no capítulo 4.1.3, na **Figura 19** percebe-se que a geometria da Interseção penta-2,4-dienal (IC3) é muito semelhante à geometria encontrada para o butadieno sem substituinte - Interseção butadieno (IC3), com diferença entre os ângulos de diedro dos carbonos principais do butadieno menor que 1,5 graus. A Interseção penta-2,4-dienal (IC1) quando comparada com a Interseção butadieno (IC1) possui uma diferença no ângulo de diedro de 6,25 graus, um pouco maior, mas ainda sim apresenta uma boa semelhança na geometria e para a Interseção penta-2,4-dienal (IC2) quando comparada com a Interseção butadieno (IC2) também

percebe-se uma semelhança com a diferença entre os ângulos de diedro menores que três graus.

Pode-se observar então, que o grupo substituinte não alterou significativamente as geometrias das interseções cônicas do butadieno.

Nas **Figuras 36, 37 e 38** encontram-se os vetores do branching plane que, mostram o possível caminho de reação da fotoisomerização.

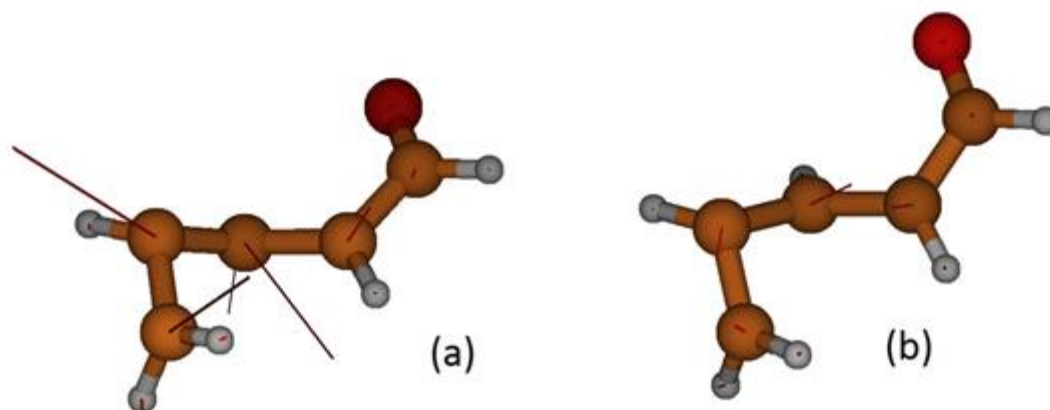


Figura 36 – A figura representa os vetores do *branching plane* para o mínimo IC1 da interseção cônica do penta-2,4-dienal. a) vetor de diferença de gradiente e (b) vetor de acoplamento não adiabático.

Analisando os vetores das **Figuras 36 e 37** percebe-se uma tendência para a formação de fotoprodutos cíclicos. Já os vetores da **Figura 38** mostram o estiramento das ligações, o que provavelmente levará à um fotoproduto de cadeia aberta.

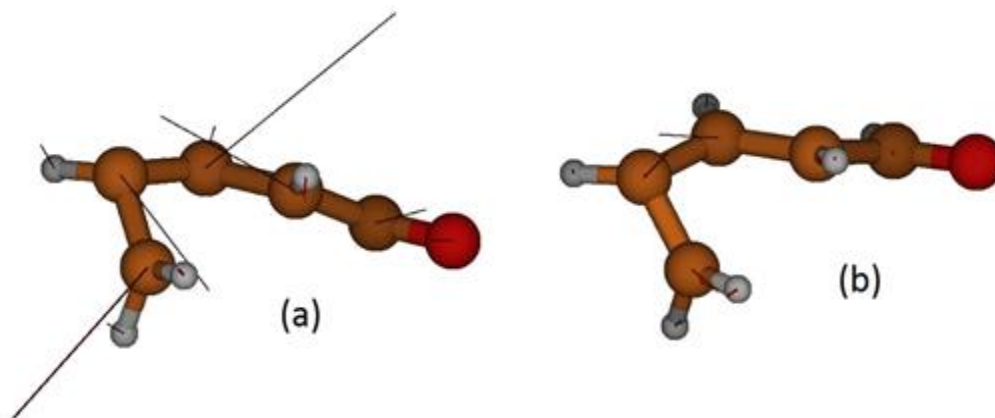


Figura 37 – A figura representa os vetores do *branching plane* para o mínimo IC2 da interseção cônica do penta-2,4-dienal. (a) vetor de diferença de gradiente e (b) vetor de acoplamento não adiabático.

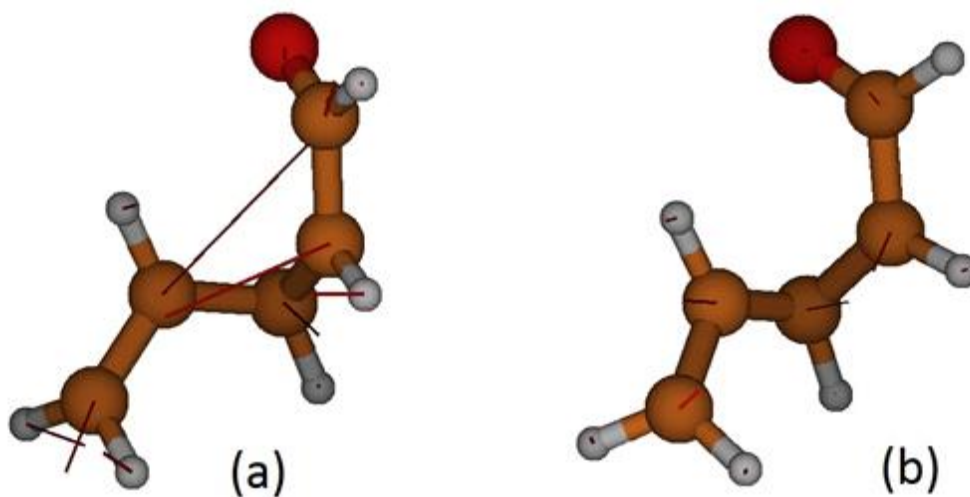


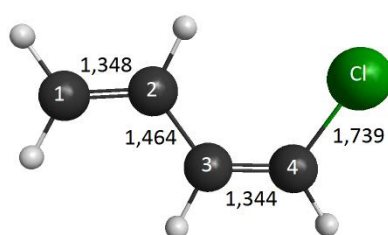
Figura 38 – A figura representa os vetores do *branching plane* para o mínimo IC3 da interseção cônica do penta-2,4-dienal. (a) vetor de diferença de gradiente e (b) vetor de acoplamento não adiabático.

4.3 Butadieno substituído com Cl

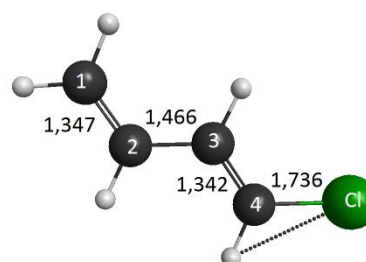
Todas as etapas da pesquisa realizadas com o butadieno substituído com CHO também foram realizados com as moléculas de butadieno substituídas com Cl.

4.3.1 Estado fundamental

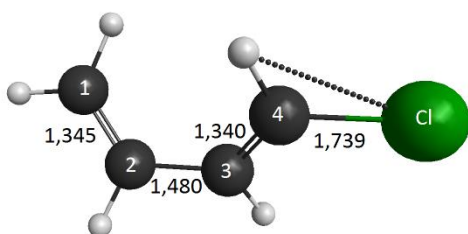
A **Figura 39** representa as geometrias propostas para o butadieno substituído com Cl otimizadas. As geometrias foram propostas a partir das possibilidades da rotação da ligação simples que a molécula possui.



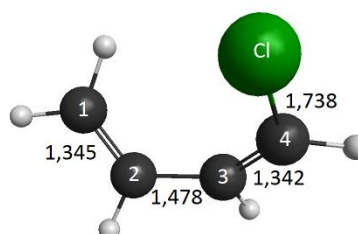
$\angle(\text{C1-C2-C3-C4}) 180^\circ$
 $\angle(\text{C2-C3-C4-Cl}) 0^\circ$
Z-cloro-1,3-butadieno (C1)



$\angle(\text{C1-C2-C3-C4}) 180^\circ$
 $\angle(\text{C2-C3-C4-Cl}) 180^\circ$
E-cloro-1,3-butadieno (C2)



$\angle(\text{C1-C2-C3-C4}) 40^\circ$
 $\angle(\text{C2-C3-C4-Cl}) 178,9^\circ$
E-cloro-1,3-butadieno (C3)



$\angle(\text{C1-C2-C3-C4}) 41,8^\circ$
 $\angle(\text{C2-C3-C4-Cl}) 1^\circ$
Z-cloro-1,3-butadieno (C4)

Figura 39 – Estruturas de mínimo de energia para cloro-1,3-butadieno no estado fundamental otimizadas no nível CASSCF. As distâncias das ligações encontram-se em angstrom.

Assim como para os confôrmeros do butadieno substituído com CHO, todas as geometrias propostas foram otimizadas em nível RHF e posteriormente as geometrias otimizadas em RHF foram utilizadas como ponto de partida para o processo de otimização em nível CASSCF. Também foram calculadas as frequências vibracionais com correção do ponto zero. Segue na **Tabela 6** os valores de energia obtidos:

Tabela 6 – Apresenta os valores de energia corrigidos com o ZPE obtidos a partir da otimização das geometrias em diferentes níveis de cálculo. Os valores se encontram em hartree.

		RHF	CASSCF
		Energia + ZPE	Energia + ZPE
Z-cloro 1,3 butadieno	C1	-613,75	-613,84
E-cloro 1,3 butadieno	C2	-613,75	-613,84
E-cloro 1,3 butadieno	C3	-613,74	-613,84
Z-cloro 1,3 butadieno	C4	-613,74	-613,83

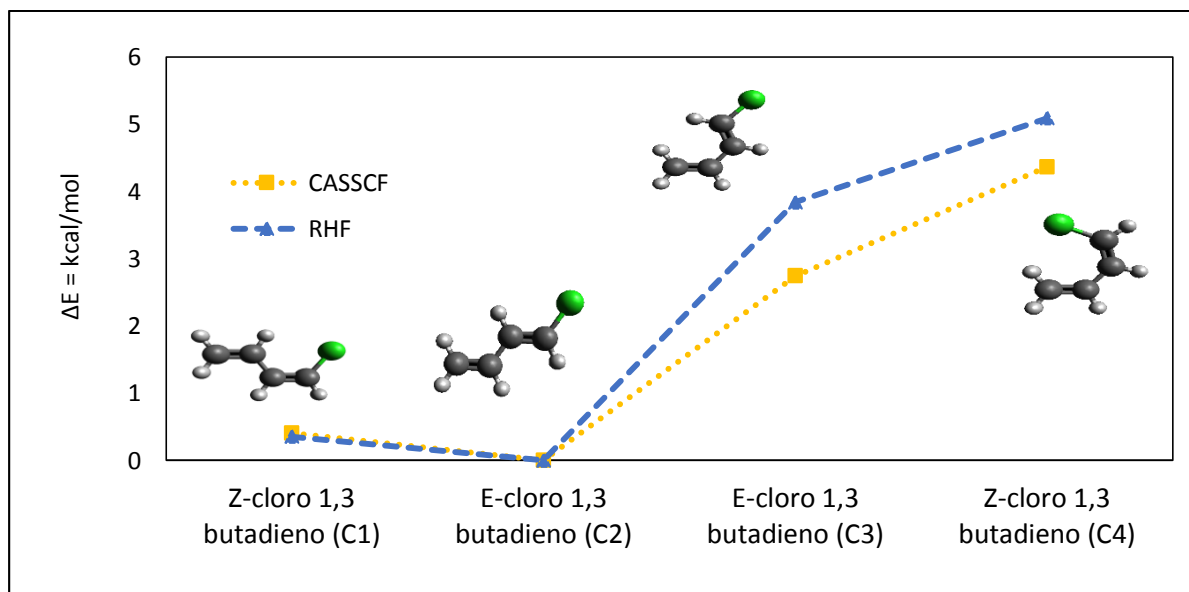


Figura 40 – O gráfico representa a energia relativa dos confôrmeros de cloro-1,3-butadieno nos dois níveis de cálculo. As distâncias das ligações encontram-se em angstrom.

A energia relativa dos diferentes confôrmeros apresentados na **Figura 40** foi obtida a partir da diferença de energia entre cada confôrmero e o confôrmero de menor energia para cada uma das duas moléculas, levando-se em consideração as correções de ponto zero.

O ordenamento relativo é o mesmo para os confôrmeros do cloro-1,3-butadieno entre as duas metodologias. Para os dois métodos, o isômero E-cloro-1,3-butadieno (C2) é o mais estável. Sendo assim, tanto para cloro-1,3-butadieno quanto para penta-2,4-dienal, as estruturas mais estáveis, são as dos isômeros E com caráter linear.

Assim como no penta-2,4-dienal também é possível perceber para o cloro-1,3-butadieno a existência da diferença de energia associada à rotação da ligação C-C central na ordem de 2 kcal/mol a 5 kcal/mol, pois quando ocorre uma rotação desta ligação a força de repulsão aumenta e, conseqüentemente, deixa o isômero menos estável aumentando sua energia.

4.3.2 Estado de transição

Da mesma forma, obteve-se no trabalho em questão diversos confôrmeros para o cloro-1,3-butadieno, então foram propostos estado de transição que convertam um confôrmero a outro, dentro da superfície de energia potencial. Segue na **Figura 41**.

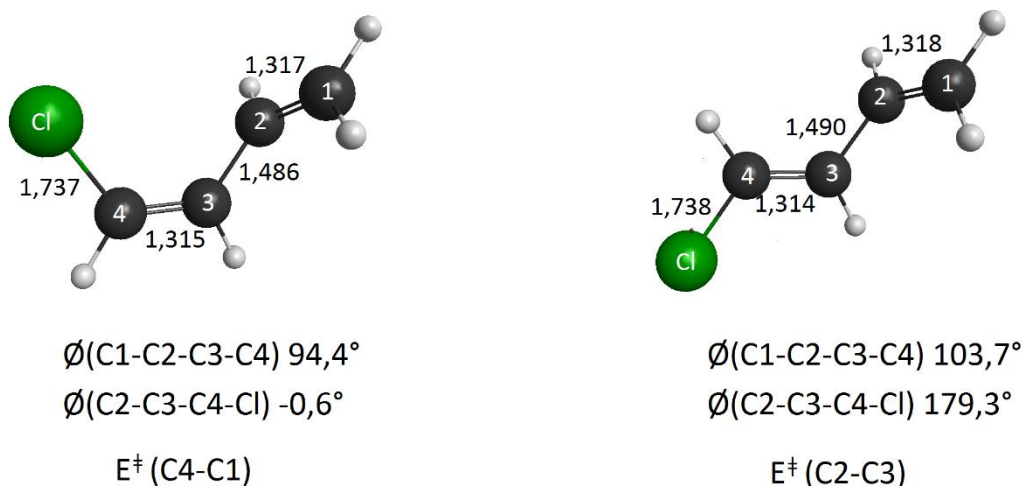


Figura 41 – Geometrias dos estados de transição do cloro-1,3-butadieno que foram propostas. As distâncias das ligações encontram-se em angstrom.

As geometrias propostas para o estado de transição que foram otimizadas nos níveis HF e CASSCF. Também passaram pelo cálculo de frequência com a correção do ponto zero. Segue na **Tabela 7** os valores de energia obtidos:

Tabela 7 – Apresenta os valores de energia corrigidos com o ZPE obtidos a partir da otimização dos pontos de sela em diferentes níveis de cálculo. Os valores se encontram em hartree.

	RHF	CASSCF	
	Energia + ZPE	Energia + ZPE	Frequência Imaginária
$E^\ddagger\text{C4-C1}$	-613,74	-613,83	81,62
$E^\ddagger\text{C2-C3}$	-613,74	-613,83	149,52

Pode-se observar na **Figura 42** o mapeamento energético dos confôrmeros do butadieno substituídos com Cl, a figura representa os diferentes confôrmeros e

possíveis estados de transição entre um confômero e outro. Os estados de transição com rotação da dupla ligação foram propostos, mas não foram encontrados.

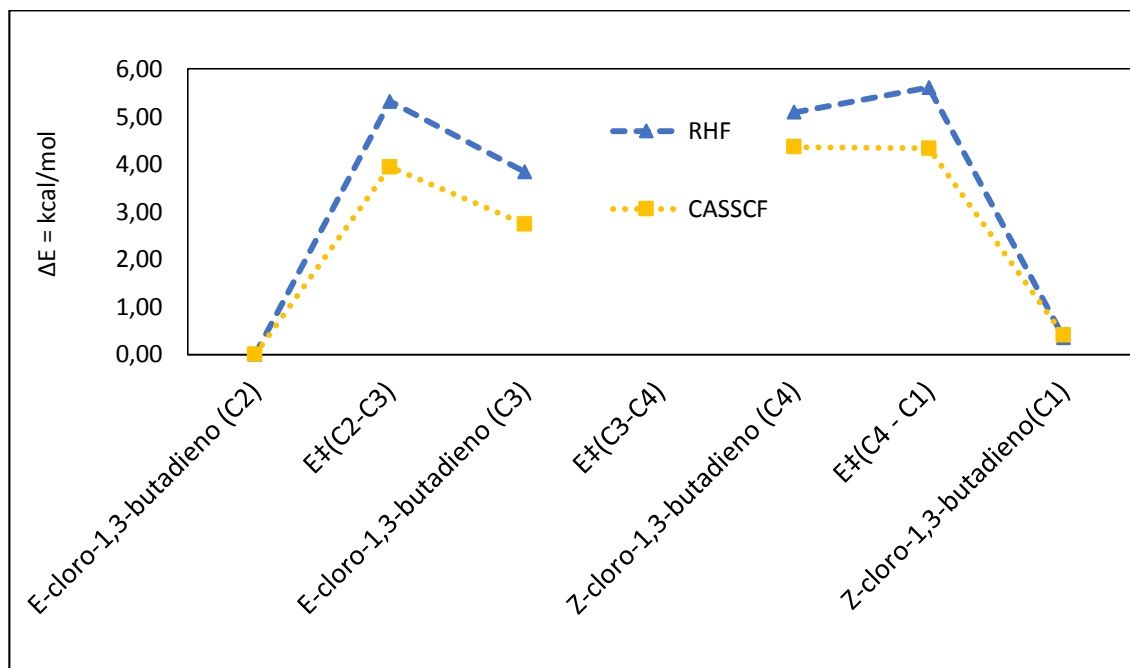
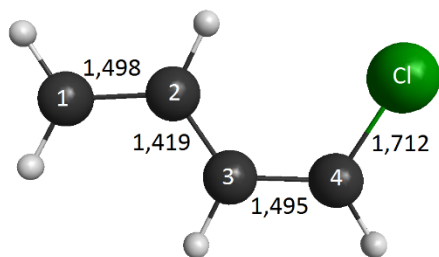


Figura 42 – A figura representa o Mapeamento Energético dos Confômeros de cadeia aberta do butadieno substituído com cloro e os respectivos estados de transição.

4.3.3 Estado Excitado

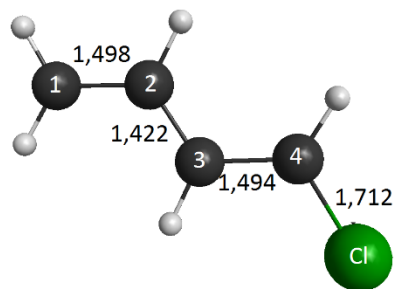
Diante das geometrias otimizadas no estado fundamental foram realizados cálculos para encontrar a energia do primeiro estado excitado (singlete). Assim como no butadieno e no butadieno substituído com CHO, a geometria também foi congelada, ou seja, considerou-se uma excitação vertical. Posteriormente as geometrias foram otimizadas a fim de obter mínimos de energia.



$$\angle(C1-C2-C3-C4) 180^\circ$$

$$\angle(C2-C3-C4-Cl) 0^\circ$$

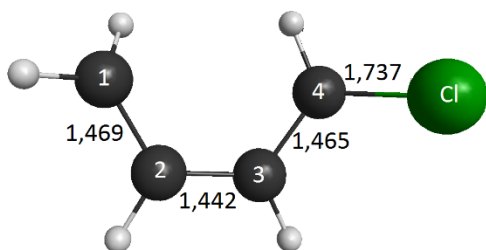
Z-cloro-1,3-butadieno (E1)



$$\angle(C1-C2-C3-C4) 180^\circ$$

$$\angle(C2-C3-C4-Cl) 180^\circ$$

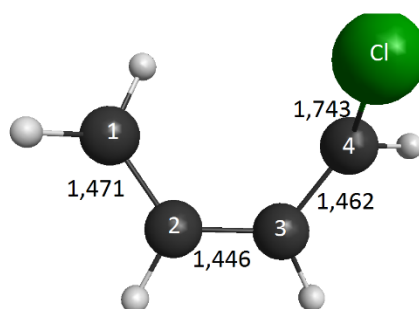
E-cloro-1,3-butadieno (E2)



$$\angle(C1-C2-C3-C4) 2^\circ$$

$$\angle(C2-C3-C4-Cl) 135,5^\circ$$

E-cloro-1,3-butadieno (E3)



$$\angle(C1-C2-C3-C4) 7,7^\circ$$

$$\angle(C2-C3-C4-Cl) 58,8^\circ$$

Z-cloro-1,3-butadieno (E4)

Figura 43 – Confôrmeros otimizados no método CASSCF no estado excitado. As distâncias das ligações encontram-se em angstrom.

Observando as diferenças entre os confôrmeros da **Figura 43** e da **Figura 39** pode-se notar que, no geral, ocorre o mesmo observado no butadieno substituído com CHO e no butadieno: ocorreu o aumento do comprimento das ligações duplas nos estados eletronicamente excitados, entretanto, nota-se que os confôrmeros de mínimo de energia no estado fundamental do cloro-1,3-butadieno C3 e C4 estão fora do plano e apresentam uma leve torção na cadeia, já os mínimos C1 e C2 estão no plano e isso se manteve no estado eletronicamente excitado, os confôrmeros E1 e E2 estão no plano e o E3 e E4 se encontram fora do plano, com uma torção na geometria.

Pode-se observar pela **Figura 44** que o mínimo relativo no estado fundamental é o E-cloro-1,3-Butadieno (C2) e já para o estado excitado o mínimo relativo é o confômero E-cloro-1,3-Butadieno (E3). Os confômeros otimizados no estado excitado apresentam em média 20 kcal/mol a mais que os confômeros no estado fundamental, valor 40% menor que dos confômeros substituídos com CHO.

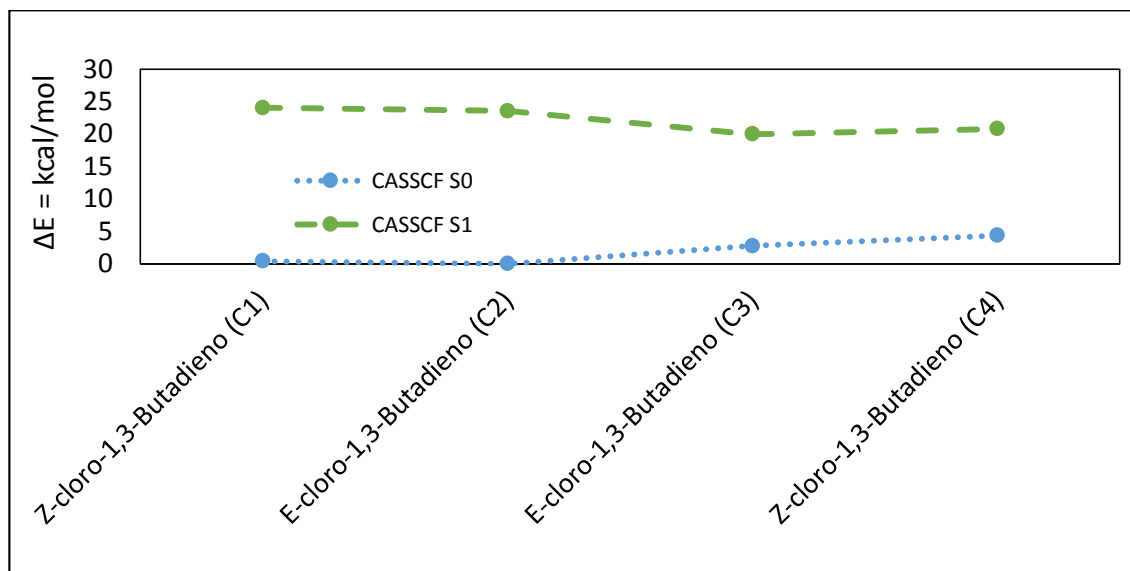


Figura 44 – Energias relativas para as moléculas de cloro-butadieno em 1 nível de cálculo para o estado fundamental e para o estado excitado.

O método CASSCF foi realizado com a base aug-cc-Pvdz.

Na **Figura 45** são apresentados dois confômeros de energia mínima em S1 do butadieno apresentados no capítulo 4.1.2.

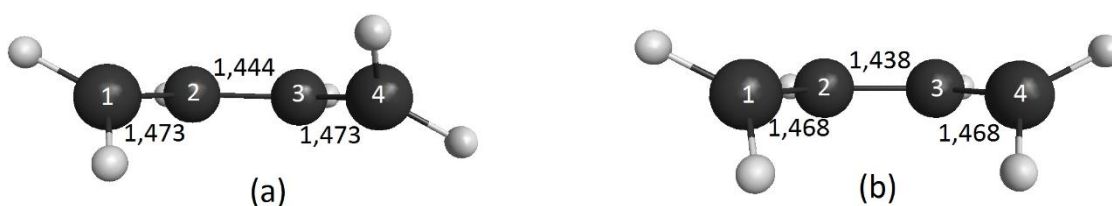


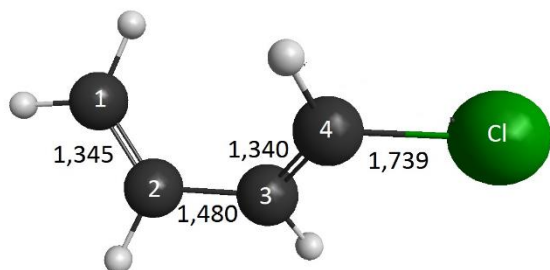
Figura 45 – Mínimos cisoides do butadieno relatados no trabalho.

Fazendo a comparação entre os confôrmeros do butadieno encontrados no trabalho (a e b apresentados na **Figura 45**) com os confôrmeros E3 e E4 encontrados também neste projeto, pode-se dizer que foram encontradas as mesmas estruturas e que estas estruturas estão associadas ao processo de rotação conrotatória e disrotatória das ligações duplas. É possível ver a semelhança através dos ângulos de diedro que possuem uma diferença de $2,5^\circ$ (para E4 e a) e uma diferença de $4,6^\circ$ (para E3 e b).

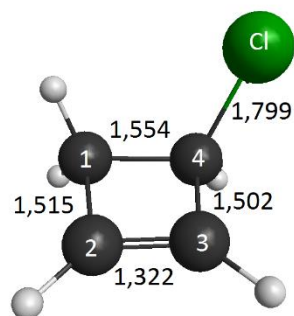
4.3.4 Confôrmeros Cíclicos

Assim como para os confôrmeros substituídos com CHO, para os confôrmeros substituídos com Cl foi considerada também a possibilidade da formação de ciclos.

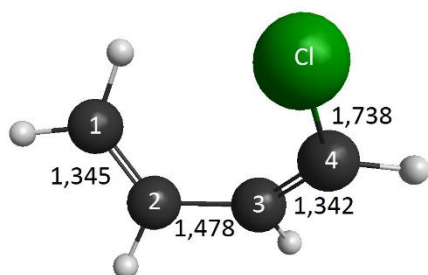
A **Figura 46** apresenta os confôrmeros com cadeia aberta otimizados pelo método CASSCF com a base aug-cc-pVDZ e, a partir destes confôrmeros originaram-se os confôrmeros cíclicos I1, I2.



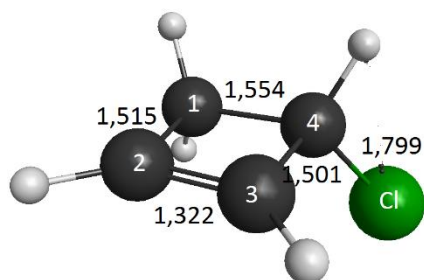
$\angle(C1-C2-C3-C4)$ 40°
 $\angle(C2-C3-C4-Cl)$ $178,9^\circ$
 E-cloro-1,3-butadieno (C3)



$\angle(C1-C2-C3-C4)$ $178,9^\circ$
 $\angle(C2-C3-C4-Cl)$ $120,7^\circ$
 Cloro-ciclo-buteno (I1)



$\angle(C1-C2-C3-C4)$ $41,8^\circ$
 $\angle(C2-C3-C4-Cl)$ 1°
 Z-cloro-1,3-butadieno (C4)



$\angle(C1-C2-C3-C4)$ $3,2^\circ$
 $\angle(C2-C3-C4-Cl)$ $-120,7^\circ$
 Cloro-ciclo-buteno (I2)

Figura 46 – Processo de ciclização dos confôrmeros de butadieno substituídos com Cl. As distâncias das ligações encontram-se em angstrom.

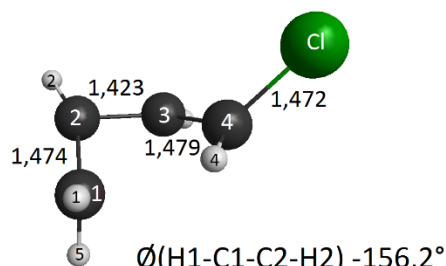
A **Tabela 8** representa a energia dos dois confôrmeros cíclicos apresentados na **Figura 46**, levando-se em consideração as correções de ponto zero. É possível observar que os confôrmeros ciclo-buteno (I1) e ciclo-buteno (I2) possuem energia muito semelhantes e uma diferença de energia bastante pequena, isso ocorre devido à simetria da molécula.

Tabela 8 – Energia dos confôrmeros cíclicos para butadieno substituído com Cl. Os valores se encontram em hartree.

	RHF	CASSCF
	Energia + ZPE	Energia + ZPE
cloro-ciclo-buteno (I1)	-613,73	-613,81
cloro-ciclo-buteno (I2)	-613,73	-613,81

4.3.5 Interseção Cônica

Foram encontradas quatro interseções, mostradas na **Figura 47**. Comparando com os resultados apresentados no capítulo 4.1.3 sobre butadieno pode-se observar que geometrias de interseção cônica do butadieno são semelhante à três das geometria da interseção cônica do butadieno substituído com cloro, entretanto para o mínimo IC4 não foi encontrada nenhuma interseção semelhante.



$$\angle(\text{H1-C1-C2-H2}) -156,2^\circ$$

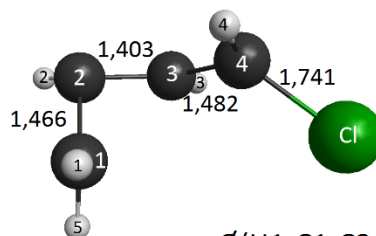
$$\angle(\text{H5-C1-C2-H2}) 35,7^\circ$$

$$\angle(\text{C1-C2-C3-C4}) -67,4^\circ$$

$$\angle(\text{H3-C3-C4-Cl}) 64,9^\circ$$

$$\angle(\text{H3-C3-C4-H4}) 150,7^\circ$$

Interseção cloro-butadieno (IC1)



$$\angle(\text{H1-C1-C2-H2}) -139,2^\circ$$

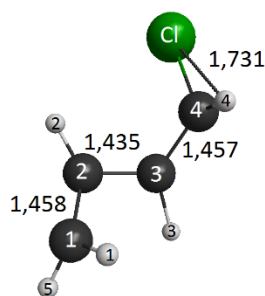
$$\angle(\text{H5-C1-C2-H2}) 36,7^\circ$$

$$\angle(\text{C1-C2-C3-C4}) -58,1^\circ$$

$$\angle(\text{H3-C3-C4-Cl}) -44,6^\circ$$

$$\angle(\text{H3-C3-C4-H4}) 163,7^\circ$$

Interseção cloro-butadieno (IC2)



$$\angle(\text{H1-C1-C2-H2}) -135,9^\circ$$

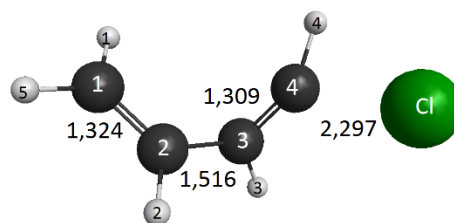
$$\angle(\text{H5-C1-C2-H2}) 70,1^\circ$$

$$\angle(\text{C1-C2-C3-C4}) -118,7^\circ$$

$$\angle(\text{H3-C3-C4-Cl}) 150,8^\circ$$

$$\angle(\text{H3-C3-C4-H4}) -44,0^\circ$$

Interseção cloro-butadieno (IC3)



$$\angle(\text{H1-C1-C2-H2}) 178,4^\circ$$

$$\angle(\text{H5-C1-C2-H2}) -2,6^\circ$$

$$\angle(\text{C1-C2-C3-C4}) 81,0^\circ$$

$$\angle(\text{H3-C3-C4-Cl}) -73,9^\circ$$

$$\angle(\text{H3-C3-C4-H4}) 116,4^\circ$$

Interseção cloro-butadieno (IC4)

Figura 47 – Interseções cônicas do butadieno substituído com Cl. As distâncias das ligações encontram-se em angstrom.

Para as interseções com cloro, foram encontradas geometrias praticamente iguais e de mesmo ordenamento de energia, quando comparado com as três interseções do butadieno encontradas no trabalho. Logo, pode-se dizer que o cloro

não influencia muito na geometria. Comparando o mínimo IC1 do cloro-butadieno com o mínimo IC1 do butadieno encontrado neste projeto, observado na **Figura 19**, pode-se ver que o ângulo diedro entre os carbonos da cadeia são bem semelhantes, com uma diferença de $6,95^\circ$. As distâncias de ligações entre os carbonos também são semelhantes, por exemplo, a diferença das ligações entre C2 e C3 dos dois mínimos é em torno de $0,017 \text{ \AA}$ apenas.

Comparando o mínimo IC3 do cloro-butadieno com o mínimo IC3 do butadieno também encontrada neste projeto e observada na **Figura 19** também observa-se uma diferença de apenas $0,2^\circ$ no ângulo diedro (C1-C2-C3-C4), as distâncias de ligações também são semelhantes. E pode-se comparar a interseção IC2 do cloro-butadieno com a interseção IC2 do butadieno, que também apresentam bastante semelhança nos ângulos de diedros, distâncias de ligações. A única IC que não foi encontrado nenhuma IC semelhante para o butadieno foi a interseção cloro-butadieno (IC4) que mostra uma tendência a dissociação do cloro e seria um novo caminho apresentado.

Através dos vetores X1 e X2 da **Figura 3**, que são os vetores do *branching plane* (acoplamento não adiabático e diferença de gradiente), pode-se observar a natureza das possíveis trajetórias da fotoreação. Logo, esses vetores dão uma indicação dos possíveis caminhos que a reação vai percorrer e, portanto, uma indicação dos possíveis fotoprodutos. Segue nas **Figuras 48, 49, 50 e 51** os vetores.

A partir dos vetores da **Figura 48** e da **Figura 50** é possível observar a tendência de formação de um fotoproduto cíclico para os possíveis caminhos de reação da fotoisomerização. Os vetores da **Figura 49** mostram a tendência para um fotoproduto de cadeia aberta e os vetores da **Figura 51** mostram a tendência no possível caminho de reação no qual ocorre a dissociação do átomo de cloro.

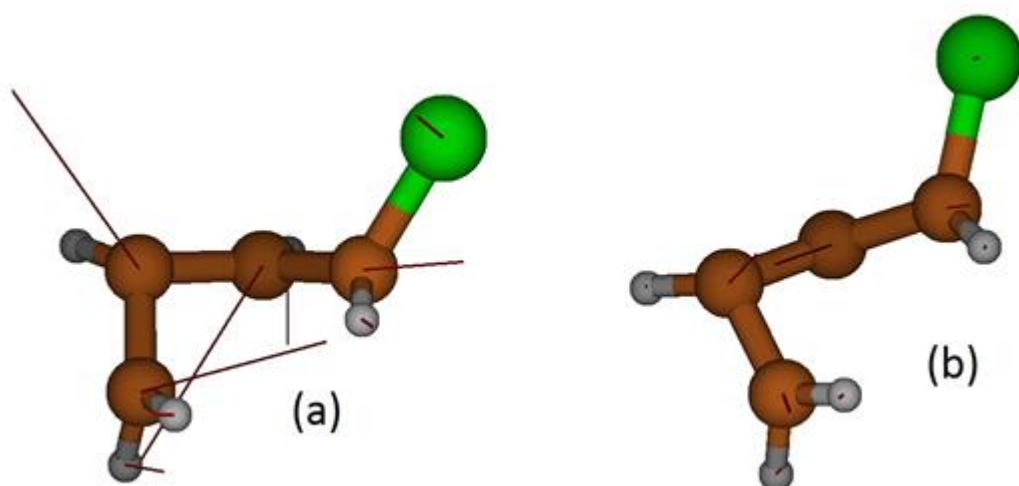


Figura 48 – A figura representa os vetores do *branching plane* para o mínimo IC1 da interseção do cloro-butadieno. (a) vetor de diferença de gradiente e (b) vetor de acoplamento não adiabático.

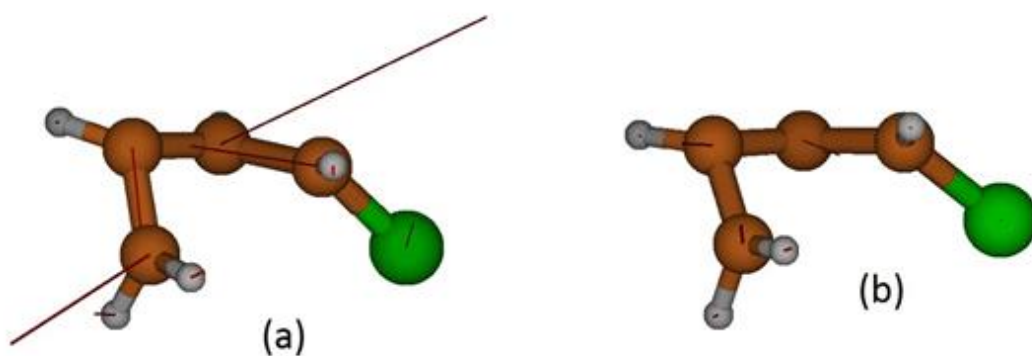


Figura 49 – A figura representa os vetores do *branching plane* para o mínimo IC2 da interseção do cloro-butadieno. (a) vetor de diferença de gradiente e (b) vetor de acoplamento não adiabático.

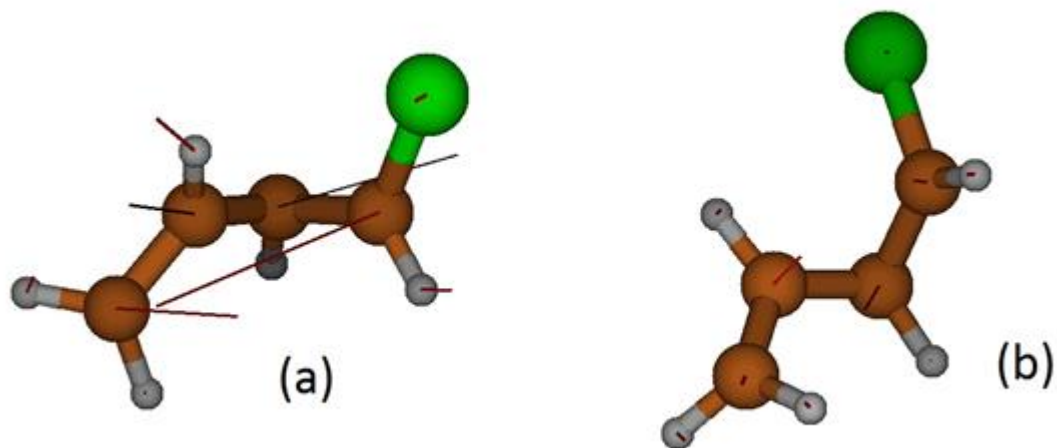


Figura 50 – A figura representa os vetores do *branching plane* para o mínimo IC3 da interseção do cloro-butadieno. (a) vetor de diferença de gradiente e (b) vetor de acoplamento não adiabático.

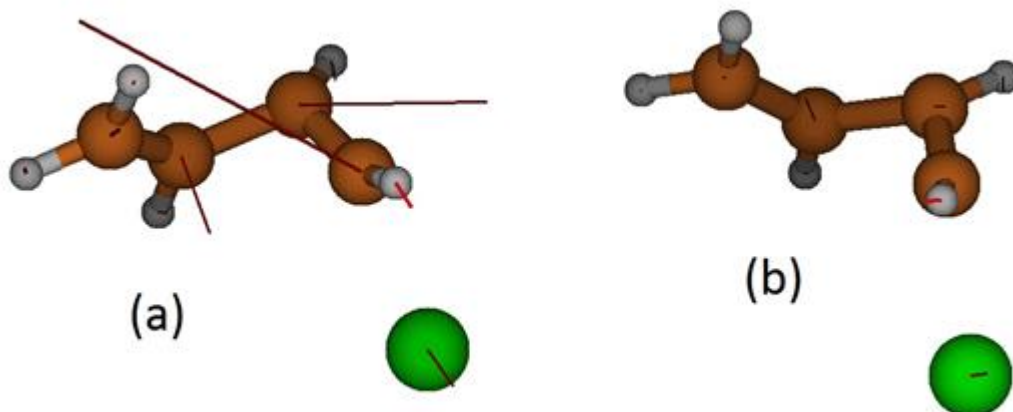


Figura 51 – A figura representa os vetores do *branching plane* para o mínimo IC4 da interseção do cloro-butadieno. (a) vetor de diferença de gradiente e (b) vetor de acoplamento não adiabático.

A **Figura 52** mostra o possível caminho de reação para o cloro-1,3-butadieno através de uma interseção cônica, sendo o C3 o mínimo de energia no estado fundamental que sofreu uma excitação vertical. Após a excitação vertical o confôrmero foi otimizado a fim de encontrar o mínimo de energia no estado excitado, que no caso é o E3, e ao caminhar na SEP do S1 é possível encontrar a interseção cônica IC1 e rapidamente retornar ao estado fundamental sem dissociação do Cl.

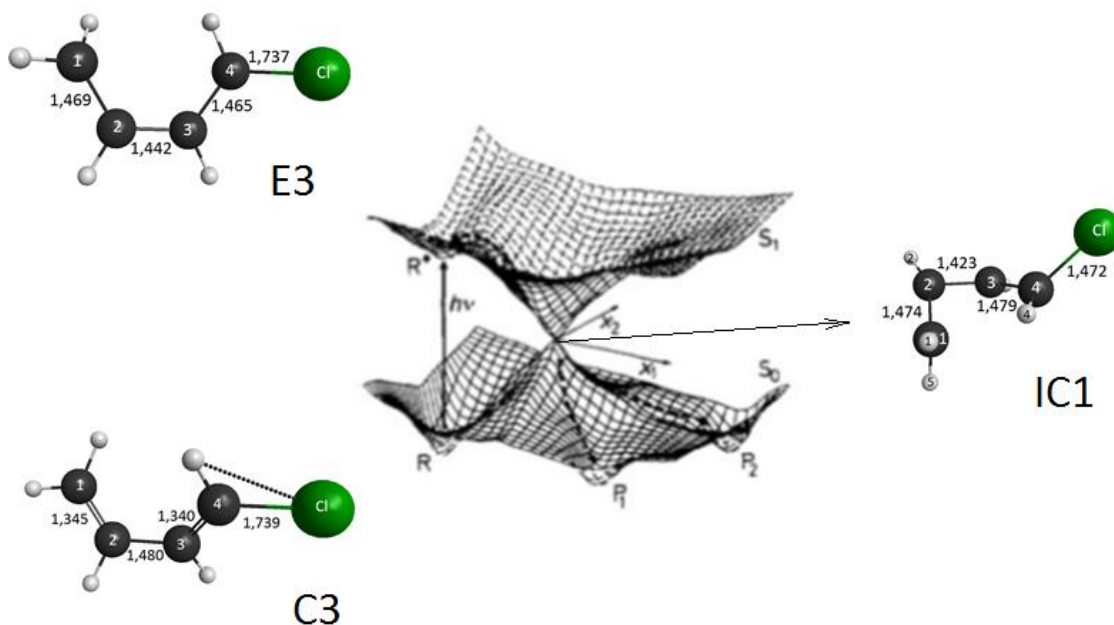
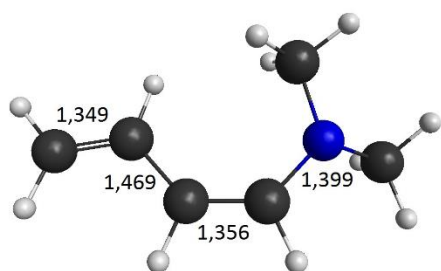


Figura 52 – Possível caminho de reação para o cloro-1,3-butadieno através de uma interseção cônica (Modificado, KLESSINGER, 1995).

4.4 Amina-butadieno

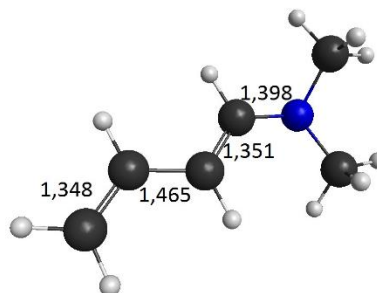
4.4.1 Estado fundamental

Para o butadieno substituído com amina as geometrias inicialmente propostas também foram criadas no plano, em relação à cadeia de carbono poliênica ligada ao nitrogênio. Observar na **Figura 53** os mínimos de energia. Para o amina-butadieno foram propostos quatro confôrmeros a partir da rotação da ligação central da molécula.



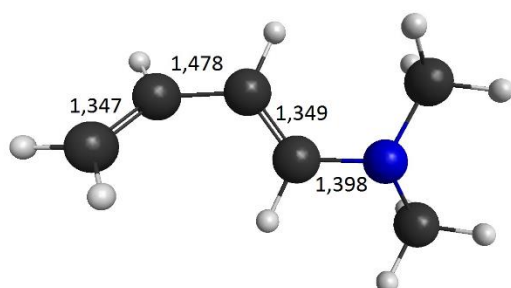
$\angle(C1-C2-C3-C4)$ $-177,5^\circ$
 $\angle(C2-C3-C4-N)$ $5,4^\circ$
 $\angle(C3-C4-N-C5)$ $-0,8^\circ$
 $\angle(C3-C4-N-C6)$ $-141,3^\circ$

E-amina-butadieno (C1)



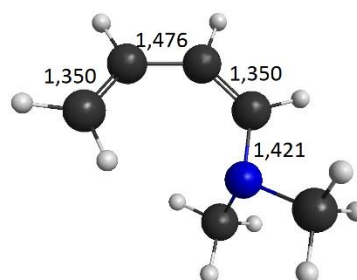
$\angle(C1-C2-C3-C4)$ $178,9^\circ$
 $\angle(C2-C3-C4-N)$ $-175,5^\circ$
 $\angle(C3-C4-N-C5)$ $-148,4^\circ$
 $\angle(C3-C4-N-C6)$ $-6,8^\circ$

E-amina-butadieno (C2)



$\angle(C1-C2-C3-C4)$ $37,3^\circ$
 $\angle(C2-C3-C4-N)$ $-174,5^\circ$
 $\angle(C3-C4-N-C5)$ $-4,7^\circ$
 $\angle(C3-C4-N-C6)$ $-141,4^\circ$

Z-amina-butadieno (C3)



$\angle(C1-C2-C3-C4)$ $7,9^\circ$
 $\angle(C2-C3-C4-N)$ $2,9^\circ$
 $\angle(C3-C4-N-C5)$ $85,6^\circ$
 $\angle(C3-C4-N-C6)$ $-147,2^\circ$

Z-amina-butadieno (C4)

Figura 53 – Estruturas de mínimo de energia para amina-butadieno no estado fundamental otimizados no nível CASSCF. As distâncias das ligações encontram-se em angstrom.

Assim como para os conformeros do butadieno substituído com CHO e com Cl, todas as geometrias propostas foram otimizadas nos níveis HF e posteriormente as geometrias otimizadas em RHF foram utilizadas como ponto de partida para o processo de otimização em nível CASSCF. E também foram calculadas as frequências com a correção do ponto zero em nível CASSCF. Segue na **Tabela 9** os valores de energia obtidos:

Tabela 9 - Apresenta os valores de energia corrigidos com o ZPE obtidos a partir da otimização das geometrias a nível de cálculo CASSCF. Os valores se encontram em hartree.

		CASSCF
		Energia + ZPE
E-amina-butadieno	C1	-287,92
E-amina-butadieno	C2	-287,93
Z-amina-butadieno	C3	-287,92
Z-amina-butadieno	C4	-287,92

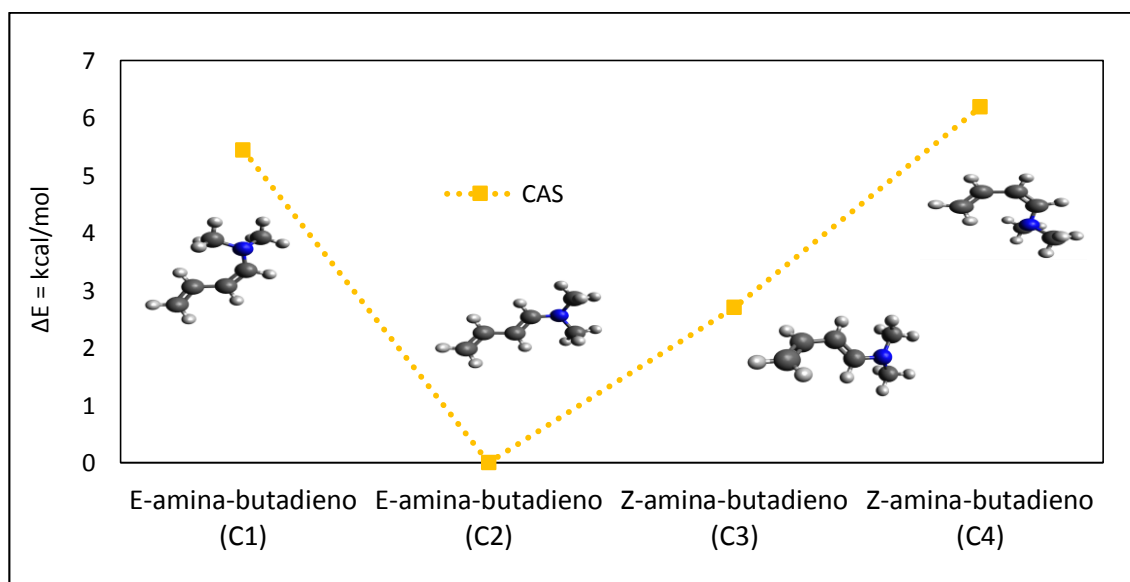


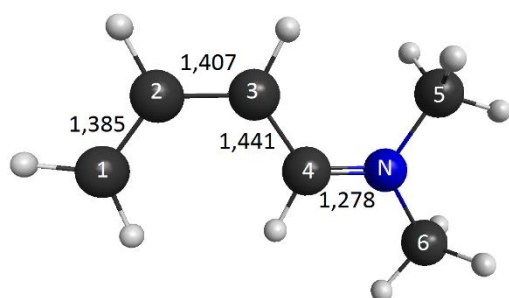
Figura 54 – O gráfico representa a energia relativa dos conformeros de amina-1,3-butadieno a nível de cálculo CASSCF. As distâncias das ligações encontram-se em angstrom.

A energia relativa dos diferentes conformeros apresentados na **Figura 54** foi obtida a partir da diferença de energia entre cada conformero e o conformero de menor energia para cada uma das duas moléculas, levando-se em consideração as correções de ponto zero.

O conformero E-amina-butadieno (C2) é o mais estável e comparando com os resultados acima percebe-se que, tanto para cloro-butadieno quanto para penta-2,4-dienal, as estruturas mais estáveis também são as dos isômeros E. Diferente dos conformeros do penta-2,4-dienal no estado fundamental, no qual todos se encontraram no plano e dos conformeros do cloro-butadieno, no qual os conformeros Z se encontraram foram do plano e os conformeros E se encontraram no plano, para o amina-butadieno todos os mínimos de energia no estado fundamental se encontram foram do plano, com uma torção na cadeia.

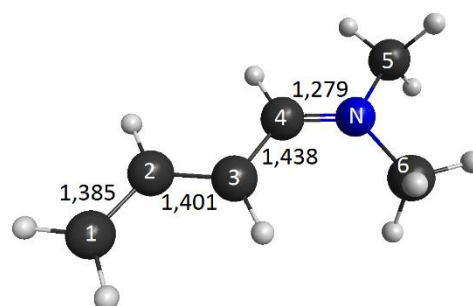
4.4.2 Estado Excitado

Diante das geometrias otimizadas no estado fundamental foram realizados cálculos para encontrar a energia do primeiro estado excitado (singlete). Apenas duas das quatro geometrias propostas foram encontradas como mínimo de energia no estado excitado. Na **Figura 55** estão as geometrias otimizadas em nível CASSCF.



$\angle(C1-C2-C3-C4)$ $0,1^\circ$
 $\angle(C2-C3-C4-N)$ $-179,9^\circ$
 $\angle(C3-C4-N-C5)$ 0°
 $\angle(C3-C4-N-C6)$ -180°

Z-amina-butadieno (E1)



$\angle(C1-C2-C3-C4)$ 180°
 $\angle(C2-C3-C4-N)$ 180°
 $\angle(C3-C4-N-C5)$ $179,9^\circ$
 $\angle(C3-C4-N-C6)$ 0°

E-amina-butadieno (E2)

Figura 55 – Conformeros otimizados no método CASSCF no estado excitado. As distâncias das ligações encontram-se em angstrom.

A **Tabela 10** apresenta os valores de energia das geometrias otimizadas no estado excitado e também a energia relativa de um confômero em relação ao outro.

Tabela 10 – Apresenta os valores de energia obtidos a partir da otimização das geometrias no nível de cálculo CASSCF. E a energia relativa dos confômeros.

	CASSCF	
	Energia (hartree)	ΔE (kcal/mol)
Z-amina-butadieno (E1)	-287,93	16,21
E-amina-butadieno (E2)	-287,94	0,0

Observando as diferenças entre os confômeros da **Figura 53** e da **Figura 55** pode-se notar que, no geral, ocorre o mesmo observado no butadieno substituído com CHO e com Cl: ocorreu o aumento do comprimento das ligações duplas nos estados eletronicamente excitados, entretanto, nota-se que os confômeros de mínimo de energia no estado fundamental do amina-butadieno estão fora do plano e apresentam uma leve torção na cadeia, já os mínimos no estado excitado estão no plano.

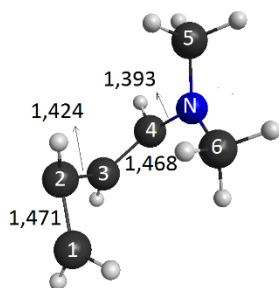
4.4.3 Interseção cônica

Neste trabalho foram propostas quatro geometrias para a interseção cônica do butadieno substituído com amina, três baseadas nos mínimos encontrados para o butadieno e uma baseada na interseção encontrada para o cloro-1,3-butadieno neste projeto.

Foram encontradas quatro interseções, mostradas na **Figura 56**. Comparando com os resultados apresentados no trabalho obtidos para butadieno, pode-se observar que foram encontradas duas geometrias de interseção cônica do

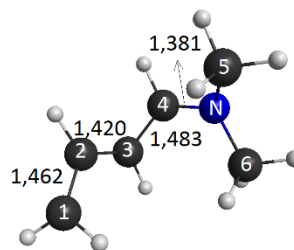
amina-butadieno que são semelhante a duas das geometrias da interseção cônica do butadieno, entretanto para o caminho de reação de dissociação, não foi encontrada uma interseção semelhante.

Também foram encontradas duas interseções que mostram a possibilidade de controlar a reação de fotoisomerização, visto que, nessas duas interseções, apenas a dupla localizada perto do grupo substituinte foi isomerizada e a outra dupla se manteve praticamente constante, sem variação.



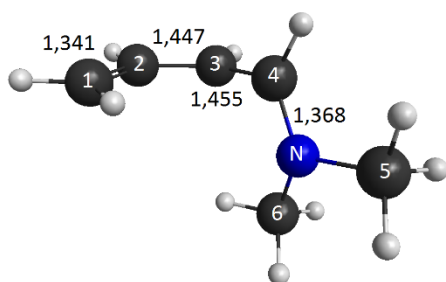
$\angle(\text{C1-C2-C3-C4}) -123,7^\circ$
 $\angle(\text{C2-C3-C4-N}) 38,6^\circ$
 $\angle(\text{C3-C4-N-C5}) -113,3^\circ$
 $\angle(\text{C3-C4-N-C6}) 32,2^\circ$

Interseção amina-butadieno (IC1)



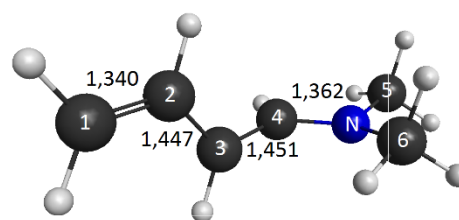
$\angle(\text{C1-C2-C3-C4}) -126,1^\circ$
 $\angle(\text{C2-C3-C4-N}) 95,8^\circ$
 $\angle(\text{C3-C4-N-C5}) -122,4^\circ$
 $\angle(\text{C3-C4-N-C6}) 21,0^\circ$

Interseção amina-butadieno (IC2)



$\angle(\text{C1-C2-C3-C4}) -5,8^\circ$
 $\angle(\text{C2-C3-C4-N}) 82,0^\circ$
 $\angle(\text{C3-C4-N-C5}) 172,6^\circ$
 $\angle(\text{C3-C4-N-C6}) 21,1^\circ$

Interseção amina-butadieno (IC3)



$\angle(\text{C1-C2-C3-C4}) 178,1^\circ$
 $\angle(\text{C2-C3-C4-N}) 98,8^\circ$
 $\angle(\text{C3-C4-N-C5}) -176,0^\circ$
 $\angle(\text{C3-C4-N-C6}) -18,5^\circ$

Interseção amina-butadieno (IC4)

Figura 56 – Interseções cônicas do amina-butadieno. As distâncias das ligações encontram-se em angstrom.

Nas **Figuras 57, 58, 59 e 60** estão os vetores de acoplamento não adiabático e de diferença de gradiente das interseções da molécula de amina-butadieno, que mostram a tendência do fotoproduto que a reação de fotoisomerização pode atingir ao retornar ao estado fundamental depois de passar uma uma IC.

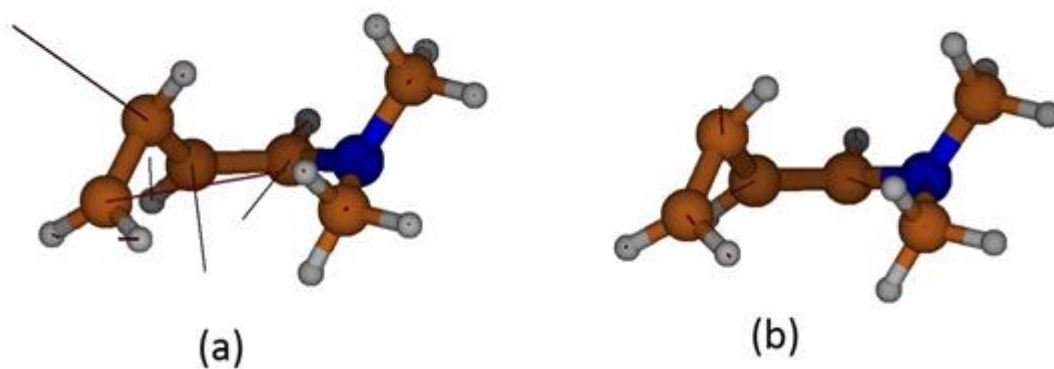


Figura 57 – A figura representa os vetores do *branching plane* para o mínimo IC1.
 (a) vetor de diferença de gradiente e (b) vetor de acoplamento não adiabático.

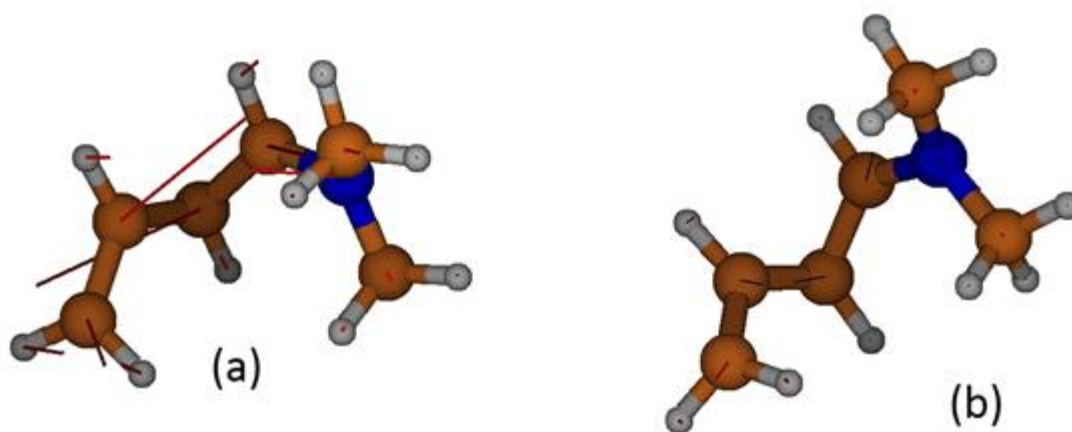


Figura 58 – A figura representa os vetores do *branching plane* para o mínimo IC2.
 (a) vetor de diferença de gradiente e (b) vetor de acoplamento não adiabático.

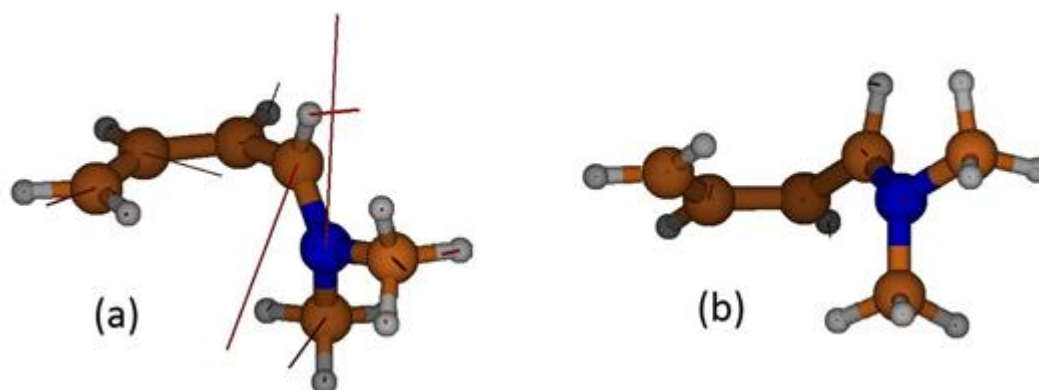


Figura 59 – A figura representa os vetores do *branching plane* para o mínimo IC3. (a) vetor de diferença de gradiente e (b) vetor de acoplamento não adiabático.

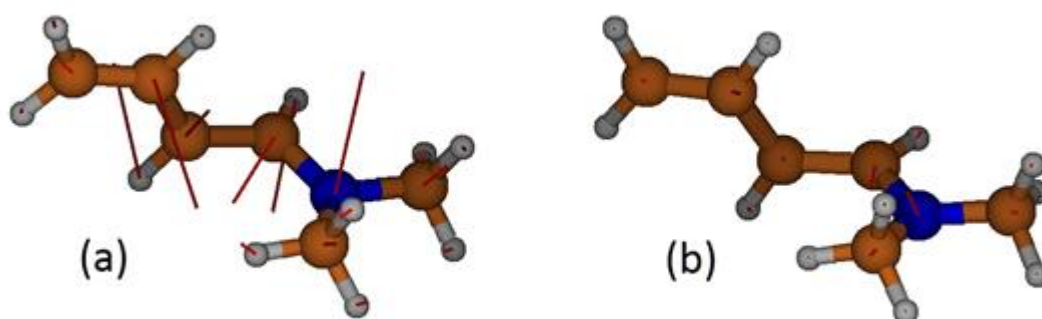


Figura 60 – A figura representa os vetores do *branching plane* para o mínimo IC4. (a) vetor de diferença de gradiente e (b) vetor de acoplamento não adiabático.

Analisando os vetores mostrados nas figuras acima, para todas as interseções cônicas encontradas para o amina-butadieno percebe-se a tendência de formação de fotoproduto de cadeia aberta, com exceção da IC1 que mostra uma possibilidade de formação de fotoproduto cíclico.

A **Tabela 11** mostra a energia relativa entre os mínimos de IC e o mínimo mais estável para todas as moléculas estudadas no trabalho. A partir da tabela pode-se perceber que os mínimos da IC do butadieno possuem energia iguais, porém com o grupo substituinte as energias dos mínimos ficam diferentes e os mínimos começam

a apresentar diferença de energia. Para o penta-2,4-dienal os mínimos passam a apresentar uma diferença de 6 kcal/mol. Para o cloro observa-se uma diferença de aproximadamente 4 kcal/mol entre os mínimos na IC e para a molécula de amina-butadieno a diferença entre os mínimos chega a ser mais do que 22 kcal/mol.

Portanto é possível ver uma leve influência dos grupos substituintes nas energias das interseções cônicas

Tabela 11 – Diferença de energia entre os mínimos e o mínimo mais estável de cada molécula.

Molécula	$\Delta E = \text{kcal/mol}$
Interseção butadieno (IC1)	4,6
Interseção butadieno (IC2)	4,6
Interseção butadieno (IC3)	0,0
Interseção penta-2,4-dienal (IC1)	7,0
Interseção penta-2,4-dienal (IC2)	0,9
Interseção penta-2,4-dienal (IC3)	0,0
Interseção cloro-butadieno (IC1)	7,1
Interseção cloro-butadieno (IC2)	3,6
Interseção cloro-butadieno (IC3)	0,0
Interseção amina-butadieno (IC1)	27,4
Interseção amina-butadieno (IC2)	23,2
Interseção amina-butadieno (IC3)	0,0
Interseção amina-butadieno (IC3)	1,0

5. Considerações finais

Com os resultados obtidos até agora para, butadieno substituído com CHO, substituído com Cl e substituído com amina (NH₂), foram mapeadas as estruturas de mínimo de energia na superfície de energia potencial do estado fundamental das moléculas de cloro-ciclo-buteno, ciclo-buteno-carbaldeído, penta-2,4-dienal, cloro-butadieno e amina-butadieno. Foram ainda obtidos os estados de transição para o penta-2,4-dienal e o cloro-butadieno conectando estes mínimos através de rotações das ligações simples C-C.

Foram determinadas as estruturas dos mínimos no estado excitado, que podem ser alcançados por um processo fotoquímico. A geometria e energia destes mínimos em relação à interseção cônica podem influenciar o mecanismo destas reações.

Também foram mapeados mínimos sobre a superfície de energia potencial para butadieno no estado fundamental e no estado excitado. Finalmente, interseções cônicas para butadieno, cloro-butadieno, penta-2,4-dienal e amina-butadieno foram encontradas e caracterizadas. A partir dos cálculos de energia e das comparações feitas entre o butadieno e as moléculas de butadieno substituídas, pode-se observar que as características gerais das superfícies de energia são dominadas pela ligação dupla conjugada e que os grupos substituintes não alteraram significativamente as geometrias dos mínimos. No entanto, foi encontrada uma interseção cônica do cloro-butadieno envolvendo a dissociação da molécula com a quebra da ligação carbono-cloro e duas interseções cônicas para a molécula de amina-butadieno nas quais ocorreu a fotoisomerização em apenas uma das ligações duplas.

Encontrou-se outro mínimo para a interseção do cloro-butadieno (IC4) que possivelmente está associado ao processo de dissociação do cloro, o que pode ser uma terceira via de reação quando se olha para o átomo de cloro, sendo as três vias a isomerização, eletrociclicização e no caso, dissociação. Percebe-se que o cloro não alterou significativamente a geometria da interseção em relação ao butadieno, sendo as três estruturas bem semelhantes. A única IC diferente foi a que mostra um possível caminho de dissociação do cloro.

Para penta-2,4-dienal foram encontradas três interseções cônicas também semelhantes às IC encontradas para o butadieno. Então pode-se perceber que o

grupo CHO também não alterou significativamente a geometria dos mínimos do butadieno. Para o penta-2,4-dienal não foi encontrado nenhuma IC que mostre um possível caminho de dissociação da carbonila como o do cloro.

E Para o amina-butadieno foram encontradas duas interseções que são semelhantes às interseções encontradas para o butadieno e duas interseções IC3 e IC4 que mostram a possibilidade de controle da fotoisomerização, visto que apenas a dupla localizada perto do grupo substituinte foi isomerizada. Para o amina-butadieno também não foi encontrado uma IC que leve à uma possível dissociação do grupo substituinte.

Já em relação as energias dos mínimos de IC, conclui-se que os substituintes possuem influência no valor das energias dos mínimos de IC, visto a diferença das energias do butadieno para as moléculas substituídas, visto na **Tabela 11**.

Bibliografia

Semeraro, M.; Silvi, S.; Credi, A. *AIP Conf. Proc.* **2007**, 963, 603–606

Dugave, C.; Demange, L. *Chem. Rev.* **2003**, 103, 2475–2532.

Savolainen, J.; Fanciulli, R.; Dijkhuizen, N.; Moore, A. L.; Hauer, J.; Buckup, T.; Motzkus, M.; Herek, J. L. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 2008, 105, 7641–7646.

Nussenzveig, H. M. – **Curso de Física Básica: Ótica, Relatividade e Física Quântica**; vol.4. São Paulo: Blucher 1998.

Birge, R. R.; Gillespie, N. B.; Izaguirre, E. W.; Kusnetzow, A.; Lawrence, A. F.; Singh, D.; Song, Q. W.; Schmidt, E.; Stuart, J. A.; Seetharaman, S.; Wise, K. J. *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, 10746–10766.

Logunov, S. L.; Song, L.; El-Sayed, M. A. *J. Phys. Chem.* 1996, 100, 18586–18591.
(7) Sovdat, T.; Bassolino, G.; Liebel, M.; Schnedermann, C.; Fletcher, S. P.; Kukura, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 8318–8320.

Vuković, L.; Burmeister, C. F.; Král, P.; Groenhof, G. *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, 4, 1005–1011.

Röhrig, U. F.; Guidoni, L.; Laio, A.; Frank, I.; Rothlisberger, U. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 15328–15329.

Sinicropi, A.; Migani, A.; Vico, L. D.; Olivucci, M. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2003**, 2, 1250–1255.

Olivucci, M.; Bernardi, F.; Ottani, S.; Robb, M. A. *Journal of the American Chemical Society* **1993**, 116, 2034–2048.

Levine, B. G.; Martínez, T. J. *Annual Review of Physical Chemistry* **2007**, 58, 613–634.

Beaudry, C. M.; Malerich, J. P.; Traunner, D. *Chem. Rev.* **2005**, 105(12), 4757–4778
Dugave, C.

Carey F.; Sundberg R., **Advanced Organic Chemistry Part A**, 4a ed, Kluwer Academic, New York, 2007.

Klessinger, M.; Michk, J. **Excited States and Photochemistry of Organic Molecules**, 1995.

Valentini, A.; Rivero, D.; Zapata, F.; García-Iriepa, C.; Marazzi, M.; Palmeiro, R.; Galván, I. F.; Sampedro, D.; Olivucci, M.; Frutos, L. M. *Angew. Chem.* **2017**, 129, 1–6.

Yusheng, D.; Torralava, B. R.; Allen, R. E. *J. Phys. Chem. A*, Vol. 107, No. 42, **2003**

Arasaki, Y.; et al. *J. Phys. Chem.* **2010**, 12, 1239

Ichikawa, H.; Takatsuka, K. *The journal of physical chemistry. A.* **2017**, Vol.121 (1), pp.315-325

Polli, D.; Altoe, P.; Weingart, O.; Spillane, K. M.; Manzoni, C.; Brida, D.; Tomasello, G.; Orlandi, G.; Kukura, P.; Mathies, R. A.; Garavelli, M.; Cerullo, G. *Nature.* **2010**, Vol. 467

Borin, A. C.; Araújo, A. V. S. *Quim. Nova.* **2015**, Vol. 38, No. 5, 738-748

Smith, B. R.; Bearpark, M. J.; Robb, M. A.; Bernardi, F.; Olivucci, M. *Chemical Physics Letters.* **1995**, 242, 27-32

Schalk, O.; Boguslavskiy, A. E.; Stolow, A. J. *Phys. Chem. A*, **2010**, 114, 4058–4064

Marchioli, M. A. *Rev. Bras. Ensino Fís.* **2002**, vol.24 no.4 São Paulo

Banerjee, K.; Gangopadhyay, G. J. *Math. Chem.* **2015**, 53:1733–1749

Atkins, P. W.; Friedman, R. S. **Molecular quantum mechanics**, Oxford University Press, 1997.

Schrödinger, E. *Physical Review.* **1926**, 28(6): 1049–1070.

Griffiths, D. J. **Introduction to Quantum Mechanics (2nd ed.)**, 2004, Upper Saddle River, Nova Jérsei: Prentice Hall.

Ballentine, L. **Quantum Mechanics: A Modern Development**. Nova Jérsei: World Scientific Publishing C, 1998.

Young, D. C. **Computational Chemistry: A Practical Guide for Applying Techniques to Real-World Problems**, 2001.

Alencar, L. **Introdução à química quântica computacional**. Portugal, 2007.

Levine, I. N. **Quantum Chemistry**. Englewood Cliffs, New Jersey: Prentice Hall. pp. 455–544, 1991.

Szabo, T. S. *et al.* **Pacing and Clinical Electrophysiology**, 1989.

Atkins, P.; Julio, de P.; Ronald, F. **QUANTA, MATTER, AND CHANGE: A Molecular Approach to Physical Chemistry**. Cengage Learning: New York, 2009.

Lewars, E. G. **Computational Chemistry: Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics**. 2nd ed. ed. New York: Springer, 2011.

Thiel, W. Semiempirical quantum-chemical methods in computational chemistry. In: C. D. et Al. (Ed.) **Theory and Applications of Computational Chemistry: The First Forty Years**. Elsevier B ed., p.559–580, 2005.

Meuwly, M. **Theoretical and computational chemistry**. 2010.

Solomons, T.W. Graham & Fryhle, Craig B. **Organic Chemistry** (8th ed.), 2004.

David, L.; Nelson, M. M. C.; **Princípios de bioquímica de Lehninguer**. 6°ed, 2014.

BULTINCK, P.; WINTER, H. DE; LANGENAEKER, W.; TOLLENARE, J. P. **Computational Medicinal Chemistry for Drug Discovery**. New York: Marcel Dekker Inc., 2003

Atkins, P.; Friedman, R. **MOLECULAR QUANTUM MECHANICS**. 4th editio ed. New York: Oxford University Press Inc., 2005.

Atkins, P.; de Paula, J. **PHYSICAL CHEMISTRY: Eighth Edition**. Oxford University Press: Great Britain, 2006.

Pereira, A. M. **ESTUDO AB INITIO E DFT DAS NITROSAMINAS**, 2008. Universidade Federal da Paraíba.

Antunes, A.; Santos, A. S.; Silva, M. F.; Ragi, R.; Bagnato, V. S. Método de Hartree-Fock: Dois Exemplos Analiticamente Solúveis. *Rev. Bras. Ensino de Física*. v. 21, n. 2, p. 221–232, **1999**.

Hartree, D. R. The calculation of atomic structures. *Rep. Prog. Phys.* v. 113, n. 11, p. 113–143, **1947**.

Silmar, A.; Ventura, E. A IMPORTÂNCIA DO MÉTODO DE HARTREE NO ENSINO DE QUÍMICA QUÂNTICA. *Quim. Nova*, v. 34, n. 3, p. 527–534, **2011**.

Burke, K. Perspective on density functional theory. *The Journal of chemical physics*, v. 136, n. 15, p. 150901, **2012**.

Cohen, A. J.; Mori-Sánchez, P.; Yang, W. Challenges for density functional theory. *Chemical reviews*, v. 112, n. 1, p. 289–320, **2012**.

Musso, F.; Ugliengo, P.; Sodupe, M. Do H-bond features of silica surfaces affect the H₂O and NH₃ adsorption? Insights from periodic B3LYP calculations. *The journal of physical chemistry. A*, v. 115, n. 41, p. 11221–8, **2011**.

Nazarparvar, E.; Zahedi, M.; Klein, E. Density Functional Theory (B3LYP) Study of Substituent Effects on O–H Bond Dissociation Enthalpies of trans-Resveratrol Derivatives and the Role of Intramolecular. *The Journal of Organic Chemistry*, v. 77, p. 10093–10104, **2012**.

Huang, Y. W.; Lee, S. L. The B3LYP and BMK studies of CO adsorption on Pt(111): An insight through the chemical bonding analysis. *Chemical Physics Letters*, v. 530, p. 64–70, **2012**.

Kumar, R. M.; Baskar, P.; Balamurugan, K.; Das, S.; Subramanian, V. On the perturbation of the H-bonding interaction in ethylene glycol clusters upon hydration. *The journal of physical chemistry. A*, v. 116, n. 17, p. 4239–47, **2012**.

Jimenez-Izal, E.; Chiatti, F.; Corno, M.; Rimola, A.; Ugliengo, P. Glycine Adsorption at Nonstoichiometric (010) Hydroxyapatite Surfaces: A B3LYP Study. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 116, n. 27, p. 14561–14567, **2012**.

Ichino, T.; Yoshioka, Y. Which oxidation state is preferable at S0 state in oxygen-evolving complex, Mn₄(II,III, IV, IV) or Mn₄(III, III, III, IV)? A B3LYP study. *Chemical Physics Letters*, v. 545, p. 107–111, **2012**.

Szabo, A.; Ostlund, N. S. **Modern quantum chemistry: introduction to advanced electronic structure theory**, Dover Publications, Mineola, N.Y., 1996.

Helgaker, T.; Jorgensen, P.; Olsen, J. **Molecular electronic-structure theory**, John Wiley & Sons, Chichester, 2000.

Levine, I. N. **Quantum chemistry**, Personal Prentice Hall, Upper saddle river, N.J., 2009.

Ross, B. O.; Taylor, P. R.; Siegbahn, P. E. M. *Chem Phys.* **1980**, 48, 157.

Morgon, N.; Coutinho, K. **Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular**, 2007.

File:Retinal isomerization.jpg. Openoptogenetics.org. Disponível em: <https://www.openoptogenetics.org/index.php?title=File:Retinal_isomerization.jpg>. Acesso em: 07 março 2019.

Freitas, L.C.G., Oliveira, G.S., orgs. **Aplicações de química teórica no estudo de materiais: métodos *in silico* para nanomateriais** [online]. São Carlos: EdUFSCar, 2018, 244p.