

ESTUDO DOS ESTADOS EXCITADOS DAS MOLÉCULAS H_2X E XO_2 ($X=O, S, Se, Te$)

Claudimeire Gonçalves CRISPIM; Anselmo Elcana DE OLIVEIRA, Instituto de Química, cladimeire@msn.com

PALAVRAS-CHAVE: estados excitados, SAC-CI, ELF

INTRODUÇÃO

A teoria quântica atual resultou de um longo e excitante percurso de quase três décadas, que teve início com Max Planck, em 1900, e que se consolidou no final dos anos 1920 com a formulação das suas equações fundamentais. Foram muitos os físicos envolvidos e muitas as contribuições relevantes¹.

Os núcleos de uma molécula, depois de uma transição eletrônica ter ocorrido, estão sujeitos a forças diferentes das que prevaleciam antes da transição, por isso a molécula pode começar a vibrar. A estrutura vibracional resultante das transições eletrônicas pode ser vista nas amostras gasosas. Superpostas às transições vibracionais que acompanham as transições eletrônicas de uma molécula em fase gasosa há uma estrutura adicionais de ramos, provocada pelas transições rotacionais. Por isso, espectros eletrônicos das amostras gasosas são muito complicados, porém ricos em informações². Estudos das propriedades de moléculas em estados eletronicamente excitados são de grande importância na química quântica, compreender esses estados é necessário para entender vários processos fotofísicos e fotoquímicos. Principalmente quando estes estudos tratam de moléculas de importância ambiental.

Estudos nos estados excitados para essas moléculas não são inéditos. Em 1974, Winter e colaboradores estudaram os 16 estados excitados para a molécula de água. Estudos assim não diminuem a importância de trabalhos nesses estados, pois apesar de continuar sendo alvo de estudos tanto experimentais como teóricos, uma molécula relativamente simples como a de água, por exemplo, continua sendo alvo de surpresas e controvérsias.

As funções de localização eletrônica (ELF) já foram estudadas para as moléculas de XO_2 ($X=O, S, Se$ e Te) por Slawomir e colaboradores. Entretanto, assim como a grande parte dos trabalhos envolvendo as ELFs, esses estudos foram feitos somente para o estado fundamental. E a intenção deste trabalho é de realizar

estes estudos também para os estados excitados, pois com essas superfícies é possível visualizar com clareza a localização eletrônica e assim entender melhor o que ocorre nos estados excitados das moléculas.

METODOLOGIA

O primeiro passo consistiu em encontrar a geometria otimizada das moléculas no estado fundamental. Para isso foram obtidas as coordenadas destas moléculas no programa Molden³. Em seguida foram feitos cálculos para encontrar a energia de excitação vertical e a otimização de alguns estados excitados de modo a encontrar também a energia de excitação adiabática. O cálculo para as moléculas H₂O, H₂S, O₃ e SO₂ foram feitos no programa Gaussian⁴ com o método SAC-CI e o conjunto de base 6-311++G**. Já os cálculos com as moléculas H₂Se, H₂Te, SeO₂ e TeO₂ foram feitos utilizando o programa Gaussian⁴ e o método SAC-CI, entretanto utilizando para os átomos de selênio e telúrio as bases descritas por Markus Pernpointner⁵ em seu trabalho e para o átomo de hidrogênio e para o átomo de oxigênio a base cc-pVTz.

Para encontrar as funções de localização eletrônica (ELF), que além de várias outras informações sobre as moléculas, fornecem superfícies onde é possível visualizar bacias eletrônicas, foi utilizado o programa Dgrid⁶ e em seguida para visualização destas superfícies o programa OpenDX⁷.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na Tabela 1 estão os dados para o estado fundamental das moléculas em estudo, pode-se observar que de maneira geral os resultados estão em concordância com os valores experimentais.

Tabela 1. Dados para o estado fundamental

	Teórico			Experimental	
	R _{X-Y} */Å	A _{Y-X-Y} */º	E/U.A.	R _{X-Y} */Å	A _{Y-X-Y} */º
H ₂ O	0,954	104,8489	-76,2946	0,9584 ⁸	104,27 ⁸
H ₂ S	1,3167	93,9224	-398,8516	1,328 ⁹	92,2 ⁹
H ₂ Se	1,4225	91,6293	-2401,8154	1,460 ¹⁰	90,55 ¹⁰
H ₂ Te	1,6645	91,6293	-6762,7377	1,659 ¹¹	90,26 ¹¹
O ₃	1,2408	117,4257	-224,9454	1,2728 ¹²	116,75 ¹²
SO ₂	1,4392	119,5297	-547,8543	1,432 ¹³	119,5 ¹³
SeO ₂	1,5586	114,1678	-2550,6568	1,607 ¹⁴	113,5 ¹⁴
TeO ₂	1,7724	112,2729	-6762,7377	1,83 ¹⁵	110 ¹⁶

*X=O,S,Se,Te; Y=H,O

Na Tabela 2 estão os valores de comprimentos e ângulos de ligação para os estados excitados de algumas moléculas em estudo, além das energias de excitação adiabática e vertical. O método SAC-CI se mostrou eficiente nos cálculos nos estados excitados apresentando resultados compatíveis com os descritos na literatura.

Tabela 2. Estados excitados para algumas moléculas em estudo

H ₂ O	R _{H-O} /Å	A _{H-O-H} /°	E _A /eV	E _V /eV
1 ¹ B ₁	1,0419	102,3896	7,1554	7,4195
1 ¹ A ₁	1,0641	171,4982	8,4286	9,7998
1 ¹ A ₂	1,0258	107,3987	8,9834	9,1891
1 ¹ B ₂	0,997	156,8456	10,2484	11,5457
H ₂ S	R _{H-S} /Å	A _{H-S-H} /°	E _A /eV	E _V /eV
1 ¹ A ₂	1,2899	102,905	1,8963	8,0246
1 ¹ B ₁	1,2697	123,6214	2,2057	6,8212
1 ¹ B ₂	1,3275	110,644	5,0833	10,3875
2 ¹ B ₁	1,3676	113,477	8,4435	8,5731
O ₃	R _{O-O} /Å	A _{O-O-O} /°	E _A /eV	E _V /eV
1 ¹ A ₂	1,2899	102,905	1,8963	2,3479
1 ¹ B ₁	1,2697	123,6214	2,2057	2,2735
1 ¹ B ₂	1,3275	110,644	5,0833	5,4383
2 ¹ B ₁	1,3676	113,477	8,4435	9,3790
SO ₂	R _{S-O} /Å	A _{O-S-O} /°	E _A /eV	E _V /eV
1 ¹ A ₂	1,5287	93,0369	3,5441	4,7636
1 ¹ B ₁	1,5037	119,1017	4,1050	4,3090
1 ¹ A ₁	1,5155	167,8174	5,3041	8,9094
1 ¹ B ₂	1,5306	108,3831	5,7780	6,5020
H ₂ Se	R _{Se-H} /Å	A _{H-Se-H} /°	E _A /eV	E _V /eV
1 ¹ A ₂	1,5287	93,0369	3,5441	5,6386
1 ¹ B ₁	1,5037	119,1017	4,105	6,4538
1 ¹ A ₁	1,5155	167,8174	5,3041	10,2546
1 ¹ B ₂	1,5306	108,3831	5,778	10,1504

Pela Tabela 2 é possível verificar também o aumento do comprimento da ligação nos estados eletronicamente excitados, o que evidencia o enfraquecimento da ligação. Para a molécula de água no estado excitado 1¹A₁, observa-se esse aumento e também um ângulo de ligação que mostra a quase linearidade (A_{H-O-H}=171,5°) da molécula nesse estado.

Na Figura 1 estão as ELFs para as moléculas do tipo XO₂. Na análise ELF podem ser encontrados três tipos de bacias: i) bacias que correspondem a um átomo específico têm o nome de bacias do cerne, C(X), e referem-se a elétrons internos; ii) bacias de valência monossinápticas, V(X), referem-se a pares de elétrons não compartilhados; iii) bacias de valência polissinápticas, V(X,Y,...), que correspondem

ao espaço internuclear entre bacias de cerne. Na Figura 1 é possível notar que estes três tipos de bacias podem ser encontradas nas moléculas de O_3 e SO_2 , já para as moléculas de SeO_2 e TeO_2 as bacias de valência dissinápticas não estão presentes. Isso indica o caráter iônico da ligação. Entretanto, de acordo com Slawomir¹⁷ e colaboradores a análise correta da descrição topológica depende do conjunto de base utilizado. Em seu trabalho ele também cita o grande caráter iônico da ligação Se-O, entretanto mostra duas pequenas bacias dissinápticas, $V(Se,O)$.

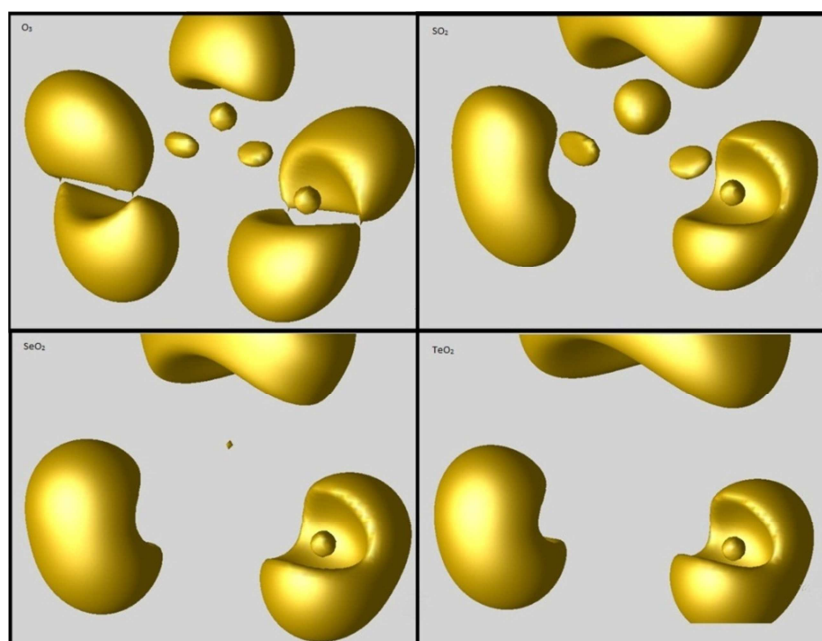


Figura 1. ELF para as moléculas de O_3 , SO_2 , SeO_2 e TeO_2 no estado fundamental

CONCLUSÕES

O método SAC-CI se mostrou eficiente tanto para os estudos no estado fundamental tanto quanto para os estados eletronicamente excitados. As superfícies ELF demonstraram ser muito eficientes na visualização da localização eletrônica, sendo também uma poderosa ferramenta para identificação do caráter da ligação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Alcácer, L. Introdução à Química Quântica Computacional. Lisboa: IST Press, 2007. 304p.
2. Atkins, P.; de Paula, J. Físico-Química. 7 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002. Vol.2.
3. Página da Internet: <http://www.cmbi.ru.nl/molden/molden.html>, visitada em Junho de 2011.

4. Gaussian 09, Revision **A.1**, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
5. Pernpointner, M. Chemical Physics 329, 256-265, 2006.
6. Kohout, M. DGrid, version 4.5, Radebeul, 2009
7. Página da Internet: <http://www.opendx.org/index2.php>, visitada em Junho de 2011.
8. Herzberg, G. Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules. New York: Van Nostrand, 1945. 489p.
9. Rajat, K. C.; Karl F. F. J. Chem. Phys. 126, 114103, 2007.
10. Oka, T.; Morino Y. J. Mol. Spectrosc., 8, 300-314, 1962.
11. Mayhew, C. A.; Connerade, J. P. J. Phys. B: At. Mol. Phys., 19, 3493-3503, 1986.
12. Tyuterev, V. G.; Tashkun, S; Jensen, P; Barbe, A; Cours, T. J. Mol. Spectrosc., 198, 57, 1999.
13. Herzberg G. Molecular Spectra and Molecular Structure. New York: Van Nostrand, 1966. vol. III.
14. Takeo, H.; Hirota, E.; Morino, H. J. Mol. Spectrosc. 34, 370, 1970.
15. Zadorin, E. Z.; Zharskii, J. M.; Pinaev, G. F.; Kupreev, V. N.; Spiridonov, V. P. Russ. J. Struct. Chem., 15, 588, 1974.
16. Muenow, D. W.; Hastie, J. W.; Hauge, R.; Bautista, R.; Margrave, J. L. Trans. Faraday Soc., 65, 3210, 1969.
17. Berski, S; Gajewski, G.; Latajka, Z. J. Mol. Struct., 844-845, 278-285, 2007.