

Este exemplar corresponde à redação final
da Tese defendida pelo aluno e
aprovada pela Comissão Julgadora

Campinas, 12 de agosto de 1985

Vferiça Collof.

"ESTRUTURA ELETRÔNICA DE POLÍMEROS CONJUGADOS"

Douglas Soares Galvão

Orientador: Cylon E. T. Gonçalves da Silva

Trabalho apresentado ao Instituto de
Física "Gleb Wataghin" da Universi
dade Estadual de Campinas, para obten
ção do grau de Mestre em Ciências.

Aos meus pais

em sinal de reconhecimento e gratidão

Este exemplar corresponde à redação
final da Tese defendida pelo aluno
e aprovada pela Comissão Julgadora

Campinas, 12 de agosto de 1985

Walter C. C. C.

ABSTRACT

We study here the Electronic properties of conjugated systems; we have chosen the class of molecules known as azines and the linear chain polymers associated.

We have done a systematic comparative study of the Electronic structure of the molecules (monomers) using the following models: HMO (Huckel Molecular Orbitals) EHT (Extended Huckel Theory) and IEHT (Iterative Extended Huckel Theory).

In a similar way we investigate the Electronic structure of the conjugated polymers using versions of the HMO, EHT and IEHT extended to treat solids.

AGRADECIMENTOS

- A Cylon Eudócio Tricot Gonçalves da Silva pela sua orientação, dedicação e apoio durante o desenvolvimento deste trabalho.

- À Pós-Graduação do Instituto de Física da UNICAMP e à CAPES pelo apoio financeiro.

- À Marília Junqueira Caldas pelas inúmeras sugestões e discussões que contribuíram para melhorar este trabalho.

- Ao Prof. L. E. Oliveira e a Paulo Fulco pela ajuda na fase inicial da Tese.

- Ao Prof. Eudenilson Lins de Albuquerque.

- Aos colegas Alba, Djalma, Eraldo, Jayme e Peter.

- À Loritilde e a Ana Toma pelo eficiente trabalho de datilografia.

- Aos membros do Centro de Computação John Rogers.

- Às secretárias do DESCM.

- A todos que contribuíram para a realização deste trabalho os meus agradecimentos.

ÍNDICE

INTRODUÇÃO	i
CAP. I - FUNDAMENTOS QUÂNTICOS DA TEORIA DE ORBITAIS MOLECULARES	
I.1 - Introdução	11
I.2 - Aproximação de Born-Oppenheimer	6
I.3 - Aproximação de Hartree-Fock	9
I.4 - Base Matemática da Teoria de Orbitais Moleculares	17
I.4.1 - Introdução	17
I.4.2 - Considerações Gerais	18
I.4.3 - Estruturas de Camadas Fechadas	21
I.4.4 - O Método de Hartree-Fock para Estruturas de Camadas Fechadas	24
I.4.5 - O Método LCAO-SCF	30
I.4.6 - Derivação Alternativa das Equações Seculares	37
CAP. II - O MÉTODO DE HUCKEL APLICADO A MOLÉCULAS	
II.1 - Introdução	40
II.2 - O Método Molecular de Huckel	40
II.2.1 - Significado Físico nos Coefi- cientes	51
II.2.2 - Heterosubstituições	56
II.2.3 - Azabenzenos ou Azinas	60
II.2.4 - Extensões no HMO	68
II.2.5 - O Uso de Computadores	72

II.3 - O Método de Huckel, Extendido (EHT)	
II.3.1 - Introdução	73
II.3.2 - Formulação do Método de Huckel Extendido	80
II.3.3 - Escolha do Valor de K	82
II.3.4 - A Escolha da Base	84
II.3.5 - Cálculo das Integrais de Superposição	86
II.3.6 - Análise de População Eletrô nica - Método de Mulliken	91
II.3.7 - Análise de População Eletrô nica - Método de Lowdin	94
II.4 - IEHT - Iterative Extended Huckel Theory	100
II.5 - O Problema de Convergência	102
II.6 - Análise dos Resultados	103
 CAP. III - O MÉTODO DE HUCKEL APLICADO A SÓLIDOS	
III.1 - Introdução	119
III.2 - O Método LCAO para Sólidos	120
III.3 - O Método LCAO-HCO	126
III.3.1 - As Cargas e as Ordens de Ligação no LCAO-HCO	128
III.4 - O Conceito de Densidade de Estados	131
III.5 - O HCO Aplicado a Polímeros	134
III.6 - Obtenção do Determinante Secular	137
III.7 - Resultados HCO	139

III.8 - A Aplicação do EHT e do IEHT a Sólidos	141
III.9 - Análise dos Resultados	154
	181

BIBLIOGRAFIA

INTRODUÇÃO

Materiais poliméricos ou, como são geralmente denominados, plásticos são materiais de grande interesse e aplicação tecnológicas [1]. Estes materiais combinam uma série de propriedades, tais como: resistência, dureza, estabilidade química, baixa densidade, etc. O que os tornam passíveis de aplicação num espectro muito amplo. O emprego de plásticos causou uma verdadeira revolução tecnológica a partir da segunda metade do nosso século que continua até hoje. Isto pode ser comprovado pelo emprego diário que temos destes materiais, muitas vezes sem nos darmos conta.

Mas não é só do ponto de vista de aplicações que os polímeros são importantes, a estrutura eletrônica de polímeros tornou-se objeto de grande interesse nos últimos anos, pois existem varias áreas interessantes do ponto de vista de física básica [1]. Polímeros como constituintes de plásticos são importantes do ponto de vista de materiais estruturais, biopolímeros desempenham um papel fundamental em processos biológicos e que começam a despertar grande interesse, cristais moleculares como $(SN)_x$ e TTF-TCNQ) apresentam aspectos físicos interessantes e com a descoberta de supercondutividade nestas cadeias [1] a teoria quântica de polímeros recebeu um grande impulso, principalmente a partir de 1974, e que continua até hoje. Isto pode ser evidenciado pelo grande número de trabalhos teóricos e experimentais na área [1, 2, 3].

Polímeros são cadeias moleculares com centenas a milhões de unidades submoleculares repetidas (chamadas "meros", um polímero é construído a partir de mono-(meros)) usualmente

mantidas por ligações carbono-carbono. Existe uma grande variedade de tipos de polímeros (regulares, aleatórios, de estrutura intermediária etc.) que se coaduna com o vasto espectro de suas propriedades, reflexo da variedade de estruturas moleculares possíveis.

Uma das propriedades marcantes de alguns polímeros é a sua alta resistividade elétrica o que os torna isolantes elétricos com vasta aplicação industrial [1]. Isto é característico de polímeros com estruturas químicas saturadas. Neste tipo de estruturas todos os elétrons mais externos são utilizados para formar ligações químicas localizadas (ver Cap.II). Estes elétrons são mantidos rigidamente entre os átomos da estrutura (geralmente carbono), necessitando-se então de uma grande quantidade de energia para quebrar as ligações. Assim não existem elétrons itinerantes e não há conseqüentemente corrente elétrica quando um campo elétrico é aplicado, explicando assim porque estes materiais são isolantes.

Entretanto um outro tipo de estrutura pode ser formada, tomemos por exemplo o caso do poliacetileno, polímero formado a partir da molécula de acetileno (Figura 1).

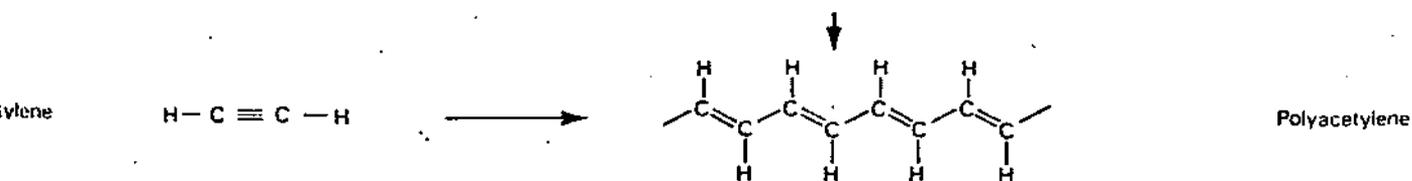


Fig. 1 [Ref. 1]

Neste tipo de estrutura temos além dos elétrons sigma, (com momento angular nulo em torno do eixo da ligação) os elétrons pi que possuem momento angular de uma unidade em torno do mesmo eixo (ver Cap. II). Nos deteremos particularmente neste tipo de estrutura. Polímeros orgânicos neste tipo de estrutura são denominados polímeros conjugados, como extensão da idéia de moléculas conjugadas que são os monômeros que os constituem. Entende-se por moléculas conjugadas moléculas orgânicas planares que podem ser descritas pela alternância de ligações simples e duplas [4].

Histórica e conceitualmente, ao contrário do que possa pensar, algumas das moléculas mais simples de se entender não foram moléculas pequenas, mas sim moléculas formadas por um grande número de átomos; as cadeias planares de hidrocarbonetos conjugados e os sistemas de anéis aromáticos [4,5].

Este grupo de moléculas desperta atenção e interesse por suas propriedades químicas particulares, tais como [4,5]:

1. Alta reatividade química.
2. Absorção de radiação ultravioleta com maior comprimento de onda e em geral de forma mais intensa do que moléculas não conjugadas.
3. Susceptibilidade diamagnética forte e deslocamento dos sinais de ressonância magnética, corroborando a idéia de elétrons móveis circulando pelos anéis.
4. Influências elétricas são facilmente propagadas de uma parte a outra do sistema e estas perturbações não ficam confinadas, mas transmitem-se através de todo o sistema. Isto é bem ilustrado no caso de heterosubstituições, como iremos ver.

Mostramos abaixo alguns exemplos típicos de tais moléculas:

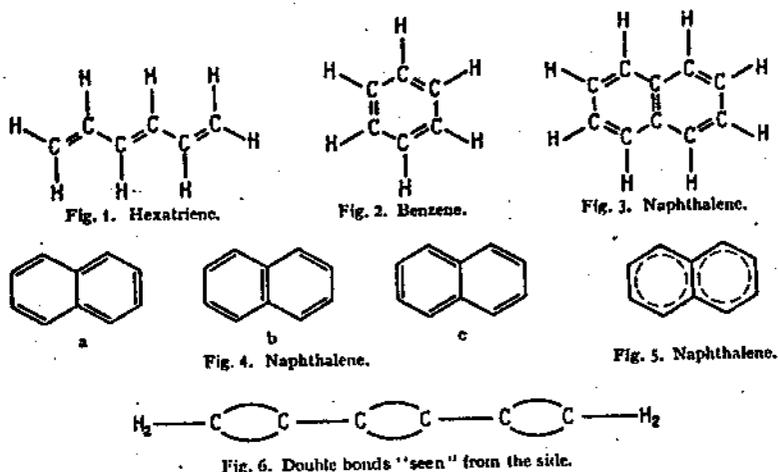


Figura 2 - (Adaptada da Ref. 5)

Para sistema de anéis existem maneiras alternativas de se escrever uma determinada estrutura, como mostram as figuras acima, e assim é às vezes mais conveniente designar o sistema conjugado como na Figura (2-5) para o naftaleno, para evitar ter que escrever uma estrutura particular; faremos uso disto seguidamente. Vale a pena mencionar que quando da formação polimérica a alternancia das ligações pode desaparecer, ficando-se então com todas as ligações com mesmo comprimento, como é o caso do grafite [6,7].

Existem três propriedades destes sistemas que os fazem teoricamente simples [5].

1. Sua planaridade, o que simplifica as discussões das fun-

ções de onda (e torna a situação mais fácil de ser representada no papel).

2. Existe uma "periodicidade de rede" aproximada permitindo que se pense em sistemas de anéis aromáticos como microcristais de uma rede do tipo grafite, o que possibilita lançar mão de muitos dos conceitos da física de Estado Sólido.
3. A terceira simplificação advém do fato que sistemas conjugados permitem uma separação entre elétrons sigma e pi (ver Cap. II).

Os polímeros formados a partir deste tipo de estrutura não são mais isolantes, mas sim semicondutores. Uma vez que a energia das ligações pi é muito menor que a dos elétrons sigma alguns elétrons pi podem ser excitados termicamente para fora das ligações dando origem assim a uma pequena condutividade. Este fenômeno entretanto não despertou muita atenção até a descoberta de que se poderia aumentar drasticamente a condutividade do poliacetileno (a resistividade cai de $10^5 - 10^9$ para $10^{-2} - 10^{-3}$ ohm-cm) [1] dopando-se o material com moléculas aceitadoras ou doadoras de elétrons. Pesquisas posteriores mostraram que outros polímeros conjugados apresentavam comportamento idêntico. [1].

Isto despertou grande interesse em vista das potenciais aplicações tecnológicas, tais como; dispositivos fotovoltaicos, eletrodos para baterias, etc. Uma variedade de semicondutores pode ser obtidos pela variação das estruturas e dos constituintes destas, como iremos ver.

Mas, assim como para os polímeros em geral no estudo de polímeros conjugados, o apelo tecnológico não é o úni

co estímulo para a investigação das propriedades físicas fundamentais, como frisado acima. Os polímeros conjugados são facilmente deformados pela presença de portadores livres, tornando necessário um estudo das deformações nas cadeias para entender algumas de suas propriedades eletrônicas. Isto abre um vasto campo para o estudo das excitações (solitons, polarons, bipolarons, etc.[8,9,10] Mas isto é apenas somente uma parte, o estudo dos polímeros conjugados está ainda em sua infância. Um estudo detalhado das estruturas de faixas de polímeros faz-se necessária para uma melhor compreensão dos mecanismos de condutividade e propriedades mecânicas dos mesmos, as pesquisas tem mostrado ser desafiantes, e os resultados muitas vezes controvertidos [1] .

Existem sérias dificuldades envolvidas no estudo destes materiais. Uma delas está na obtenção de dados experimentais confiáveis para comparação com os modelos teóricos, pois infelizmente muitos dos polímeros conjugados sintéticos obtidos usando métodos convencionais não são puros o suficiente, nem facilmente solúveis, o que tem impedido a caracterização de suas estruturas e propriedades. No entanto, em anos recentes polímeros conjugados altamente cristalinos (tais como o nitreto polisulfúrico e o polidiacetileno) foram sintetizados por reações de estado sólido [3,11], com suas propriedades e estruturas intensamente estudadas. Espera-se agora que mais ênfase seja dada à síntese destes polímeros dentro desta técnica.

As propriedades elétricas de um material cristalino dependem da sua estrutura cristalina e em última análise da constituição química de sua unidade repetitiva. Ao pesquisar-se novos materiais poliméricos, com propriedades elétri-

cas e óticas úteis e não usuais, é importante obter uma intuição para prever tendências, notadamente sobre como a estrutura eletrônica de um dado polímero depende do número de átomos e elétrons na célula unitária e da disposição geométrica dos mesmos.

Neste trabalho nós pretendemos estudar um grupo especial de polímeros conjugados relacionados com uma classe especial de moléculas conjugadas; as "azabenzenos" ou "azinas" (ver Cap. II), dentro do modelo de Huckel.

O cálculo de estruturas de faixas para os polímeros é efetuado dentro do esquema LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals) utilizando modelos baseados na aproximação de Huckel (ver Cap. III). Tendo em conta a natureza monoelétrica dos modelos utilizados (o LCAO-HCO) (HuckelCrystalline Orbitals e o EHT (Extended Huckel Theory) o papel importante das interações elétron-elétron para a estrutura de faixa não é levado em conta (no IEHT (Iterative EHT) isto é feito apenas em certa medida). O comprimento longo, mas finito das cadeias tem um efeito importante na condutividade e estabilidade das cadeias e isto não é levado em conta quando se considera o sólido infinito. Também não são levados em consideração as interações intercadeias e interplanares existentes no caso real.

Estas limitações do cálculo quando combinadas com o fato de que as estruturas e propriedades de muitos polímeros não são bem caracterizadas experimentalmente restringem uma comparação direta entre experimento e teoria.

A crescente-se a isto que algumas das estruturas aqui propostas são especulações teóricas, ainda não verificadas experi-

mentalmente.

No entanto julgamos muito importante efetuar os cálculos para estas estruturas para obter uma compreensão da dependência da estrutura de faixas com a constituição celular e topológica, explorada dentro de idéias simples de simetria, superposição orbital e ligações [12]. Veremos que podemos considerar os resultados obtidos como altamente compensadores.

CAPÍTULO I

FUNDAMENTOS QUÂNTICOS DA TEORIA DE ORBITAIS MOLECULARES

I.1 - Introdução

A teoria moderna das ligações químicas está baseada na mecânica quântica aplicada a sistemas compostos de elétrons e núcleos, considerando-se que as soluções das equações fundamentais desta fornecem uma descrição completa de tais sistemas [13].

Assim, a teoria das ligações químicas e a determinação da estrutura eletrônica reduzem-se a uma investigação dos elétrons em moléculas e sólidos fazendo-se uso da maquinaria quântica.

Para se fazer isto o ponto de partida recai naturalmente sobre a equação de Schrodinger. No entanto, o tratamento destes problemas envolve sérias dificuldades que estão não na formulação da equação de Schrodinger mas na sua solução [13,14]

Em princípio a mecânica quântica torna possível calcular as propriedades de qualquer molécula ou cristal a partir de sua equação básica - a equação de Schrodinger. No entanto para sistemas típicos estamos lidando com um problema de muitos corpos e uma solução exata destes problemas não é possível, a mecânica quântica não dispõe de nenhum método capaz de tratar este problema de forma exata. É isto que está na origem dos diversos modelos, de que se faz uso para tratar

problemas reais [13 a 16] decorrentes da necessidade de simplificação.

Considera-se, por exemplo, um sistema composto de n elétrons e N núcleos. As propriedades deste sistema podem ser descritas pela equação de Schrodinger dependente do tempo:

$$\hat{H}(\vec{r}_1, \vec{R}_\alpha, \vec{p}_1, \vec{P}_\alpha, t) \Psi(\vec{r}_1, \vec{R}_\alpha, \dots) = -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}_1, \vec{R}_\alpha, \dots) \quad (1)$$

Onde $\hat{H}(\vec{r}_1, \dots)$ representa o operador Hamiltoniano, que é função de:

- $3N$ coordenadas espaciais nucleares representadas por \vec{R}_α
- $3n$ coordenadas espaciais eletrônicas representadas por \vec{r}_i
- $3N$ coordenadas de momento nucleares representadas por \vec{P}_α
- $3n$ coordenadas de momento eletrônicos representadas por \vec{p}_i
- coordenada temporal t

Estamos lidando com um sistema de $(N + n)$ partículas e a função de onda $\Psi(\vec{r}_1, \dots)$ é o ente matemático que contém toda a informação sobre o mesmo. O seu conhecimento permite-nos deduzir o comportamento temporal do sistema.

Por outro lado, um grande número de propriedades de interesse do sistema são independentes do tempo e relacionam-se com estados estacionários do mesmo. Como exemplo, podemos citar; energia, momento de dipolo, comprimento médio das ligações moleculares, distribuição de carga, etc. [15]. Estaremos neste caso interessados na equação de Schrodinger independente do tempo, que pode ser obtida a partir da eq. (1).

Vamos considerar que seja válida a seguinte rela-

ção:

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{R}_\alpha, t) = \psi(\vec{r}_1, \vec{R}_\alpha) \phi(t) \quad (2)$$

(por razão de simplicidade na notação omitimos a dependência com os momentos, que é considerada implicitamente). Ou seja (2) expressa a suposição que se possa separar as coordenadas espaciais da dependência temporal (supor que o Hamiltoniano não é função explícita do tempo).

Substituindo-se (2) em (1), somos levados a:

$$H(\vec{r}_1, \vec{R}_\alpha) \psi(\vec{r}_1, \vec{R}_\alpha) \phi(t) = -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t} [\psi(\vec{r}_1, \vec{R}_\alpha) \phi(t)] \quad (3)$$

Como foi suposto que a Hamiltoniana não é função explícita do tempo podemos separar (3) em duas equações:

$$\hat{H}(\vec{r}_1, \vec{R}_\alpha) \psi(\vec{r}_1, \vec{R}_\alpha) = E \psi(\vec{r}_1, \vec{R}_\alpha) \quad (4)$$

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{d}{dt} \phi(t) = E \phi(t) \quad (5)$$

onde E , a constante de separação, é a energia do sistema. A equação (4) é a chamada equação de Schrodinger independente do tempo. A solução para (5) é facilmente obtida [15].

$$\phi(t) = e^{-iEt/\hbar} \quad (6)$$

Ficamos então restrito a resolver:

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (7)$$

O operador Hamiltoniano acima compreende todas as formas de energia, que podem ser divididas em três grupos [13].

$$\hat{H} = \hat{H}_{en} + \hat{H}_{ext} + \hat{H}_{int} \quad (8)$$

Onde \hat{H}_{en} contém os operadores de energia cinética e das interações eletrostáticas de todos os núcleos e elétrons, H_{ext} expressa todos os tipos de interação do sistema com campos elétricos e magnéticos externos e \hat{H}_{int} contém todos os tipos de interação não-eletrostática.

As aproximações que se fazem necessárias para tratar os problemas reais podem esquematicamente ser divididas em dois grupos [13, 17].

a) Simplificações no Hamiltoniano, que é de caráter mais geral, sendo usada em diferentes métodos de tratamento molecular [17].

b) Simplificações relacionadas com a determinação dos valores numéricos das integrais aparecendo no esquema de cálculo. Este tipo de aproximação é específico para cada método individual e muitas vezes é o que o caracteriza.

No que se segue discutiremos algumas das simplificações acima. Começaremos pela aproximação de não considerar os dois últimos termos de (8). Isto pode ser feito em praticamente em todos os métodos químicos-quânticos. Assim reduzimos (8) a:

$$\hat{H} = \hat{H}_{en} \quad (9)$$

onde \hat{H}_{en} é descrito como [16].

$$\hat{H}_{en} = \hat{T}_e + \hat{T}_z + \hat{V}_e + \hat{V}_z + \hat{V}_{ez} \quad (10)$$

sendo:

1) \hat{T}_e o operador energia cinética dos elétrons é dado por:

$$\hat{T}_e = \sum_i \hat{T}_i = \sum_{i=1}^n \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \right) \quad (11)$$

onde m é a massa do elétron, ∇_i^2 é o operador laplaciano que atua sobre as coordenadas do i -ésimo elétron e o somatório é feito sobre todos os n elétrons.

2) \hat{T}_z o operador energia cinética nuclear é da do por:

$$\hat{T}_z = \sum_{\alpha} \hat{T}_{\alpha} = \sum_{\alpha=1}^N \left(\frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 \right) \quad (12)$$

M_{α} sendo a massa do α -ésimo núcleo.

3) \hat{U}_e o operador energia de interação entre pares de elétrons:

$$\hat{U}_e = \frac{1}{2} \sum'_{ij} \hat{U}_{ij} = \frac{1}{2} \sum'_{ij} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (13)$$

onde

$$\sum'_{ij} = \sum_{ij, i \neq j}$$

4) \hat{U}_z o operador energia de interação entre os pares de núcleos

$$\hat{U}_z = \frac{1}{2} \sum'_{\alpha\beta} \hat{U}_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} \sum'_{\alpha,\beta} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{|\vec{R}_{\alpha} - \vec{R}_{\beta}|} \quad (14)$$

onde Z_α, Z_β são as respectivas cargas para os núcleos α, β expressos em unidades de e .

5) \bar{U}_{ez} o operador energia de energia de interação entre núcleos e elétrons:

$$\bar{U}_{ez} = - \sum_{i,\alpha} \bar{U}_{i\alpha} = - \sum_{i,\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} \quad (15)$$

Esta equação ainda é de cálculo muito difícil. Uma simplificação pode ser feita baseada na diferença de massa entre elétrons e os núcleos, a chamada aproximação de Born-Oppenheimer [13, 16, 18] discutida abaixo.

I.2 - Aproximação de Born-Oppenheimer

A aproximação de Born-Oppenheimer [13, 16, 18] tem em conta a diferença dos movimentos dos elétrons e dos núcleos devida à grande diferença de suas respectivas massas.

Considerando a interação do par elétron-núcleo como a mesma força atua sobre ambas as partículas a mais leve adquirirá uma aceleração muito maior, de forma que a velocidade média dos elétrons é substancialmente maior que a dos núcleos. Baseados nisto podemos considerar o seguinte modelo para o sistema de n elétrons e N núcleos [13].

- Os núcleos atômicos movendo-se lentamente (em relação aos elétrons) criam um campo eletrostático no qual os elétrons se movem. Devido à grande diferença de velocidades, para os elétrons o que importa é a posição instantânea dos núcleos, ou seja, o movimento dos elétrons acompanha

"quase" instantaneamente mudanças na configuração nuclear.

- Por outro lado os núcleos são expostos a flutuações tão rápidas do potencial eletrostático dos elétrons que somente o movimento médio deles é que importa (por causa da inércia relativa entre eles). Essa é a base da aproximação adiabática.

Numa aproximação de ordem zero pode-se considerar os núcleos como estando imóveis, $\vec{R}_\alpha = \vec{R}_\alpha^0$ (núcleos infinitamente massivos), o que simplifica grandemente a equação de Schrodinger. Uma vez que a energia cinética dos núcleos é considerada nula a energia de interação dos núcleos torna-se constante que pode ser descartada com uma escolha apropriada do zero de energia. Assim temos [16] :

$$\hat{T}_z = 0 \quad , \quad \hat{U}_z = 0 \quad (16)$$

Ficamos então com uma nova Hamiltoniana \hat{H}_e (eletrônica):

$$\hat{H}_T = \hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{U}_e + \hat{U}_{ez} \quad (17)$$

Designa-se por ψ_e a função de onda dos elétrons que é função das coordenadas \vec{r}_i dos elétrons e das coordenadas \vec{R}_α^0 dos núcleos imóveis: $\psi_e(\vec{r}_1, \vec{R}_\alpha^0) \cdot \psi_e(\vec{r}_1, \vec{R}_\alpha^0)$ deve satisfazer a condição de normalização:

$$\int_{\text{Vol.}} \psi_e^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots; \vec{R}_1^0, \vec{R}_2^0, \dots) \psi_e(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots; \vec{R}_1^0, \vec{R}_2^0, \dots) d\tau_e = 1$$

(18)

onde

$$d\tau_e = d\vec{r}_1 \dots d\vec{R}_\alpha^0 \dots$$

Com as aproximações acima podemos escrever a equação de Schrodinger como:

$$\hat{H}_e \psi_e = E_e \psi_e \quad (19)$$

Onde:

$$\hat{H}_e = \left[+ \sum_i \left(\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \right) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{i,\alpha} \frac{ze^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha^0|} \right] \quad (20)$$

Nesta equação onde os núcleos são considerados como fixos, as coordenadas nucleares numa configuração arbitrária entram não mais variáveis da equação diferencial mas sim apenas parametricamente. A energia do sistema é função destes parâmetros, uma vez que ela representa a energia dos elétrons movendo-se no campo criado pelos núcleos fixos:

$$E_e = \int \psi_e^* \hat{H}_e \psi_e d\tau_e = E_e(\vec{R}_1^0, \vec{R}_2^0, \dots) \quad (21)$$

Assim baseado na aproximação de Born-Oppenheimer consegue-se uma separação completa do movimento dos eletrons dos núcleos [13,18].

Considerar entretanto que os núcleos estão perfeitamente imóveis pode parecer uma aproximação muito forte, assim é desejável determinar a magnitude do erro introduzido nos cálculos quando a aproximação de Born-Oppenheimer é utilizada [13].

Pode-se mostrar [16] que os termos desprezados introduzem um erro para o cálculo da energia inferior a $\sqrt{m/M} E$. (Um cálculo em detalhes encontra-se na Ref. [16]).

A aproximação de Born-Oppenheimer geralmente representa uma aproximação muito boa para tratar sistemas reais. Erros advindo de seu uso são muito menores que os advindos de outras aproximações [13]. A aproximação de Born-Oppenheimer é utilizada em praticamente todos os métodos de química quântica para cálculo da estrutura eletrônica de moléculas e sólidos [18].

I.3 - Aproximação de Hartree-Fock

Com o uso da aproximação de Born-Oppenheimer conseguimos reduzir a equação de Schrodinger à forma:

$$\left[\sum_i \left(\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \right) + \frac{1}{2} \sum_{ij} \hat{U}_{ij} + \sum_{i,\alpha} \tilde{U}_{i\alpha} \right] \psi_e = E_e \psi_e \quad (22)$$

Note-se que a principal dificuldade para tratar a equação acima advém do termo envolvendo a interação entre pares de elétrons U_{ij} . Se os elétrons não interagissem ($U_{ij} = 0$) o problema seria grandemente simplificado pois o operador \hat{H}_e seria então uma soma de termos noneletrônicos, o que permitiria decompor (22) um sistema de equações [15,16].

A interação entre os elétrons está sempre presente, no entanto, se existisse um meio de aproximar o efeito da interação de um dado elétron com todos os outros por um potencial que fosse função apenas de suas coordenadas, a separação poderia ser feita. Tal aproximação é possível e

é a chamada aproximação do campo auto-consistente que indicamos por SCF (do inglês Self Consistent Field Approximation) [18].

Consideremos um elétron i qualquer, que se encontra submetido à ação do campo de todos os núcleos e de todos os outros elétrons. Suponhamos que com a ajuda de um campo aplicado consigamos simular a todo instante em torno deste elétron um campo idêntico ao produzido por todos os outros elétrons. Designamos por Ω_i a energia potencial do elétron i neste campo. É evidente que esta energia é função somente das coordenadas deste elétron, assim:

$$\Omega_i = \Omega(\vec{r}_i) \quad (23)$$

Admitindo que podemos fazer o mesmo para cada um dos outros elétrons:

$$\frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \longrightarrow \sum_i \Omega_i(\vec{r}_i) \quad (24)$$

A energia potencial $\Omega_i(\vec{r}_i)$ de um elétron i depende não somente do movimento de todos os elétrons, mas indiretamente também de seu próprio movimento já que influencia o movimento dos outros elétrons, a atribuição do nome SCF relaciona-se com isto [16].

Admitindo-se que o valor deste campo esteja determinado podemos escrever a Hamiltoniana na forma:

$$\begin{aligned}
 \hat{H}_e &= \sum_i \left(\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \right) + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \hat{U}_{ij} + \sum_{i,\alpha} \hat{U}_{i\alpha} = \\
 &= \sum_i \left(\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \right) + \sum_i \Omega_i(\vec{r}_i) + \sum_i \left(\sum_{\alpha} \hat{U}_{i\alpha} \right) = \sum_i \hat{H}_i \quad (25)
 \end{aligned}$$

onde

$$\hat{H}_i = \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \Omega_i(\vec{r}_i) + \hat{U}_i(\vec{r}_i) \quad (26)$$

$\Omega_i(\vec{r}_i)$ representa a energia potencial do elétron i submetido à ação do campo produzido por todos os outros elétrons e $\hat{U}_i(\vec{r}_i)$ sua energia potencial no campo produzido por todos os núcleos [16].

Como o Hamiltoniano vem dado por uma soma de termos monoelétrônicos, a função de onda do sistema eletrônico vem dada como um produto de funções de onda de cada elétron:

$$\psi_e(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots) = \prod_i \psi_i(\vec{r}_i) \quad (27)$$

E a energia do sistema é por conseguinte igual à soma das energias de todos os elétrons

$$E_e = \sum_i E_i \quad (28)$$

Com:

$$\hat{H}_i \psi_i = E_i \psi_i \quad (29)$$

Isto mostra que o método SCF permite reduzir o problema de muitos elétrons ao de um único elétron [16].

Para determinar a forma sob a qual se apresenta $\hat{\Omega}_i(\vec{r}_i)$, escrevemos a equação de Schrodinger sob as duas formas equivalentes:

$$\hat{H}_e \psi_e = \left[\sum_i \left(\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \right) \psi_e + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} \tilde{U}_{ij} + \sum_i \tilde{U}_i(\vec{r}_i) \right] \psi_e = E_e \psi_e \quad (30)$$

$$\hat{H}_e \psi_e = \left[\sum_i \left(\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \right) \psi_e + \sum_i \Omega_i(\vec{r}_i) \psi_e + \sum_i \tilde{U}_i(\vec{r}_i) \psi_e \right] = E_e \psi_e \quad (31)$$

Destas expressões para a mesma equação determina-se o operador $\hat{\Omega}_i(\vec{r}_i)$, que entretanto não é igual a:

$$\hat{\Omega}_i(\vec{r}_i) = \frac{1}{2} \sum_{i,j} U_{ij} \quad (32)$$

como uma comparação direta possa sugerir, uma vez que $\hat{\Omega}_i(\vec{r}_i)$ só deve ser função das coordenadas \vec{r}_i , enquanto que \tilde{U}_{ij} é função das coordenadas do conjunto dos elétrons. É então evidente que as equações (32) e (24) não são corretas, são as equações (30) e (31) que devem ser iguais e não somente alguns de seus termos [16].

Para determinar $\Omega_i(\vec{r}_i)$ multiplicamos à esquerda das expressões (30) e (31) por ψ_e^* e integramos em relação às coordenadas de todos os elétrons. Subtraindo-se estas expressões obtemos:

$$\frac{1}{2} \int \psi_e^* \sum_{i,j \neq i} \tilde{U}_{ij} \psi_e d\tau_e - \int \psi_e^* \sum_i \Omega_i(\vec{r}_i) \psi_e d\tau_e = 0$$

$$\int_i \int \psi_e^* \Omega_i(\vec{r}_i) \psi_e d\tau_e = \int_i \int \psi_e^* \frac{1}{2} \sum_{j, (j \neq i)} \tilde{U}_{ij} \psi_e d\tau_e \quad (33)$$

Considerando-se que ψ_e vem dada por (27) e que:

$$d\tau_e = \prod_i d\tau_i$$

Segue

$$\begin{aligned} \sum_i \int \psi_i^*(\vec{r}_1) \dots \Omega_i(\vec{r}_i) \psi_i(\vec{r}_1) \dots d\tau_1 d\tau_2 \dots &= \\ = \sum_i \int \psi_i^*(\vec{r}_i) \hat{\Omega}(\vec{r}_i) \psi_i(\vec{r}_i) d\tau_i &= \end{aligned} \quad (35.a)$$

$$= \frac{1}{2} \sum'_{ij} \int \psi_i^*(\vec{r}_1) \dots \hat{U}_{ij}(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) \psi_i(\vec{r}_1) \dots d\tau_i d\tau_2 \dots =$$

$$= \sum_i \int \psi_i^*(\vec{r}_i) \left[\frac{1}{2} \sum'_{ij} \int \psi_j^*(\vec{r}_j) \hat{U}_{ij}(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) \psi_j(\vec{r}_j) d\tau_j \right] \psi_i(\vec{r}_i) d\tau_i \quad (35.b)$$

Comparando as expressões (35), obtemos:

$$\Omega_i(\vec{r}_i) = \frac{1}{2} \sum'_{ij} \int |\psi_j(\vec{r}_j)|^2 \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} d\tau_j \quad (36)$$

A interpretação física para $\Omega_i(\vec{r}_i)$ é que este representa um potencial efetivo médio experimentado pelo elétron i como resultado da interação com cada um dos $n-1$ elétrons [15].

Usando-se (36) em (31) a equação definindo ψ_e vem dada por:

$$\left\{ \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \left[\frac{1}{2} \sum'_{ij} \int \frac{|\psi_j(\vec{r}_j)|^2 e^2 d\tau_j}{r_{ij}} \right] + \hat{U}_i(\vec{r}_i) \right\} \psi_i(\vec{r}_i) = E_i \psi_i(\vec{r}_i)$$

Expressão semelhante pode ser obtida de forma mais elegante fazendo-se uso do cálculo variacional. Minimiza-se a expressão:

$$\delta \left[\int \psi_e^* \tilde{H}_e \psi_e d\tau_e \right] = 0 \quad (38)$$

com o vínculo da normalização para ψ_e [18,20].

As equações assim obtidas são as chamadas equações de Hartree [18] que são dadas por:

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\vec{r}) + \sum_{i,j} e^2 \int \frac{\psi_j^*(\vec{r}') \psi_j(\vec{r}') d\tau'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right] \psi_i(\vec{r}_i) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}_i) \quad (39)$$

O termo:

$$\hat{J}_j(\vec{r}_i) = \frac{\int \psi_j^*(\vec{r}') \psi_j(\vec{r}') d\tau'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (40)$$

é o chamado operação de Coulomb, uma vez que

$e^2 \int \psi_j^*(\vec{r}') \hat{J}_j(\vec{r}) \psi_j(\vec{r}') d\tau'$ fornece a energia de repulsão coulombiana entre os elétrons i e j [15].

Os ϵ_i em (39) são os parâmetros variacionais relacionados com as energias monoelétrônicas. No entanto os ϵ_i não são verdadeiramente energias monoelétrônicas [18] Primeiro; porque não é possível especificar energias monoelétrônicas em sistemas interagentes, uma vez que se pode arbitrariamente adicionar ou subtrair energia a um ou outro termo sem alterar a energia total. Segundo; se se retorna à avaliação da energia total não se obtêm simplesmente uma soma de

ϵ_i , mas sim:

$$\langle \psi_e | \hat{H}_e | \psi_e \rangle = \sum_i \epsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{ij} e^2 \int \frac{\psi_i^*(\vec{r}) \psi_j^*(\vec{r}') \psi_j(\vec{r}') \psi_i(\vec{r}) d\vec{r} d\vec{r}'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (41)$$

Para calcular $J_i(\vec{r}_i)$ nós devemos conhecer os valores de todas as $\psi_j(\vec{r}_i)$ o que por sua vez exige o conhecimento dos valores de todos os $J_i(\vec{r}_i)$. As equações de Hartree são equações integro-diferenciais cujas soluções só podem ser obtidas por aproximação sucessivas. O procedimento esquemático para resolvê-las é o seguinte: Adota-se por aproximação de ordem zero certas funções $\psi_j^{(0)}(\vec{r}_j)$ que são utilizadas para calcular os $J_i^{(0)}(\vec{r}_i)$. A partir destes determinam-se novas funções $\psi_i^{(1)}(\vec{r}_i)$ com a ajuda das quais novos $J_i^{(1)}(\vec{r}_i)$ são calculados e assim por diante até que os resultados da $(n+1)$ -ésima aproximação concordem com os da n -ésima aproximação dentro de um critério pré-determinado [16].

Deve-se no entanto notar que a mecânica para resolver estas equações não é tão simples como parece. Como obter os orbitais iniciais? Voltaremos a tratar disto em mais detalhes posteriormente.

O principal defeito da equação de Hartree é que ela não leva em conta o princípio de exclusão de Pauli que estabelece que a função de onda dos elétrons deve ser simétrica a toda permutação de dois elétrons. Se se leva em conta tal princípio somos levados às equações de Hartree-Fock [16,21], que pode ser considerado como uma extensão do método de Hartree.

O produto $\prod_i \psi_i$ não pode satisfazer o princípio

de exclusão, mas uma combinação destas mesmas funções expressa pelo determinante de Slater [16, 18, 22] o pode:

$$\psi_e(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1) & \psi_1(\vec{r}_2) & \dots & \psi_1(\vec{r}_n) \\ \psi_2(\vec{r}_1) & \psi_2(\vec{r}_2) & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_n(\vec{r}_1) & \dots & \dots & \dots \end{vmatrix} \quad (42)$$

Aplicando um tratamento variacional similar ao que foi feito para a obtenção das equações de Hartree, agora utilizando-se (42) para ψ_e , obtem-se as equações de Hartree-Fock [18].

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\vec{r}) + \sum_j e^2 \int \frac{\psi_j^*(\vec{r}') \psi_j(\vec{r}') d\tau'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right] \psi_i(\vec{r}) \quad (43)$$

$$- \sum_j e^2 \psi_j(\vec{r}) \int \frac{\psi_j^*(\vec{r}') \psi_i(\vec{r}') d\tau'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} = \psi_i(\vec{r})$$

O termo extra que aparece em relação às equações de Hartree é denominado interação de troca ("exchange") e sua contribuição para a energia total é denominada energia de troca ("exchange").

$$- \frac{e^2}{2} \sum_{ij} \int \frac{\psi_i^*(\vec{r}) \psi_j(\vec{r}) \psi_j^*(\vec{r}') \psi_i(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\tau d\tau' \quad (44)$$

Na seção que se segue discutiremos em detalhes o formalismo matemático de tais equações e o seu significado físico, baseando-nos inteiramente no formalismo desenvolvido por Roothan [23].

I.4 - Base Matemática da Teoria de Orbitais Moleculares

I.4.1 - Introdução

Para tratar problemas de mecânica quântica molecular dois métodos de aproximação foram desenvolvidos:

1) O método de Heitler-London-Pauling-Slater ou método de valência VB (VB - Valence Bond Approximation originado a partir de conceitos químicos tais como valência, estruturas ressonantes, etc.). Os átomos são considerados como o material que constrói a molécula, assim a função de onda molecular é construída a partir das funções de onda dos átomos individuais.

2) O método de Hund-Mulliken, ou método de Orbitais Moleculares MO (MO - Molecular Orbital Method) é uma extensão da teoria de Bohr de configuração eletrônica de átomos para moléculas. A cada elétron é associado uma função monoelétrica ou orbital molecular, que é o análogo de uma orbital atômica.

Cada um destes dois métodos tem seus méritos, assim o estudo da valência química encontra seu lugar natural no método VB, enquanto que o estudo de ionizações e excitações são descritos mais facilmente no método MO. No entanto quando es

tes dois métodos são levados aos extremos de seus refinamentos conduzem às mesmas funções de onda moleculares. Matematicamente eles diferem somente no ponto de partida como primeira aproximação [23].

É interessante notar que ao mesmo tempo que Heitler e London [24] sugeriram sua teoria para a molécula de hidrogênio, Hund e Mulliken [25,26] propunham o método MO, baseado nas idéias do campo auto-consistente. Hartree não havia sugerido seu método quando Hund publicou seu trabalho, mas a idéia por trás do tratamento de Hund é a mesma [22].

Nos restringiremos aqui ao estudo do método MO.

1.4.2 - Considerações Gerais

O conceito básico do MO é determinar uma função de onda (eletrônica) para a molécula associando-se a cada elétron uma função de onda que em geral se estende sobre toda a molécula.

O procedimento mais simples é associar aos elétrons uma função dependente somente de suas coordenadas espaciais, o chamado orbital molecular:

$$\phi_i^\mu = \phi_i(x^\mu, y^\mu, z^\mu) \quad (45)$$

os índices μ e i referem-se respectivamente às coordenadas do μ -ésimo elétron e aos diferentes orbitais moleculares.

Pode-se estender as idéias acima para incluir os spins, obtendo-se então os chamados orbitais moleculares de

spin MSO (MSO - Molecular Spinorbital) que contém além das coordenadas espaciais as coordenadas de spin:

$$\psi_k^\mu = \psi_k(x^\mu, y^\mu, z^\mu, s^\mu) = \phi_{i(k)}(x^\mu, y^\mu, z^\mu) \eta_k(s^\mu) \quad (46)$$

Observa-se que podemos fatorar ψ_k^μ uma vez que estamos negligenciando efeitos magnéticos. Os índices k e i referem-se respectivamente a diferentes MSO e MO.

A função de onda total é então construída como um produto anti-simétrico AP dos MSO (AP - antisymetrized product of MSO's):

$$\Phi = (n!)^{1/2} \psi_1^1 \psi_2^2 \dots \psi_n^n = (n!)^{-1/2} \begin{vmatrix} \psi_1^1 & \psi_2^1 & \dots & \psi_n^1 \\ \psi_1^2 & \psi_2^2 & \dots & \psi_n^2 \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_1^n & \psi_2^n & \dots & \psi_n^n \end{vmatrix} \quad (47)$$

A operação de "alternação" indicada por $[12\dots n]$ é definida como: tomar as permutações da sequência 1, 2 ... n, atribuir o sinal (+) às permutações pares e (-) às ímpares, então adicioná-las e multiplicar por $1/n!$. O princípio de Pauli é automaticamente satisfeito pois dois MSO não podem ser iguais, e dois MO somente podem ser iguais quando os correspondentes MSO tem spins opostos, caso contrário o determinante é nulo. Além disso, os AP têm propriedades interessantes [23].

É útil fazer uso da notação matricial:

$$\Psi = (\psi_1 \psi_2 \dots \psi_n) \quad (48)$$

A razão para se escrever o conjunto dos MSO sob a forma de

um vetor linha ao invés de coluna é que os ψ_i são objetos geométricos que quando sob transformações atuam como vetores da base, semelhantemente a:

$$\vec{v} = \hat{i}v_1 + \hat{j}v_2 + \hat{k}v_3 = (\hat{i} \ \hat{j} \ \hat{k}) \begin{pmatrix} v_1 \\ v_2 \\ v_3 \end{pmatrix} \quad (49)$$

Vamos submeter os MSO a uma transformação linear:

$$\psi'_k = \sum_{\lambda} \psi_{\lambda} A_{\lambda k} \quad (50)$$

onde A é uma matriz não singular $n \times n$. Se designamos os AP construídos a partir de ψ e ψ' respectivamente por Φ e Φ' , eles estão relacionados por:

$$\Phi' = \Phi \text{Det}(A) \quad (51)$$

Como os MSO são linearmente independentes, sempre podemos escolher a matriz de transformação A de forma que ψ'_k formem um conjunto ortonormal [23]. Assim podemos considerar que:

$$\int \psi_k^* \psi_{\lambda} d\tau = \delta_{\lambda k} \quad (52)$$

onde $d\tau$ é um elemento de volume que inclui os spins. Segue-se então que se Φ é definido por (47), tem-se também:

$$\int \Phi^* \Phi d\tau = 1 \quad (53)$$

Pode-se concluir então que num dado AP os MSO são determinados exceto por uma transformação unitária entre eles, pois a única forma de se manter a ortonormalidade sob uma transformação linear é que esta seja unitária. Mas como o determinante de uma transformação unitária tem módulo igual a 1, segue-se de (51) que Φ e Φ' diferem apenas por um fator de fase e conseqüentemente representam a mesma situação física. A liberdade na escolha dos MSO decorrente disto sera explorada nas seções seguintes [23].

I.4.3 - Estruturas de Camadas Fechadas

A literatura atesta [31] que existe um grande interesse por átomos e moléculas tendo 2,4,10 ou 18 elétrons. A razão para isto é que estes sistemas são mais fáceis de tratar que outros pois possuem a chamada estrutura de camadas fechadas. Um sistema de camadas fechadas é definido como sendo um sistema descrito por uma função de onda cujo termo dominante é um determinante de Slater construído a partir de orbitais espaciais duplamente ocupados e tendo spins contrários [15].

Ao contrário dos átomos muitas moléculas tem estruturas de camadas fechadas para o estado fundamental, ou seja; existe um AP do tipo camada fechada que é uma aproximação razoável para a função de onda exata [23].

Para estes casos os MSO são dados por:

$$\psi_{2i-1} = \phi_i \alpha, \quad \psi_{2i} = \phi_i \beta \quad (54)$$

onde α e β são funções de spin relacionadas com os usos de spins "up" e spins "down"

$$\phi = (\phi_1 \phi_2 \dots \phi_{n'}), \quad n' = n/2 \quad (55)$$

$$n = (\alpha\beta) \quad (56)$$

podemos escrever ψ como um produto direto de ϕ e n :

$$\psi = \phi \times n \quad (57)$$

Usando-se (57) em (52) e integrando sobre as variáveis de spin:

$$\int \phi_i^* \phi_j d\tau = \delta_{ij} \quad (58)$$

Ou seja, os MO que formam uma camada fechada constituem um conjunto ortogonal. [23]

O AP para a camada fechada vem dada então por:

$$\Phi = [(2\ell)!]^{1/2} (\phi_{1\alpha})^{\ell-1} (\phi_{1\beta})^2 \dots (\phi_{\ell\alpha})^{2n^{\ell}-1} (\phi_{\ell\beta})^{2n^{\ell}} \quad (59)$$

Quando um estado eletrônico é representado por Φ , sua energia eletrônica é dada por:

$$E = \int \Phi^* \hat{H} \Phi d\tau \quad (60)$$

Substituindo-se (59) nesta expressão obtém-se:

$$E = 2 \sum_i H_i + \sum_{ij} (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (61)$$

onde H_i , J_{ij} e K_{ij} são respectivamente as energias orbitais as integrais de Coulomb e as energias de "exchange" usualmente definidas por:

$$H_i = H_i^* = \int \phi_i^* \hat{H} \phi_i d\tau \quad (62)$$

$$J_{ij} = J_{ji} = J_{ij}^* = J_{ji}^* = e^2 \int \frac{\phi_i^* \phi_j^* \phi_i \phi_j}{r^{\mu\nu}} d\tau^{\mu\nu} \quad (63)$$

$$K_{ij} = K_{ji} = K_{ij}^* = K_{ji}^* = e^2 \int \frac{\phi_i^{*\mu} \phi_j^{*\nu} \phi_j^\mu \phi_i^\nu d\tau^{\mu\nu}}{r^{\mu\nu}}$$

(64)

onde $r^{uv} = |\tilde{x}_u - \tilde{x}_v|$

Segue-se de (63) e (64) que:

$$K_{ii} = J_{ii} \quad (65)$$

Analisando (61) vemos que o primeiro somatório representa a soma das energias de todos os elétrons no campo dos núcleos, como cada MO é duplamente ocupado advém o fator 2. O segundo termo representa as interações eletrônicas. A repulsão eletrônica que se poderia esperar classicamente entre os quatro elétrons em ϕ_i e ϕ_j é $4J_{ij} + J_{ii} + J_{jj}$. Isto explica todas as integrais de Coulomb em (62), exceto um termo J_{ii} para cada i , mas estes termos são cancelados por K_{ii} de acordo com (65). As integrais de exchange restantes $i \neq j$ não tem análogo clássico, representam interações adicionais entre todos os pares de elétrons com spins paralelos.

É útil definir os operadores de Coulomb \hat{J}_i e o operador de "exchange" \hat{K}_i na forma:

$$\hat{J}_i^\mu \phi^\mu = e^2 \int \left[\frac{\phi_i^{\nu*} \phi_i^\nu}{r^{\mu\nu}} \right] d\tau^\mu \quad (66)$$

$$\hat{K}_i^\mu \phi^\mu = e^2 \left[\int \frac{\phi_i^{\nu*} \phi_i^\nu}{r^{\mu\nu}} \right] \phi_i^\mu \quad (67)$$

assim as integrais de Coulomb e as de "exchange" podem ser expressas como integrais monoelétrônicas [23] :

$$J_{ij} = \int \phi_i^* \hat{J}_j \phi_i d\tau = \int \phi_j^* J_i \phi_j d\tau \quad (68)$$

$$K_{ij} = \int \phi_i^* \hat{K}_j \phi_i d\tau = \int \phi_j^* \hat{K}_i \phi_j d\tau \quad (69)$$

I.4.4 - O Método de Hartree-Fock para Estruturas de Camadas Fechadas

Desenvolve-se aqui o método de Hartree-Fock para o estado fundamental de uma estrutura de camadas fechadas [23] .

Estamos tentando determinar o melhor AP, ou seja; o AP para o qual a energia atinge seu mínimo absoluto. Temos então que minimizar (61) variando os MO dentro dos limites permitidos para que (58) seja válido (ver I.3).

Variando-se cada MO ϕ_i por uma quantidade infinitesimal $\delta\phi_i$ obtemos para a expressão (61):

$$\begin{aligned} \delta E &= 2 \sum_i \delta H_i + \sum_{ij} (2\delta J_{ij} - \delta K_{ij}) \\ &= 2 \sum_i \left[(\delta\phi_i^*) \hat{H} \phi_i d\tau + \sum_{ij} \left[\int (\delta\phi_i^*) (2\hat{J}_j - \hat{K}_j) \phi_i d\tau + \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \int (\delta\phi_j^*) (2\hat{J}_i - \hat{K}_i) \phi_j d\tau \right] + 2 \sum_i \left[\phi_i^* \hat{H} (\delta\phi_i) d\tau + \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \sum_{ij} \left[\int \phi_i^* (2\hat{J}_j - \hat{K}_j) (\delta\phi_i) d\tau + \int \phi_j^* (2\hat{J}_i - \hat{K}_i) (\delta\phi_j) d\tau \right] \right] \quad (70) \end{aligned}$$

Para cada uma das duas expressões entre chaves, o segundo termo após somar sobre i e j fornece o mesmo resultado que o primeiro, além disso fazendo-se uso do fato que os operadores \hat{H} , \hat{J}_i e \hat{K}_i são hermitianos podemos escrever [23] :

$$\delta E = 2 \sum_i \left[(\delta \phi_i^*) \left\{ \hat{H} + \sum_j (2\hat{J}_j - \hat{K}_j) \right\} \phi_i dt + \right. \\ \left. \sum_i \int (\delta \phi_i) \left(\hat{H}^* + \sum_j (2\hat{J}_j^* - \hat{K}_j^*) \right) \phi_i^* d\tau \right] \quad (71)$$

Como a variação é feita mantendo-se (58), a condição de vínculo para a variação dos ϕ_i vem dada por:

$$\int (\delta \phi_i^*) \phi_j d\tau + \int (\delta \phi_j) \phi_i^* d\tau = 0 \quad (72)$$

Para que E atinja seu mínimo absoluto é necessário, embora não suficiente que $\delta E = 0$ para qualquer escolha dos ϕ_i compatível com (72). A técnica padrão para resolver este problema é o do método dos multiplicadores de Lagrange [18, 23, 27] :

Multiplica-se cada equação (72) por um fator $(-2\varepsilon_{ji})$ a ser determinado (multiplicador de Lagrange) e adiciona-se todas elas a δE obtendo-se $\delta E'$ e determina-se então condições para que $\delta E' = 0$.

Segue-se de (72):

$$- 2 \sum_{ij} \varepsilon_{ji} \int (\delta \phi_i^*) \phi_j d\tau - 2 \sum_{ij} \varepsilon_{ji} \int (\delta \phi_i) \phi_j^* d\tau = 0$$

que pode ser escrito na forma:

$$-2 \sum_{ij} \epsilon_{ji} \int (\delta \phi_i^*) \phi_j d\tau - 2 \sum_{ij} \epsilon_{ij} \int (\delta \phi_i) \phi_j^* d\tau = 0 \quad (73)$$

Adicionando-se a δE :

$$\begin{aligned} \delta E' = & 2 \sum_i \int (\delta \phi_i^*) \left[\hat{H} + \sum_j (2\hat{J}_j - \hat{K}_j) \right] \phi_i - \sum_j \phi_j \epsilon_{ji} d\tau + \\ & + \sum_i \int (\delta \phi_i) \left[\hat{H}^* + \sum_j (2\hat{J}_j^* - \hat{K}_j^*) \right] \phi_i^* - \sum_j \phi_j^* \epsilon_{ij} d\tau \end{aligned} \quad (74)$$

A condição para que $\delta E' = 0$ vem dada por:

$$\left[\hat{H} + \sum_j (2\hat{J}_j - \hat{K}_j) \right] \phi_i = \sum_j \phi_j \epsilon_{ji} \quad (75)$$

$$\left[\hat{H}^* + \sum_j (2\hat{J}_j^* - \hat{K}_j^*) \right] \phi_i^* = \sum_j \phi_j^* \epsilon_{ij} \quad (76)$$

Tomando o complexo conjugado de (76) e subtraindo de (75) somos levados a:

$$\sum_j \phi_j (\epsilon_{ji} - \epsilon_{ij}^*) = 0 \quad (77-a)$$

como os ϕ_i são LI podemos concluir que:

$$\epsilon_{ji} = \epsilon_{ij}^* \quad (77-b)$$

e conseqüentemente (76) e (75) são equivalentes, uma sendo simplesmente o complexo conjugado da outra.

Vamos agora definir os operadores \hat{G} (interação eletrônica total) e \hat{F} (Hamiltoniano Hartree-Fock):

$$\hat{G} \equiv \sum_i (2\hat{J}_i - \hat{K}_i) = \quad (78)$$

$$\hat{F} \equiv \hat{H} + \hat{G} \quad (79)$$

As equações (75) e (76) podem então ser escritas como:

$$\hat{F}\phi_i = \sum_j \phi_j \epsilon_{ji} \quad (80)$$

ou, em notação matricial:

$$\mathbf{F}\phi = \phi\epsilon \quad (81)$$

Se submetemos o conjunto dos MO a uma transformação por meio de uma matriz unitária U para formar um novo conjunto ϕ' :

$$\phi' = \phi U \quad (82)$$

com

$$U^t U = 1 \quad (83)$$

U^t representa a transposta de U e se também se define a matriz ϵ' por

$$\epsilon' = U^+ \epsilon U \quad (84)$$

segue-se então das equações acima:

$$\hat{F}\phi' = \phi'\epsilon' \quad (85)$$

Nota-se então que (85) não tem a mesma forma que (81). Nota-se que em (81) o operador \hat{F} que é definido em termo dos MO ϕ_i (via G) opera sobre estes mesmos MO, enquanto que em (85) isto não acontece. No entanto, se se constrói um operador F' definido em termos dos MO ϕ'_i como o \hat{F} o é em termos dos ϕ_i , pode-se mostrar que [23] :

$$F' = \hat{F} \quad (86)$$

e assim

$$F'\phi' = \phi'\epsilon' \quad (87)$$

Vemos então que se os 'melhores' MO ϕ_i são submetidos a uma transformação unitária, então o conjunto transformado ϕ'_i satisfaz o mesmo conjunto de equações, como esperado pois os dois conjuntos dão origem a mesma função de onda (exceto por um fator de fase).

Como a matriz ϵ é hermitiana existe uma transformação unitária U tal que $\epsilon' = U^\dagger \epsilon U$ onde ϵ' seja uma matriz diagonal. Assim sem perda de generalidade podemos considerar que as equações abaixo são satisfeitas:

$$\hat{F}\phi_i = \epsilon_i \phi_i \quad (88)$$

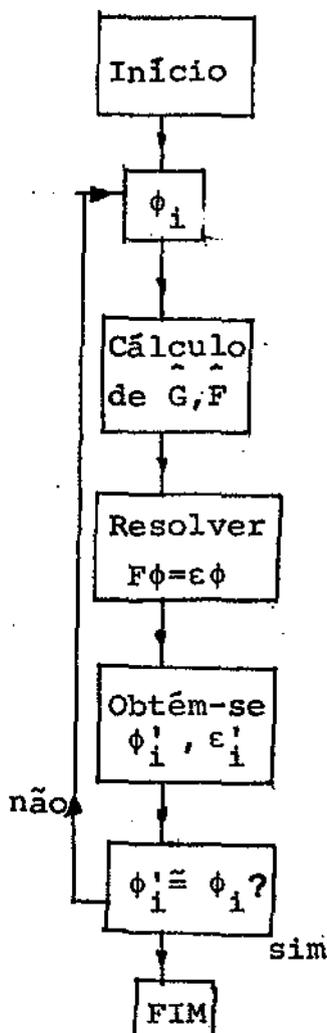
Este conjunto de equações é conhecido como equações de Fock [23] .

O problema que temos que resolver:

$$F\phi = \epsilon\phi \quad (89)$$

é um problema de auto-valores para o operador hermitiano \hat{F} , sendo válidas então as propriedades gerais para o caso [28] .

O procedimento geral para resolver estas equações é o método de tentativa de erro (ver I.3). Considera-se um dado conjunto ϕ_i calcula-se o operador \hat{G} (e assim \hat{F}) resolve-se a equação (89) e compara-se os resultados obtidos com os valores iniciais. Guiados por esta comparação obtem-se um novo conjunto de ϕ'_i e o processo é então repetido até que os valores de entrada e saída concordem numa aproximação pré-fixada. Esquemáticamente:



I.4.5 - O Método LCAO - SCF

Iremos discutir aqui a formulação LCAO-SCF para tratar o estado fundamental de sistemas com estruturas de camadas fechadas.

Para tratar átomos o problema de tratar as equações de Fock é grandemente simplificado pela existência de simetria central, o que não é o caso quando se trata de moléculas, o que torna o problema mais difícil.

O problema se simplifica se usamos aproximações para os MO. Em muitos tratamentos MO as camadas eletrônicas mais internas das moléculas são representadas por orbitais atômicos; para cada uma das camadas de valência toma-se então uma combinação linear de orbitais atômicos LCAO (LCAO - Linear Combination of Atomic Orbitals). Podemos generalizar este procedimento representando todos os elétrons da molécula por LCAO-MO, dados por:

$$\phi_i = \sum_p \chi_p C_{pi} \quad (90)$$

onde χ_p são os orbitais atômicos normalizados AO (AO-Atomic Orbitals):

$$\int \chi_p^* \chi_p d\tau = 1 \quad (91)$$

Introduzindo a notação matricial:

$$\chi = (\chi_1 \ \chi_2 \ \dots) \quad (92)$$

$$c_i = \begin{pmatrix} c_{i1} \\ c_{i2} \\ \vdots \\ c_{mi} \end{pmatrix} \quad (93)$$

$$C = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & \dots & c_{1m} \\ c_{21} & c_{22} & \dots & c_{2m} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ c_{m1} & c_{m2} & \dots & c_{mn} \end{pmatrix} \quad (94)$$

E podemos escrever então para (90): .

$$\phi_i = \chi c_i \quad (95)$$

$$\Phi = \chi C \quad (96)$$

Note-se que o primeiro índice em C_{pi} refere-se aos AO e o segundo a um dos MO.

Um AP construído a partir dos HF-MO é certamente melhor do que um construído a partir do LCAO-MO, uma vez que os primeiros são os melhores possíveis de se obter. Para que os LCAO-MO seja uma boa aproximação depende muito da escolha dos AO a partir dos quais os MO são construídos [15,23] .

Na seção anterior procuramos determinar os "melhores" MO para o estado fundamental de uma camada fechada. Agora estamos procurando encontrar os "melhores" LCAO-MO considerando os AO como funções dadas. O problema agora é encontrar os coeficientes C_{pi} para os quais a energia do correspondente AP atinge seu mínimo absoluto.

É útil definir nesta formulação para cada operador monoelétrônico os elementos de matriz M_{pq} avaliados com o conjunto dos AO:

$$M_{pq} = \int \chi_p^* M \chi_q d\tau \quad (97)$$

Assim como na seção anterior aos operadores \hat{H} , \hat{J} , \hat{K} , \hat{G} e \hat{F} definimos as matrizes correspondentes H , J , K , G e F . Existe mais uma matriz hermitiana útil, a matriz S cujos elementos são as integrais de superposição:

$$S_{pq} = \int \chi_p^* \chi_q d\tau \quad (98)$$

A matriz S corresponde ao operador identidade.

Com o uso da notação matricial podemos escrever:

$$\int \phi_i^* M \phi_j d\tau = \mathbf{c}_i^* \mathbf{M} \mathbf{c}_j \quad (99)$$

Novamente podemos considerar sem perda de generalidade que os ICAO-MO formam um conjunto ortogonal (podemos sempre submetê-los a uma transformação linear que assim os torna). Assim vamos considerar que:

$$\int \phi_i^* \phi_j d\tau = \mathbf{c}_i^* \mathbf{S} \mathbf{c}_j = \delta_{ij} \quad (100)$$

$$H_i = c_i^* H c_i \quad (101)$$

$$J_{ij} = c_i^* J_j c_i = c_j^* J_i c_j \quad (102)$$

$$K_{ij} = c_i^* K_j c_i = c_j^* K_i c_j \quad (103)$$

Para se determinar os melhores LCAO-MO utiliza-se um tratamento variacional análogo ao da seção anterior. Varia-se os vetores c_i por quantidades infinitesimais δc_i (ou seja os coeficientes c_{pi}^* são variados por quantidades δc_{pi}). Observe-se a diferença, enquanto que na seção anterior a variação era aplicada às funções, as variações aqui são aplicadas aos coeficientes.

Uma vez feito isto, obtem-se para a variação da energia:

$$\begin{aligned} \delta E &= 2 \sum_i \delta H_i + \sum_{ij} (2 \delta J_{ij} - \delta K_{ij}) \\ &= 2 \sum_i (\delta c_i^*) H c_i + \sum_{ij} \left[(\delta c_i^*) (2J_{ij} - K_{ij}) c_i + \right. \\ &\quad \left. + (\delta c_j^*) (2J_{ij} - K_{ij}) c_j \right] + 2 \sum_i c_i^* H (\delta c_i) + \\ &\quad + \sum_{ij} \left[c_i^* (2J_{ij} - K_{ij}) (\delta c_i) + c_j^* (2J_{ij} - K_{ij}) (\delta c_j) \right] \end{aligned} \quad (104)$$

Simplificando

$$\begin{aligned} \delta E &= 2 \sum_i (\delta c_i^*) \left[H - \sum_j (2J_{ij} - K_{ij}) \right] c_i + \\ &\quad + 2 \sum_i (\delta c_i^T) \left[(H^* \sum_j (2J_{ij}^* - K_{ij}^*)) c_i \right] \end{aligned} \quad (105)$$

Ou em termos de F :

$$\delta E = 2 \sum_i (\delta c_i^*) F c_i + 2 \sum_i (\delta c_i^+) F^* c_i \quad (106)$$

As condições de vínculo para os δc_i que resultam da ortonormalidade dos MO são obtidos variando-se (100):

$$(\delta c_i^*) S c_j + c_i^* S (\delta c_j) = 0$$

Ou:

$$(\delta c_i^*) S c_j^T + (\delta c_j^T) S^* c_i^* = 0 \quad (107)$$

Multiplicando a condição de vínculo acima pelos multiplicadores de Lagrange [27] ($-2\epsilon_{ij}$) e somando:

$$-2 \sum_{ij} (\delta c_i^*) S c_j c_i - 2 \sum_{ij} (\delta c_j^T) S^* c_i \epsilon_{ij} = 0$$

Ou:

$$-2 \sum_{ij} (\delta c_i^*) S c_j \epsilon_{ji} - 2 \sum_{ij} (\delta c_j^T) S c_j \epsilon_{ij} = 0 \quad (108)$$

Introduzindo-se (108) em (106); obtemos:

$$\begin{aligned} 2E' = & 2 \sum_i (\delta c_i^*) (F c_i - \sum_j S c_j \epsilon_{ji}) + \\ & + 2 \sum_i (\delta c_i^*) (F^* c_i - \sum_j S^* c_j^* \epsilon_{ij}) \end{aligned} \quad (109)$$

A condição para $\delta E' = 0$ para qualquer escolha dos vetores δc_i , δc_i^T e $S c_i^*$ é dada por:

$$F c_i = \sum_j S c_j \epsilon_{ji} \quad (110-a)$$

$$F^* C_i^* = \sum_j S^* C_j^* \epsilon_{ij} \quad (110-b)$$

Considerando-se que ϵ_{ij} são os elementos de uma matriz hermitiana ϵ , as duas equações são equivalentes [23] podemos escrever:

$$F C = S C \epsilon \quad (111)$$

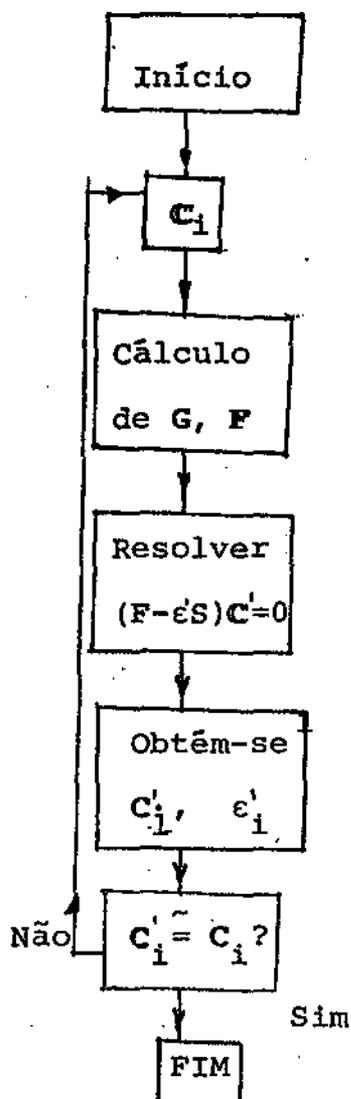
Podemos considerar sem perda de generalidade que ϵ é uma matriz diagonal, com elementos reais. Assim a expressão reduz-se a:

$$F C_i = \epsilon_i S C_i \quad (112-a)$$

$$(F - \epsilon S) C = 0 \quad (112-b)$$

Na equação acima F , S são matrizes dadas, C e ϵ devem ser determinadas. Note-se que (112) é uma generalização do problema de auto-valores e auto-vetores para uma matriz hermitiana, que se reduz ao mesmo se a matriz S é a matriz unidade [23].

O procedimento geral para resolver as equações (71-a) é novamente o de tentativa de erro. Considera-se um conjunto de vetores C_i , calcula-se a matriz G (e assim F), resolve-se (112-b) e compara-se os C_i obtidos com os considerados inicialmente. Guiados por esta comparação um novo conjunto de C_i é escolhido e o processo é repetido até que os C_i de entrada e os de saída concordem numa aproximação pré fixada, ou seja, o esquema atinja a convergência. Esquemáticamente:



A derivação do LCAO-MO neste formalismo é conhecida como método de Hartree-Fock Analítico ou método de Roothan

[23]

O método de Hartree-Fock e o LCAO-SCF foram desenvolvidos sobre linhas análogas. A diferença mais importante entre os dois métodos do ponto de vista prático é a quantidade de trabalho envolvida nos cálculos numéricos; o método LCAO é usualmente mais tratável e mais direto, enquanto que o Hartree Fock é um problema matemático muito complicado. São estas dificuldades que estão na origem das diversas aproximações que levam aos diferentes modelos de cálculos moleculares existentes.

I.4.6 - Derivação Alternativa das Equações Seculares

Discutiremos agora uma maneira alternativa da derivação das equações seculares, que é comumente encontrada nos livros textos de química quântica molecular [14,4,28], que faz uso do método variacional mas não impõe a condição de ortonormalidade entre os orbitais moleculares.

O ponto de partida é a definição de energia:

$$E_j = \frac{\int \phi_j^* \hat{F} \phi_j d\tau}{\int \phi_j^* \phi_j d\tau} \quad (113)$$

Onde os orbitais estão na aproximação LCAO. Se estivermos lidando com n orbitais atômicos pode-se construir n orbitais linearmente independentes na forma:

$$\phi_{(j)} = c_{(j)1} \chi_1 + c_{(j)2} \chi_2, \dots + c_{(j)n} \chi_n \quad (114)$$

Usando-se (114) em (113) (o índice é omitido uma vez que vale para qualquer ϕ_j):

$$E = \frac{\int (\sum_r C_r^* \chi_r) \hat{F} (\sum_s C_s \chi_s) d\tau}{\int (\sum_r C_r^* \chi_r) (\sum_s C_s \chi_s) d\tau}$$

$$E = \frac{\sum_r \sum_s C_r^* C_s \int \chi_r^* \hat{F} \chi_s d\tau}{\sum_r \sum_s C_r^* C_s \int \chi_r^* \chi_s d\tau} = \frac{\sum_r \sum_s C_r^* C_s F_{rs}}{\sum_r \sum_s C_r^* C_s S_{rs}} \quad (115)$$

Para encontrar o conjunto dos coeficientes, $\{C_n\}$, a expressão para a energia deve ser minimizada com relação a todos os coeficientes independente e simultaneamente:

$$\frac{\partial E}{\partial C_r} = 0, \quad \frac{\partial E}{\partial C_r^*} = 0, \quad r = 1, 2, \dots, n \quad (116)$$

Desenvolvendo-se a expressão:

$$E = \frac{\sum_s C_t^* C_s F_{ts} + \sum_{r \neq t} \sum_s C_r^* C_s F_{rs}}{\sum_s C_t^* C_s S_{ts} + \sum_{r \neq t} \sum_s C_r^* C_s S_{rs}} \quad (117)$$

$$= \frac{C_t^* C_t F_{tt} + \sum_s C_s^* C_s F_{ts} + \sum_{r \neq t} [C_r^* C_r F_{rs} + \sum_{s \neq r} C_s^* C_s F_{rs}]}{C_t^* C_t S_{tt} + \sum_{r \neq t} [C_r^* C_r S_{rt} + \sum_{s \neq r} C_s^* C_s S_{rs}]} \quad (117)$$

Definindo:

$$N = \sum_s C_t^* C_s F_{ts} + \sum_{r \neq t} C_r^* C_r F_{rs} \quad (118)$$

$$D = \sum_s C_t^* C_s S_{ts} + \sum_{r \neq t} C_r^* C_r S_{rs} \quad (119)$$

e calculando a derivada da expressão (117) em relação a c_t Obtemos:

$$\frac{\partial E}{\partial C_t} = \frac{\left\{ C_t^* F_{tt} + \sum_{r \neq t} C_r^* F_{rs} \right\} D - \left\{ C_t^* S_{tt} + \sum_{r \neq t} C_r^* S_{rt} \right\} N}{D^2} = 0$$

$$\frac{\partial E}{\partial C_t} = (\sum_r C_r^* F_{rt}) D - (\sum_r S_{rt} C_r^*) N = 0 \quad (121)$$

Similarmente obtemos para C_t^* :

$$-\frac{\partial E}{\partial C_t^*} = (\sum_s C_s F_{ts}) D - (\sum_s S_{ts} C_s) N = 0 \quad (122)$$

Lembrando que t é um índice arbitrário, que a energia vem dada por $E = N/D$ e usando um contador "s" comum às duas expressões acima, obtemos:

$$\sum_s F_{st} C_{(j)s}^* - E_{(j)} \sum_s S_{st} C_{(j)s}^* = 0 \quad (123-a)$$

$$\sum_s F_{ts} C_{(j)s} - E_{(j)} \sum_s S_{ts} C_{(j)s} = 0 \quad (123-b)$$

Observe que estas expressões são uma o complexo conjugado da outra, assim ficamos reduzidos a:

$$\sum_s C_{(j)s} (F_{ts} - E_{(j)} S_{ts}) = 0 \quad E = 1, 2, \dots, M \quad (124)$$

São estas as equações de partida que trataremos no capítulo a seguir para apresentar o método de Hückel.

CAPÍTULO II

O MÉTODO DE HUCKEL APLICADO A MOLÉCULAS

II.1 - Introdução

O método de Orbitais Moleculares foi desenvolvido e extensivamente aplicado particularmente para moléculas diatômicas independentemente por F. Hund [25] e R. Mulliken [26] numa longa série de trabalhos a partir de 1926, o primeiro trabalho para moléculas conjugadas apareceu somente em 1931 com o trabalho de E. Huckel [29] para o benzeno. A teoria para tratar tais sistemas foi depois desenvolvida por Lennard-Jones [30] e Coulson [31] entre 1937-1939 e sintetizada numa teoria prática e diversificada numa série de trabalhos entre 1947-1949 por Coulson e Longuet-Higgins [32] .

II.2 - O Método Molecular de Huckel

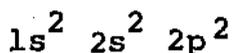
O método molecular de Huckel, HMO (Huckel Molecular Orbital Method) é baseado na aproximação LCAO para os orbitais moleculares e é aplicado para sistemas conjugados planares. O ponto de partida do HMO são as equações (I-124), nas quais aproximações adicionais são introduzidas.

Antes de discutirmos em detalhe as aproximações que dão origem ao modelo iremos discutir alguns aspectos do átomo de carbono quando da formação de sistemas conjugados.

Do que foi apresentado sobre as propriedades das moléculas conjugadas (ver capítulo introdutório) pode-se infe

rir que existe uma espécie de acoplamento entre todos os átomos do sistema, o que justificaria o não confinamento das perturbações elétricas em um único sítio [4, 33]. O fenômeno se esclarece quando consideramos a maneira pela qual o átomo de carbono se hibridiza nestas estruturas.

Uma das considerações básicas da química orgânica quântica é a chamada hibridização do átomo de carbono [24]. Um átomo de carbono neutro tem seis elétrons e configuração eletrônica:



quando da formação de ligações químicas "duplas" os orbitais atômicos da camada L se combinam para formar os chamados orbitais híbridos trigonais sp^2 [34] indicados na figura 1:

[41.]

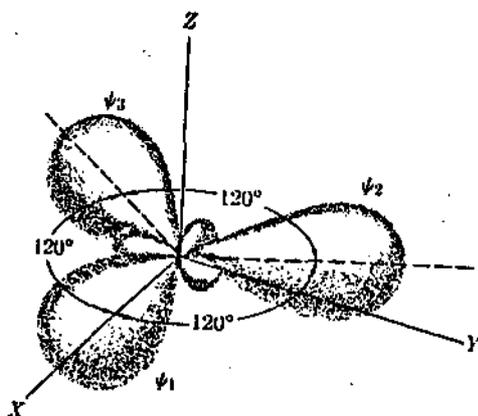


Fig.1 - Funções de onda que resultam da hibridização sp^2 [41]

Tomemos como exemplo a molécula de benzeno, que tem seis átomos de carbono cada um dos quais situado em um dos vértices de um hexágono regular formando seis ligações planares com o uso dos orbitais sp^2 como ilustrado na figura abaixo [41].

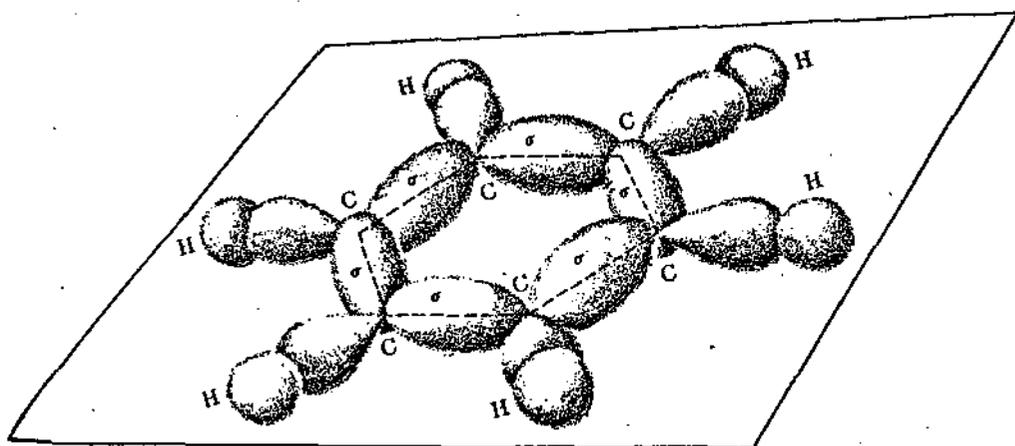


Fig. 2 - Orbitais Moleculares do Benzeno.

Ligações Localizadas [41]

Observe-se da figura que dos três orbitais de cada átomo de carbono, dois formam ligações carbono-carbono e o orbital restante forma uma ligação com o átomo de hidrogênio; todas essas ligações tem densidade eletrônica máxima no plano e são simétricos por reflexão pelo plano molecular.

Os orbitais restantes ($2p_z$) no caso do benzeno são todos paralelos uns aos outros como mostra a Fig. 3 [41], e se combinam formando orbitais moleculares antisimétricos por reflexão no plano molecular. Estes são os chamados orbitais pi,

esta é uma das características dos sistemas conjugados planares, dos quais o benzeno é um exemplo típico [4, 34, 35, 36].

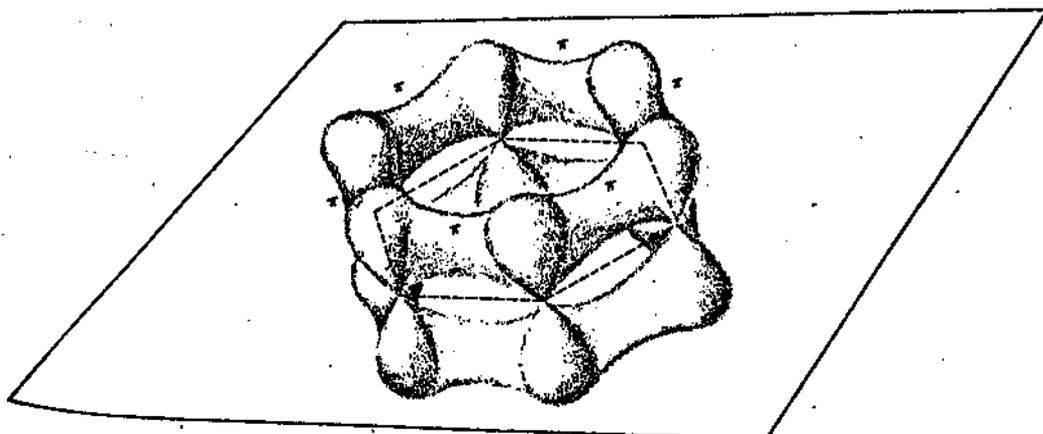


Fig. 3 - Orbitais Moleculares π do benzeno-ligações não localizadas [41]

Pode-se notar das figuras acima que existe uma diferença fundamental entre os orbitais sigma e pi: para os primeiros a superposição envolve basicamente orbitais em átomos vizinhos, conferindo assim um caráter localizado à ligação (uma vez que o par de elétrons pode então ser associado a esta ligação (C-C ou C-H)) [4, 33]. Por outro lado o mesmo não acontece com os orbitais pi, que tem um caráter "delocalizado" sobre toda a molécula. Assim um elétron neste orbital é tratado como um elétron móvel deslocando-se sobre todo o esqueleto da molécula, cada parte do sistema interagindo, quimicamente entre si. Isto explica porque o espectro ultravioleta de compostos insaturados depende do número de átomos da

molécula ao contrário dos compostos saturados [4] .

É interessante notar que os orbitais sigma de compostos saturados e insaturados são muito semelhantes, enquanto orbitais pi são características exclusivas de sistemas insaturados. Isto permite supor que muitas propriedades particulares dos sistemas conjugados possam ser explicadas somente em termos dos orbitais pi [4, 35] .

No desenvolvimento da mecânica quântica poucos conceitos provaram ser tão significativos como esta distinção entre elétrons sigma e pi em compostos orgânicos. Ela introduz uma grande simplificação prática e conceitual e permite tratar sem grandes dificuldades computacionais moléculas com um número grande de átomos [4, 20, 28]. É esta distinção que dá origem à aproximação conhecida como separação sigma-pi. Esta aproximação sugere que é possível calcular muitas das propriedades físicas e químicas importantes de sistemas insaturados dentro de um tratamento "puramente pi" ignorando os orbitais sigma.

Uma das justificativas para isto está em que a energia associada aos orbitais pi está consideravelmente acima da dos orbitais sigma. Isto é uma característica de moléculas contendo ligações pi. Além disso os orbitais tem diferentes simetrias e isto leva a uma separação de importância muito mais fundamental. Como dito acima, os orbitais sigma são simétricos em relação ao plano dos núcleos atômicos e os orbitais pi são antisimétricos e assim podem ser tratados independentemente [4, 17, 33, 36, 37] . A planaridade dos sistemas conjugados torna esta separação bastante realista [4, 35, 37] .

Passamos agora a discutir as aproximações que dão

origem ao HMO, que são basicamente as seguintes [4,15,17, 28, 29, 33, 34, 38, 39, 40] :

I - Adota-se a separação sigma-pi para os orbitais. Consideraremos somente as equações do tipo (I-124) para os orbitais pi.

II - Aproximações para a matriz de Fock:

a) considera-se:

$$F_{rr} = \int \chi_r^* \hat{F} \chi_r d\tau = \alpha_r \quad (1)$$

onde α_r é um parâmetro empírico a obter. F_{rr} são conhecidas na literatura por integrais de Coulomb [28,40] .

Estas integrais obviamente dependem do potencial molecular, no entanto pode-se obter valores razoáveis para estes parâmetros simplesmente a partir da estrutura da molécula [40] .

O significado físico destas integrais é que elas representam aproximadamente a energia coulombiana de um elétron descrito por χ_r e sujeito ao potencial molecular. Como a função χ_r só assume valores significativos nas vizinhanças do r-ésimo caroço o termo principal para a expressão α_r é dada então pela energia do elétron que se move no campo criado pelo r-ésimo caroço, numa maneira descrita por χ_r . No caso de ligações delocalizadas como o tratado aqui constitui uma boa aproximação tomar α_r como sendo simplesmente este termo [28, 40] . Observe-se no entanto que α_r não é necessariamente tomado como sendo igual à energia de ionização do elétron no átomo livre, embora seja de mesma magnitude [28] . Os parâmetros são então ajustados empiricamente e tem valor negativo[4].

Para sistemas contendo somente átomos de carbono iremos considerar que todas estas integrais são iguais ou seja:

$$\alpha_r \equiv \alpha \quad (2)$$

b) Considera-se:

$$F_{rs} = \int \chi_r \hat{F} \chi_s \, d\tau = \begin{cases} \beta_{rs}, & r \neq s \text{ se } \underline{r} \text{ e } \underline{s} \text{ são átomos} \\ & \text{ligados} \quad (3) \\ 0, & \text{em qualquer outro caso} \end{cases}$$

β_{rs} é um parâmetro empírico a obter. (F_{rs} recebem na literatura o nome de integrais de ressonância ou integrais de ligação [28].

As integrais F_{rs} representam a energia de interação entre pares de orbitais. Estas integrais podem ser representadas como uma soma de contribuições, as mais importantes advindas daquelas regiões onde χ_r e χ_s tem valores não negligenciáveis. A função χ_r tem magnitude maior nas vizinhanças do caroço \underline{r} e χ_s nas de \underline{s} . As duas funções podem ter valores não desprezíveis somente nas vizinhanças dos dois átomos e assim as considerações (3) são fisicamente justificáveis, uma vez que para distâncias superiores a 2 \AA (distância mínima entre átomos não ligados) as integrais de superposição, que são indicadores da importância das ligações, são inferiores a 0.04 [4, 28, 40].

Para ligações delocalizadas extendendo-se sobre átomos idênticos com vizinhos igualmente espaçados operador potencial para cada par de átomos é considerado como tendo a

mesma forma. Assim a todos os β_{rs} não nulos pode-se associar um valor comum β [40].

Convém notar que não é geralmente verdade que todos os comprimentos da ligação em compostos insaturados e aromáticos sejam iguais, mas a variação é de $\pm 0.1 \text{ \AA}$ em torno do valor de 1.4 \AA . Assim podemos considerar em primeira aproximação [40]:

$$\beta_{rs} \equiv \beta \quad (4)$$

onde β é obtido de forma similar a α [4]

III - Aproximação para a Matriz de Superposição

As integrais de superposição são tomados por:

$$S_{rs} = \int \chi_r^* \chi_s d\tau = \delta_{rs} \quad (5)$$

onde δ_{rs} é o delta de Kronecker. Esta consideração simplifica consideravelmente a matemática envolvida embora pareça difícil de justificar, uma vez que S_{rs} tem um valor de ~ 0.25 para átomos vizinhos em sistemas conjugados [28,40].

Apesar da fragilidade evidente desta aproximação ela é justificada por Moffit [42] segundo o argumento que as definições de α e β são vagas e bastante para suportar (4), e é atestada empiricamente pelo sucesso de HMO. Voltaremos a isto na seção (II.2.4).

Este conjunto de aproximações, discutido acima, é

conhecido como aproximação de Huckel. Sob estas considerações as equações seculares (I-24) ficam simplificadas sob a forma [4] :

$$(\alpha - E_{(j)})c_{(j)t} + \sum_s \beta_{ts}c_{(j)s} = 0$$

$$t = 1, 2, \dots, n$$

(6)

A determinação das energias moleculares e dos coeficientes nos permite determinar a estrutura eletrônica das moléculas em questão dentro deste modelo. Tomemos, por exemplo, a molécula de benzeno que foi o primeiro sistema tratado por Huckel [29] e que nos servirá de protótipo, uma vez que todas as moléculas (ver seção II.2.3) e polímeros aqui tratados (ver cap. III) relacionam-se diretamente com estruturas similares à do benzeno.

Considere-se a figura abaixo:

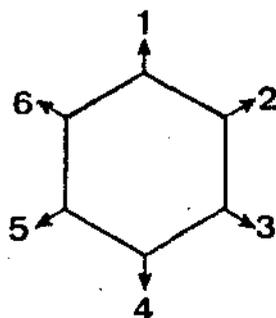


Fig. 4 - Esquema da molécula de benzeno

As equações (6) aplicadas ao sistema acima nos conduzem a:

átomo	c_1	c_2	c_3	c_4	c_5	c_6	
1	$(\alpha - E)c_1 + \beta c_2$					$+ \beta c_6$	$= 0$
2	βc_1	$+ (\alpha - E)c_2 + \beta c_3$					$= 0$
3		βc_2	$+ (\alpha - E)c_3 + \beta c_4$				$= 0$
4			βc_3	$+ (\alpha - E)c_4 + \beta c_5$			$= 0$
5				βc_4	$+ (\alpha - E)c_5 + \beta c_6$		$= 0$
6	βc_1				βc_5	$+ (\alpha - E)\beta c_6 = 0$	

(7)

Para que o sistema acima tenha solução não trivial é necessário que o determinante dos coeficientes seja nulo. dividindo cada coluna por $|\beta|$ e definindo:

$$m = \frac{\alpha - E}{|\beta|} \quad (8)$$

Obtemos o determinante:

átomo	c_1	c_2	c_3	c_4	c_5	c_6	
1	m	-1	0	0	0	-1	$= 0$
2	-1	m	-1	0	0	0	
3	0	-1	m	-1	0	0	
4	0	0	-1	m	-1	0	
5	0	0	0	-1	m	-1	
6	-1	0	0	0	-1	m	

(9)

As energias orbitais E_j são obtidas a partir das raízes do determinante, e substituindo cada valor E_j obtido no sistema de equações (7), conjuntamente com a condição da normalização:

$$\sum_r c_{jr}^* c_{jr} = 1 \quad (10)$$

pode-se obter os coeficientes c_{jr} . O processo é repetido para cada E_j de forma a se obter todos os coeficientes que determinam os orbitais moleculares ψ_j .

É conhecido da mecânica quântica [21] que devido à hermiticidade do Hamiltoniano, orbitais moleculares referentes a diferentes energias são ortogonais:

$$\int \psi_j^* \psi_k d\tau = 0 \quad \text{se} \quad \tilde{E}_j \neq E_k \quad (11)$$

Autofunções referentes a um autovalor degenerado podem sempre ser escolhidas de forma a se obter um conjunto ortonormal (seção I-4), ou seja:

$$\sum_r c_{jr}^* c_{kr} = \delta_{jk} \quad (12)$$

Esta condição adicional é muitas vezes útil para a determinação dos coeficientes [5].

E'energia total' (eletrônica) é dada por:

$$E_t = \sum_{j=1}^n v_j E_j \quad (13)$$

onde v_j é a ocupação do orbital j (0,1 ou 2). Para sistemas

com um número par de elétrons a energia total no estado fundamental é dada simplesmente por:

$$E_t = 2 \sum_{j=1}^{n/2} E_j \quad (14)$$

II - 2.1 - Significado Físico dos Coeficientes

1) Densidade Eletrônica

A probabilidade de se encontrar um elétron no orbital ψ_j em um elemento de volume $d\tau$ é dada por:

$$\psi_j^* \psi_j d\tau \quad (15)$$

Considerando ψ_j na formulação de LCAO.

$$\begin{aligned} \psi_j^* \psi_j d\tau = & [(c_1^* c_1 \chi_1^* \chi_1 + c_2^* c_2 \chi_2^* \chi_2 + \dots c_r^* c_r \chi_r^* \chi_r + (c_1^* c_2 \chi_1^* \chi_2 \\ & + (c_1 c_2^* \chi_1 \chi_2^*) + c_1^* c_3 \chi_1^* \chi_3 + \dots c_1 c_3^* \chi_1 \chi_3^*) + \dots \\ & + (c_r^* c_s \chi_r^* \chi_s + c_r c_s^* \chi_r \chi_s^*) + \dots] d\tau \end{aligned} \quad (16)$$

Integrando sobre todo o espaço e considerando a aproximação $S_{rs} = \delta_{rs}$ para as integrais de superposição, obtém-se para a "densidade" de carga total" (em termos da carga eletrônica e):

$$\int \psi_j^* \psi_j d\tau = \sum_r c_{jr}^* c_{jr} \quad (17)$$

Podemos então interpretar $c_{jr}^* c_{jr}$ como uma "densidade" par

cial de carga eletrônica $q_r^{(j)}$ no orbital atômico χ_r devido a um elétron no orbital molecular ψ_j . Assim é razoável definir a "densidade total" de carga eletrônica sobre o átomo \underline{r} como:

$$q_r = \sum_j v_j q_r^{(j)} = \sum_j v_j c_{jr}^* c_{jr} \quad (18)$$

Para muitos hidrocarbonetos (benzeno, naftaleno, etc.) a densidade de carga em cada átomo é precisamente igual a um elétron pi. Num certo sentido então a teoria de Huckel é autoconsistente para os termos Coulombianos (quando os α_r são iguais os q_r também o são) [4] .

2) Ordem de Ligação

Na integração sobre todo o espaço da expressão (16) os termos cruzados se anulavam ($S_{rs} = 0$ se $r \neq s$); no entanto se os coeficientes $c_r^* c_s$ ou $c_r c_s^*$ referente às integrais de superposição forem grandes isto implica em que um elétron no orbital ψ_j tem uma probabilidade apreciável de ser encontrado na região da ligação \underline{rs} (se \underline{r} e \underline{s} são vizinhos) ou mais geralmente entre \underline{r} e \underline{s} (mesmo se \underline{r} e \underline{s} não são adjacentes).

Assim iremos definir conforme [22] Coulson (esta idéia foi baseada numa sugestão de Pauling e incorporada à teoria de orbitais moleculares por Coulson [40]) uma ordem de ligação móvel parcial entre os átomos \underline{r} e \underline{s} para o orbital molecular: j

$$p_{rs}^{(j)} = \frac{c_{jr}^* c_{js} + c_{jr} c_{js}^*}{2} \quad (19)$$

Observe-se que na expressão acima, como iremos demonstrar, $p_{rs}^{(j)}$ nada mais é do que a metade do coeficiente na

expressão da energia total do termo referente a contribuição do par rs.

A ordem de ligação móvel total ou simplesmente ordem de ligação vem dada por:

$$P_{rs} = \sum_j v_j P_{rs}^{(j)} = \sum_j v_j \frac{c_{jr}^* c_{js} + c_{jr} c_{js}^*}{2} \quad (20)$$

Geralmente, mas não sempre, estamos interessados dentro da aproximação de Huckel somente nas ordens de ligação que envolvem átomos ligados.

As quantidades acima (densidade de carga e ordem de ligação) são úteis uma vez que além do significado físico evidente permitem reescrever a energia em uma forma que favorece a visualização mais clara das diversas contribuições para as diversas estruturas moleculares bem como a sua importância relativa, como mostramos a seguir:

Partindo da definição da energia:

$$E_j = \frac{\int \psi_j^* F \psi_j d\tau}{\int \psi_j^* \psi_j d\tau} \quad (I-113)$$

Usando a aproximação LCAO para os ψ_j normalizados e utilizando também as aproximações de Huckel, obtemos a partir de (I-115):

$$E_j = \sum_j c_{jr}^* c_{jr} \alpha_r + \sum_r \sum_s c_{jr}^* c_{js} \beta_{rs} \quad (21)$$

$$r < s$$

e para a energia total:

$$\begin{aligned}
 E_t &= \sum_j v_j E_j \\
 &= \sum_j v_j \left[\sum_r c_{jr}^* c_{jr} \alpha_r + \sum_r \sum_{s \neq r} c_{jr}^* c_{js} \beta_{rs} \right] \\
 &= \sum_r \left(\sum_j v_j c_{jr}^* c_{rj} \right) \alpha_r + \sum_r \sum_{s \neq r} \left(\sum_j v_j c_{jr}^* c_{js} \right) \beta_{rs}
 \end{aligned} \tag{22}$$

onde os dois termos entre parênteses (de acordo com (18) e (19)) nada mais são do que a "densidade" de carga, e 2 vezes a ordem de ligação respectivamente. Assim chegamos finalmente a:

$$E_t = \sum_r q_r \alpha_r + 2 \sum_{r < s} p_{rs} \beta_{rs} \tag{23}$$

Na expressão acima fica bem claro, intuitivamente, o papel das diversas contribuições para a energia total. Por exemplo, o termo $2p_{rs} \beta_{rs}$ dá a contribuição da ligação rs justificando o nome de ordem de ligação.

Uma vez que as aproximações de Huckel são introduzidas principalmente via α e β é interessante analisar como a energia total é susceptível à variação destes parâmetros empíricos.

Assim se altera a integral de Coulomb α_r do átomo r a mudança da energia em primeira ordem é:

$$\Delta E = \left[\frac{\partial E}{\partial \alpha_r} \right] \Delta \alpha_r = \left[\left[\frac{dE}{d\alpha_r} \right] + \sum_s \left[\frac{\partial E}{\partial q_s} \right] \left[\frac{\partial q_s}{\partial \alpha_r} \right] \right] \Delta \alpha_r \tag{24}$$

A partir de [23]

$$= \left[q_r + \left[\frac{\partial E}{\partial q_s} \right] \left[\frac{\partial q_s}{\partial \alpha_r} \right] \right] \Delta \alpha_r \tag{25}$$

No caso a energia total é um mínimo com respeito à variação dos coeficientes dos orbitais atômicos $(\partial E / \partial q_s) = 0$ [4]. Assim:

$$\frac{\partial E}{\partial \alpha_r} = q_r \quad (26)$$

Assim se a integral de Coulomb de um átomo é variada ocasiona uma variação na energia em primeira ordem que é proporcional à "densidade" de carga nesta posição. Similarmente para uma variação na integral de ressonância β_{rs} :

$$\frac{1}{2} \frac{\partial E}{\partial \beta_{rs}} = P_{rs} \quad (27)$$

Assim as variações na energia devido a variações nas integrais de ressonância são medidas pelas ordens de ligação [4]. Relações similares para cargas e ordens de ligação parciais são também válidas:

$$\frac{\partial E_j}{\partial \alpha_r} = q_r^{(j)} \quad (26-a)$$

$$\frac{\partial E_j}{\partial \beta_{rs}} = P_{rs}^{(j)} \quad (27-a)$$

A variação da integral de Coulomb α_r para um dado átomo também causa variações de segunda ordem na energia, via modificações da densidade de carga dos outros átomos por efeito indutivo [4]. Coulson e Longuet-Higgins [32] definiram uma série de quantidades que tornam possível estimar estas mudanças (tais como polarizabilidade entre átomos e entre liga-

ções químicas [4, 40]). Tais quantidades tornam possível calcular facilmente as alterações das propriedades moleculares resultantes das variações de α e β , por exemplo as advindas por efeito de heterosubstituições (ver seção abaixo)[40].

II-2.2) Heterosubstituições

Considera-se uma heterosubstituição, como o nome sugere, a substituição num sistema formada unicamente por átomos de carbono (considerando-se somente os orbitais pi) por um outro átomo (heteroátomo). Entre os heteroátomos mais comuns então o nitrogênio, fósforo, arsênio, oxigênio e enxofre [4, 28, 34, 40].

No presente caso e ao longo de todo este trabalho nos restringiremos a tratar heterosubstituições por nitrogênio somente na forma (nitrogênio "aza") que é discutida abaixo.

Considere-se a molécula de piridina, que é obtida a partir de uma heterosubstituição de um átomo de carbono por um de nitrogênio na molécula do benzeno, como mostra a figura abaixo:

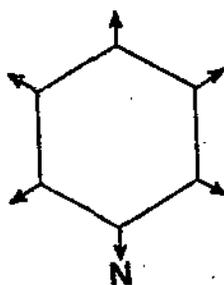


Fig. 5 - Esquema da molécula de piridina

O átomo de nitrogênio possui 5 elétrons na camada L ($n=2$), um elétron a mais que o átomo de carbono. Em uma estrutura como a da piridina os elétrons estão distribuídos em quatro orbitais na configuração conhecida como "aza" que é a seguinte [4] :

- Existem três orbitais do tipo sp^2 - sigma no plano, dois destes apontando na direção dos átomos adjacentes e contendo cada um deles um elétron do nitrogênio. O terceiro orbital sigma aponta para fora do anel e é um orbital isolado não ligante e contém dois elétrons do nitrogênio. O quarto orbital é um orbital pi, paralelo aos outros orbitais pi dos átomos de carbono, como esquematizado na figura abaixo [4] :

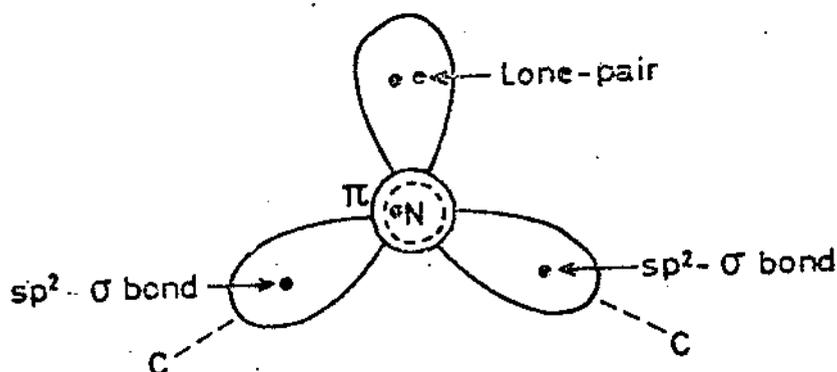


Fig. 6 - Hibridização do nitrogênio "aza" [4]

Assim tal qual o carbono o nitrogênio nesta hibridização contribui com somente um orbital pi para o sistema e a única diferença advém da maior eletronegatividade do nitrogênio. Devido ao acoplamento entre os elétrons do sistema isto tem um efeito marcante sobre toda a estrutura [4] .

Existem essencialmente duas classes de métodos pa

ra tratar sistemas com heteroátomos. Uma delas consiste em considerar tais sistemas como derivados "por perturbação" de um hidrocarboneto conjugado "puro". A outra classe de métodos, ditos globais, consiste em tratar as moléculas sem se preocupar com a analogia com moléculas mais simples. Nos restringiremos aqui à primeira classe e a estudar as adaptações que é necessário introduzir no modelo de Huckel para tratar heteroátomos, especificamente o nitrogênio.

A diferença na estrutura eletrônica entre o carbono e o nitrogênio deixa evidente que as integrais de Coulomb e de ressonância para o carbono devem ser modificadas [43]. No entanto é possível tratar heteroátomos no HMO fazendo-se mudanças apropriadas para os parâmetros α e β . Pauling e Wheland [44] foram os primeiros a tratar disto.

A integral de Coulomb, como já dissemos antes, é uma medida da atração do elétron em relação ao núcleo atômico e quanto maior o valor absoluto da integral, maior a atração. Como o nitrogênio é mais eletronegativo que o carbono e $\alpha < 0$ [34] :

$$|\alpha_n| > |\alpha_c| \quad \text{e} \quad \alpha_n < \alpha_c \quad (28)$$

No determinante secular o termo diagonal $(\alpha_n - E)$ substitui $(\alpha_c - E)$. Pode-se escrever este termo como $\Delta\alpha - E$, onde $(\Delta\alpha = \alpha_n - \alpha_c)$ se se toma α_c como zero de energia [4].

Existem várias maneiras de se introduzir estas diferenças entre α_n e α_c (calibração empírica, em termos de polarizabilidade, etc [4, 28, 40]). Iremos utilizar o método proposto por Wheland e Pauling [14], no qual esta diferença

é representada introduzindo-se um novo parâmetro δ_n :

$$\alpha_n = \alpha_c + \delta_n \beta \quad (29)$$

como $\beta < 0$, $\delta_n > 0$.

Observe-se também que devido ao efeito indutivo os α_c referentes aos átomos vizinhos ao nitrogênio são modificados:

$$\alpha'_c = \alpha_c + \delta_c \quad (30)$$

os valores para as quantidades δ_n , δ_c variam geralmente entre [4, 34]:

$$\delta_n = 0,2 \sim 1. \quad (31)$$

$$\delta_c = 0 \sim \frac{1}{3} \quad (32)$$

para os cálculos que iremos efetuar utilizaremos os seguintes valores [4]:

$$\delta_n = 0.4 \quad (33)$$

$$\delta_c = 0. \quad (34)$$

- verificamos que estas pequenas modificações permitem tratar, dentro de esquema HMO, sistemas com heteroátomos.

II-2.3 - Azabenzenos ou Azinas

Como já foi dito antes o nosso estudo de sistemas conjugados será restrito a um grupo específico de moléculas e aos polímeros a elas associados (ver Introdução e Cap. III); as azinas ou azabenzenos. Este grupo é formado pelas seis moléculas "azasubstituídas" do benzeno: piridina, pirazina, pirimidina, triazina, tetrazina e piridazina (ver diagramas moleculares abaixo). Este grupo de moléculas foi objeto de um intenso estudo tanto de suas propriedades químicas como eletrônicas [34,40,44, 45,46].

Nos diagramas moleculares que seguem apresentamos os resultados para este grupo de moléculas contendo a carga eletrônica q_{pi} nos átomos e a carga líquida, definida por:

$$q_{liq} = 1 - q_{pi} \quad (35)$$

Além disso são indicadas as energias moleculares e a energia total.

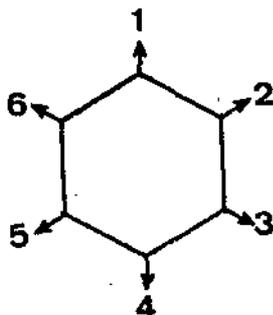
Esses resultados serão úteis para uma comparação com resultados obtidos utilizando-se modelos mais sofisticados, tanto para moléculas como para os polímeros.

Vale a pena mencionar que as moléculas de pirimidina e piridazina apresentam formas estruturais alternativas (pirimidina: átomos de nitrogênio nas posições (2) e (4), piridazina: posições (3) e (4) mas que são completamente equivalentes do ponto de vista do cálculo molecular no HMO.

```

100  XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
200  XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
300  RESULTADOS - BENZENO
400  XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
500  XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
600  ENERGIAS - * BETA / I, WR(I)
700  =====
800  1 -2.000000
900  2 -1.000000
1000 3 -0.9999998
1100 4 1.000000
1200 5 1.000000
1300 6 2.000000
1400 XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
1500 XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
1600 DISTRIBUICAO DE CARGA NOS ATOMOS /I, CPI(I), CLIQ(I)
1700 =====
1800 1 0.9999999 1.1920929E-07
1900 2 1.000000 0.0000000E+00
2000 3 0.9999999 1.1920929E-07
2100 4 1.000000 0.0000000E+00
2200 5 0.9999999 1.1920929E-07
2300 6 1.000000 -2.2841858E-07
2400 XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
2500 XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
2600 ENERGIA TOTAL - BETA
2700 =====
2800 -8.000000
2900 XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX

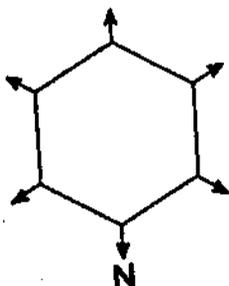
```



```

100  XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
200  XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
300  RESULTADOS - PIRIDINA
400  XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
500  XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
600  ENERGIAS - * BETA / I, WR(I)
700  =====
800  1 -2.081587
900  2 -1.134238
1000 3 -0.9999999
1100 4 0.8712268
1200 5 1.000000
1300 6 1.944598
1400 XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
1500 XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
1600 DISTRIBUICAO DE CARGA NOS ATOMOS /I, CPI(I), CLIQ(I)
1700 =====
1800 1 0.9596928 4.0307224E-02
1900 2 1.003629 -3.6294460E-03
2000 3 0.9378951 6.2104940E-02
2100 4 1.157258 -0.1572577
2200 5 0.9378952 6.2104762E-02
2300 6 1.003629 -3.6294460E-03
2400 XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
2500 XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
2600 ENERGIA TOTAL - BETA
2700 =====
2800 -8.431650
2900 XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX

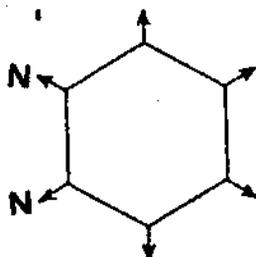
```



```

100  XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
200  XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
300  RESULTADOS - PIRIDAZINA
400  XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
500  XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
600  ENERGIAS - * BETA / I, WR(I)
700  =====
800  1 -2.165162
900  2 -1.176782
1000 3 -1.077483
1100 4 0.7844073
1200 5 0.9419441
1300 6 1.893076
1400 XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
1500 XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
1600 DISTRIBUICAD DE CARGA NOS ATOMOS /I, CPI(I), CLIQ(I)
1700 =====
1800 1 0.9392433 6.0756683E-02
1900 2 0.9627987 3.7201285E-02
2000 3 0.9627987 3.7201345E-02
2100 4 0.9392434 6.0756624E-02
2200 5 1.097958 -9.7957730E-02
2300 6 1.097958 -9.7957969E-02
2400 XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
2500 XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
2600 ENERGIA TOTAL - BETA
2700 =====
2800 -8.838854
2900 XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX

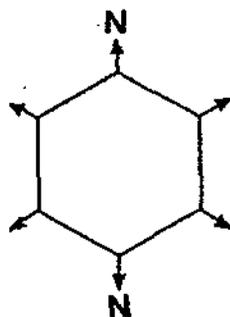
```



```

100  XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
200  XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
300  RESULTADOS - PIRAZINA
400  XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
500  XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
600  ENERGIAS - * BETA / I, WR(I)
700  =====
800  1 -2.145684
900  2 -1.277974
1000 3 -1.000000
1100 4 0.7456832
1200 5 1.000000
1300 6 1.877972
1400 XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
1500 XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
1600 DISTRIBUICAO DE CARGA NOS ATOMOS /I, CPI(I), CLIQ(I)
1700 =====
1800 1 1.118047 -0.1180465
1900 2 0.9409764 5.9023559E-02
2000 3 0.9409770 5.9023023E-02
2100 4 1.118046 -0.1180462
2200 5 0.9409767 5.9023261E-02
2300 6 0.9409769 5.9023082E-02
2400 XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
2500 XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
2600 ENERGIA TOTAL - BETA
2700 =====
2800 -8.847316
2900 XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX

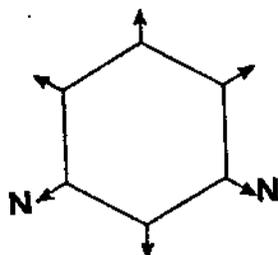
```



```

100  XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
200  XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
300  RESULTADOS - PIRIMIDINA
400  XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
500  XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
600  ENERGIAS - * BETA / I, WR(I)
700  =====
800  1 -2.150026
900  2 -1.219803
1000 3 -1.062517
1100 4 0.8198037
1200 5 0.9302217
1300 6 1.882322
1400 XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
1500 XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
1600 DISTRIBUICAO DE CARGA NOS ATOMOS /I, CPI(I), CLIQ(I)
1700 =====
1800 1 1.007319 -7.3188543E-03
1900 2 0.8982822 0.1017178
2000 3 1.160529 -0.1605285
2100 4 0.8750590 0.1249410
2200 5 1.160529 -0.1605288
2300 6 0.8982823 0.1017177
2400 XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
2500 XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
2600 ENERGIA TOTAL - BETA
2700 =====
2800 -8.864694
2900 XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX

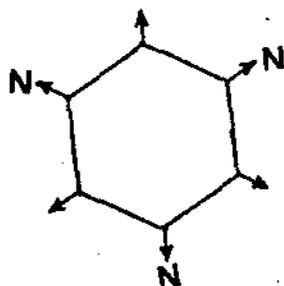
```



```

100  XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
200  XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
300  RESULTADOS - TRIAZINA
400  XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
500  XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
600  ENERGIAS - * BETA / I, WR(I)
700  =====
800  1 -2.209975
900  2 -1.219804
1000 3 -1.219804
1100 4 0.8198039
1200 5 0.8198041
1300 6 1.809975
1400 XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
1500 XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
1600 DISTRIBUICAO DE CARGA NOS ATOMOS /I,CPI(I),CLIQ(I)
1700 =====
1800 1 0.8360880 0.1639120
1900 2 1.163912 -0.1639119
2000 3 0.8360881 0.1639119
2100 4 1.163912 -0.1639121
2200 5 0.8360881 0.1639119
2300 6 1.163912 -0.1639121
2400 XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
2500 XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
2600 ENERGIA TOTAL - BETA
2700 =====
2800 -9.299167
2900 XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX

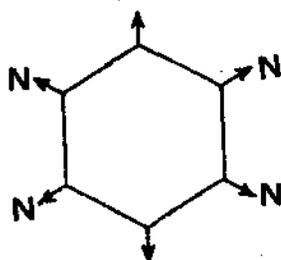
```



```

100  XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
200  XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
300  RESULTADOS - TETRAZINA
400  XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
500  XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
600  ENERGIAS - * BETA / I, WR(I)
700  =====
800  1 -2.277972
900  2 -1.400000
1000 3 -1.145683
1100 4 0.6000000
1200 5 0.8779735
1300 6 1.745684
1400 XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
1500 XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
1600 DISTRIBUCION DE CARGA NOS ATOMOS /I, CPI(I), CLIQ(I)
1700 =====
1800 1 0.8819537 0.1180463
1900 2 1.059023 -5.9022903E-02
2000 3 1.059023 -5.9023023E-02
2100 4 0.8819535 0.1180465
2200 5 1.059023 -5.9023261E-02
2300 6 1.059023 -5.9022784E-02
2400 XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
2500 XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
2600 ENERGIA TOTAL - BETA
2700 =====
2800 -9.647312
2900 XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX

```



II-2.4 - Extensões no HMO

A dificuldade mais séria do LCAO-MO advém do fato que o operador Fock nunca é definido de forma explícita, utilizando-se uma calibração empírica para os elementos de matriz. Isto impõe problemas sobre quais valores atribuir a α e β que sejam fisicamente significativos e se estes valores levam realmente a orbitais moleculares corretos [40], mas isto é uma característica geral de métodos empíricos ou semi-empíricos.

O HMO na sua forma mais simples, como foi apresentado aqui, tem flexibilidade suficiente para permitir a introdução de "melhorias" sem grandes dificuldades operacionais. Mas é importante que isto seja feito mantendo-se as características gerais do mesmo, tais como a separação sigma-pi que é o coração do modelo [38].

Abaixo discutimos alguns destes pontos:

1. Inclusão das Integrais de Superposição

Como foi discutido anteriormente as integrais de superposição envolvendo átomos de carbono em sistemas conjugados típicos é da ordem de 0.25 [28], que é um valor razoável. Estas integrais podem ser introduzidas nos cálculos sem sérias complicações, e parece razoável dentro do esquema HMO tomá-las como tendo o mesmo valor para átomos ligados e sendo nula para os átomos não ligados (similarmente ao que é feito para α e β). Esta aproximação foi introduzida por Mulliken, Rieke e Brown [47] embora seja mais conhecida na literatura como aproximação de Wheland [48].

Considerando-se esta aproximação os elementos não-diagonais da matriz (F-SE) tomam a forma:

$$F_{rs} - ES_{rs} \quad (36)$$

ou, na notação usual de Huckel:

$$\beta - ES \quad (37)$$

Definindo o parâmetro:

$$\gamma \equiv \beta - S\alpha \quad (38)$$

segue de (39) que os elementos não diagonais tem a forma:

$$\gamma + S(\alpha - E) \quad (39)$$

Definindo

$$\lambda \equiv \frac{\alpha - E}{\gamma + S(\alpha - E)} \quad (40)$$

pode-se verificar facilmente que o determinante obtido com os elementos na forma (40) é similar ao obtido da expressão (9). Estas transformações tem como objetivo levar o sistema a uma forma em que se evite a diagonalização direta da expressão $(F - ES)C = 0$, que é mais difícil de diagonalizar se os elementos não estão na forma (40). Isto é facilmente expandido para tratar heteroátomos [4,38].

O efeito da inclusão das integrais de superposição para os níveis de energia [40] embora altere o espaçamento entre os níveis, as energias de delocalização e especialmente as "energias totais" não são afetadas significativamente [4,28,34,40]. Isto requer mudanças na definição da "densidade de carga", ordem de ligação, etc. No entanto com re

definições apropriadas para q e p os valores destes permanecem constantes mesmo com a inclusão das integrais de superposição [28]

Os novos coeficientes obtidos usando as integrais de superposição, como mostrou Wheland, relacionam-se com os obtidos sem incluí-las por: [28]

$$c'_{ij} = (1 - S_{ij})^{-1/2} c_{ij} \quad (41)$$

ou seja, a inclusão das integrais implica simplesmente em multiplicar os coeficientes de um mesmo orbital molecular por um mesmo fator. Isto é uma das justificativas para negligenciar tal inclusão [40] .

Apesar da evidente facilidade de se incorporar as integrais de superposição e as modificações do ponto de vista computacional não exigirem grande esforço, estas não são incluídas nos procedimentos LCAO mais simples [28] e mesmo em métodos mais sofisticados [28, 50, 54] pelas razões já discutidas.

2. Variação da Parametrização das Integrais de Ressonância

Uma das considerações feitas no HMO é o da igualdade para as integrais de ressonância para os átomos ligados; como as integrais variam em função da distância entre os átomos isto é equivalente a considerar todos os comprimentos das ligações como iguais [28]

Uma melhoria óbvia então é permitir que β varie em função da distância, mesmo quando somente pequenas variações no comprimento das ligações ocorrem como é o caso em muitas moléculas conjugadas e aromáticas [38] . Lennard-Jones foi o primeiro a tratar deste problema [30] que depois foi

extendido por Mulliken, Rieke e Brown [47] que sugeriram que a integral de ressonância para uma ligação rs seja dada por:

$$\beta_{rs} = K_{rs} \beta_0 \quad (42)$$

onde K_{rs} é uma constante adimensional e β_0 é a integral de ressonância padrão para o benzeno (distância considerada como 1.397 Å) [28,38]. Mulliken propõe posteriormente [47,52] uma relação em que β é proporcional à integral de superposição. Esta idéia é retomada no método de Huckel extendido que trataremos a seguir.

3. Variação da Parametrização das Integrais de Coulomb

O modelo de Huckel considera as integrais de Coulomb como independentes da vizinhança, ou seja; considera-se um mesmo valor para α independentemente se o átomo de carbono numa hibridização sp^2 está ligado a um, dois, ou três átomos de carbono. No entanto Mulliken [47] estimou que o valor de α do carbono no etileno e no benzeno difere em cerca de 1 ev. Mesmo para sistemas contendo unicamente átomos de carbono mas com $q \neq 1$ um argumento simples mostra que não podemos ter todos os α iguais [28]. Se $q < 1$ a carga positiva líquida significa que a blindagem para qualquer um dos elétrons é reduzida e a atração Coulombiana para o núcleo é aumentada. Como α é uma medida desta atração deve então ter um valor mais negativo. Da mesma forma para um átomo de carbono com uma carga líquida negativa $q > 1$ deve ter um valor menos negativo. Os mesmos argumentos são válidos para estruturas com heteroátomos.

Wheland e Mann [48] propuseram que o valor de α

poderia ser relacionado linearmente com a carga através da expressão:

$$\alpha_r = \alpha_o + (1-q_r)\omega\beta_o \quad (43)$$

onde ω é um parâmetro adimensional cujo valor é escolhido de forma a se obter a melhor concordância com o experimento. Este procedimento é conhecido como técnica- ω [28]. Com o parâmetro empírico ω esta técnica introduz algum reconhecimento da "repulsão eletrônica" dentro do esquema LCAO [28,43]. Os valores propostos para o parâmetro empírico ω variam deste 0.33 a 1.8 com o valor intermediário $\omega = 1.4$ parecendo o melhor [28]. O processo é iterativo, em princípio obtêm-se as cargas q_r dentro do método HMO, estes valores são então utilizados para o cálculo dos novos α_r de acordo (43) e então novos valores para os q_r são calculados. O processo é repetido até obter-se a convergência para os q_r . Na prática duas iterações muitas vezes é suficiente [28].

II-2.5 - O Uso de Computadores

Pode-se notar muitas vezes que por trás das aproximações introduzidas em métodos moleculares encontra-se a impossibilidade de resolução numérica. Um exemplo, no caso do HMO, é o da inclusão das integrais de superposição em que são feitas várias transformações (eq. 38 a 40) com o intuito de se evitar resolver diretamente o problema de autovalores e autovetores:

$$Ax = aBx$$

e sim transformá-lo para a forma:

$$Ax = ax$$

que é computacionalmente mais fácil de tratar (A , B são matrizes, a os autovalores e x os autovetores). Além disso quando da formulação dos primeiros modelos existia a impossibilidade operacional de se tratar sistemas com um grande número de átomos (com exceção daqueles com alta simetria em que com o uso da teoria de grupo podia-se reduzir bastante a ordem das matrizes envolvidas) mesmo dentro das aproximações mais simples.

Com o advento de computadores de grande porte poder-se-ia agora sofisticar os modelos, fazendo uso de aproximações menos drásticas e abrindo nova perspectiva para os cálculos moleculares, permitindo obter resultados mais realistas e tratar sistemas antes inacessíveis. Entre os herdeiros diretos desta evolução podemos citar os métodos MINDO [53], a família CNDO [15,53], o EHT [15,17,54] e outros métodos semiempíricos bem como também métodos de primeiros princípios [55].

II-3 - O Método de Huckel Extendido (EHT)

II-3.1 - Introdução

Ao longo do tempo métodos empíricos (como o Huckel discutido na seção anterior) mostraram-se ser de grande utilidade. No tratamento de certos problemas moleculares, questões diversas como estabilidade, comprimento de ligação, espectro ultravioleta, potenciais de ionização e energia de ativação podem ser tratadas utilizando-se estes modelos simples [40].

Mas com o passar do tempo, com o desenvolvimento

de técnicas experimentais mais sofisticadas e de computadores de grande porte algumas das limitações destes métodos (como vimos, muitas das aproximações introduzidas nestes modelos devia-se a impossibilidades computacionais e a obtenção de dados experimentais confiáveis) foram eliminadas e novos modelos foram desenvolvidos [53,54, 55]

Entre as críticas que podemos fazer aos métodos empíricos está que o significado físico das aproximações introduzidas nem sempre é claro, sua relação com as funções de onda não é analisado em detalhe, e isto é uma questão básica pois é o conhecimento das funções de onda que permite determinar as propriedades do sistema. De um modo geral as principais críticas aos métodos empíricos mais simples são [17,28, 33, 34, 40] .

- Um dos aspectos mais falhos nas teorias simplificadas LCAO-MO está relacionado com o cálculo da 'energia total', como o modelo do elétron independente é utilizado as repulsões coulombianas elétron-elétron não são consideradas (no caso do modelo de Huckel foram feitas tentativas com o uso de técnicas iterativas para simular tal repulsão, como visto na seção II-2.4) .

- Na aproximação LCAO-MO simplificada os orbitais moleculares são considerados como tendo a forma:

$$\psi = \sum_k c_{kj} \chi_k \quad (44)$$

no entanto uma forma explícita para os orbitais atômicos não é fornecida (no HMO com a extensão da inclusão das integrais de superposição isto é feito). Muitas vezes o uso das proprieda-

des de simetria e das propriedades físico-químicas dos átomos são suficientes para a determinação dos coeficientes c_{kj} . Além disso a importante questão se os orbitais moleculares podem ser expressos como uma combinação linear de orbitais atômicos, levando aos valores previamente atribuídos aos parâmetros utilizados no cálculo, não pode ser feita com um Hamiltoniano que não é definido (toma-se empiricamente valores para F_{rs} sem se importar com a forma de \hat{F}).

- Nas aproximações empíricas uma ênfase é dada ao cálculo da possibilidade de se encontrar um elétron num dado centro, o que é de muita utilidade para problemas químicos como por exemplo determinar se a ligação é polar ou não. No entanto alguns resultados são conflitantes [55].

- Uma outra dificuldade nestes métodos é que o spin dos elétrons não é considerado adequadamente.

Historicamente sistemas de elétrons pi foram os primeiros estudados quanticamente. A principal razão reside no fato que tratando somente elétrons pi pode-se tratar moléculas maiores. A planaridade dos sistemas conjugados torna muitas aproximações razoáveis, de forma que métodos moleculares menos sofisticados tem uma melhor chance de sucesso [43].

Dentre estes métodos o de Huckel foi o mais extensivamente empregado no estudo de sistemas conjugados de moléculas orgânicas. Resultados com o HMO durante longo tempo indicam que este método reproduz corretamente as variações de distribuição de densidade eletrônica e os níveis de energia numa larga série de moléculas semelhantes [53]. O sucesso deste método extremamente simples pode ser, pelo menos parcialmente, atribuído ao emprego de parâmetros padrão contra dados experi-

mentais, o que desde o começo compensa os erros introduzidos pelas simplificações [33] .

No entanto não considerar os elétrons sigma mesmo em sistemas conjugados não é um procedimento completamente justificável [17,33,43] . Além disso existe um grande número de moléculas de interesse biológico em que os elétrons sigma são importantes [43, 53] bem como muitas situações quimicamente importantes onde o procedimento da separação sigma-pi é inadequada [54]

Com o interesse e a necessidade de tratar sistemas não mais se restringindo à separação sigma-pi e com o advento de computadores que tornaram isto possível foram desenvolvidos os chamados métodos AVOM (do inglês All-Valence Orbitals Methods), nestes métodos todos os orbitais relacionados com os elétrons de valência são utilizados [43,54,56] . Estes métodos representam um desenvolvimento comparativamente recente e tem sua origem em teorias monoelétrônicas aplicadas às parafinas [56,57] .

O lento desenvolvimento deste campo (os primeiros métodos só foram sugeridos no final da década de 50) pode ser atribuído talvez a dois fatores; primeiro ao grande sucesso de métodos puramente pi e segundo e talvez mais importante ao fato que em hidrocarbonetos saturados muitas propriedades são razoavelmente bem descritas adicionando-se as propriedades das ligações isoladas [56]

Passo a passo com o desenvolvimento tanto no campo orgânico [58,59,60,61] e inorgânico [56, 68] o resultado desse esforço foi um crescimento gradual de um conjunto de regras AVOM para moléculas. Isto culminou no método de Huckel Ex-

tendido [63], um método de larga aplicação. No que se segue discutiremos este método.

Um ponto interessante de citar é que mesmo para sistemas tratados dentro da separação sigma-pi determinadas situações químicas envolve a necessidade da inclusão dos elétrons sigma.. Tomemos como exemplo específico o caso de substituições nucleofílicas para a molécula de piridina, molécula esta que devido à sua similaridade com o benzeno foi uma das mais estudadas, particularmente dentro da aproximação pi, como é bem ilustrado pela Tabela I [64]

Como pode ser visto da tabela a seguir a posição do átomo como menor carga e conseqüentemente o sítio de ataque nucleofílico é sugerido pela maioria dos métodos como sendo a posição (2). Contudo como demonstrado por Brown [65] na aproximação de Huckel simplificada dependendo da escolha de valores para os parâmetros α e β para o nitrogênio pode-se obter como posição de ataque nucleofílico qualquer posição. Dados conflitantes para o HMO não são raros [64]. Um exemplo disto pode ser visto na Tabela I.

Mesmo nos cálculos mais sofisticados (ver Tabela I) não existe uma discriminação indiscutível para a posição de substituição (diferença ~1.5%), os dados experimentais no entanto são unânimes em apontar a posição (2) como a de substituição nucleofílica. Uma situação similar existe para as moléculas de quinolina e isoquinolina tratadas no HMO [64,66].

TABLE I. π -ELECTRON DENSITY CALCULATIONS IN PYRIDINE

Method	π -Electron density				Difference Q(4) - Q(2)
	Q(N)	Q(2)	Q(3)	Q(4)	
HMO ¹	1.141	0.976	0.979	0.949	-0.027
HMO ²	1.20	0.920	1.000	0.950	+0.030
VESCF ³	1.029	1.011	0.984	0.982	-0.029
	1.107	0.952	1.004	0.981	+0.029
	1.020	1.006	0.988	0.982	-0.024
	1.150	0.900	1.054	0.938	+0.038
	1.095	0.964	0.996	0.984	+0.024
SESCF ⁴	1.203	0.936	0.969	0.986	+0.050
CISCF ⁵	1.100	0.951	1.010	0.979	+0.026
SCF ⁶	1.194	0.881	1.052	0.941	+0.060
PP ⁷	1.151	0.916	1.030	0.958	+0.042
IPP ⁷	1.166	0.904	1.037	0.952	+0.048

Abbreviations: HMO = Hückel MO, VESCF = Variable Electronegativity Self-Consistent Field, SESCOF = Semicempirical Self-Consistent Field, CISCF = Self-Consistent Field with Configuration Interaction, SCF = Self-Consistent Field, PP = Pariser-Parr, IPP = Improved Pariser Parr.

¹ A. Barnes, *J. Amer. Chem. Soc.* 81, 1935 (1958).

² R. Daudel, R. Lefebvre, and C. Moser *Quantum Chemistry* p. 532. Interscience, New York, N.Y. (1959).

³ R. D. Brown and M. L. Hellernan, *Austr. J. Chem.* 12, 554 (1959).

⁴ M. S. De Giambiagi, M. Giambiagi, and R. Ferreira, *J. chim. Phys.* 61, 697 (1964).

⁵ R. McWeeny and T. E. Peacock, *Proc. Phys. Soc.* A70, 41 (1957).

⁶ R. L. Miller, P. G. Lykos, and H. N. Schmeising, *J. Amer. Chem. Soc.* 84, 4623 (1962).

⁷ G. Leroy, *J. chim. Phys.* 60, 1270 (1963).

Tabela I - Cálculos da Densidade de Elêtrons π na Piridina Extraída da Ref. [64].

No entanto utilizando-se o Método de Huckel Extendido - EHT para estas moléculas (Tabela II) os resultados não deixam dúvidas que c(2) para a piridina e a quinolina e c(1) para a isoquinolina são os sítios mais reativos a um ataque nucleofílico, dados estes que estão em excelente concordância com os dados experimentais [64, 66].

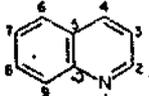
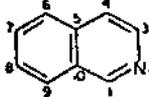
Molecule	Position	Electron density (Q)		
		π	σ	$\sigma + \pi$
 Pyridine	1	1.43	3.49	5.92
	2	0.84	2.86	3.70
	3	1.01	3.11	4.12
	4	0.87	3.09	3.96
 Quinoline	1	1.48	4.50	5.98
	2	0.79	2.87	3.66
	3	1.02	3.12	4.14
	4	0.85	3.11	3.96
	5	0.97	2.99	3.96
	6	0.98	3.11	4.09
	7	1.01	3.11	4.12
	8	0.97	3.11	4.08
	9	1.04	3.12	4.16
	10	0.89	2.74	3.63
 Isoquinoline	1	0.78	2.87	3.65
	2	1.45	4.49	5.94
	3	0.91	2.86	3.77
	4	1.03	3.12	4.15
	5	0.90	2.98	3.88
	6	1.02	3.12	4.14
	7	0.96	3.11	4.07
	8	1.01	3.11	4.12
	9	0.97	3.11	4.08
	10	0.97	2.99	3.96

Tabela II - Densidade de Elétrons π na Piridina, Quinolina e Isoquinolina utilizando-se O EHT. (ext.ref. [64])

Sucesso em problemas como este estimularam o aprecimento e desenvolvimento de métodos que tratam elétrons sigma e pi conjuntamente bem como permitem tratar sistemas em que não existe tal separação.

II-3.2 - Formulação do Método de Huckel Extendido

Em 1963 Hoffman [63] sugeriu um formalismo, denominado método de Huckel Extendido, (a palavra extendido referindo-se ao fato de que o formalismo não se restringe a tratar elétrons pi como o HMO mas sim permite tratar todos os elétrons de valência) capaz de tratar não somente sistemas insaturados como também sistemas saturados orgânicos ou não.

O EHT é um método monoelétrônico que não trata explicitamente das repulsões elétron-elétron, mas ao contrário do HMO a hibridização dos orbitais atômicos não é introduzida a priori [53] .

Neste método orbitais do tipo s, p, d e f são empregados conjuntamente com a matriz de superposição (não necessariamente se restringindo a tratar vizinhos imediatos) acoplados a um conjunto sistemático de regras para a construção do Hamiltoniano [15] .

Similarmente ao HMO continuamos a tratar com um método LCAO que satisfaz às mesmas equações:

$$\psi_j = \sum_p c_{jp} \chi_p \quad (45)$$

$$\sum_q (F_{pq} - E_j S_{pq}) c_{pq} = 0 \quad p=1,2 \dots q=1,2\dots \quad (46)$$

$$\begin{vmatrix} F_{pq} - ES_{pq} \end{vmatrix} = 0 \quad (47)$$

As diferenças entre estes dois métodos são introduzidas a partir deste ponto. O EHT basea-se no desenvolvimento de algumas idéias propostas anteriormente por Wolfsberg e Helmoltz [15, 53,62]:

- considera-se os elétrons agrupados em elétrons de caroço e elétrons de valência, neste segundo grupo se se trata de moléculas conjugadas pode-se dividi-las em sigma e pi com a liberdade de incluí-los conjuntamente ou não nos cálculos moleculares.

- os elementos diagonais da matriz F (correspondente às integrais de Coulomb no HMO) são consideradas como sendo iguais aos potenciais de ionização dos estados de valência geralmente utilizando-se os valores obtidos por Pritchard e Skinner [67, 68].

- os elementos não-diagonais da matriz F são considerados como proporcionais às integrais de superposição, idéia esta baseada na intuição química de que a magnitude da superposição dos orbitais atômicos dita a importância da ligação a considerar. Tais elementos são considerados como sendo iguais a:

$$F_{pq} = K \cdot \frac{S_{pq}(F_{pp} + F_{qq})}{2} \quad [62] \quad (48)$$

onde K é a constante de proporcionalidade discutida abaixo. Esta parametrização foi primeiramente discutida por Mulliken [69] e utilizada por Wolfsberg e Helmoltz, [62]. Ao longo deste trabalho faremos uso desta parametrização, que geralmente é a mais utilizada na literatura embora uma série de

variantes para estes elementos não-diagonais possam ser encontrados. Podemos citar como exemplo:

$$F_{pq} = K S_{pq} \quad [63] \quad (49)$$

$$F_{pq} = K \cdot S_{pq} (F_{pp} \cdot F_{qq})^{1/2} \quad [70] \quad (50)$$

$$F_{pq} = K \cdot S_{pq} F_{pp} F_{qq} / (F_{pp} + F_{qq}) \quad [71, 72] \quad (51)$$

$$F_{pq} = (K - |S_{pq}|) \cdot S_{pq} \cdot (F_{pp} + F_{qq})^{1/2} \quad [73, 74] \quad (52)$$

II-3.3 - Escolha do Valor de K

Uma vez que as integrais de superposição são consideradas nos deparamos com o problema da escolha da dependência dos F_{pq} com a distância, ou seja a determinação do valor da constante K . Por exemplo, se fizermos uso da aproximação de Mulliken para o produto de duas distribuições de carga χ_p e χ_q : [63]

$$\chi_p \chi_q = 0.5 S_{pq} (\chi_p + \chi_q) \quad (53)$$

obtemos $K=1$, no entanto isto leva a um resultado absurdo para o caso homonuclear [63]. Somos forçados então a usar um valor $K > 1$. Vários autores tem empregado valores entre 1.87 e 2.0 [53].

A figura abaixo mostra a variação das energias dos orbitais ocupados em função de K para o caso do etano. Pode-se observar que para $K > 1.6$ uma boa relação linear é obtida.

A Figura abaixo (extraída da ref.63) mostra a variação das cargas em função de K para o etano. Observe que para $K > 1.6$ estas se tornam independentes de K .

Baseados em exemplos como o etano tomar o valor $K = 1.75$ é uma escolha de modo a permitir um compromisso razoável entre o ajuste com dados experimentais e a necessidade de se trabalhar numa região em que as populações de carga sejam estáveis. Este valor tem sido largamente utilizado em cálculos moleculares para compostos orgânicos [15, 17, 33, 38, 43, 46, 53] e será o valor utilizado por nós.

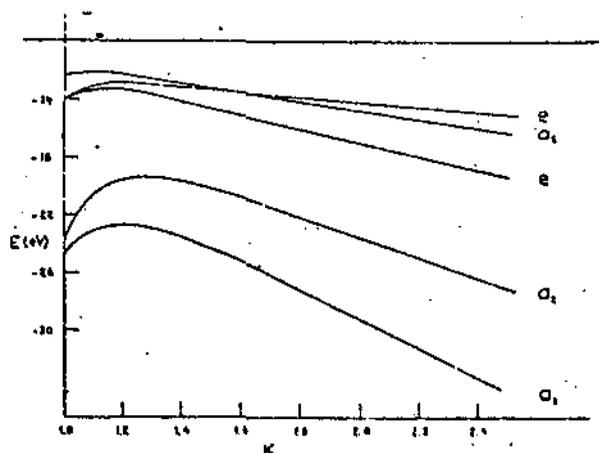


Fig. 7 $E \times K$

(Ext. Ref. 63)

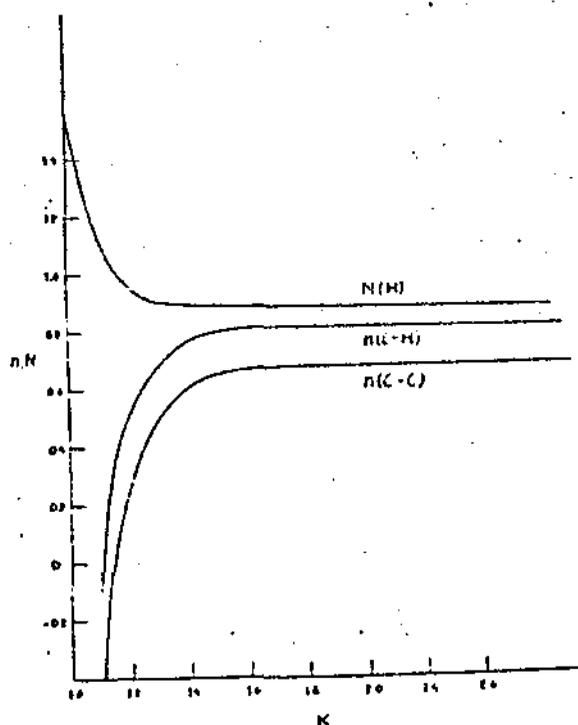


Fig. 8 $q_i \times K$

(Ext. Ref. (63))

II-3.4 - A Escolha da Base

O primeiro passo na obtenção de uma função de onda molecular é a escolha da base para descrever tais funções. Isto é sem dúvida uma parte muito importante no processo e deve ser portanto tratada com cuidado. Uma discussão sobre a escolha das bases recai invariavelmente numa análise comparativa sobre méritos e deméritos de uma relação a outra, servindo como escala de calibração o método de Hartree-Fock [15]. Nós não faremos tais comparações, nossa escolha recai sobre a que é provavelmente a base comumente mais empregada [15]: a base formada por orbitais do tipo Slater - STO (STO-Slater Type Orbitals).

Nesta aproximação cada orbital tem a forma geral:

$$\chi_{n,\ell,m}(\mathbf{r}, \theta, \phi) = A(n, \xi) r^{n-1} e^{-\xi r} Y_{\ell}^m(\theta, \phi) \quad (54)$$

onde $A(n, \xi)$ é a constante de normalização, que depende do número quântico principal n e da carga efetiva ou expoente orbital na forma:

$$A(n, \xi) = (2\xi)^{n+1/2} / \sqrt{(2n)!} \quad (55)$$

As cargas efetivas são determinadas variacionalmente durante o cálculo da função de onda total, ou a priori a partir das regras de Slater [15, 75, 76].

Os $Y_{\ell}^m(\theta, \phi)$ são os harmônicos esféricos reais e normalizados que dependem dos números quânticos azimutal e magnético (ℓ e m):

$$Y_{\ell}^m(\theta, \phi) = \Theta_{\ell m}(\cos \theta) \Phi_m(\phi) \quad (56)$$

onde:

$$\Theta_{\ell m}(\cos \theta) = \left[\frac{2\ell+1}{2} \frac{(\ell-m)!}{(\ell+m)!} \right]^{1/2} P_{\ell}^m(\cos \theta) \quad (57)$$

com:

$$\Phi_m(\phi) = \begin{cases} \pi^{1/2} \cos m\phi & m \neq 0 \\ (2\pi)^{-1/2} & m = 0 \end{cases} \quad (58)$$

Na expressão (57) os $P_{\ell}^m(\cos \theta)$ são os polinômios associados de Legendre (normalizados):

$$P_{\ell}^m(\cos \theta) = \frac{(m+1)!}{8} \sin^m \theta \sum_{\mu=0}^{\ell-m} c_{\ell m \mu} \cos^{\mu} \theta \quad (59)$$

Historicamente os orbitais do tipo Slater com os expoentes orbitais obtidos a partir das regras de Slater foram amplamente utilizados em cálculos moleculares e o conhecimento deles é necessário para se ler alguns dos trabalhos mais clássicos de química quântica [45].

Mas embora os STO continuem a ser um dos métodos mais utilizados, os expoentes orbitais utilizados são usualmente tomados do trabalho de Clementi e Raimondi [77] ao invés dos obtidos a partir das regras de Slater [75]. Clementi e Raimondi calculam as funções de onda de forma autoconsistente para átomos contendo de 2 a 36 elétrons, os expoentes orbitais são otimizados para assegurar a minimização da energia. Novas regras para o cálculo destes expoentes são obtidas levando-se em consideração a blindagem dos elétrons externos. A

comparação dos resultados obtidos utilizando-se os dois métodos mostram que os expoentes de Clementi e Raimondi são mais precisos [77]. Ao longo deste trabalho estes serão os expoentes utilizados.

II-3.5 - Cálculo das Integrais de Superposição

As quantidades conhecidas como integrais de superposição desempenham um papel importante nas teorias de estrutura eletrônica molecular, não só porque a magnitude destas fornece uma idéia da importância da ligação a considerar como também pelo fato de que entram explicitamente nos cálculos de vários modelos moleculares e de sólidos.

Existe bastante material disponível na literatura sobre cálculo dessas integrais [79,80, 81, 82, 83]. Tentativas de melhoria no tratamento computacional continuam sob investigação [83].

Como já vimos anteriormente a integral de superposição de um par de orbitais centrados nos átomos A e B é definida para qualquer valor da distância internuclear R por:

$$S(\chi_A \chi_B, R) = \int \chi_A^* \chi_B d\tau \quad (60)$$

Para efetuar o cálculo das integrais é necessário inicialmente especificar a forma dos orbitais atômicos. Como já citado anteriormente iremos utilizar os orbitais STO. Para efetuar esse cálculo a escolha do sistema de coordenadas é um problema importante. Estas integrais, que são de

dois centros, são melhor efetuadas se uma transformação de coordenadas é efetuada, passando-se das coordenadas esféricas polares para o sistema de coordenadas esferoidais proladas.

As relações entre as coordenadas esferoidais proladas (μ, ν, ϕ) e dois sistemas esférico polares centrados nos átomos A e B separados por uma distância R, são [78, 84, 85]

$$\mu = \frac{r_A + r_B}{R} \quad (61)$$

$$\nu = \frac{r_A - r_B}{R} \quad (62)$$

$$\phi = \phi \quad (63)$$

como pode ser visto na figura abaixo.

O elemento de volume para a integração neste sistema é:

$$d\tau = \frac{R^3}{8} (\mu^2 - \nu^2) d\mu d\nu d\phi \quad (64)$$

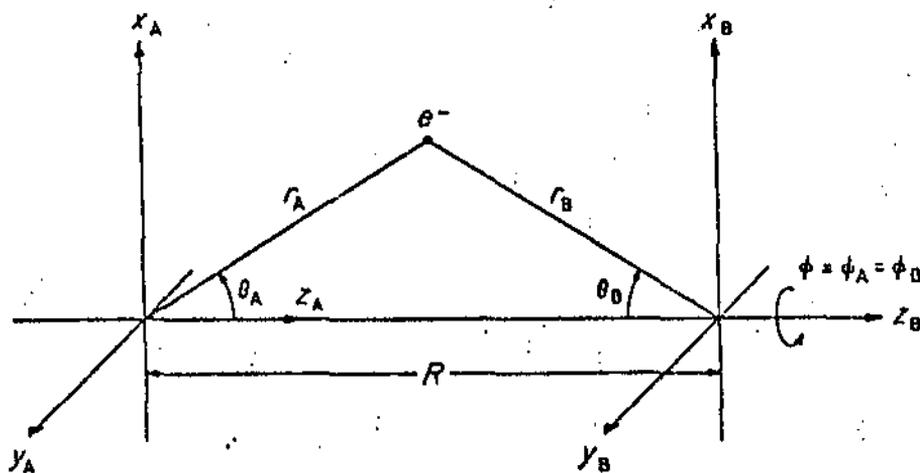


Fig.9 (Ext. da Ref.84)

com os limites de integração:

$$\mu: 1 \text{ a } \infty \quad (65)$$

$$\nu: -1 \text{ a } 1 \quad (66)$$

$$\phi: 0 \text{ a } 2 \quad (67)$$

Para cada par de orbitais atômicos desejamos calcular essas integrais para diversos valores de R e assim é conveniente expressá-las em termos de parâmetros ajustáveis (μ e R). Quando se utiliza os STO os parâmetros mais apropriados são [78]

$$P = \frac{1}{2} (\mu_A + \mu_B) R \quad (68)$$

$$t = (\mu_A - \mu_B) / (\mu_A + \mu_B) \quad (69)$$

onde R está expressa em unidades atômicas.

Como neste trabalho nosso interesse se concentra em polímeros cujas propriedades óticas e de transporte podem ser descritas fundamentalmente pelos elétrons π [4, 15, 28, 46, 86], (e os cálculos moleculares aqui servem mais como ponto de referência para os polímeros (ver Capítulo III) embora o EHT permita tratar conjuntamente elétrons σ e π restringiremos nossos cálculos aos elétrons π . Consequentemente como os únicos orbitais aqui envolvidos são os $2p_z$ (carbono ou nitrogênio) todas as integrais de superposição são do tipo: $S(2p\pi, 2p\pi, R)$

Os resultados obtidos para estes cálculos são:

- $t=0$ (átomos iguais)

$$S(2p\pi, 2p\pi, R) = (120)^{-1} P^5 5A_4 - 6A_2 + A_0 \quad (70)$$

- $t \neq 0$ (átomos diferentes)

$$S(2p\pi, 2p\pi, R) = (32)^{-1} p^5 (1-t^2)^{5/2} [A_4(B_0-B_2) + A_2(B_4-B_0) + A_0(B_2-B_4)] \quad (71)$$

onde A_k e B_k são definidos por [78]:

$$A_k(p) \equiv \int_1^\infty \mu^k e^{-p\mu} d\mu = e^{-p} \sum_{n=1}^{k+1} [k!/p^n (k-n+1)!] \quad (72)$$

$$B_k(pt) \equiv \int_{-1}^1 \nu^k e^{-pt} d\nu =$$

$$= e^{-pt} \sum_{n=1}^{k+1} [k!/(pt)^n (k-n+1)!] = e^{pt} \sum_{n=1}^{k+1} [(-1)^{k-n} k!/(pt)^n (k-n+1)!]$$

com:

$$B_k(0) = \begin{cases} 2/(k+1) & k \text{ par} \\ 0 & k \text{ ímpar} \end{cases} \quad (74)$$

No sistema de coordenadas esferoidais prolatas as integrais podem ser calculadas de forma exata (ao contrário do sistema de coordenadas esféricas polares). Abaixo listamos o valor dessas integrais (Tabela III) para algumas das distâncias envolvidas nos cálculos para moléculas e polímeros (os dados para os orbitais foram tomados do trabalho de Clementi e Raimondi [77]).

100	RESULTADOS - INTEGRAIS DE OVERLAP		
200	XX		
300	IP	DIST. (C-C)	2P-2P / PI
400	=====		
500	1	2. 683412	0. 2567943
600	2	4. 647806	3. 7842374E-02
700	3	5. 366824	1. 7157909E-02
800	4	7. 099641	2. 2487130E-03
900	5	8. 050237	6. 9692452E-04
1000	6	9. 295612	1. 4356655E-04
1100	7	9. 675180	8. 7944616E-05
1200	XX		
1300	=====		
1400	1. 568000	1. 568000	
1500	XX		
1600	XX		
1700	RESULTADOS - INTEGRAIS DE OVERLAP		
1800	XX		
1900	IP	DIST. (N-N)	2P-2P / PI
2000	=====		
2100	1	2. 683412	0. 1505310
2200	2	4. 647806	1. 1995130E-02
2300	3	5. 366824	4. 2957361E-03
2400	4	7. 099641	3. 1534940E-04
2500	5	8. 050237	7. 0820031E-05
2600	6	9. 295612	9. 5403921E-06
2700	7	9. 675180	5. 1321563E-06
2800	XX		
2900	=====		
3000	1. 917000	1. 917000	
3100	XX		
3200	XX		
3300	RESULTADOS - INTEGRAIS DE OVERLAP		
3400	XX		
3500	IP	DIST. (N-C)	2P-2P / PI
3600	=====		
3700	1	2. 683412	0. 1967445
3800	2	4. 647806	2. 2147806E-02
3900	3	5. 366824	9. 0842880E-03
4000	4	7. 099641	9. 3778752E-04
4100	5	8. 050237	2. 5571679E-04
4200	6	9. 295612	4. 4717664E-05
4300	7	9. 675180	2. 6082836E-05
4400	XX		
4500	=====		
4600	1. 917000	1. 568000	
4700	XX		
4800	XX		

Tabela III - Resultados das Integrais de Superposição

II-3.6 - Análise de População Eletrônica - Método de Mulliken

Pode-se obter informação sobre muitas das propriedades do sistema (tais como; distribuição de carga entre os diversos átomos e entre os diversos orbitais atômicos e assim conseqüentemente sobre propriedades químicas tais como reatividade, ponto de ataque nucleofílico, etc.) pela análise dos coeficientes LCAO [4, 16, 28, 34, 40].

Para ilustrar estas idéias, baseados na análise de Mulliken[87] iremos discutir primeiramente o caso mais simples de uma molécula diatômica e então estender os resultados para o caso geral de moléculas poliatômicas.

Tomemos por exemplo um orbital molecular ψ de uma molécula diatômica, na aproximação LCAO:

$$\psi = C_r \chi_r + C_s \chi_s \quad (75)$$

onde χ_r e χ_s são orbitais atômicos dos átomos k e l respectivamente. Se o orbital molecular é ocupado por N elétrons (geralmente $N=2$) e baseados na interpretação probabilística da função de onda [54] e considerando-se que os orbitais são reais, segue-se:

$$N\psi^2 = N C_r^2 \chi_r^2 + 2N C_r C_s S_{rs} (\chi_r \chi_s / S_{rs}) + N_s^2 \chi_s^2 \quad (76)$$

onde S_{rs} que aparece na expressão acima é a integral de superposição usual:

$$S_{rs} = \int \chi_r^* \chi_s d\tau \quad (77)$$

Integrando-se cada termo de (76) (χ_r^2 , $\chi_r \chi_s / S_{rs}$, χ_s^2 , bem como ψ são distribuições normalizadas) sobre todo o espaço obteremos a 'divisão' de N em três partes:

$$N = N c_r^2 + 2N c_r c_s S_{rs} + N c_s^2 \quad (78)$$

As subpopulações $N c_r^2$ e $N c_s^2$ são denominadas populações atômicas líquidas sobre os átomos \underline{k} e \underline{l} e $2c_r c_s S_{rs}$ é a denominada população de superposição. Estas três subpopulações podem ser comparadas com as populações de duas cidades (\underline{k} e \underline{l}) e a de um subúrbio entre elas. No entanto deve-se notar que as três distribuições χ_r^2 , $\chi_r \chi_s / S_{rs}$ e χ_s^2 não são mutuamente exclusivas como as da cidade e seu subúrbio. Esta peculiaridade embora impeça uma interpretação física direta não destrói sua utilidade [87].

As idéias acima podem ser aplicadas ao caso geral de uma molécula poliatômica com elétrons nos vários orbitais moleculares ψ_i . Neste caso as expressões (75) e (78) transformam-se em:

$$\psi_i = \sum_{rk} c_{irk} \chi_{rk} \quad (79)$$

$$N(i) = N(i) \sum_{rk} (c_{irk}^2 + 2N(i) \sum_{l \neq k} c_{irk} c_{isl} S_{rksl}) \quad (80)$$

Um tipo de 'divisão' particularmente útil é aquela em que toda a carga líquida está colocada somente entre os núcleos atômicos. Da expressão (78) ou (80) nota-se que a população total é uma soma das populações atômicas líquidas mais as populações de superposição (positiva ou negativa). Con

siderando-se o caso mais simples, equação (78), nota-se que o termo de superposição está relacionado de forma completamente simétrica com os dois centros, mesmo se estes e os coeficientes c_r e c_s são desiguais. Assim parece razoável atribuir exatamente metade da população de superposição mais evidentemente a população atômica líquida apropriada a cada centro. O mesmo raciocínio vale para o caso geral [87].

Aplicando esse procedimento a (79) obtemos a população atômica 'bruta' $N(k)$ e $N(l)$ para os átomos \underline{k} e \underline{l} :

$$N(k) = N(c_r^2 + c_r c_s S_{rs}) \quad (81)$$

$$N(l) = N(c_s^2 + c_r c_s S_{rs}) \quad (82)$$

Para o caso geral temos:

- população parcial 'bruta' no MO ψ_i e AO χ_{rk} :

$$N(i;rk) = N(i) c_{irk} (c_{irk} \sum_{\ell \neq k} c_{is\ell} S_{rks\ell}) \quad (83)$$

- subtotal no MO ψ_i no átomo \underline{k} :

$$N(i;k) = \sum_r N(i;rk) \quad (84)$$

- população total 'bruta' no átomo \underline{k} :

$$N(k) = \sum_i N(i;k) = \sum_r N(rk) \quad (85)$$

- população total (necessariamente um inteiro) no orbital molecular i

$$N(i) = \sum_{rk} N(i;rk) = \sum_k N(i;k) \quad (86)$$

- população total 'bruta' no AO χ_{rk} :

$$N(rk) = \sum_i N(i;rk) \quad (87)$$

- soma das populações dos elétrons na molécula:

$$N = \sum_i N(i) = \sum_{rk} N(rk) \quad (88)$$

Se estas definições são aceitas podemos definir [87] a carga 'bruta' $Q(rk)$ em qualquer AO ou $Q(k)$ em qualquer átomo como:

$$\begin{aligned} Q(rk) &= N_o(rk) - N(rk) \\ Q(k) &= N_o(k) - N(k) \end{aligned} \quad (90)$$

onde $N_o(kr)$ é o número de elétrons no AO χ_r e $N_o(k)$ é o número total de elétrons no estado fundamental do átomo k neutro. $Q(rk)$ e $Q(k)$ estão em unidades de e .

II-3.7 - Análise de População Eletrônica - Método de Lowdin

O método de Mulliken [87] ou o seu equivalente [88] tem sido largamente empregado em problemas de física e química sendo a notação descrita acima largamente utilizada em cálculos de estrutura eletrônica molecular [15,17,28,33,38].

No entanto neste trabalho faremos uso da transformação de Lowdin ao invés do método de Mulliken [87; 88] uma vez que este último envolve uma divisão algo artificial da população de superposição entre átomos não equivalentes. Como

veremos tal complicação não ocorre quando o método de Lowdin é utilizado. Além disso, para sistemas com distribuição de carga envolvendo átomos diferentes (tais como os sistemas com heteroátomos aqui tratados) a definição de Lowdin tem mostrado reproduzir melhor grandezas como multipolos e energias moleculares [90,91,92,93]. Abaixo discutiremos estas idéias.

Utilizando-se métodos quânticos para tratar sólidos ou moléculas o ponto de partida recai sempre sobre os orbitais ou potenciais atômicos. Mantendo-se as aproximações usuais (constituíntes em posições fixas, temperatura zero e negligenciar vibrações de ponto zero) cada orbital atômico é associado com um núcleo atômico e se estes não estão muito separados entre si os orbitais atômicos se superpõem. Lowdin [89] define as integrais de superposição por:

$$S_{\mu\nu} = \int \chi_{\mu}^* \chi_{\nu} d\tau - \delta_{\mu\nu} \quad (91)$$

onde δ é o delta de Kronecker, temos então $S_{\mu\mu} = 0$. Estas integrais são geralmente pequenas quando comparadas com a unidade [89].

Partindo da aproximação ICAO para os orbitais seculares:

$$\psi_j = \sum_{\mu=1}^n \chi_{\mu} x_{\mu j} \quad (92)$$

e da definição (91) somos levados às seguintes equações seculares:

$$\sum_{\nu=1}^n F_{\mu\nu} x_{\nu j} = \sum_{\nu=1}^n (\delta_{\mu\nu} + S_{\mu\nu}) x_{\nu j} E_j \quad (93)$$

com:

$$\sum_{\mu\nu} x_{\mu j} (\delta_{\mu\nu} + S_{\mu\nu}) x_{\mu j} = 1 \quad (94)$$

as quais podem ser escritas na forma matricial:

$$F X = (1+S) X E \quad (95)$$

$$X^+ (1+S) X = 1 \quad (96)$$

onde X e E são as matrizes formadas pelos elementos $x_{\mu j}$ e os elementos diagonais E_j respectivamente.

Estas equações podem ser simplificadas de forma essencial introduzindo-se a substituição [89] (transformação de Lowdin:

$$X = (1+S)^{-1/2} C \quad (97)$$

onde $(1+S)^{-1/2}$ pode ser aproximada por:

$$(1+S)^{-1/2} = 1 - \frac{1}{2} S + \frac{3}{8} S^2 - \frac{5}{16} S^3 + \dots \quad (98)$$

com os elementos na forma:

$$(1+S)_{\mu\nu}^{-1/2} = \delta_{\mu\nu} - \frac{1}{2} S_{\mu\nu} + \frac{3}{8} \sum_{\alpha} S_{\mu\alpha} S_{\alpha\nu} - \frac{5}{16} \sum_{\alpha\beta} S_{\mu\alpha} S_{\alpha\beta} S_{\beta\nu} + \dots \quad (99)$$

Assim ao invés de (95) e (96) ficamos com:

$$F'C = C E \quad (100)$$

$$C^+ C = 1 \quad (101)$$

onde:

$$\mathbf{F}' = (\mathbf{1} + \mathbf{S})^{-1/2} \mathbf{F} (\mathbf{1} + \mathbf{S})^{-1/2} \quad (102)$$

O seguinte teorema é válido: [89]

" O problema de tratar as equações seculares incluindo as integrais de superposição $S_{\mu\nu}$ pode ser reduzido à mesma forma da teoria simplificada (S negligenciado) se a matriz \mathbf{F} é substituída por \mathbf{F}' . Esta matriz também é autoadjunta e seus elementos podem ser expressos na forma:

$$\begin{aligned} F'_{\mu\nu} = & F_{\mu\nu} - \frac{1}{2} \sum_{\alpha} (S_{\mu\alpha} F_{\alpha\nu} + F_{\mu\alpha} S_{\alpha\nu}) + \frac{3}{8} \sum_{\alpha\beta} (S_{\mu\alpha} S_{\alpha\beta} S_{\beta\nu}) + \\ & + \frac{2}{3} S_{\mu\alpha} F_{\alpha\beta} S_{\beta\nu} + F_{\mu\alpha} S_{\alpha\beta} S_{\beta\nu} + \dots \end{aligned} \quad (103)$$

Da expressão acima vemos que o tratamento em expansão da matriz $(\mathbf{1} + \mathbf{S})$ requer uma definição para as integrais de superposição na forma (91). No entanto pode-se escapar à técnica da expansão mantendo-se a definição usual das integrais de superposição:

$$S_{\mu\nu} = \int \chi_{\mu}^* \chi_{\nu} d\tau \quad (104)$$

bastando para isto substituir-se nas expressões obtidas a partir de (93) e (94), (104) por (91) e calculando-se a matriz $\mathbf{S}^{-1/2}$ da seguinte forma [91]:

$$\mathbf{S}^{-1/2} = \mathbf{T} \lambda^{-1/2} \bar{\mathbf{T}} \quad (105)$$

onde T e λ são respectivamente as matrizes dos autovetores e autovalores de S . Usando-se esta técnica $S^{-1/2}$ é obtida de forma muito mais precisa e com menor tempo de computação do que pelo método convencional de expansão da matriz.

Como os orbitais obtidos na transformação de Lowdin são ortonormais [89], o cálculo de população eletrônica fica bastante simplificada.

Os elementos da matriz de carga vem definidos por [94]:

$$P_{\mu\nu}^{\alpha\beta} = \sum_{j=1}^{TOC} n_j c_{\mu j}^{*\alpha} c_{\nu j}^{\beta} \quad (106)$$

onde os índices α, β referem-se aos diversos átomos e μ, ν aos orbitais atômicos. No presente caso estamos lidando somente com um orbital pi por átomo, $\mu = \nu$. O somatório em j refere-se aos orbitais moleculares ocupados.

A carga eletrônica total no sítio α devido a todos os orbitais moleculares ocupados (no estado fundamental) é dada por:

$$Q_{\alpha} = \sum_{\mu=1}^{\tau} P_{\mu\mu}^{\alpha\alpha} \quad (107)$$

é igual à carga eletrônica de valência se não existe transferência de carga (ver Cap. III). A carga atômica líquida no sítio α é dada simplesmente por:

$$q_{\alpha} = Z_{\alpha} - Q_{\alpha} \quad (108)$$

onde Z_{α} é a carga de valência no sítio α . Para átomos neutros isolados ou para átomos em sólidos homonucleares onde todos os sítios são cristalograficamente equivalentes q_{α} é igual a zero.

II-4 - IEHT - Iterative Extended Huckel Theory

Quando estudamos o método HMO vimos que foram tentadas técnicas para introduzir algum reconhecimento da repulsão eletrônica, entre estas deve-se mencionar a técnica - ω [48] Baseados numa idéia similar iremos aplicar um método iterativo para as cargas, baseado no esquema EHT. Esse método é denominado IEHT (Iterative EHT - Método de Huckel Extendido Iterativo) [95, 96, 97, 98] .

O EHT tem provado obter bons resultados [2, 12,15,33] [53,48,99] no estudo de Moléculas. Ele fornece de forma aproximada os orbitais moleculares e as energias orbitais podendo assim ser utilizado para prever potenciais de ionização, espectro de autovalores, geometria e outras propriedades [15,33,99]

Boer, Newton e Lipscomb [100] compararam os elementos de matriz do EHT com elementos de matriz do método Hartree-Fock, dando uma justificativa teórica para o sucesso e falhas do EHT em certos aspectos. Eles sugerem que o sucesso do EHT reside no fato de que os elementos de matriz são estimados de forma que estes podem ser considerados como aproximações de métodos SCF [98,100] . . Um trabalho similar foi realizado por G. Blyholder e C.A. Coulson [101] .

Um dos pontos fracos do EHT é o fato de que os efeitos de repulsão eletrônica não são levados em consideração [98] Assim quando sistemas com heteroátomos são tratados isto leva a uma distribuição de carga irreal, com uma quantidade excessiva de carga se acumulando por centros mais eletronegativos, embora ordenados corretamente [95, 98] . A razão disto é que como os efeitos de repulsão não são considerados a presença de um

excesso de carga num dado centro não impede que mais carga aí se acumule, o que não ocorreria se estes efeitos fossem considerados [95].

No IEHT esta deficiência é parcialmente removida permitindo-se que na expressão para os α , seja levado em consideração o acúmulo ou depleção de carga eletrônica [98].

Como demonstrado por vários autores [98], isto pode ser feito fazendo-se a eletronegatividade efetiva do sítio função de sua carga líquida. No esquema de Huckel isto equivale a fazer os elementos do Hamiltoniano dependentes das cargas atômicas livres.

Existem maneiras alternativas de se fazer isto, tais como: [95, 98].

$$\alpha_i = A_i P_i + B_i q_i + C_i \quad (109)$$

onde q_i , q_i são respectivamente a carga líquida e a população orbital calculadas dentro do esquema de Mulliken [87] A_i, B_i e C_i são parâmetros a fixar uma outra modificação introduz a dependência das cargas com os orbitais utilizados [98], utilizando-se expoentes de Slater variáveis:

$$\delta_i = \delta_i^0 + D_i q_i \quad (110)$$

onde δ_i^0 é o expoente para o átomo neutro determinado pelas regras de Slater [75] e D_i é uma constante obtida a partir dessas regras.

No entanto a maneira mais simples é considerar uma dependência linear entre os elementos da matriz e as cargas lí

quidas [95, 97, 98].

$$F_{ii} = \alpha_i - q_i \Delta\alpha_i \quad (111)$$

onde q_i é a carga líquida no átomo i , calculada MO esquema de Mulliken [87] e $\Delta\alpha_i$ é a variação de α_i com a carga q_i . Essencialmente isto é uma extensão da idéia conhecida como técnica w para elétrons pi [48]. Ao longo deste trabalho faremos uso desta expressão com a diferença que as cargas q_i serão calculadas dentro do esquema de Lowdin [89].

II-5 - O Problema de Convergência

Com os elementos diagonais do Hamiltoniano obtidos a partir de (111) a matriz F é então construída e as equações seculares (similares às do EHT) são então resolvidas. O processo envolve a construção do Hamiltoniano, a transformação de Lowdin para os orbitais, seguindo-se então à diagonalização direta e a partir desta o cálculo da população de carga. Mas agora, como existe a dependência dos elementos da matriz com as cargas, exige-se que a computação seja repetida até que a autoconsistência para as cargas seja alcançada, ou seja: que as cargas obtidas numa iteração concorram com as cargas da iteração seguinte dentro de um limite pré-estabelecido (usualmente $10^{-2} - 10^{-3}$).

No entanto, como mostraram vários autores [94, 95, 96, 97, 98] usar os resultados obtidos numa iteração como dados de entrada para a próxima iteração é um processo altamente divergente. O melhor procedimento consiste em usar um processo iterativo altamente amortecido, ou seja; usar somente uma fração

dos resultados obtidos numa interação como dados de entrada para a próxima [95]. Isto pode ser feito da seguinte maneira [95] consideramos como expressão da forma $\alpha = \alpha_0 + q\Delta\alpha$ para os elementos diagonais do Hamiltoniano, onde α_0 , $\Delta\alpha$ são os parâmetros de entrada. A cada interação novos valores para os α são obtidos a partir dos dados da interação anterior através da expressão:

$$\alpha_{n+1} = (1 - \lambda) \alpha_n + \lambda(\alpha_0 + q_n \Delta\alpha) \quad (112)$$

onde λ o parâmetro de amortecimento é tomado usualmente como $\lambda = 0.1$. As iterações são continuadas até que as cargas mantenham-se constantes dentro do valor pre-estabelecido.

II-6 - Análise dos Resultados

São mostrados a seguir os resultados para as azinas, dentro dos esquemas EHT e IEHT, com os cálculos sendo realizados inicialmente levando-se em consideração somente os primeiros vizinhos e depois considerando-se interações envolvendo todos os átomos da molécula. Os dados utilizados foram extraídos da tabela a seguir Ref [95], e o comprimento das ligações tomados como iguais a 1.42 Å

A análise dos dados mostra que se considera apenas os primeiros vizinhos ou todos os outros átomos não tem grande significação. Existem pequenas diferenças para os valores de carga, os níveis de energia também são pouco alterados (o último nível é o mais afetado mas de qualquer forma métodos LCAO não descrevem bem os níveis de "condução" [12,108] e os valores para a 'energia total' diferem ~0.5 eV.

	Hydrogen	Carbon	Nitrogen	Oxygen
Orbital	1s	2s; 2p	2s; 2p	2s; 2p
α_0 (eV)	13.60	21.20; 11.40	27.40; 14.40	30.70; 15.84
$\Delta\alpha$ (eV)	14.00	11.90	13.70	15.95
Z	1.00	1.608; 1.568	1.924; 1.917	2.246; 2.227

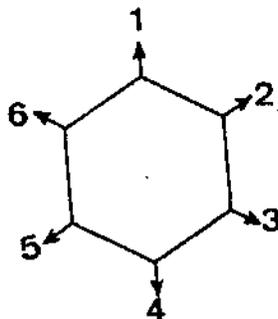
Tabela IV (Ext. Ref. 95)

Por outro lado os dados mostram que o EHT, como esperado [98] superestima as cargas para os sítios com heteroátomos (valores 1.4 - 1.5 para o nitrogênio), a aplicação do IEHT mostra valores mais razoáveis (1.14 - 1.11 para o nitrogênio), valores estes que estão em boa concordância com dados obtidos utilizando-se métodos mais sofisticados [64]. Note-se também, que embora para algumas moléculas o HMO apresente resultados similares no geral para os valores das cargas HMO e IEHT não apresenta boa concordância. Além disso também não existe concordância quanto à ordem de estabilidade das moléculas. Quanto à energia total o EHT e IEHT as diferenças não ultrapassam os 5%.

```

100  XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX:
200  XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX:
300  RESULTADOS - BENZENO - PRI-VIZ
400  XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX:
500  XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX:
600  #####
700  EHT IEHT
800  #####
900  #####
1000 =====
1100 CARGA PI NOS ATOMOS.
1200 =====
1300 1 1.000000 1.000000
1400 2 0.9999991 0.9999996
1500 3 1.000001 1.000000
1600 4 0.9999985 0.9999992
1700 5 1.000000 1.000000
1800 6 1.000000 1.000000
1900 =====
2000 =====
2100 ENERGIAS MOLECULARES / I , E(EV)
2200 =====
2300 1 -14.30117 -14.30117
2400 2 -13.14698 -13.14697
2500 3 -13.14697 -13.14697
2600 4 -8.445781 -8.445783
2700 5 -8.445780 -8.445779
2800 6 -2.372286 -2.372286
2900 =====
3000 =====
3100 ENERGIA TOTAL - (EV)
3200 =====
3300 -81.19025 -81.19022
3400 =====
3500 XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX)

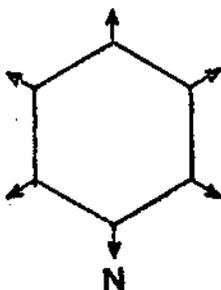
```




```

100  XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
200  XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
300  RESULTADOS - PIRIDINA - PRI-VIZ
400  XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
500  XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
600  #####
700  EHT IEHT
800  #####
900  #####
1000 #####
1100 CARGA PI NOS ATOMOS
1200 =====
1300 1 0.8716896 0.9709024
1400 2 1.010293 0.9787939
1500 3 0.7953782 0.9648172
1600 4 1.516970 1.141877
1700 5 0.7953759 0.9648161
1800 6 1.010293 0.9787936
1900 =====
2000 =====
2100 ENERGIAS MOLECULARES / I, E(EV)
2200 =====
2300 1 -15.46088 -14.70607
2400 2 -13.75903 -13.59088
2500 3 -13.14697 -13.53544
2600 4 -9.729240 -9.629042
2700 5 -8.445776 -8.692818
2800 6 -3.528932 -3.610177
2900 =====
3000 =====
3100 ENERGIA TOTAL - (EV)
3200 =====
3300 -84.73376 -83.66478
3400 =====
3500 XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX

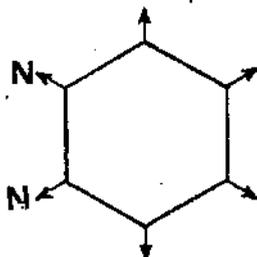
```




```

100  XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
200  XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
300  RESULTADOS - PIRIDAZINA - PRI-VIZ
400  XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
500  XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
600  #####
700  EHT IEHT
800  #####
900  #####
1000 #####
1100 CARGA PI NOS ATOMOS
1200 =====
1300 1 0.7077123 0.9404796
1400 2 0.8540157 0.9492161
1500 3 0.8540176 0.9492155
1600 4 0.7077113 0.9404803
1700 5 1.438272 1.110304
1800 6 1.438271 1.110305
1900 =====
2000 =====
2100 ENERGIAS MOLECULARES / I, E(EV)
2200 =====
2300 1 -16.12453 -15.12757
2400 2 -14.05138 -14.00179
2500 3 -13.71784 -13.98907
2600 4 -10.80680 -10.44886
2700 5 -8.980201 -9.398384
2800 6 -4.306438 -4.498022
2900 =====
3000 ENERGIA TOTAL - (EV)
3100 =====
3200 -87.78851 -86.24887
3300 =====
3400 XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX

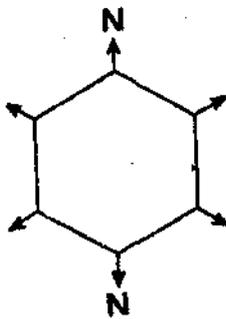
```




```

100  XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
200  XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
300  RESULTADOS - PIRAZINA - PRI-VIZ
400  XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
500  XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
600  #####
700  EHT IEHT
800  #####
900  #####
1000 #####
1100 CARGA PI NOS ATOMOS
1200 =====
1300 1 1.445728 1.113799
1400 2 0.7771366 0.9431011
1500 3 0.7771358 0.9430996
1600 4 1.445728 1.113800
1700 5 0.7771356 0.9430995
1800 6 0.7771357 0.9431009
1900 =====
2000 =====
2100 ENERGIA MOLECULARES / I, E(EV)
2200 =====
2300 1 -15.60774 -15.12413
2400 2 -15.22502 -14.05702
2500 3 -13.14698 -13.92773
2600 4 -10.79124 -10.54666
2700 5 -8.445786 -8.947348
2800 6 -5.044888 -5.211741
2900 =====
3000 =====
3100 ENERGIA TOTAL - (EV)
3200 =====
3300 -87.95947 -86.21776
3400 =====
3500 XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX

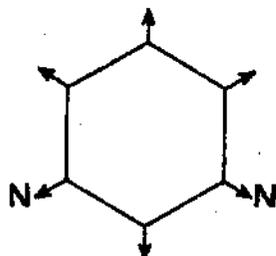
```




```

100  XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
200  XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
300  RESULTADOS - PIRIMIDINA - PRI-VIZ
400  XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
500  XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
600  #####
700  EHT IEHT
800  #####
900  #####
1000 =====
1100 CARGA PI NOS ATOMOS
1200 =====
1300 1 1.021722 0.9584518
1400 2 0.6836284 0.9364575
1500 3 1.518819 1.120032
1600 4 0.5733802 0.9285687
1700 5 1.518821 1.120032
1800 6 0.6836291 0.9364579
1900 =====
2000 =====
2100 ENERGIAS MOLECULARES / I, E(EV)
2200 =====
2300 1 -15.71775 -15.11521
2400 2 -15.00993 -14.01217
2500 3 -13.41762 -13.95008
2600 4 -10.01584 -10.15205
2700 5 -9.298221 -9.574570
2800 6 -4.767271 -4.953235
2900 =====
3000 =====
3100 ENERGIA TOTAL - (EV)
3200 =====
3300 -88.29060 -86.15491
3400 =====
3500 XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX

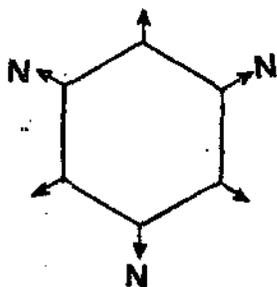
```




```

100  XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
200  XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
300  RESULTADOS - TRIAZINA - PRI-VIZ
400  XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
500  XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
600  #####
700  EHT IEHT
800  #####
900  #####
1000 =====
1100 CARGA PI NOS ATOMOS
1200 =====
1300 1 0.4777076 0.9009835
1400 2 1.522294 1.099017
1500 3 0.4777058 0.9009833
1600 4 1.522293 1.099017
1700 5 0.4777076 0.9009815
1800 6 1.522292 1.099017
1900 =====
2000 =====
2100 ENERGIAS MOLECULARES / I, E(EV)
2200 =====
2300 1 -15.91323 -15.52524
2400 2 -15.00994 -14.40075
2500 3 -15.00993 -14.40075
2600 4 -10.01584 -10.45214
2700 5 -10.01583 -10.45214
2800 6 -6.367389 -6.601459
2900 =====
3000 =====
3100 ENERGIA TOTAL - (EV)
3200 =====
3300 -91.86619 -88.65348
3400 =====
3500 XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX

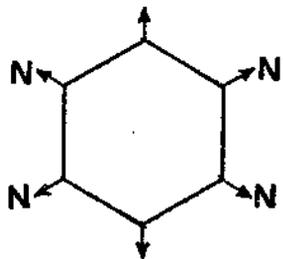
```




```

100  XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
200  XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
300  RESULTADOS - TETRAZINA - PRI-VIZ
400  XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
500  XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
600  #####
700  EHT IEHT
800  #####
900  #####
1000 =====
1100 CARGA PI NOS ATOMOS
1200 =====
1300 1 0.5846093 0.8811240
1400 2 1.207697 1.059439
1500 3 1.207695 1.059435
1600 4 0.5846097 0.8811245
1700 5 1.207693 1.059438
1800 6 1.207695 1.059439
1900 =====
2000 =====
2100 ENERGIAS MOLECULARES / I, E(EV)
2200 =====
2300 1 -16.33947 -15.98611
2400 2 -15.81302 -14.91391
2500 3 -14.44847 -14.83736
2600 4 -12.48617 -11.78017
2700 5 -9.587989 -10.42372
2800 6 -7.319779 -7.605289
2900 =====
3000 =====
3100 ENERGIA TOTAL - (EV)
3200 =====
3300 -93.20192 -91.48476
3400 =====
3500 XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX

```



CAPÍTULO III

O MÉTODO DE HUCKEL APLICADO A SÓLIDOS

III.1 - Introdução

Pretende-se neste capítulo estender as idéias de desenvolvidas no capítulo anterior para tratar sólidos, especialmente os polímeros associados com as azinas.

Pode-se pensar num sólido como o limite de uma macromolécula quando o número de constituintes desta tende ao infinito. Considere-se dentro desta idéias os níveis de energias (ocupados os não) associados com cadeias de comprimento crescente (ver fig. 1). Numa série de moléculas homogêneas, o número dos níveis aumenta com o comprimento da cadeia, enquanto que a diferença entre eles tende a diminuir. No limite, quando temos $N \rightarrow \infty$ obtemos então o sólido e a noção de níveis de energia dá origem à idéia da estrutura de faixas (bandas) [103]. Na terminologia usual note-se a analogia entre os níveis ocupados e faixas de valência, níveis desocupados e faixas de condução [103].

Além disso, como as ligações químicas nos polímeros não são diferentes das ligações usuais em moléculas orgânicas [1, 103, 104, 105, 106] os métodos de química quântica que já provaram ser efetivos na investigação da estrutura eletrônica de moléculas podem ser adaptados para descrever as propriedades eletrônicas de polímeros [103, 105, 106]

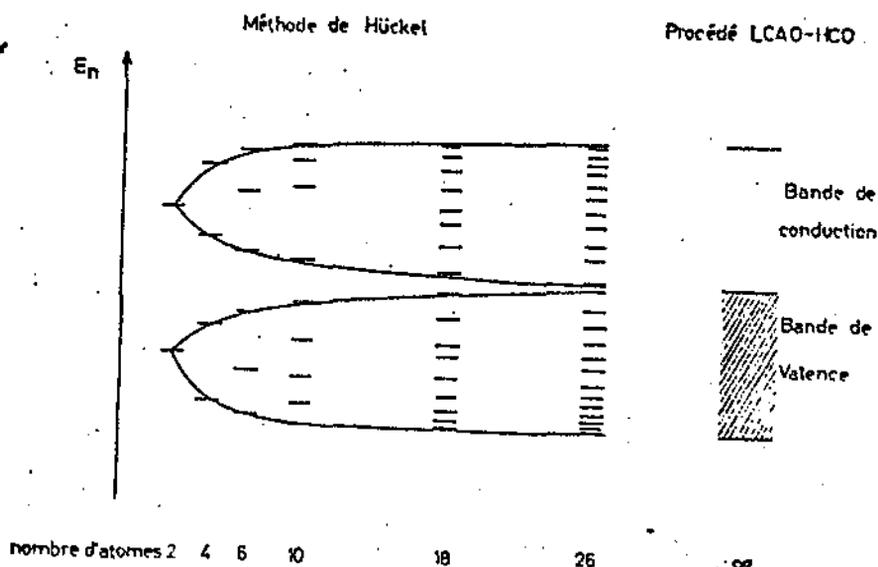


Fig. 1 - (Ext. Ref. 106)

Neste sentido os modelos monoelétrônicos têm sido e ainda são os mais utilizados para a descrição das propriedades eletrônicas em sólidos e polímeros estereoregulares [2]. Muitas vezes considerações obtidas a partir da estrutura eletrônica de moléculas permite a obtenção de informações significativas sobre os polímeros que apresentam estrutura similar [2]. O estudo das moléculas realizado no capítulo anterior baseia-se nesta idéia.

III.2 - O Método LCAO para Sólidos

Iremos desenvolver e estender aqui as idéias da aplicação do método LCAO no tratamento molecular para o ca

so de sólidos.

A teoria de faixas de sólidos pode ser vista como uma aplicação do modelo monoelétrônico a cristais, ela é fundamentalmente idêntica aos métodos MO em química quântica molecular e na aproximação LCAO é análoga ao método MO-LCAO [14].

Assim o estudo da estrutura eletrônica de um cristal reduz-se dentro do contexto da teoria de faixas a resolver a equação:

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (1)$$

ou seja; determinar os autovalores e as autofunções do Hamiltoniano efetivo:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V(\vec{r}) \quad (2)$$

onde $V(\vec{r})$ agora representa o potencial efetivo para o cristal. As autofunções monoelétrônicas assim obtidas são as chamadas "funções de Bloch" e são análogas, como iremos ver, aos MO do caso molecular [14].

Como é característico destas autofunções [14] elas são delocalizadas sobre todo o sistema. Portanto essas funções na aproximação LCAO devem ser representadas, como o nome LCAO sugere, como uma combinação linear dos orbitais atômicos de todos os átomos do cristal. Em princípio isto é feito da mesma maneira que no caso molecular, no entanto o grande número de átomos do cristal (da ordem de 10^{23} /mol) bem como a periodicidade da estrutura determinam uma forma especial para o espectro das energias e das autofunções [2; 14, 108].

O enorme número de AO no sistema leva ao aparecimento de um número correspondente de níveis de energia e de autofunções, no entanto a periodicidade da rede leva ao aparecimento de uma simetria translacional global [8, 12]. Explorar esta simetria em conjunto com a classificação dos estados torna possível reduzir o grau das equações seculares [14]. Este aspecto que no caso molecular pode parecer puramente técnico, assume um aspecto essencial para o caso de sólidos pois permite reduzir o grau das equações seculares, que seria em princípio infinito, a um número determinado pela quantidade de AO na célula unitária [14].

No que se segue iremos obter uma derivação das equações seculares LCAO partindo de procedimentos clássicos de química quântica. Este método permite o estudo de sistemas periódicos (caso de macromoléculas compostas por anéis ou unidades repetitivas) ou em um caso mais geral permite tratar sólidos.

No quadro da aproximação LCAO, os orbitais ψ_k para o sólido são da forma [2, 14, 19, 103, 108, 109]:

$$\psi_k = \sum_m \sum_{\mu} C_{km} \chi_m^{\mu} \quad (3)$$

onde χ_m^{μ} representa um orbital atômico μ centrado no átomo m . Ao longo deste trabalho estaremos tratando com o caso de um orbital atômico por átomo, assim:

$$\psi_k = \sum_m C_{km} \chi_m \quad (4)$$

No sólido a periodicidade do potencial tem re-

flexos nas autofunções, os orbitais ψ_k satisfazem ao chamado teorema de Bloch [2, 19, 103, 107] :

$$\psi_k(\vec{r} + \vec{R}_j) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_j} \psi_k(\vec{r}) \quad (5)$$

onde \vec{R}_j é um vetor da rede de Bravais.

Similarmente ao LCAO-MO temos agora:

$$\psi_{kn} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{j=1}^N \sum_{m=1}^P C_{knm} \chi_m(\vec{r} - \vec{R}_j) \quad (6)$$

os coeficientes C_{knm} são as incógnitas a determinar. Na expressão acima n representa o índice da faixa de energia, N o número de células unitárias da estrutura em questão, os índices j e m indicam a soma sobre as células unitárias e sobre os diversos orbitais atômicos em cada uma delas. O valor máximo que m assume (p) determina o número de faixas de energia do sistema (salvo degenerescência). Estes somatórios asseguram que todos os orbitais atômicos do sistema são levados em consideração.

O procedimento para encontrar o melhor conjunto de coeficientes C_{knm} é idêntico ao da seção (I.4.6). Faz-se uso do princípio variacional, obtendo-se energias através da minimização da expressão:

$$E_{kn} = \frac{\int \psi_{kn}^* F \psi_{kn} d\tau}{\int \psi_{kn}^* \psi_{kn} d\tau} \quad (7)$$

Substituindo-se ψ_{kn} na sua forma (6), segue-se:

$$\begin{aligned}
 E_{kn} &= \frac{\int \left[\sum_j e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}_j} \left[\sum_m C_{knm}^* \chi_m^*(\vec{r}-\vec{R}_j) \right] F \left[\sum_h e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_h} \left[\sum_s C_{kns} \chi_s(\vec{r}-\vec{R}_h) \right] \right] d\tau \right.}{\int \left[\sum_j e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}_j} \left[\sum_m C_{knm}^* \chi_m^*(\vec{r}-\vec{R}_j) \right] \left[\sum_h e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_h} \left[\sum_s C_{kns} \chi_s(\vec{r}-\vec{R}_h) \right] \right] d\tau} \\
 &= \frac{\sum_j \sum_h e^{i\vec{k}\cdot(\vec{R}_h-\vec{R}_j)} \sum_m \sum_s C_{knm}^* C_{kns} \int \chi_m^*(\vec{r}-\vec{R}_j) F \chi_s(\vec{r}-\vec{R}_j) d\tau}{\sum_j \sum_h e^{i\vec{k}\cdot(\vec{R}_h-\vec{R}_j)} \sum_m \sum_s C_{knm}^* C_{kns} \int \chi_m^*(\vec{r}-\vec{R}_j) \chi_s(\vec{r}-\vec{R}_j) d\tau} \quad (8)
 \end{aligned}$$

Introduzindo a notação:

$$F_{ms}^{h-j} \equiv \int \chi_m^*(\vec{r}-\vec{R}_j) F \chi_s(\vec{r}-\vec{R}_h) d\tau \quad (9)$$

$$S_{ms}^{h-j} \equiv \int \chi_m^*(\vec{r}-\vec{R}_j) \chi_s(\vec{r}-\vec{R}_h) d\tau \quad (10)$$

Como todas as células unitárias são equivalentes, podemos tomar j como a célula de referência. Tomando $j=0$, eliminamos um índice:

$$F_{ms}^{h-j} = F_{ms}^h \quad (11)$$

$$S_{ms}^{h-j} = S_{ms}^h \quad (12)$$

Incorporando essas informações para a expressão (8) obtemos:

$$E_{kn} = \frac{\sum_h e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_h} \sum_m \sum_s C_{knm}^* C_{kns} F_{ms}^h}{\sum_h e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_h} \sum_m \sum_s C_{knm}^* C_{kns} S_{ms}^h} \quad (13)$$

Para aplicar o cálculo de variações é mais prático escrever (13) na forma:

$$E_{kn} \left[\sum_h e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_h} \sum_m \sum_s S_{ms}^h \right] = \left[\sum_h e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_h} \sum_m \sum_s C_{knm}^* C_{kns} F_{ms}^h \right] \quad (14)$$

Calculando-se $\frac{\partial}{\partial C_{knt}^*}$ ou $\left[\frac{\partial}{\partial C_{knt}^*} \right]$ para a expressão acima, obtemos:

$$\begin{aligned} \frac{\partial E_{kn}}{\partial C_{knt}^*} \left[\sum_h e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_h} \sum_m \sum_s C_{knm}^* C_{kns} S_{ms}^h \right] + E_{kn} \frac{\partial}{\partial C_{knt}^*} \left[\sum_h e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_h} \sum_m \sum_s C_{knm}^* C_{kns} S_{ms}^h \right] = \\ = \sum_h e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_h} \frac{\partial}{\partial C_{knt}^*} \left[\sum_m \sum_s C_{knm}^* C_{kns} F_{ms}^h \right] \end{aligned} \quad (15)$$

Para que a energia seja um mínimo devemos ter independente e simultaneamente:

$$\left[\frac{\partial E_{kn}}{\partial C_{knt}^*} = 0 \right], \quad \frac{\partial E_{kn}}{\partial C_{knt}^*} = 0, \quad t = 1, 2, \dots, p \quad (16)$$

Segue-se de (15):

$$\begin{aligned} E_{kn} \frac{\partial}{\partial C_{knt}^*} \left[\sum_h e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_h} \sum_m \sum_s C_{knm}^* C_{kns} S_{ms}^h \right] = \\ = \left[\sum_h e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_h} \frac{\partial}{\partial C_{knt}^*} \sum_m \sum_s C_{knm}^* C_{kns} F_{ms}^h \right] \end{aligned} \quad (17)$$

Desmembrando os somatórios em termos de t , e calculando $\frac{\partial}{\partial C_{knt}^*}$ ficamos com:

$$E_{kn} \sum_h e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_h} [C_{knt} F_{tt}^h + \sum_{s \neq t} C_{kns} S_{ts}^h] =$$

$$= [\sum_h e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_h} [C_{knt} F_{tt}^h + \sum_{s \neq t} C_{kns} F_{ts}^h]] \quad (18)$$

$$E_{kn} \sum_h e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_h} [\sum_s C_{kns} S_{ts}^h] = \sum_h e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_h} [\sum_s C_{kns} F_{ts}^h]$$

$$\sum_s C_{kns} [\sum_h e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_h} (F_{ts}^h - E_{kn} S_{ts}^h)] = 0 \quad t = 1, 2, \dots, p \quad (19)$$

Observa-se a similiaridade com (I.124). As expressões acima constituem a aproximação LCAO-CO (CO-Crystalline Orbitals). A partir deste ponto iremos introduzir as aproximações que dão origem ao HCO (Huckel Crystalline Orbitals)

III.3 - O Método LCAO-HCO

As aproximações que dão origem ao HCO são completamente análogas ao caso molecular, valendo também as justificativas das mesmas.

Indicamos abaixo esquematicamente estas aproximações:

$$S_{ms}^h = 0 \quad \text{se } h \neq 0$$

$$S_{ms}^h = \delta_{ms}^0 \quad h = 0$$

$$F_{ms}^h = \beta \quad \text{se } \underline{m} \text{ e } \underline{s} \text{ são vizinhos imediatos}$$

$$F_{ms}^0 = \alpha \quad \text{se } m = s$$

$$F_{ms}^h = 0 \quad \text{se } \underline{s} \text{ e } \underline{m} \text{ não são vizinhos imediatos}$$

Com base nestas aproximações reduzimos (19) a :

$$\sum_s C_{kns} \left[\sum_h e^{i\vec{h} \cdot \vec{R}_h} \beta_{ts}^h - E_{kn} \delta_{ts}^0 \right] = 0 \quad t = 1, 2, \dots, p \quad (20)$$

Para que o sistema acima tenha solução não trivial é necessário que o determinante associado a (20) seja nulo:

$$\left| \sum_h e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_h} \beta_{ts}^h - E_{kn} \delta_{ts}^0 \right| = 0 \quad (21)$$

A resolução deste determinante fornece as energias associadas aos orbitais cristalinos em função dos parâmetros α e β . Tratando-se de sólidos os autovalores em função de \underline{k} determinam a estrutura de faixas. Os coeficientes C_{kns} são obtidos resolvendo-se o sistema secular, tendo-se em conta a condição de normalização:

$$\int \psi_{kn}^* \psi_{kn} d\tau = 1 \quad (22)$$

III.3.1 - As Cargas e as Ordens de Ligação no LCAO-HCO

O paralelo entre LCAO-HMO e o LCAO-HCO pode ser estendido para tratar as cargas e as ordens de ligação [2, 103, 106]. Iremos demonstrar que se pode escrever uma expressão para a energia eletrônica completamente equivalente ao caso molecular:

$$E = \sum_r \alpha_r q_r + 2 \sum_{\substack{rs \\ r < s}} P_{rs} \beta_{rs} \quad (23)$$

Para se obter uma expressão deste tipo para sistemas periódicos, parte-se da relação:

$$E_T = \sum_{kn} \mu_{kn} E_{kn} \quad (24)$$

onde μ_{kn} é o número de ocupação. Tomando-se a equação de índice t do sistema secular:

$$C_{knt} (\alpha_t + \sum_{h \neq 0} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_h} \beta_{tt}^h - E_{kn}) + \sum_{m \neq t} C_{knm} \sum_h e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_h} \beta_{tm}^h = 0$$

Multiplicando por C_{knt}^* e somando sobre t :

$$\sum_t \{ (\alpha_t + \sum_{h \neq 0} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_h} \beta_{tt}^h - E_{kn}) C_{knt} C_{knt}^* + \sum_{m \neq t} C_{knm} C_{knt}^* \sum_h e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_h} \beta_{tm}^h \} = 0 \quad (25)$$

Como consequência da condição de normalização (22), temos que :

$$\sum_m C_{knm}^* C_{knm} = 1 \quad (26)$$

o que reduz (25) a:

$$\sum_t C_{knt} C_{knt}^* \alpha_t + \sum_t C_{knt} C_{knt}^* \sum_h e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_h} \beta_{tt}^h - E_{kn} +$$

$$+ \sum_t \sum_{m \neq t} C_{knt} C_{knt}^* \sum_h e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_h} \beta_{tm}^h = 0 \quad (27)$$

Somando sobre todas as expressões de tipo (27) para todos os valores de \underline{k} e \underline{n} , tendo em conta o fator de ocupação dos níveis, obtemos:

$$\sum_{nk} \mu_{kn} \left\{ \sum_t \alpha_t C_{knt} C_{knt}^* + \sum_t C_{knt} C_{knt}^* \sum_h e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_h} \beta_{tt}^h - E_{kn} + \right.$$

$$\left. + \sum_t \sum_{m \neq t} \sum_h e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_h} \beta_{tm}^h \right\} = 0 \quad (28)$$

Segue-se

$$\sum_{kn} \mu_{kn} E_{kn} = E_T = \sum_t \alpha_t \left[\sum_{kn} \mu_{kn} C_{knt} C_{knt}^* \right] +$$

$$+ \sum_t \sum_m \sum_h \left[\mu_{kn} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_h} C_{knt} C_{knt}^* \beta_{tm}^h \right] \quad (29)$$

Definindo de forma similar ao caso molecular:

$$q_t = \frac{1}{N} \sum_{kn} \mu_{kn} C_{knt} C_{knt}^* \quad (30)$$

$$P_{tm}^h = \frac{1}{N} \sum_{kn} \mu_{kn} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_h} C_{knt} C_{knt}^* \quad (31)$$

Assim podemos escrever a energia total como:

$$E = N \left\{ \sum_t q_t \alpha_t + \sum_t \sum_m \sum_h p_{tm}^h s_{tm}^h \right\} \quad (32)$$

expressão similar ao caso molecular.

No caso de sólidos, como é usual [12, 19, 107] a somatória em \underline{k} é transformada numa integral na primeira zona de Brillouin. Neste caso as expressões (30) e (31) transformam-se em:

$$q_t = \frac{2}{V} \int_{ZB} C_{knt}^* C_{knt} dk \quad (33)$$

$$p_{tm}^h = \frac{2}{V} \int_{ZB} C_{knt}^* C_{knm} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_h} dk \quad (34)$$

onde V é o volume da célula recíproca.

Uma outra maneira de se obter a energia total é uma integração direta da função E_{kn} na primeira zona de Brillouin.

Vale a pena mencionar que embora o método LCAO-HCO que tratamos aqui seja formalmente equivalente ao método da aproximação dos elétrons quasi-atômicos (ou método tight-binding) eles não são iguais [103].

A utilidade da conexão entre o estudo de moléculas e sólidos dentro do esquema de Huckel é bem evidenciado, como mostramos nas tabelas II e III, pelos resultados para um grupo de moléculas com um número crescente de células unitárias

Les energies et les indices de liaison entre atomes non voisins.

Energies	LCAO-HMO				LCAO-HCO	
	n	10×10	18×18	26×26	34×34	∞
ϵ_{11}		1,9188	1,9727	1,9864	1,9919	2,0000
ϵ_{11}		0,2846	0,1651	0,1162	0,0897	0,0000
ϵ_{11}^*		-0,2846	-0,1651	-0,1162	-0,0897	0,0000
ϵ_{12}		-1,9188	-1,9727	-1,9864	-1,9919	-2,0000

Indices de liaison							
i	l	h					
1	2	0	0,7297	0,6899	0,6740	0,6654	0,6366
1	2	-1	0,5440	0,5879	0,5996	0,6081	0,6366
1	2	1	-0,3135	-0,2677	-0,2505	-0,2415	-0,2122
1	2	-2	-0,1107	-0,1587	-0,1752	-0,1838	-0,2122
1	2	2	0,2468	0,1866	0,1672	0,1574	0,1273
1	2	-3	---	0,0711	0,0897	0,0987	0,1273
1	2	3	---	-0,1560	-0,1329	-0,1220	-0,0909
1	2	-4	---	-0,0295	-0,0520	-0,0619	-0,0909
1	2	4	---	0,1444	0,1155	0,1032	0,0707
1	2	-5	---	---	0,0297	0,0409	0,0707

T A B I

Les energies et les indices de liaison pour des polyacènes de 3, 5, 7, et 9 mailles.

Energies	Hückel				LCAO-HCO
	12×12	20×20	28×28	36×36	∞
ϵ_{11}	2,3580	2,4790	2,5117	2,5344	2,5615
ϵ_{11}	0,6990	0,0890	0,0521	0,0339	0,0000
ϵ_{11}^*	-0,6990	-0,0890	-0,0521	-0,0339	0,0000
ϵ_{12}	-2,3580	-2,4790	-2,5117	-2,5344	-2,5615

Indices de liaison							
i	l	h					
1	2	0	0,6877	0,6401	0,6212	0,6117	0,5921
1	2	1	0,1972	0,5486	0,5661	0,5744	0,5921
1	2	-1	-0,2840	-0,2121	-0,1861	-0,1736	-0,1504
1	2	2	---	-0,1011	-0,1239	-0,1331	-0,1504
1	2	-2	---	0,1486	0,1098	0,0924	0,0639
1	2	3	---	---	0,0287	0,0458	0,0639
2	3	0	0,4470	0,4438	0,4410	0,4393	0,4369
2	3	1	-0,1738	-0,1552	-0,1482	-0,1448	-0,1409
2	3	-1	-0,1319	-0,1415	-0,1422	-0,1418	-0,1409
2	3	2	---	0,0941	0,0782	0,0720	0,0657
2	3	-2	---	0,0561	0,0637	0,0652	0,0657
1	4	-1	-0,2157	-0,2820	-0,3194	-0,3429	-0,4335
1	4	-2	---	0,0239	0,0470	0,0634	0,1374
1	4	0	-0,1569	-0,0557	-0,0038	0,0286	0,1374
1	4	1	0,3575	0,1881	0,1116	0,0684	-0,0622
1	4	2	---	-0,3053	-0,1882	-0,1279	0,0302

e o caso do sólido.

Observe-se que considerar o sólido como o limite de uma macromolécula quando $N \rightarrow \infty$ parece bem justificada para estes sistemas [103].

III.4 - O Conceito de Densidade de Estados

Desde 1971 [110] a espectroscopia fotoeletrônica vem sendo aplicada a polímeros, esta técnica parece ser eficaz para o estudo da distribuição dos níveis eletrônicos destes. Como no caso de moléculas aqui também a teoria quântica se mostra ser bastante eficaz na interpretação dos espectros [110]. Por essas razões já discutidas anteriormente numerosos cálculos de estrutura de faixas tem sido publicados [110], mas raramente comparados com dados experimentais similares.

A descrição clássica dos níveis de energia em termos de estrutura de faixa E_{nk} não é o melhor meio para efetuar comparações com dados experimentais, pois a estrutura de faixa não é medida diretamente [111]. Para fazer estas comparações é necessário uma função mais apropriada; a densidade de estados eletrônicos, que tem vantagem de permitir uma descrição global dos níveis de energia e permite uma comparação mais direta com o experimento [2, 103, 109, 110, 111].

Além disso, mesmo quando não se está interessado em comparações experimentais, como ao presente caso, a densidade de estados é bastante útil, pois como fornece uma descrição sintética dos níveis de energia fica mais fácil visualizar valores como a largura das faixas e a largura do "Gap".

A densidade de estados $D(E)$ é definida como o nú-

mero de níveis eletrônicos permitidos por unidade de energia [19, 107, 110, 111] :

$$D(E) = \frac{2V}{(2\pi)^3} \sum_n \int_{ZB} \frac{dS_E}{|\nabla_{\mathbf{k}} E_n(\mathbf{k})|_{E_n(\mathbf{k})=E}} \quad (35)$$

ou

$$D(E) = \frac{2V}{(2\pi)^3} \sum_n \int_{ZB} \delta(E - E_n(\mathbf{k})) d^3k \quad (36)$$

onde $E_n(\mathbf{k}) = E_{nk}$, n é o índice de faixas de energia, ZB é a primeira zona de brillouin e \mathbf{k} é um vetor do espaço recíproco definido nela. A existência do fator 2 no numerador é devido à degenerescência de spin.

Como no presente caso estamos lidando com sistemas unidimensionais estas expressões reduzem-se a:

$$D(E) = \left(\frac{a}{\pi}\right) \sum_n \left(\frac{dk}{dE_n(k)}\right)_{E_n(k)=E} \quad (37)$$

$$D(E) = \left(\frac{a}{\pi}\right) \sum_n \int_{ZB} \delta(E - E_n(k)) dk \quad (38)$$

onde a é o comprimento do vetor translação da rede de Bravais.

Embora conceitualmente simples, a avaliação numérica da distribuição de estados eletrônicos não o é [2]. Quando a primeira derivada de $E_n(k)$ vai a zero tem-se uma grande contribuição para a densidade de estados, dando origem a singularidades no espectro. Conhecemos a priori pelo menos três valores de k onde $E'(k)$ se anula [2, 15, 16, 110, 111], são os pontos $k = 0, \pm \pi/a$. Outros pontos podem ocorrer mas seu número e posição não podem ser previstos a priori.

Quando se vai tratar o problema computacionalmente, temos que lidar com uma nova função, $D(E_i)$, o histograma da densidade de estados eletrônicos. Esta função exibe o mesmo comportamento que $D(E)$, mas apresenta picos finitos, sendo então uma média de $D(E)$ sobre intervalos de energia [2].

Isto pode ser feito aproximando-se a integral (38) por:

$$\frac{1}{\alpha_i} n(E_n(k), E_n^i(k), E_n^{i+1}(k)) \quad (39)$$

onde

$$E_n^{i+1} = E_n^i + \Delta E \quad (40)$$

$$n(E_n(k), E_n^i(k), E_n^{i+1}(k)) = \begin{cases} 1 & \text{se } E_n^i(k) < E_n(k) < E_n^{i+1}(k) \\ 0 & \text{em qualquer outro caso} \end{cases} \quad (41)$$

$$\alpha_i = \frac{E_n^{i+1} - E_n^i}{\Delta E} \quad (42)$$

Obtemos o histograma varrendo a energia em um intervalo que cubra todas as faixas. O intervalo ΔE é escolhido de forma a estabilizar o histograma e a integral da densidade de estados deve ser igual a $2n$, se se toma k no intervalo $[-\pi/a, \pi/a]$, ou igual a n , quando como é usualmente feito devido à simetria de $E_n(k)$, toma-se k no intervalo $[0, \pi/a]$ ($2n$ é o número de elétrons por célula unitária).

Quando se deseja uma comparação direta com o espectro experimental deve-se efetuar ainda uma transformação sobre $D(E_i)$ [110] para efeito de simulação.

III.5 - O HCO Aplicado a Polímeros

Iremos agora aplicar as idéias das secções anteriores para tratar o problema específico de estrutura eletrônica dos polímeros conjugados "azabenzênicos".

Como o modelo HCO é bastante simplificado o objetivo é obter resultados, em primeira aproximação, para comparação com os resultados que serão obtidos com métodos mais sofisticados permitindo assim uma avaliação mais acurada sobre a contribuição para a estrutura eletrônica de aspectos isolados, tais como: efeitos topológicos da estrutura geométrica, inclusão das integrais de superposição, efeitos de vizinhos não imediatos, etc., bem como traçar o paralelo com os resultados obtidos para moléculas.

Os polímeros em questão apresentam a seguinte estrutura:

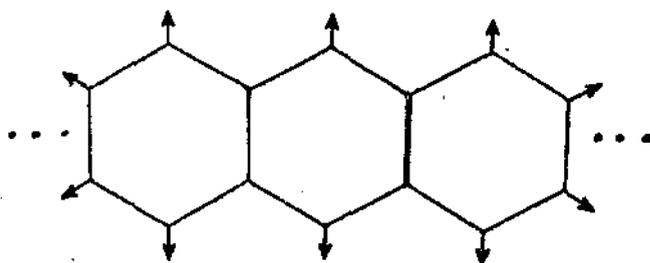


Fig. 2 - Estrutura dos polímeros azabenzênicos

Estamos lidando com uma estrutura unidimensional que pode ser descrita de forma completa por uma sequência de unidades como no quadro da figura abaixo:

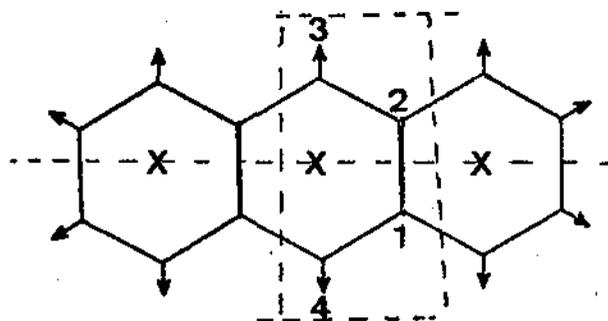


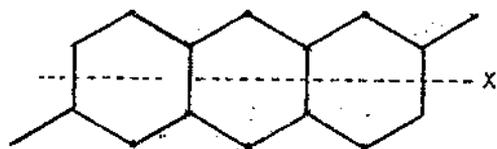
Fig. 3

Nesta figura o símbolo (X) representa os pontos da rede unidimensional e a região tracejada contendo 4 átomos (1, 2, 3, 4) representa a célula unitária do material. Observe-se que neste caso $\underline{k} \cdot \underline{a} = ka$.

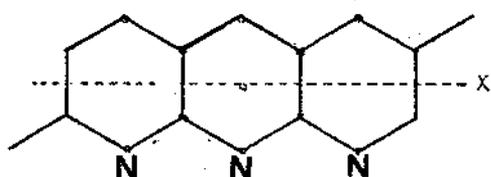
Como estamos lidando com polímeros relacionados com as azinas, os átomos (1, 2, 3, 4) são o carbono ou nitrogênio. Alguns desses polímeros recebem nomes especiais na literatura [12], embora não exista sempre uma concordância na nomenclatura [112]. Como estamos efetuando um estudo comparativo relacionado com as moléculas, iremos usar a seguinte notação para descrever tais estruturas; iremos designá-los por pol-(X), onde X é o nome da molécula cuja repetição gera a estrutura sugerida. Assim a partir do grupo de azinas descrito no capítulo II, podemos obter as seguintes estruturas poli-

méricas:

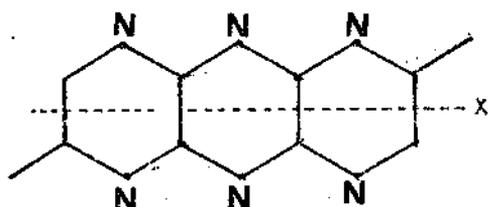
I. Pol-(benzeno)



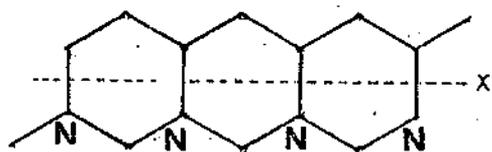
II. Pol-(piridina)



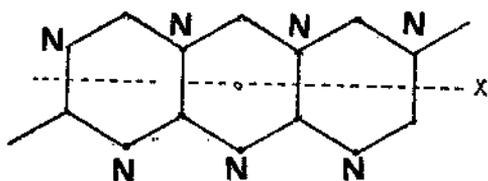
III. Pol-(pirazina)



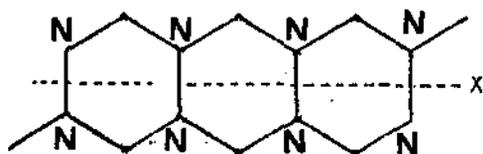
IV. Pol-(pirimidina)



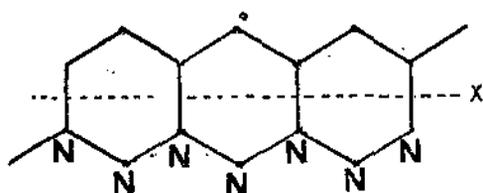
V. Pol-(triazina)



VI. Pol-(tetrazina)



VII. Pol-(triazina2)



A "construção" do sólido a partir das moléculas cria novas situações devido à topologia da rede. Por exemplo, a estrutura V. Pol-(triazina) é completamente equivalente a uma estrutura Pol-(pirimidina) se utilizamos a estrutura configuracional alternativa (ver cap. II) para a molécula de pirimidina. Da mesma forma a estrutura VII designada por Pol-(triazina2) sugere uma molécula com três átomos de nitrogênio dispostos de maneira tal que não tem equivalente entre as azinas, sugerindo assim uma estrutura polimérica com propriedades eletrônicas sem similar com o caso molecular.

III.6 - Obtenção do Determinante Secular

Consideramos a estrutura abaixo:

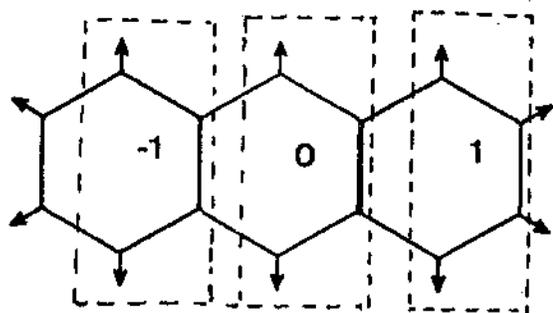


Fig. 4

Observa-se que estão indicadas três células unitárias ($0, \pm 1$). Como temos quatro átomos por célula unitária, cada um contribuindo somente com um orbital atômico, seja carbono ou nitrogênio, obtemos então um determinante de ordem 4, que de acordo com (21) pode ser escrito na forma:

$$\begin{array}{c|cccc|}
 \text{átomo} & 1 & \alpha_1 - E & \beta_{1-2} & 0 & \beta_{1-4}(1 + e^{ika}) & \\
 & 2 & \beta_{2-1} & \alpha_2 - E & \beta_{2-3}(1 + e^{ika}) & 0 & \\
 & 3 & 0 & \beta_{3-2}(1 + e^{-ika}) & \alpha_3 - E & 0 & \\
 & 4 & \beta_{4-1}(1 + e^{-ika}) & 0 & 0 & \alpha_4 - E & \\
 \hline
 & & & & & & = 0 \quad (43)
 \end{array}$$

Os termos $\beta_{ij}(1 + e^{\pm ika})$ advêm das interações com os átomos da própria célula ($h = 0$) e com os átomos das células vizinhas ($h = \pm 1$).

Faremos uso das mesmas aproximações do caso molecular para tratar heterosubstituições, ou seja:

$$\beta_{ij}^{C-C} = \beta_{ij}^{N-N} = \beta_{ij}^{C-N} \quad (44)$$

$$\alpha_i^N = \alpha_i^C + \delta_N \beta, \quad \delta_n = 0.4 \quad (45)$$

Para efeitos de cálculo tomamos como sendo o zero de energia e estas espessas em $|\beta|$.

A estrutura de banda faixa é obtida resolvendo-se o problema de autovalores e autovetores [43] variando-se \underline{k} dentro da primeira zona de Brillouin (esquema de faixas reduzido). Mas como \underline{k} varia quase continuamente e nós s \bar{o} efetuamos o cálculo para alguns valores discretos de \underline{k} (limitações computacionais) existe o problema da escolha de um n \bar{u} mero m \bar{i} nimo de pontos para fornecer uma descrição razoável. No presente trabalho, salvo especificações em contrário, os cálculos foram efetuados utilizando 1500 valores de \underline{k} igualmente espaçados (\underline{k} tomado entre 0 e π/a) na zona de Brillouin, com resultados satisfatórios para permitir o cálculo da energia eletrônica total e das cargas dentro do esquema da expressão [33].

III.7 - Resultados HCO

No que se segue apresentamos os resultados da estrutura de bandas (faixas) e da densidade de estados para as diversas estruturas poliméricas, bem como as cargas π nos átomos da célula unitária e a energia total por célula unitária.

Baseados na idéia de que as ligações nos políme

meros não são diferentes das ligações nas moléculas, utilizamos para os polímeros a mesma parametrização das moléculas.

A comparação de resultados para as cargas nas moléculas e sólidos mostra que existem dois aspectos distintos; a modificação topológica quando da formação do polímero (os átomos passam a ter maior número de vizinhos imediatos) e o papel da diferença de eletronegatividade. A simples adição de vizinhos do mesmo tipo não tem efeito sobre as cargas, como é o caso do benzeno. Por outro lado a diferença de eletronegatividade provoca um acúmulo maior de carga como no caso da pol-piridina. A importância da disposição geométrica é bem ilustrado pelos exemplos da pol-piridina e pol-pirimidina, ambas possuindo um único átomo de nitrogênio na célula unitária mas distintos topologicamente (dois e três vizinhos imediatos respectivamente) o que provoca uma diferença de carga para esses átomos (ver tabelas)

A análise das estruturas de faixas evidencia que as estruturas são todas distintas (embora algumas sejam bastante semelhantes como o caso do par pol(pirimidina-tetrazina) e do trio pol(piridina-triazina-triazina 2), especialmente o par (triazina-triazina2)) como evidencia o cálculo da energia total. Um caso interessante é o do par pol(tetrazina-pirazina) que embora apresentem estruturas de faixas distintas apresentam as mesmas energia total.

A simplicidade das equações seculares no HCO permite uma fácil redução analítica das equações permitindo assim distinguir as diversas contribuições (através do estudo comparativo da influência dos fatores topológicos, número de coordenação e tipo de átomo) para o comportamento eletrônico e estabilidade do sistema.

Resolvendo-se o determinante (43) para o valor $k = \pi/a$ (extremo da zona de Brillouin), obtêm-se para as energias:

$$E_1 = \frac{(\alpha_1 + \alpha_2) + \sqrt{(\alpha_1 - \alpha_2)^2 + 4\beta^2}}{2} \quad (46)$$

$$E_2 = \alpha_3 \quad \text{ou} \quad \alpha_4 \quad (47)$$

$$E_3 = \alpha_4 \quad \text{ou} \quad \alpha_3 \quad (48)$$

$$E_4 = \frac{(\alpha_1 + \alpha_2) - \sqrt{(\alpha_1 - \alpha_2)^2 + 4\beta^2}}{2} \quad (49)$$

Destes resultados é imediato prever-se a existência de faixa proibida (gap) entre a segunda faixa de valência e a primeira de condução (para $k = \pi/a$) quando os átomos do tipo 3 e 4 na célula unitária forem diferentes (embora isto não seja um fato geral, para este tipo de estruturas isto acontece). Assim é previsível a existência de gap para as estruturas do pol(piridina-triazina-triazina 2) e a largura do gap vem determinada por $Lg = \alpha_3 - \alpha_4$.

III.8 - A Aplicação do EHT e do IEHT a Sólidos

A aplicação do EHT e de sua versão iterativa para tratar sólidos não apresenta grandes dificuldades. O procedimento é similar ao caso molecular, sendo que o ponto de partida são as eq. (19).

De uma maneira simplificada podemos descrever

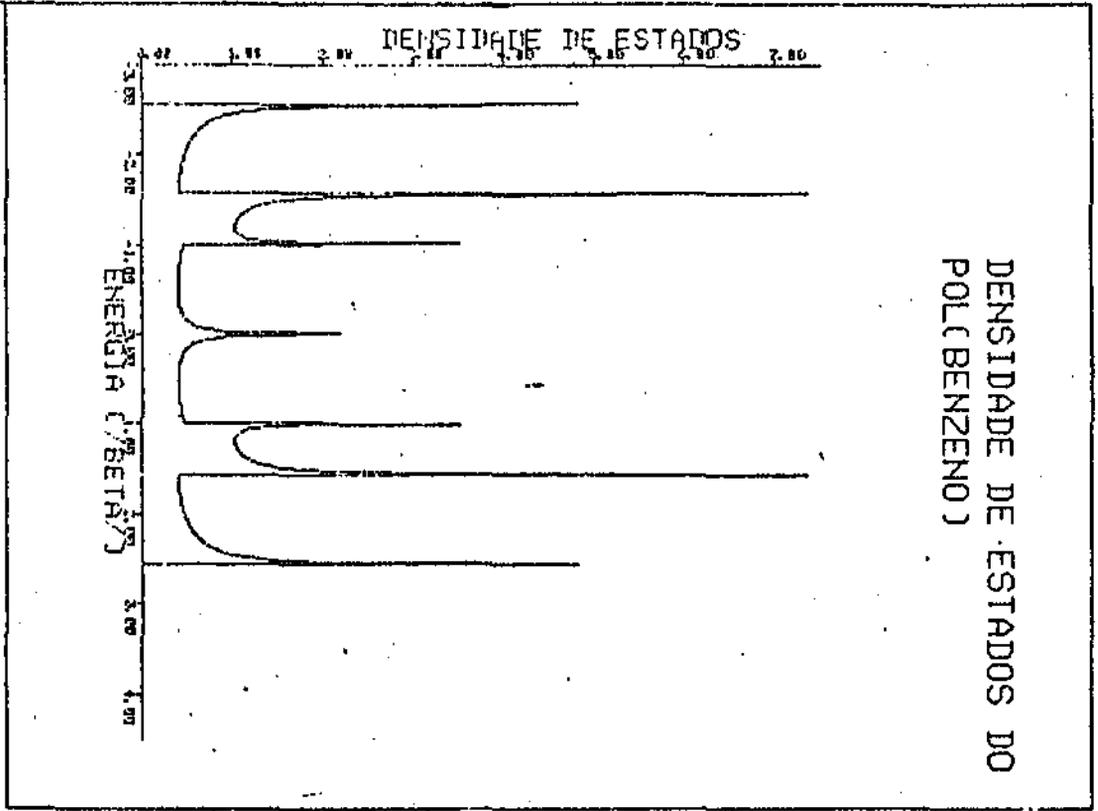
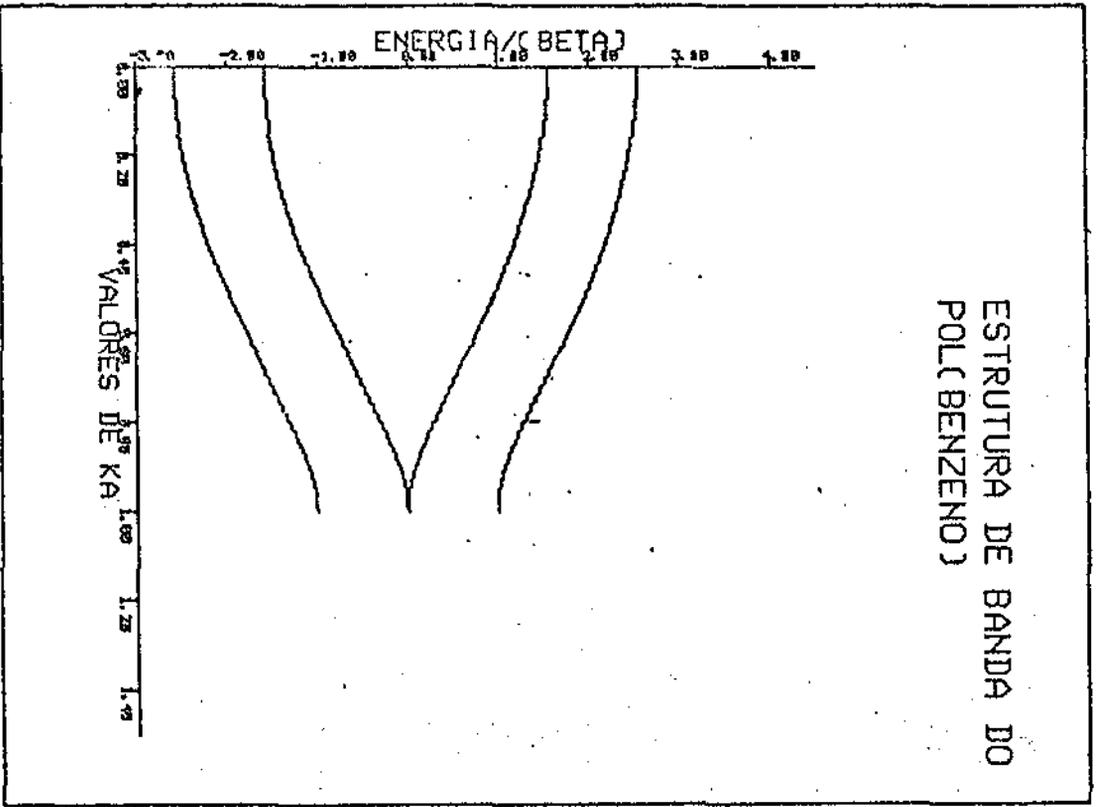


Fig. 5

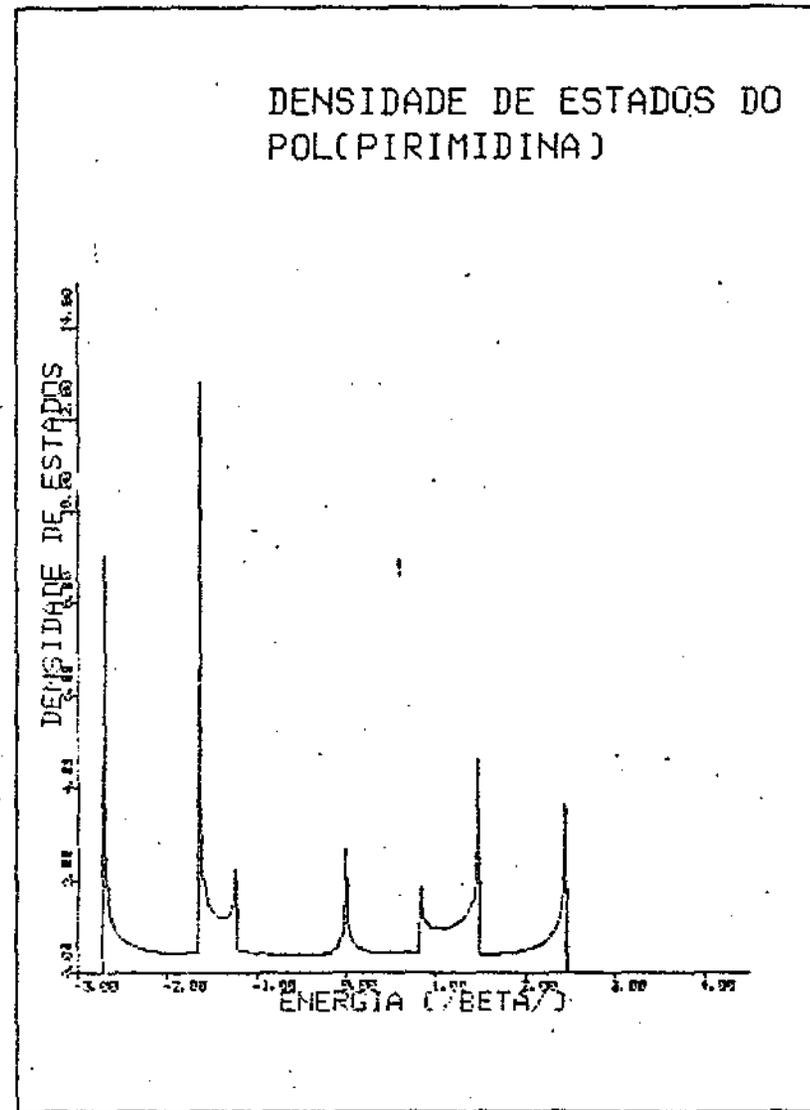
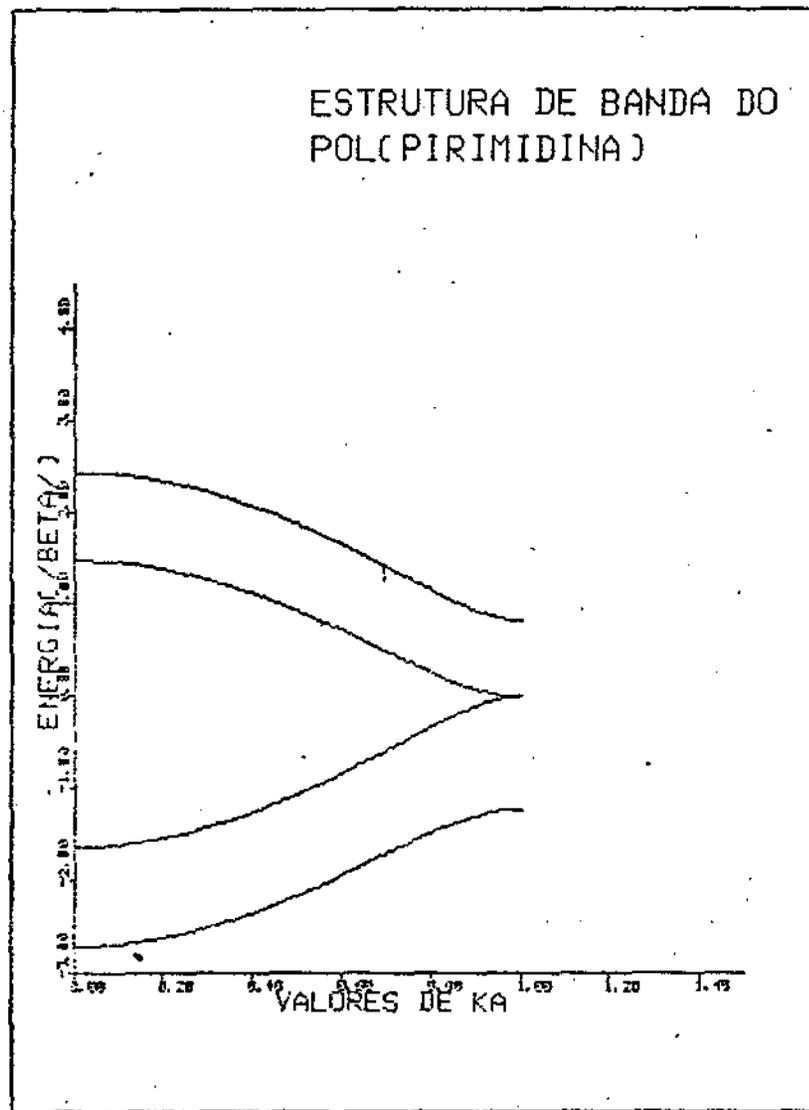
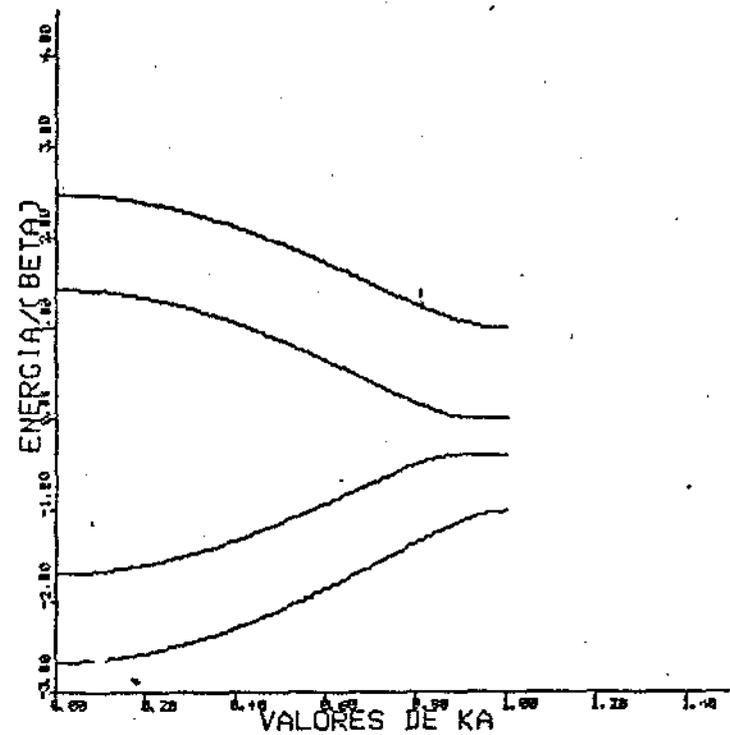


Fig. 6

ESTRUTURA DE BANDA DO
POL(PIRIDINA)



DENSIDADE DE ESTADOS DO
POL(PIRIDINA)

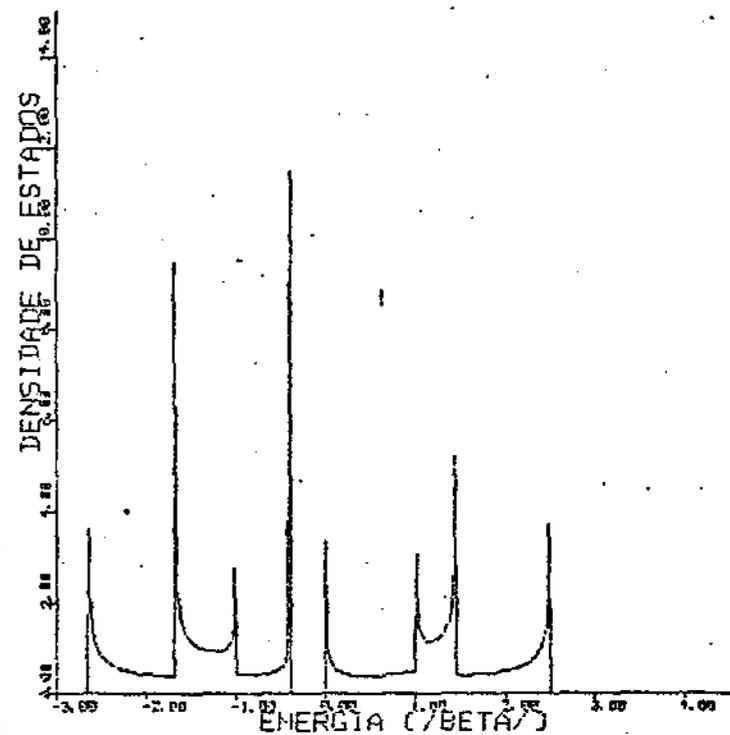


Fig. 7

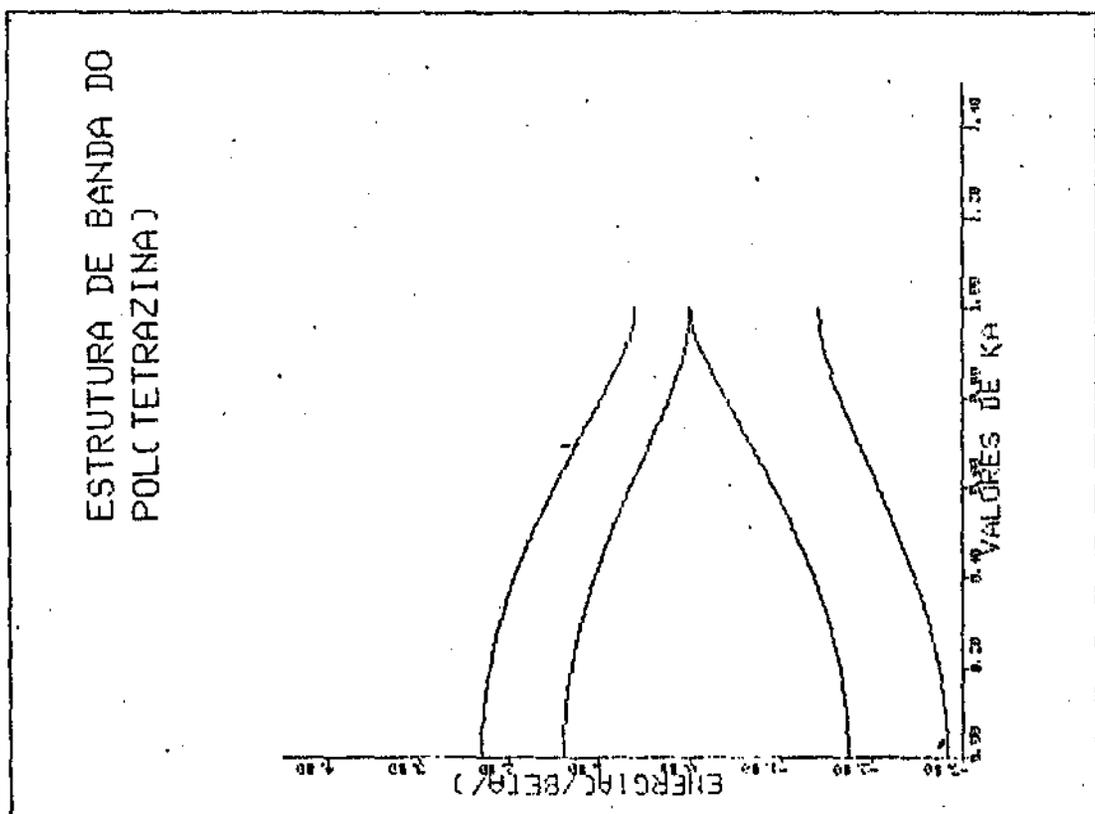
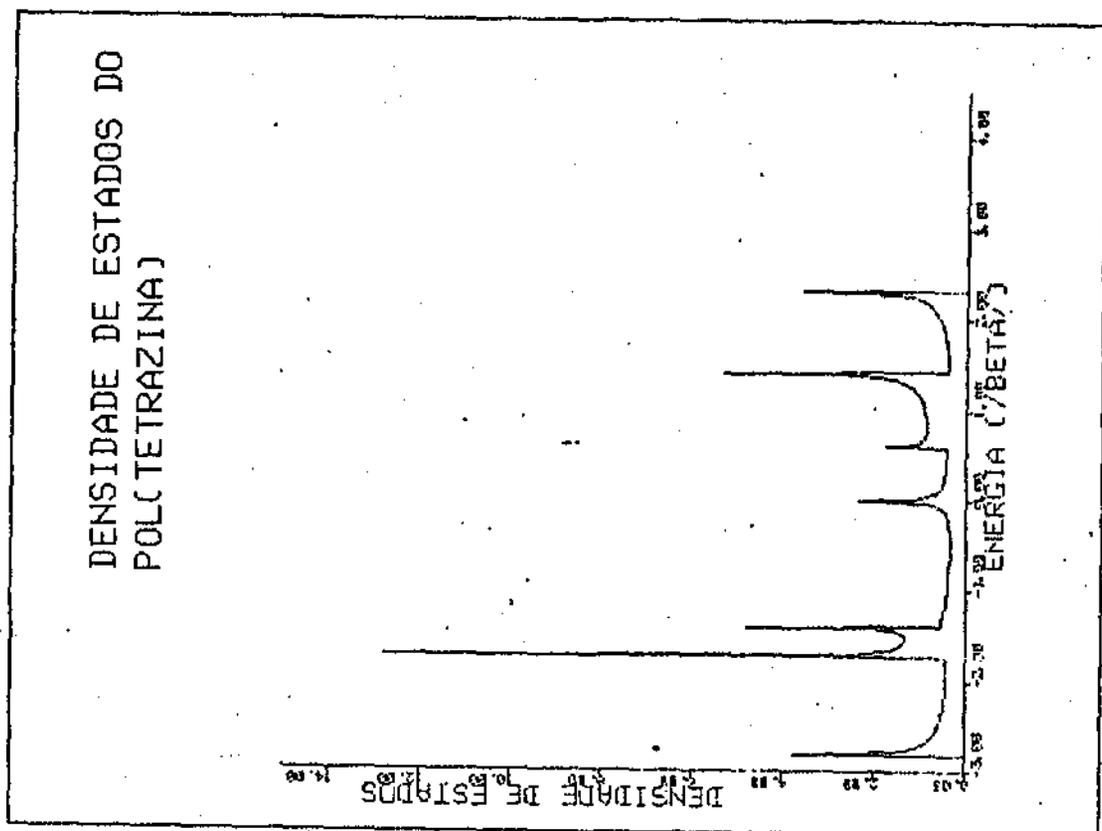


Fig. 8

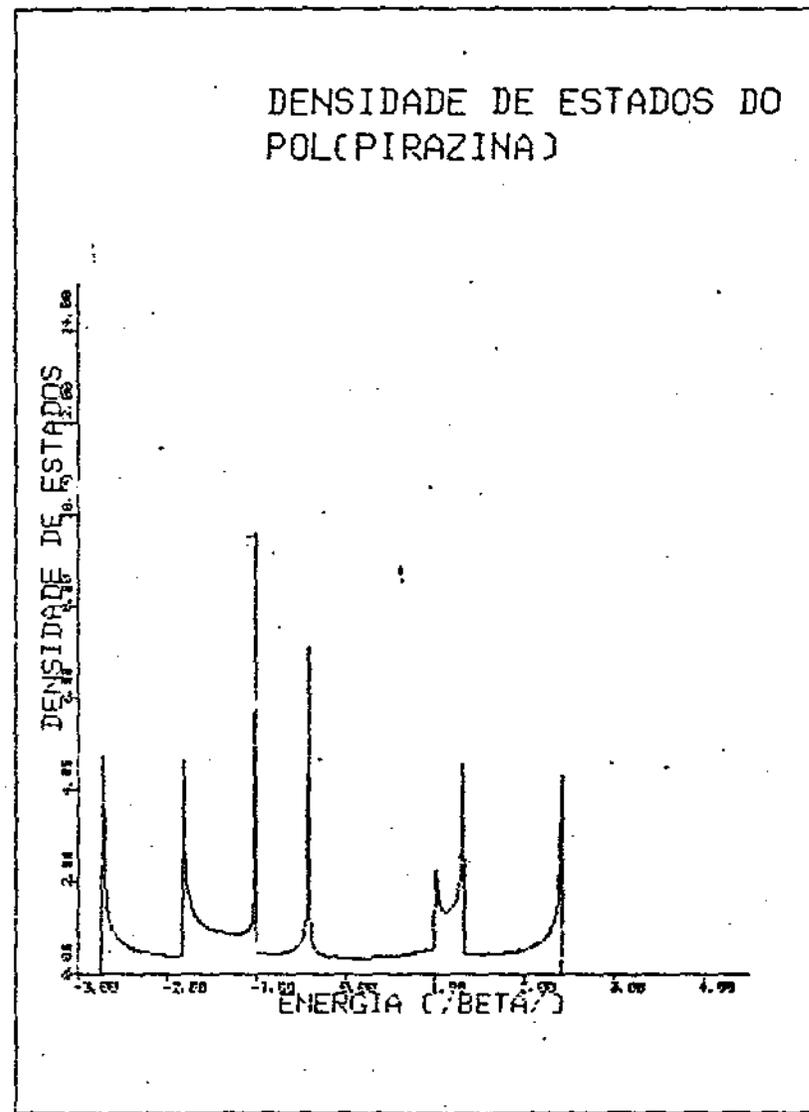
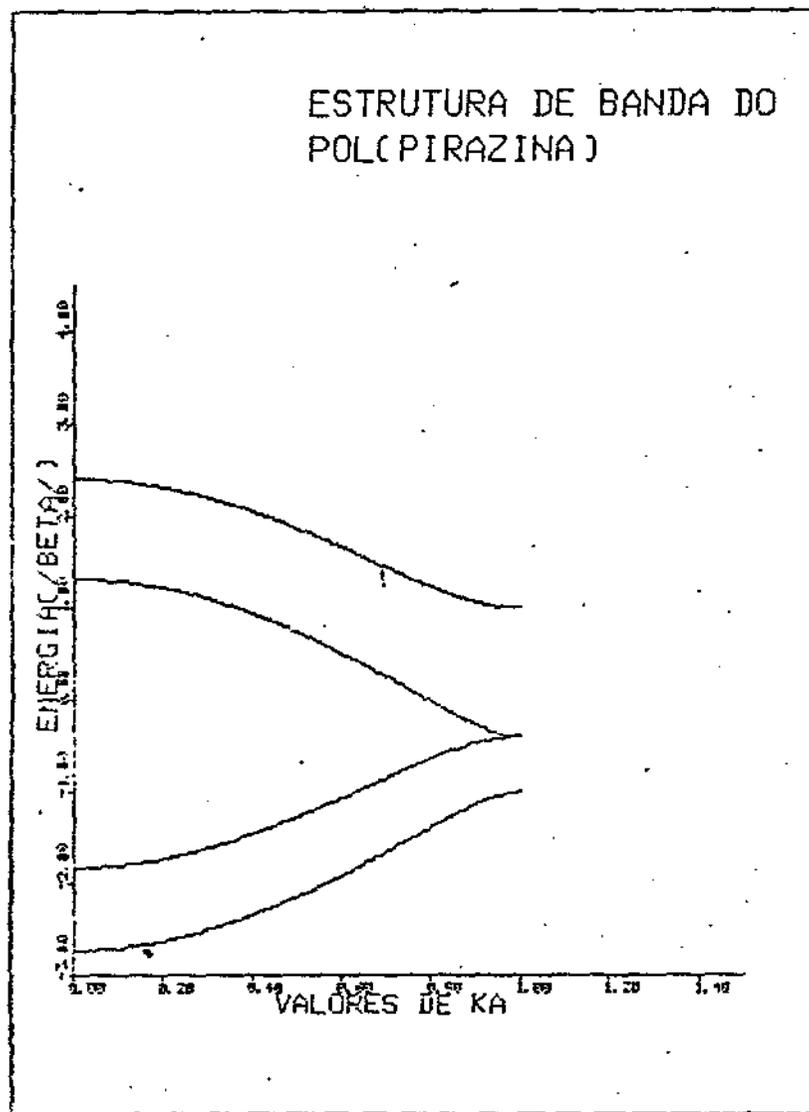


Fig. 9

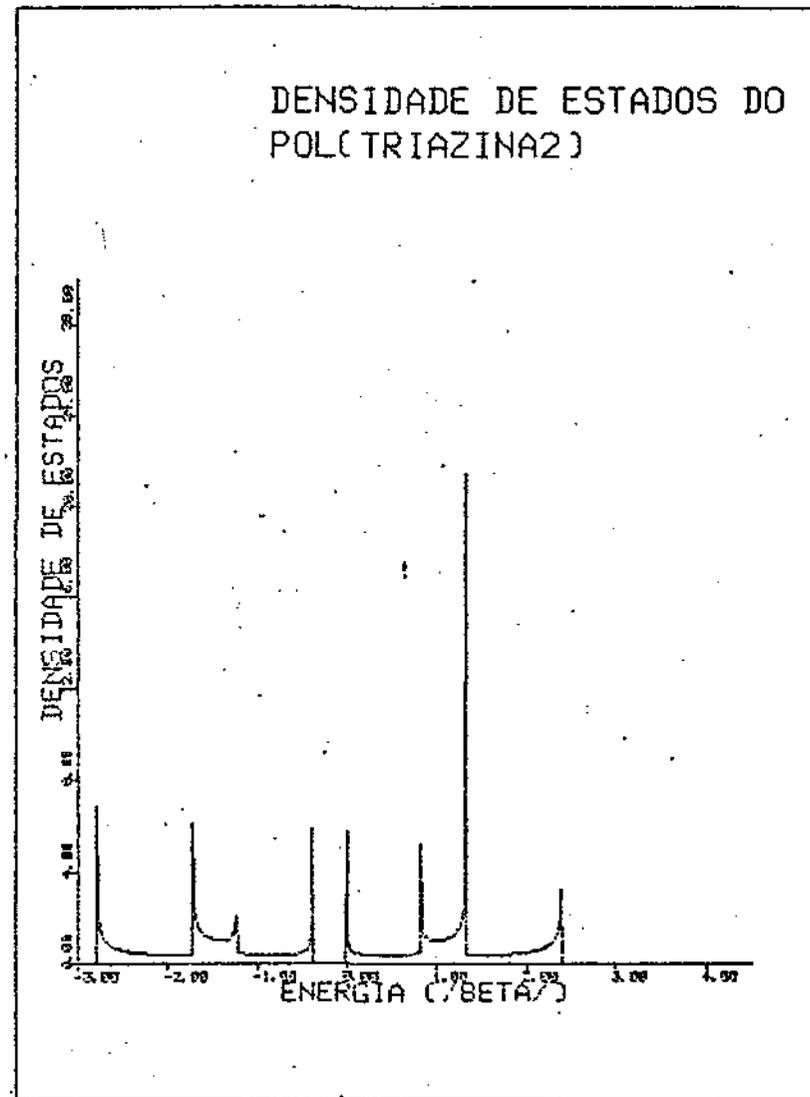
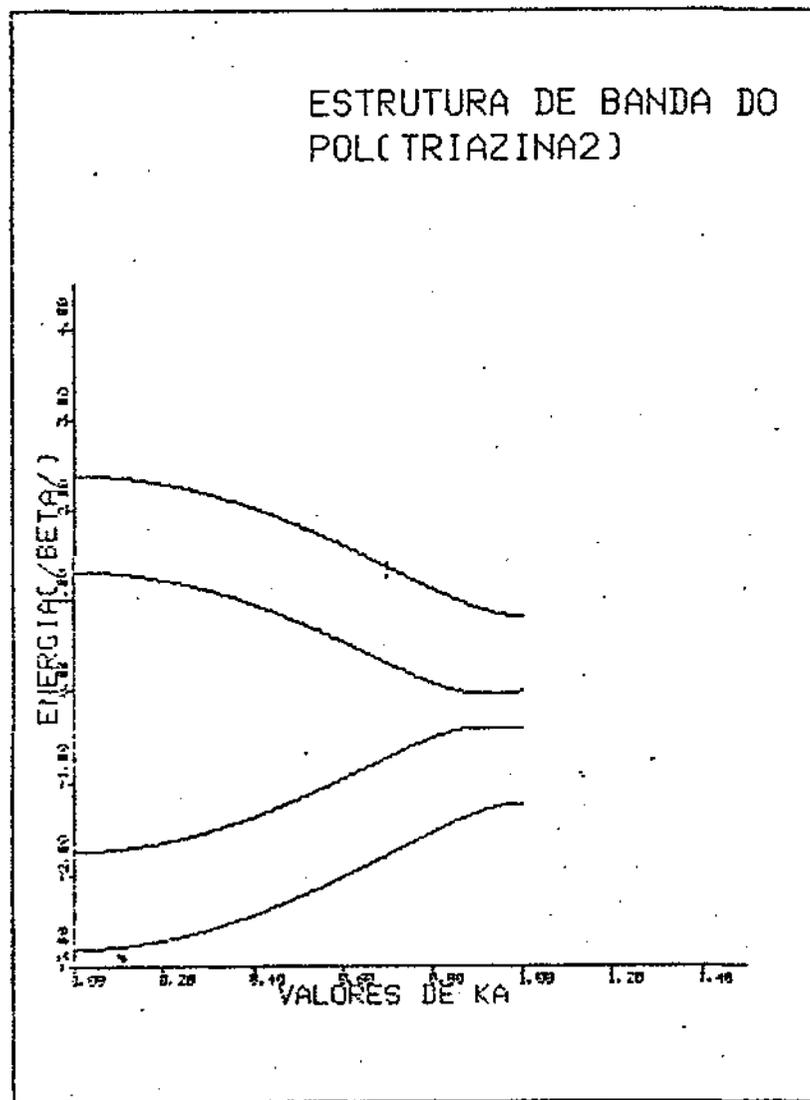


Fig. 10

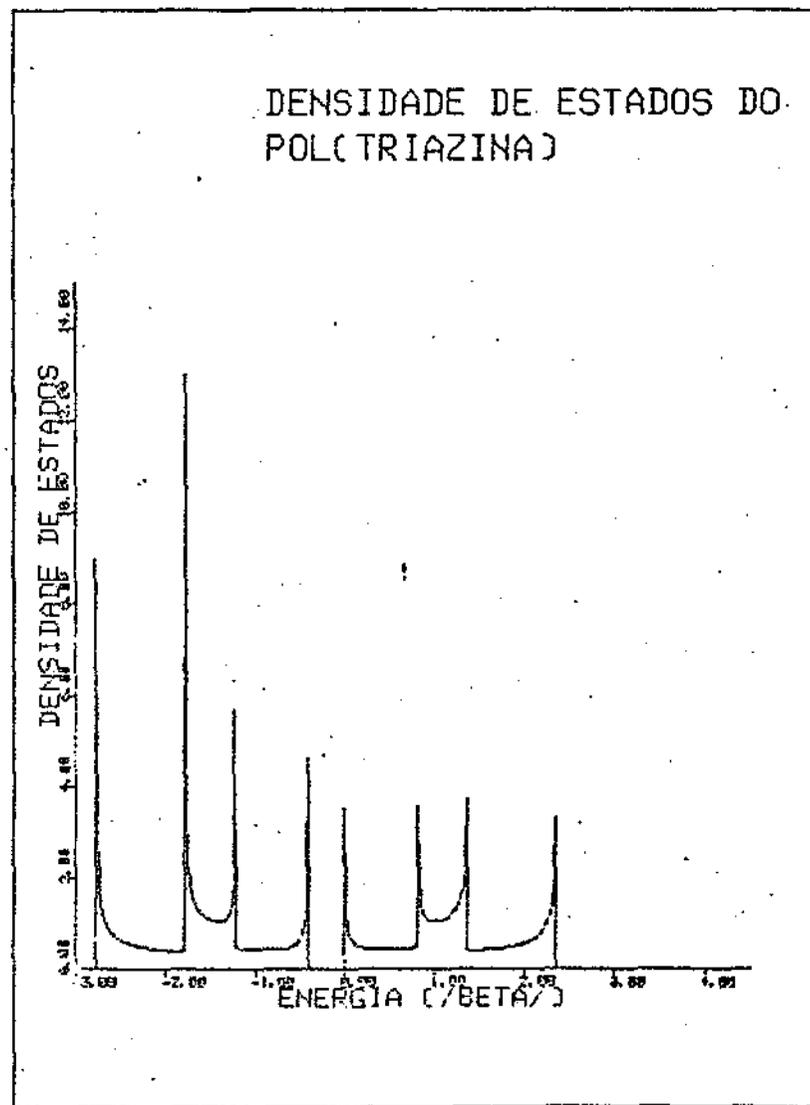
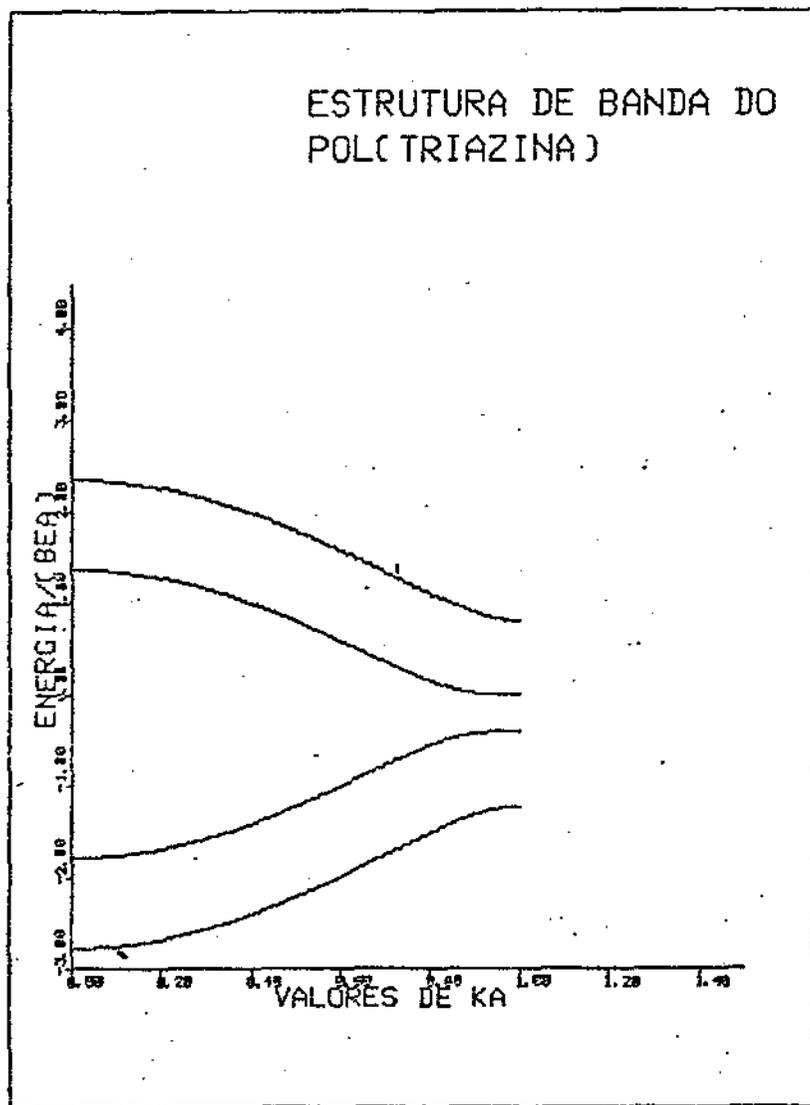


Fig. 11

estes métodos, adaptados para sólidos da seguinte maneira [94, 102, 109, 113] :

As funções de Bloch $\phi_{\mu}^{\alpha}(\vec{k}, \vec{r})$ construídas a partir dos orbitais atômicos χ_{μ} ($\mu = 1, \dots, \sigma$) situados nos sítios α ($\alpha = 1, \dots, h$) na célula unitária é dada por:

$$\phi_{\mu}^{\alpha}(\vec{k}, \vec{r}) = N^{-1/2} \sum_n e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_n} \chi_{\mu}(\vec{r} - \vec{R}_n - \vec{d}_{\alpha}) \quad (50)$$

As autofunções cristalinas relacionadas com a j -ésima faixa de energia ($j = 1, \dots, \sigma h$) são dadas por:

$$\psi_j(\vec{k}, \vec{r}) = \sum_{\mu=1}^{\sigma} \sum_{\alpha=1}^h c_{\mu j}^{\alpha}(\vec{k}) \phi_{\mu}^{\alpha}(\vec{k}, \vec{r}) \quad (51)$$

Os coeficientes da expansão de (51) $c_{\mu j}^{\alpha}(\vec{k})$ e os autovalores $E_j(\vec{k})$ são determinados a partir das soluções das equações variacionais:

$$\sum_{\mu=1}^{\sigma} \sum_{\alpha=1}^h [F_{\mu\nu}^{\alpha\beta}(\vec{k}) - S_{\mu\nu}^{\alpha\beta}(\vec{k}) E_j(\vec{k})] c_{\mu j}^{\alpha}(\vec{k}) = 0 \quad (52)$$

onde $F_{\mu\nu}^{\alpha\beta}(\vec{k})$ são os elementos do operador de Hartree-Fock entre duas funções de Bloch:

$$\begin{aligned} F_{\mu\nu}^{\alpha\beta}(\vec{k}) &= \sum_m e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_m - \vec{R}_0)} \langle \chi_{\mu}(\vec{r} - \vec{R}_0 - \vec{d}_{\alpha}) | \hat{F} | \chi_{\nu}(\vec{r} - \vec{R}_m - \vec{d}_{\beta}) \rangle \\ &\equiv \sum_n e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_n} F_{\mu\nu}^{\alpha\beta}(0, n) \end{aligned} \quad (53)$$

onde \vec{R}_0 é o vetor posição da célula unitária da origem. Similarmente para os elementos da matriz de superposição:

$$\begin{aligned}
 S_{\mu\nu}^{\alpha\beta}(k) &= \sum_m e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_m - \vec{R}_0)} \langle \chi_\mu(\vec{r} - \vec{R}_0 - \vec{d}_\alpha) | \chi_\nu(\vec{r} - \vec{R}_m - \vec{d}_\beta) \rangle \\
 &\equiv \sum_n e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_n} S_{\mu\nu}^{\alpha\beta}(0, n)
 \end{aligned} \tag{54}$$

Os elementos da matriz de overlap $S_{\mu\nu}^{\alpha\beta}(0, n)$ são calculados diretamente a partir dos orbitais de Slater. Os elementos da matriz F são calculados dentro do esquema de Huckel de forma similar à usada para moléculas:

$$F_{\mu\nu}^{\alpha\beta}(n, m) = \frac{1}{2} k [F_{\mu\mu}^{\alpha\beta}(q_\alpha) + F_{\nu\nu}^{\beta\beta}(q_\beta)] S_{\mu\nu}^{\alpha\beta}(n, m) \tag{55}$$

onde k , a constante de Wolfsberg-Helmholtz, é tomada como sendo igual a 1.75. Os elementos diagonais são dados por:

$$F_{\mu\mu}^{\alpha\alpha}(q_\alpha) = F_\mu^\alpha(0) - q_\alpha \Delta_{n\alpha, n\alpha}^\mu \tag{56}$$

onde $F_\mu^\alpha(0)$ é a energia do orbital μ do átomo neutro no sítio α e é obtida a partir dos potenciais atômicos de ionização [94]. Se se toma apenas este termo de (56) estamos nos limitando ao caso EHT. A inclusão do segundo termo nos leva ao IEHT.

$\Delta_{n\alpha, n\alpha}^\mu$ é a mudança na energia orbital do átomo devido ao desvio da neutralidade de carga neste sítio. O valor para esta grandeza pode ser obtido a partir de esquemas de interpolação empíricos, a partir de cálculos Hartree-Fock ou deduzidas através transições pi [94].

Para evitar utilizar o método de Mulliken [87], nós transformamos nosso problema de autovalores

$$F(\vec{k}) C(\vec{k}) = S(\vec{k}) C(\vec{k}) \epsilon(\vec{k}) \quad (57)$$

para o problema de autovalores ortogonal

$$\tilde{F}(\vec{k}) \tilde{C}(\vec{k}) = \epsilon(\vec{k}) \tilde{C}(\vec{k}) \quad (58)$$

usando a transformação de Lowdin [89]

$$\tilde{F}(\vec{k}) = S^{-1/2}(\vec{k}) F(\vec{k}) S^{-1/2}(\vec{k}) \quad (59)$$

$$\tilde{C}(\vec{k}) = S^{-1/2}(\vec{k}) C(\vec{k}) \quad (60)$$

As funções cristalinas $\psi_j(\vec{k}, \vec{r})$ são dados agora na representação ortogonalizada $\tilde{\phi}_\mu^\alpha(\vec{k}, \vec{r})$:

$$\psi_j(\vec{k}, \vec{r}) = \sum_\mu \sum_\alpha C_{\mu j}^\alpha(\vec{k}) \tilde{\phi}_\mu^\alpha(\vec{k}, \vec{r}) \quad (61)$$

Os elementos da matriz de carga cristalina são dados por:

$$P_{\mu\nu}^{\alpha\beta}(n,m) = \frac{1}{\Omega} \int_{\text{BZ}} d\vec{k} \sum_{j=1}^{\sigma_\alpha} n_j \tilde{C}_{\mu j}^{\alpha*}(\vec{k}) \tilde{C}_{\nu j}^\beta(\vec{k}) e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_n - \vec{R}_m)} \quad (62)$$

onde Ω é o volume da zona de Brillouin, σ_α é o número de faixas ocupadas no estado fundamental, e a integração é definida na parte ocupada da zona de Brillouin.

A contribuição de carga da μ -ésima função para a faixa j no ponto \vec{k} da zona de Brillouin, $q_\mu^\alpha(\vec{k}, j)$ relaciona-se com o elemento da diagonal da matriz de carga por:

$$P_{\mu\mu}^{\alpha\alpha}(n) = \frac{1}{\Omega} \int_{\text{ZB}} d\vec{k} \sum_{j=1}^{\sigma_\alpha} q_\mu^\alpha(\vec{k}, j) \quad (63)$$

A carga eletrônica total no sítio devido a todas as faixas ocupadas, no estado fundamental, é dada por:

$$Q_{\alpha} = \sum_{\mu=1}^{\sigma} P_{\mu\mu}^{\alpha\alpha} \quad (64)$$

e é igual à carga atômica de valência se não existe transferência de carga. A carga atômica líquida no sítio α é dada simplesmente por:

$$q_{\alpha} = Z_{\alpha} - Q_{\alpha} \quad (65)$$

onde Z é a carga de valência do sítio α .

O procedimento iterativo é completamente idêntico ao do caso molecular, no entanto no caso dos sólidos o problema de convergência se acentua, necessitando-se usar um valor menor, para λ (às vezes $\lambda = 0.01$) e existem estruturas em que a convergência não é conseguida para uma determinada parametrização.

III.9 - Análise dos Resultados

A seguir mostramos os resultados da estrutura de faixas de energia, densidade de estados, carga π nos átomos da célula unitária e 'energia total'.

Comparando-se os resultados obtidos utilizando-se o HCO e o EHT1 (o EHT levando-se em consideração somente interações entre primeiros vizinhos) verifica-se que em geral pode-se considerar o HCO como uma boa aproximação para os resultados EHT1.

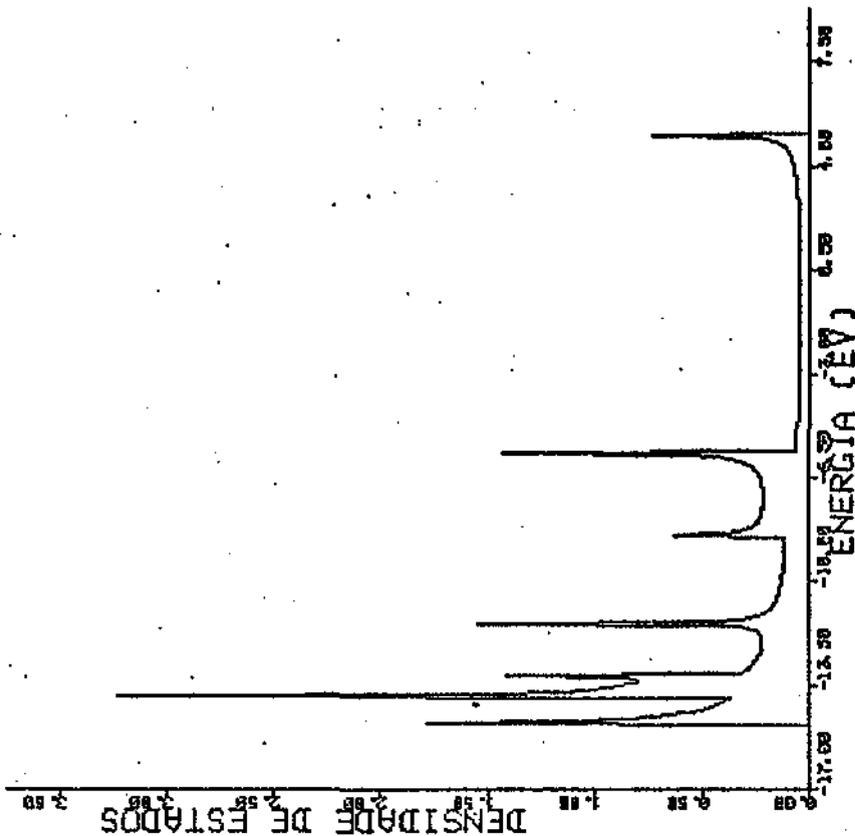
Realizamos cálculos com interações envolvendo um número crescente de vizinhos até se obter a estabilidade da estrutura de faixas. Verificamos que cálculos EHT5 (envolvendo interações até quinto vizinhos) são suficientes para isso.

A análise dos dados entre cálculos de primeiros vizinhos e de quintos mostram, ao contrário do caso molecular, que as diferenças para a estrutura de faixas, carga pi e energia total são marcantes. Por outro lado o uso de parametrização molecular para os sólidos parece fornecer bons resultados (carga pi para os átomos apresentam resultados razoáveis e da mesma ordem que no caso molecular, ao contrário do HCO onde estes valores eram superiores ao resultados do cálculo molecular).

Da análise desses dados podemos tirar duas importantes conclusões: primeira a importância de se efetuar os cálculos levando-se em consideração interações além dos vizinhos imediatos, isto parece ser negligenciado em alguns cálculos encontrados na literatura [12, 102, 109]. A segunda e mais importante é que estruturas consideradas distintas dentro do EHT [12] (as estruturas cujos dados não são apresentados apresentam o mesmo comportamento) apresentam dentro do IEHT uma estrutura de faixas bastante similar sugerindo que estas estruturas apresentem um comportamento eletrônico também similar.

Com os resultados obtidos e dentro das nossas aproximações cremos que podemos considerar os resultados como bastante satisfatório.

DENSIDADE DE ESTADOS DO
POLC(BENZENO)-1EHT



ESTRUTURA DE BANDA DO
POLC(BENZENO) (EHT1)

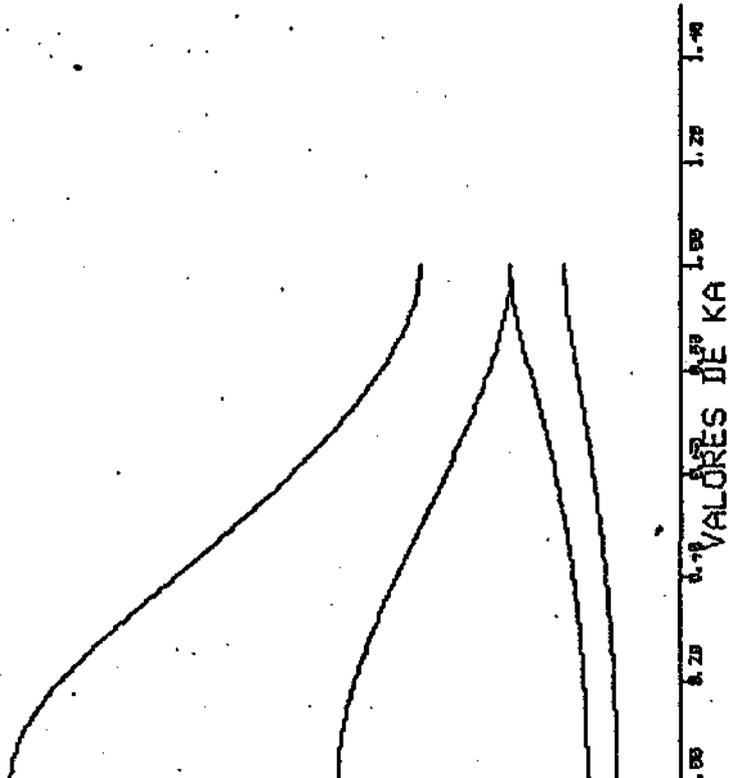
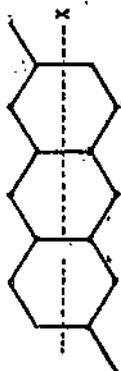
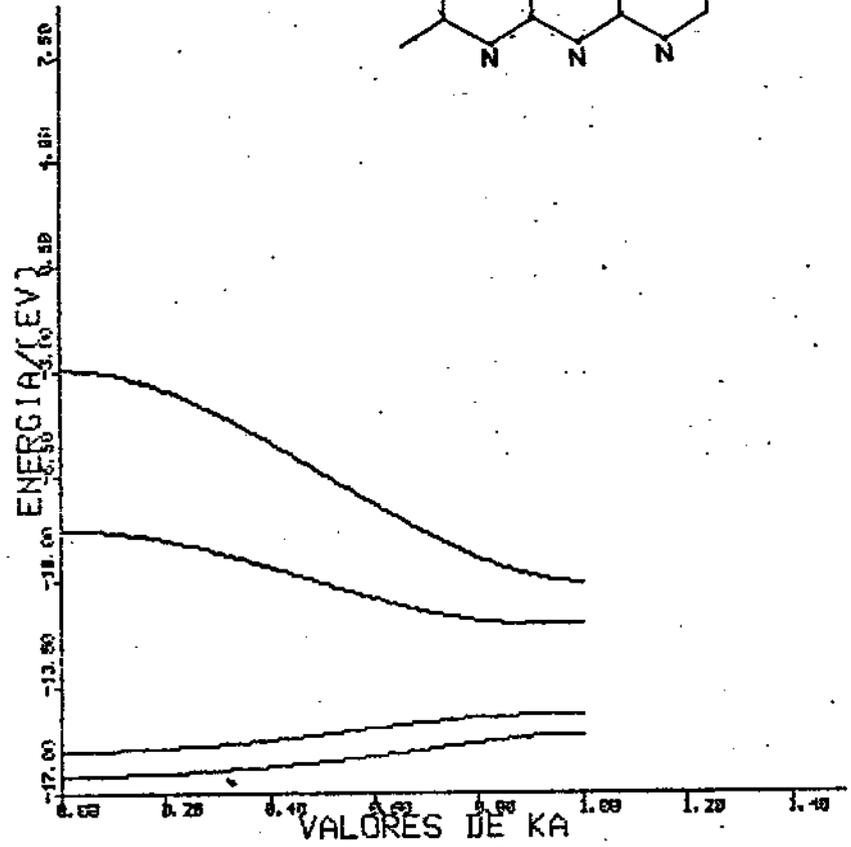
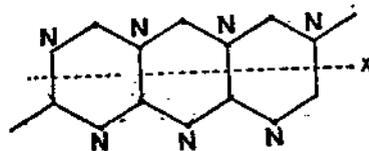


Fig. 12

ESTRUTURA DE BANDA DO
POL(TRIAZINA) (EHT1)



DENSIDADE DE ESTADOS DO
POL(TRIAZINA)-(EHT1)

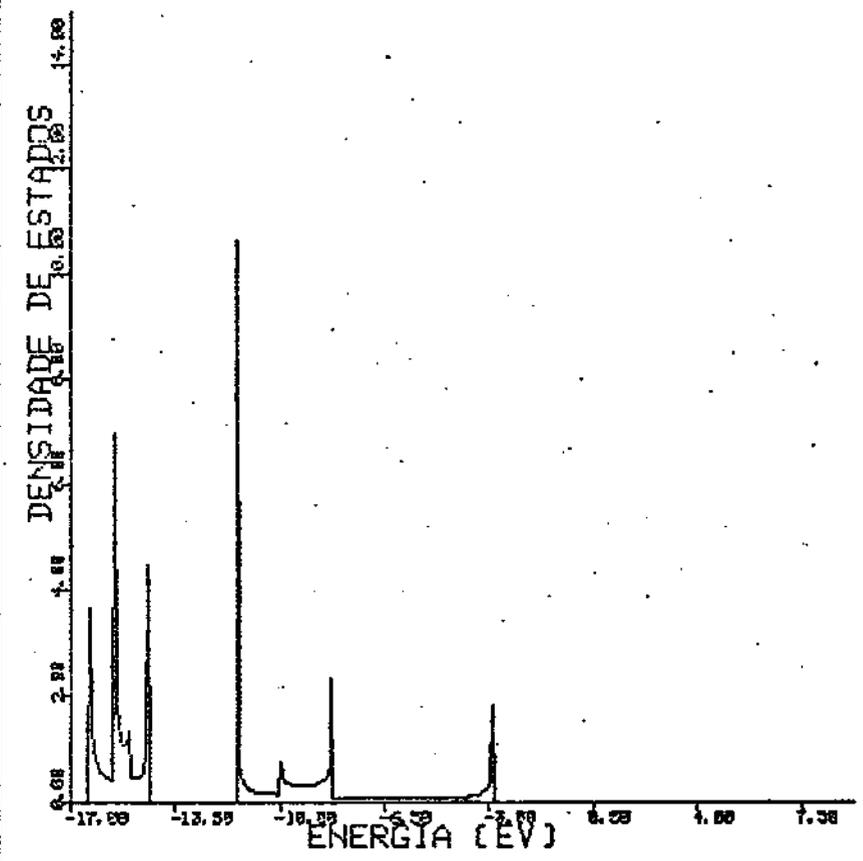
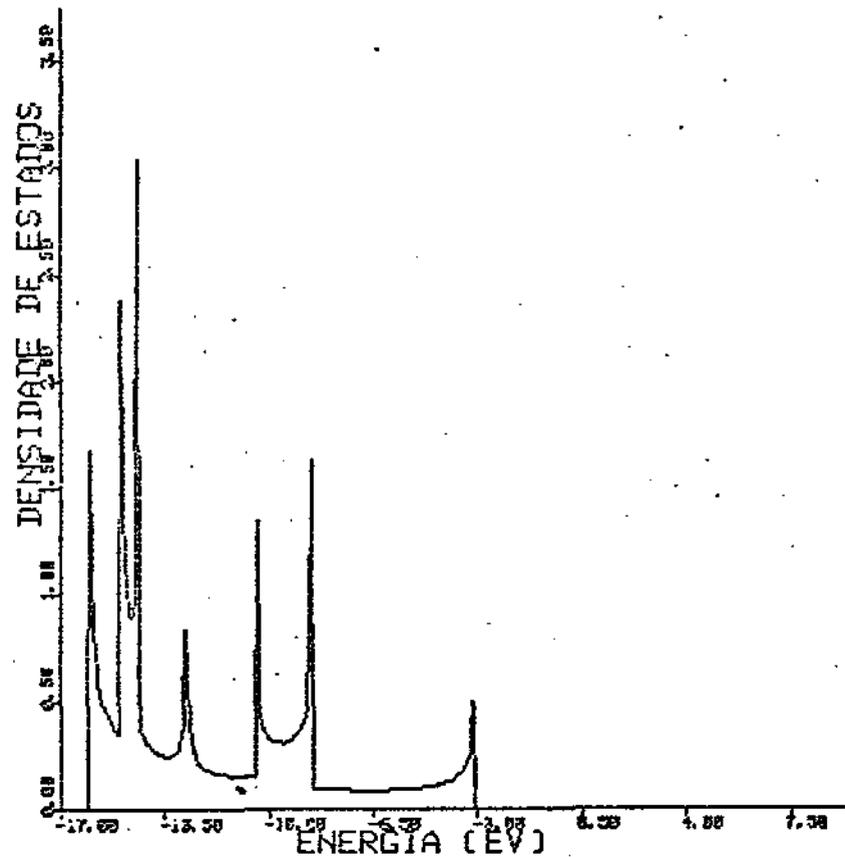


Fig. 13

DENSIDADE DE ESTADOS DO
POL(TRIAZINA)-(IEHT1)



ESTRUTURA DE BANDA DO
POL(TRIAZINA) (IEHT1)

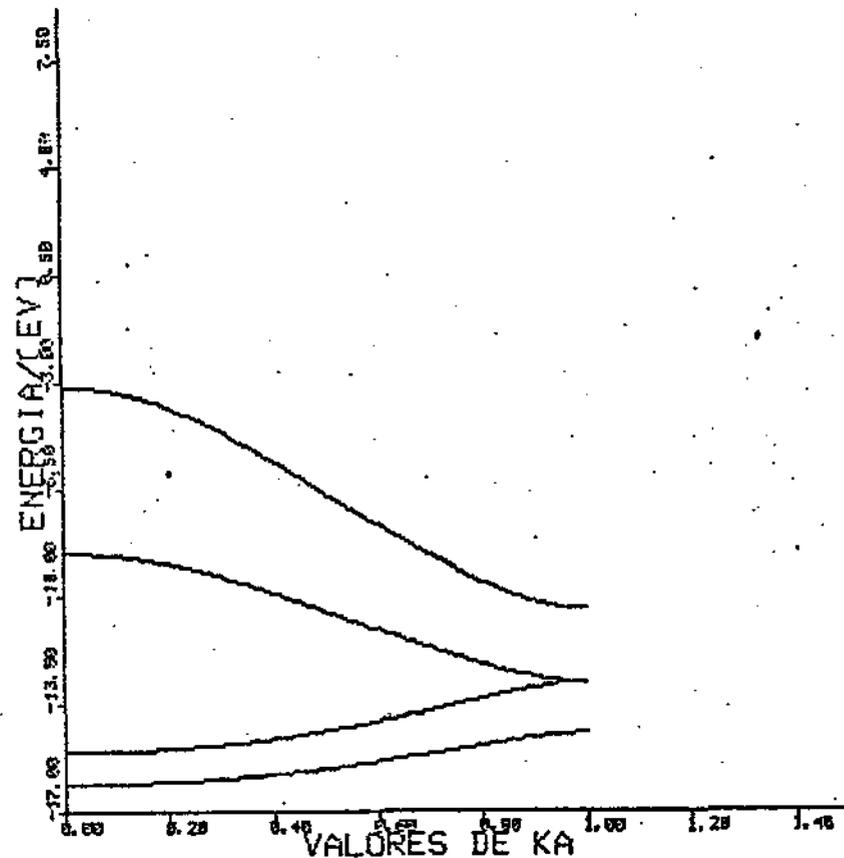
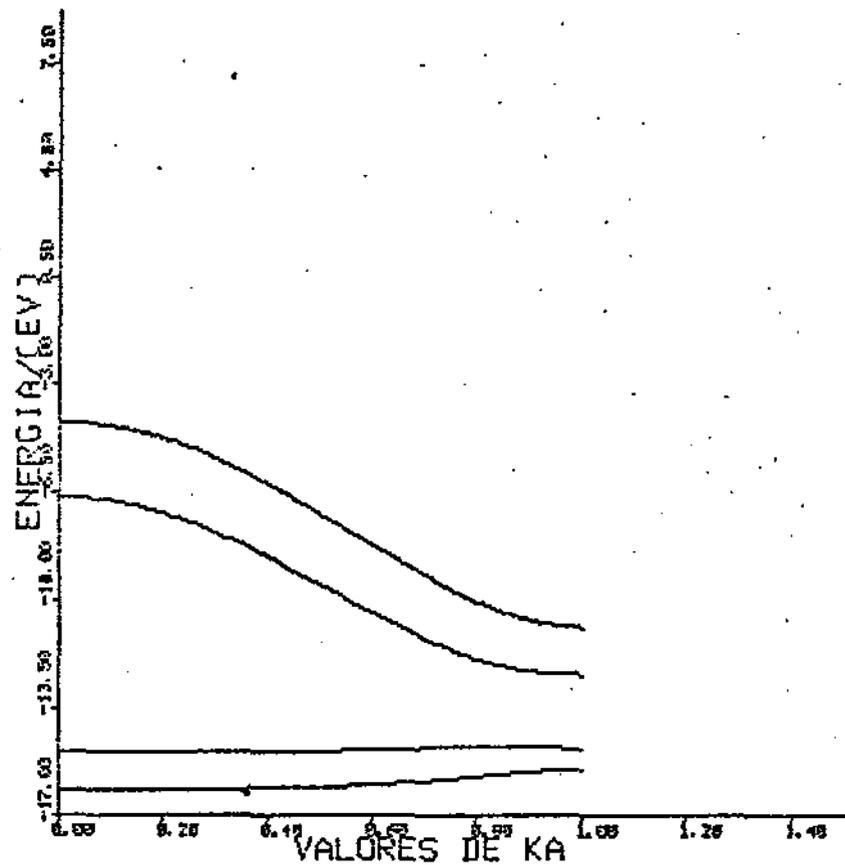


Fig. 14

ESTRUTURA DE BANDA DO
POL(TRIAZINA) (EHT2)



DENSIDADE DE ESTADOS DO
POL(TRIAZINA)-(EHT2)

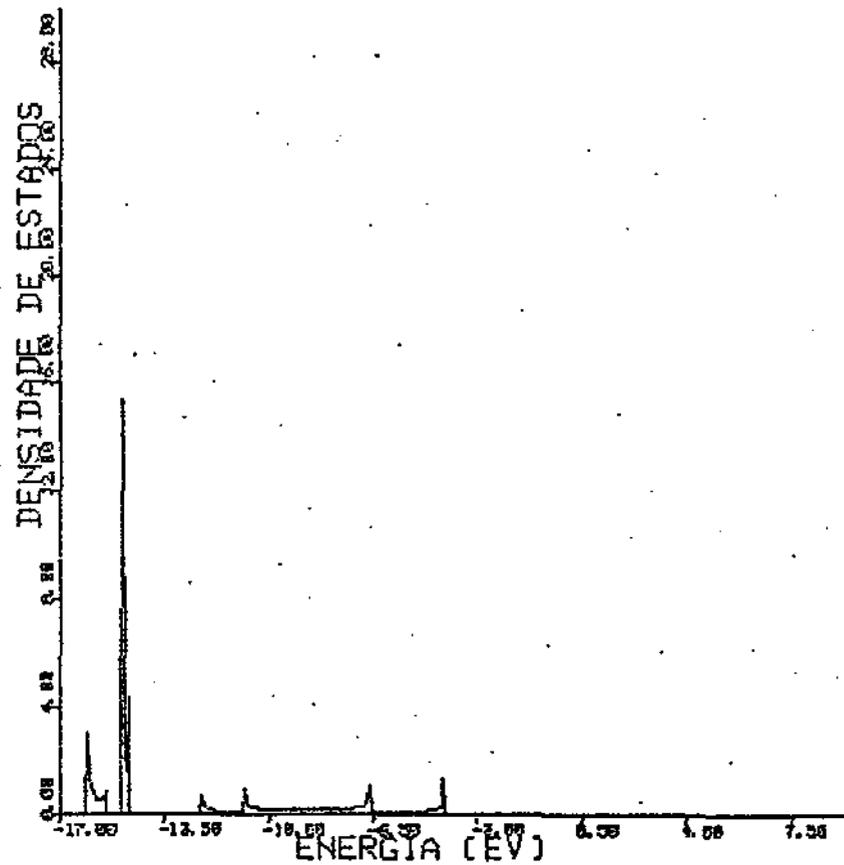
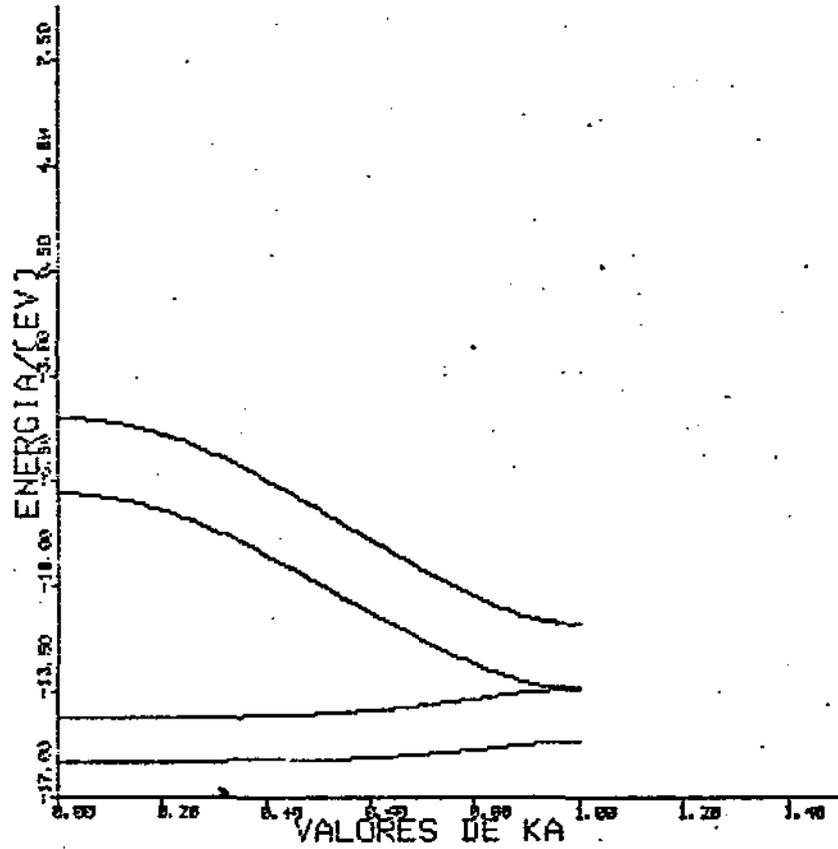


Fig. 15 - Escolhemos esta estrutura para ilustrar o efeito de segundos vizinhos

ESTRUTURA DE BANDA DO POL(TRIAZINA) (IEHT2)



DENSIDADE DE ESTADOS DO POL(TRIAZINA)-(IEHT2)

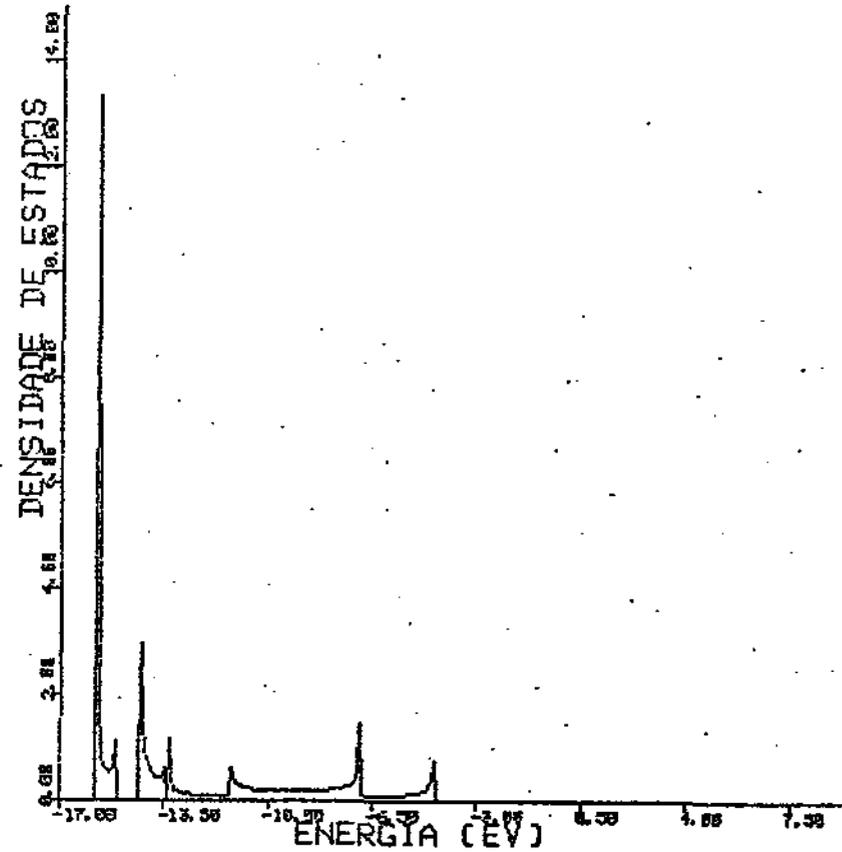
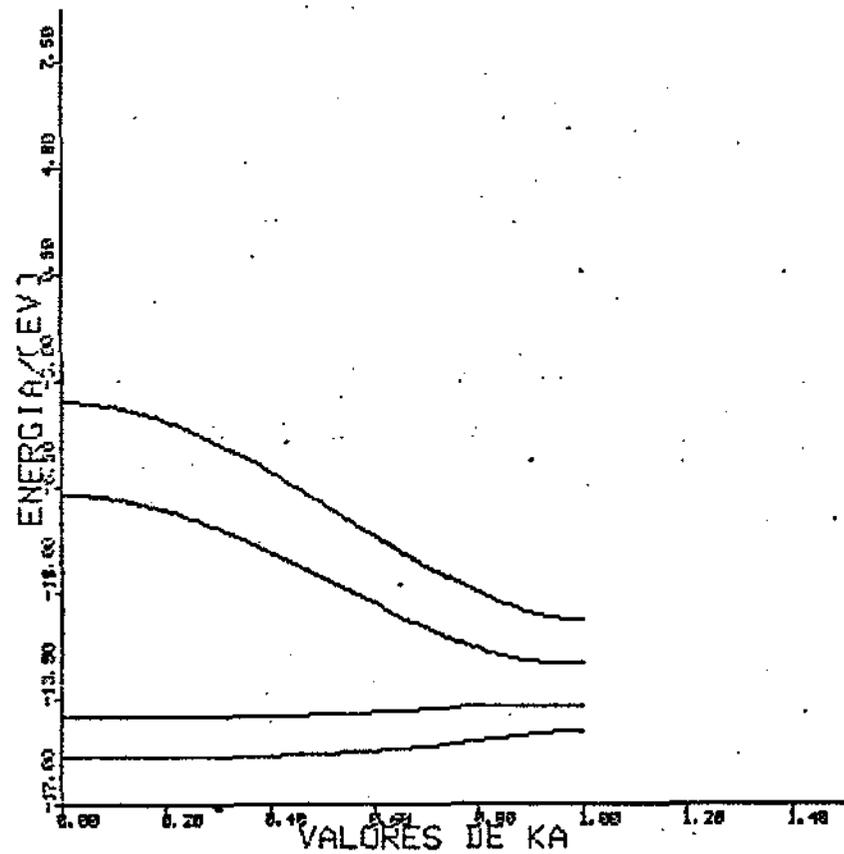


Fig. 16

ESTRUTURA DE BANDA DO
POL(TRIAZINA) (EHT5)



DENSIDADE DE ESTADOS DO
POL(TRIAZINA)-(EHT5)

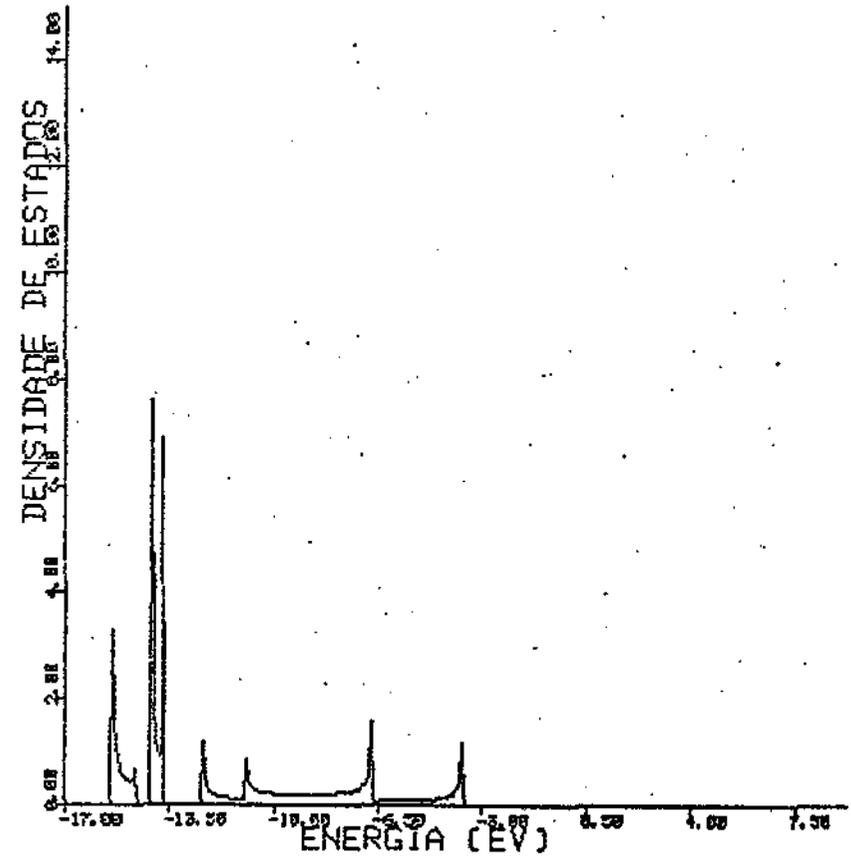
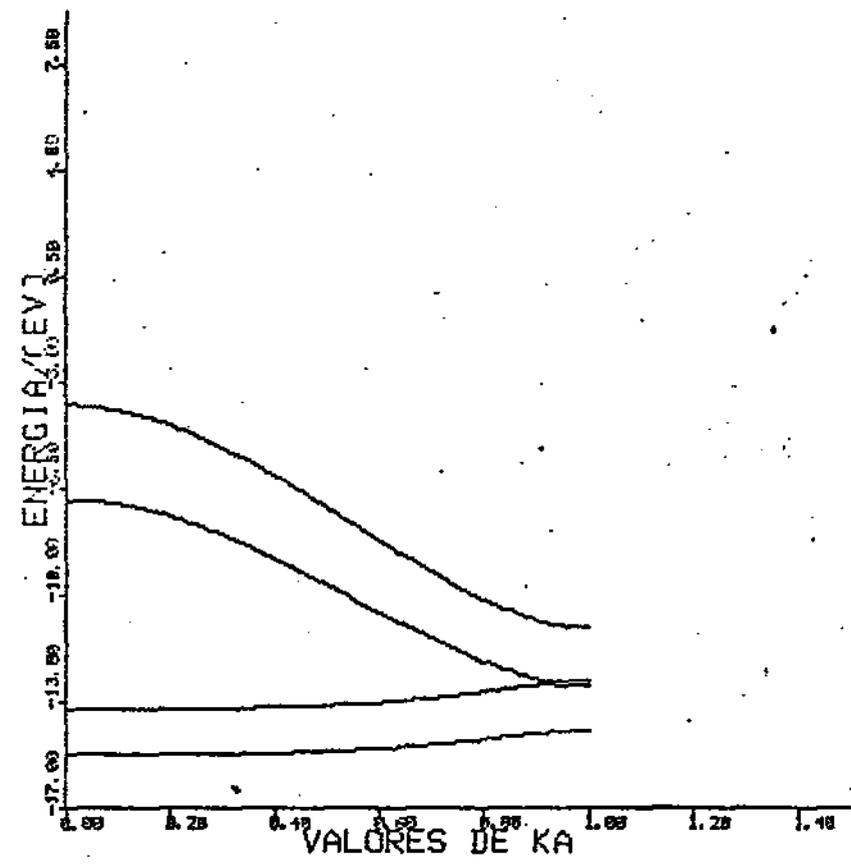


Fig. 17

ESTRUTURA DE BANDA DO
POL(TRIAZINA) (IEHT5)



DENSIDADE DE ESTADOS DO
POL(TRIAZINA)-(IEHT5)

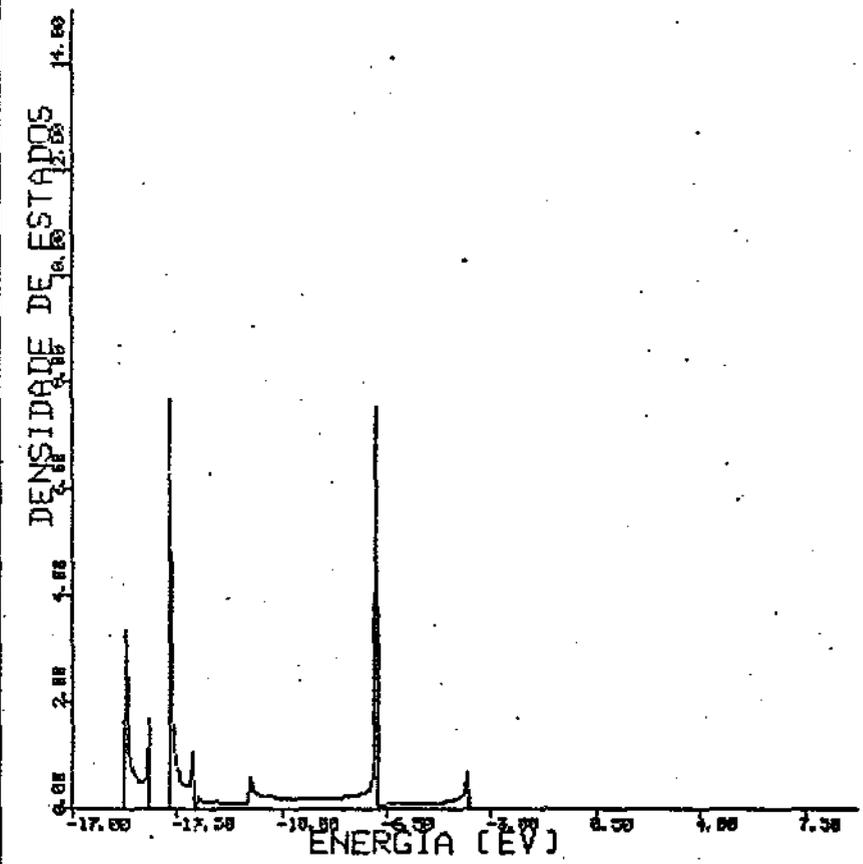
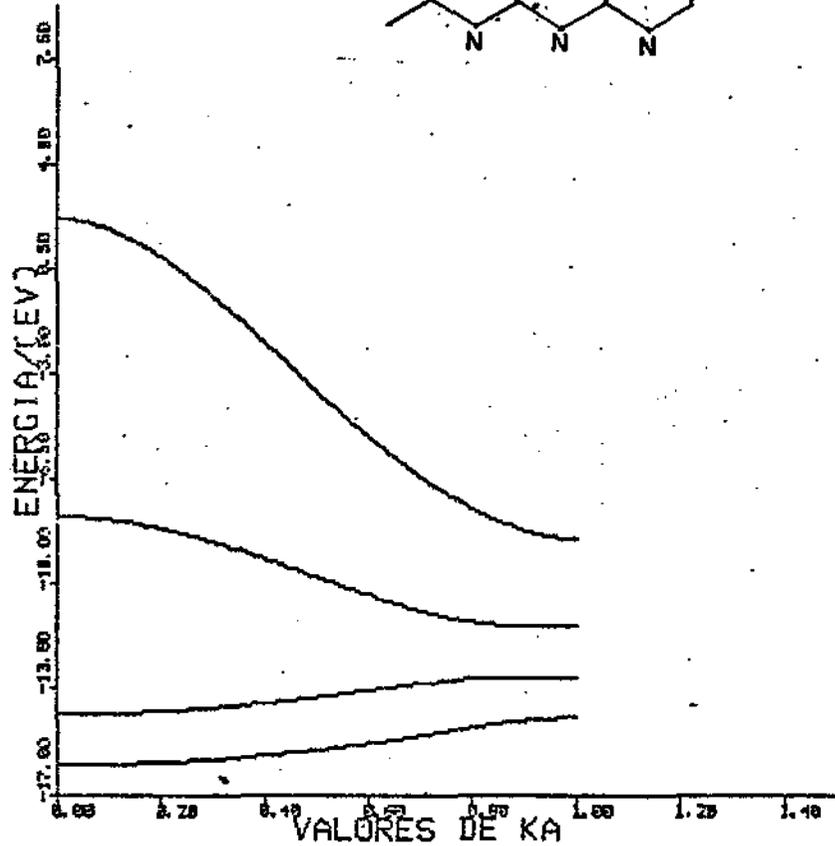
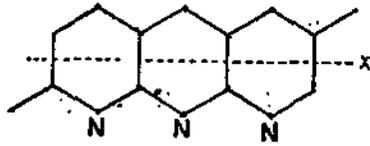


Fig. 18

ESTRUTURA DE BANDA DO
POL(PIRIDINA) (EHT1)



DENSIDADE DE ESTADOS DO
POL(PYRIDINE)-1EHT

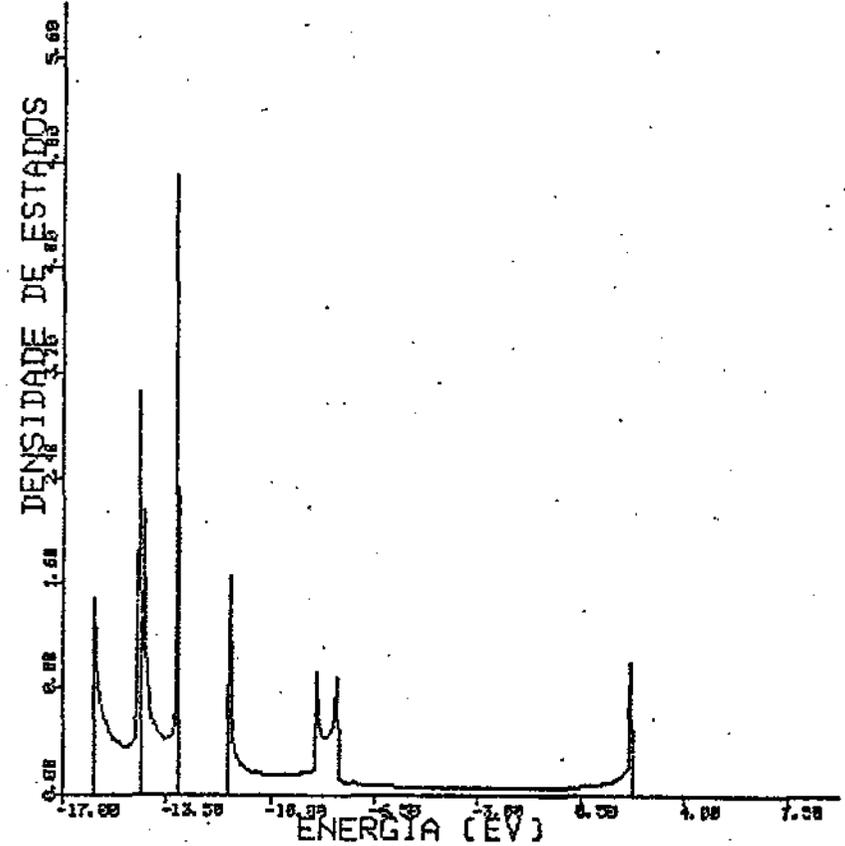
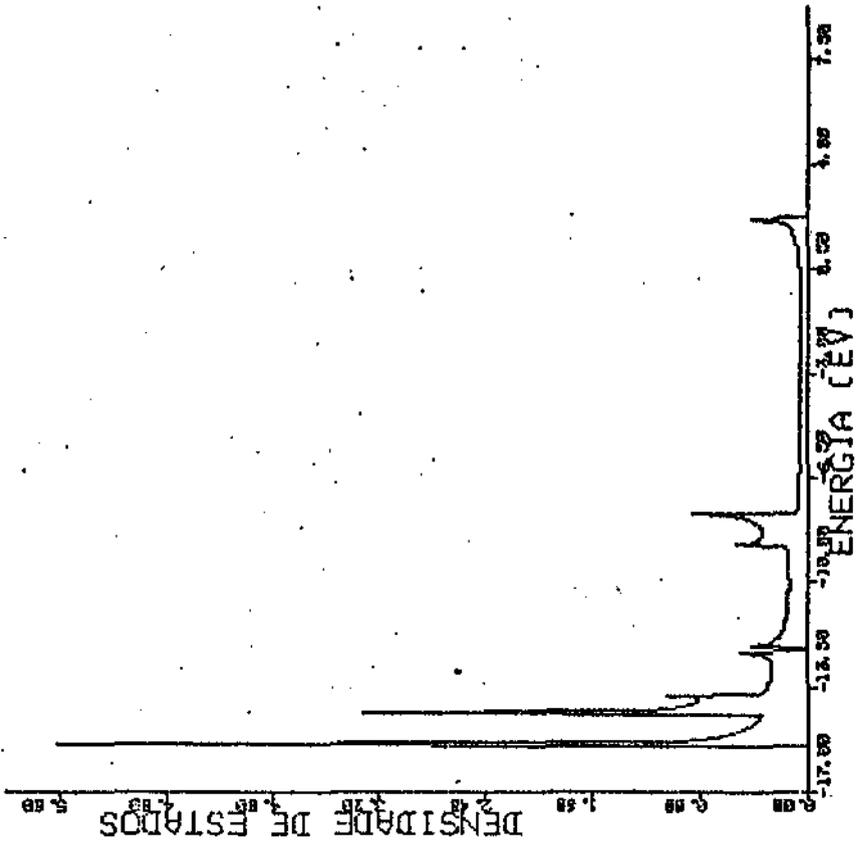


Fig. 19

DENSIDADE DE ESTADOS DO
POLC(PIRIDINA)-1IEHT



ESTRUTURA DE BANDA DO
POLC(PIRIDINA) (IEHT1)

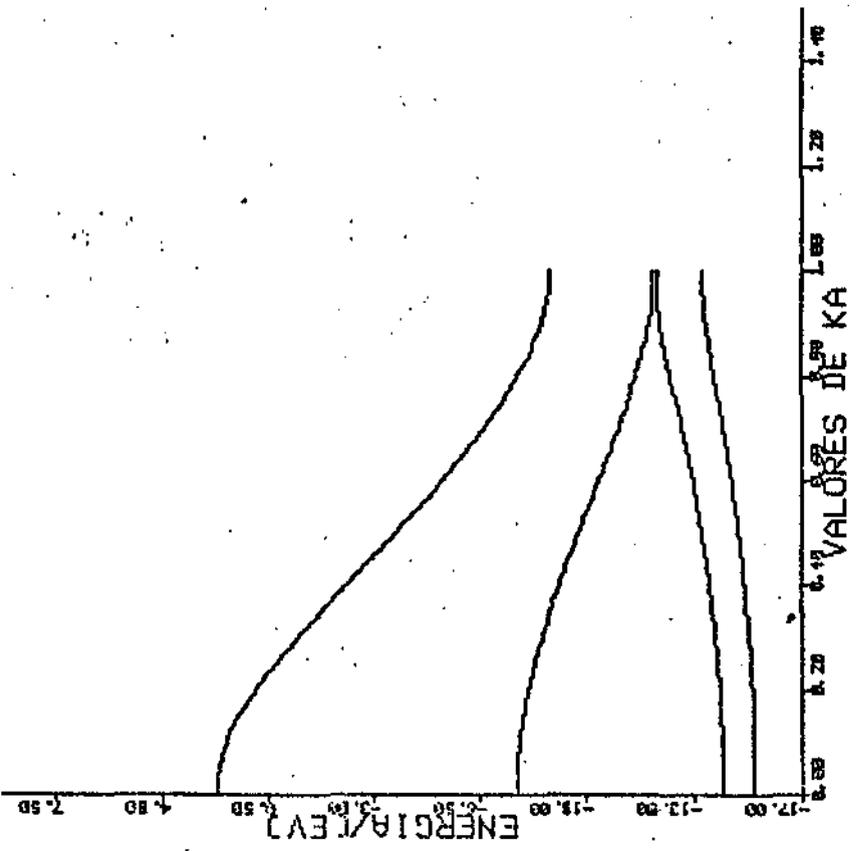
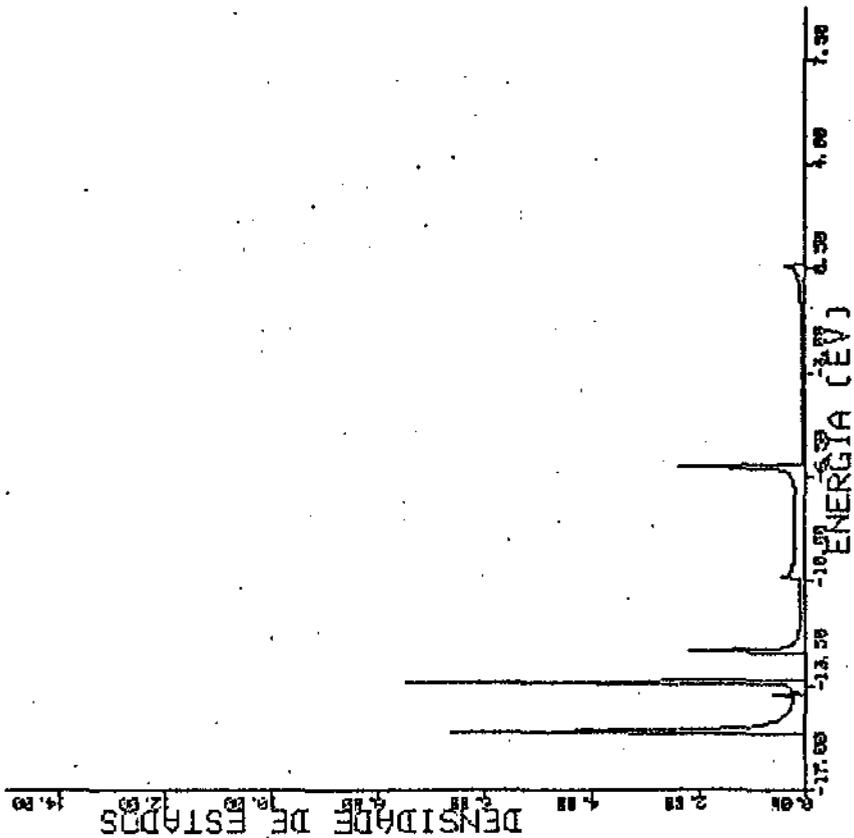


Fig. 20

DENSIDADE DE ESTADOS DO
POL(PYRIDINA)-CEHT5)



ESTRUTURA DE BANDA DO
POL(PYRIDINA) (CEHT5)

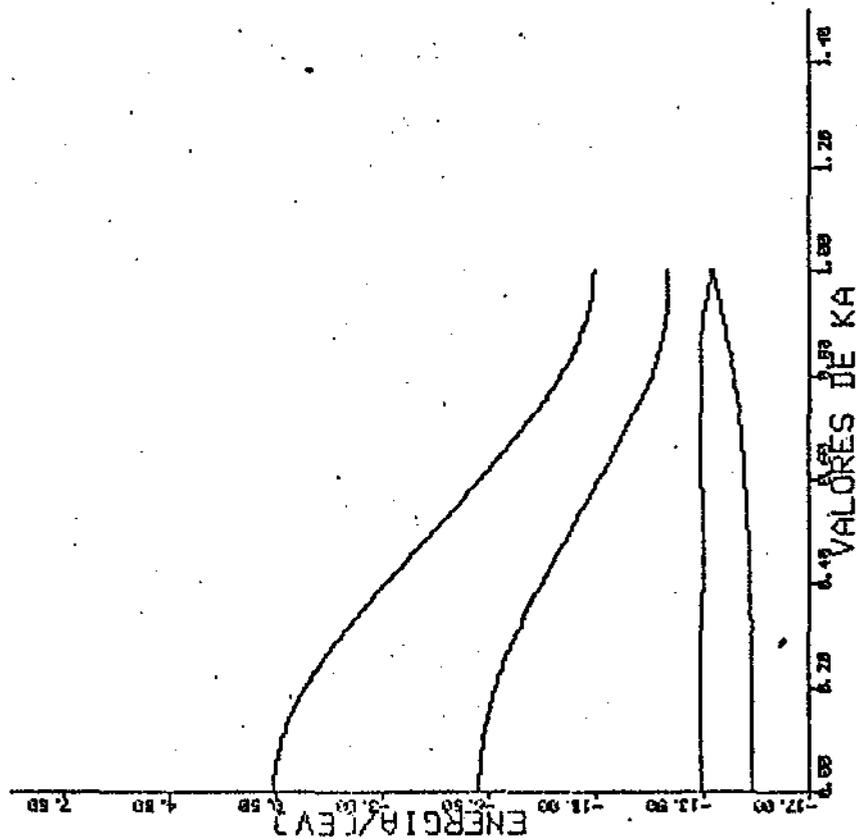
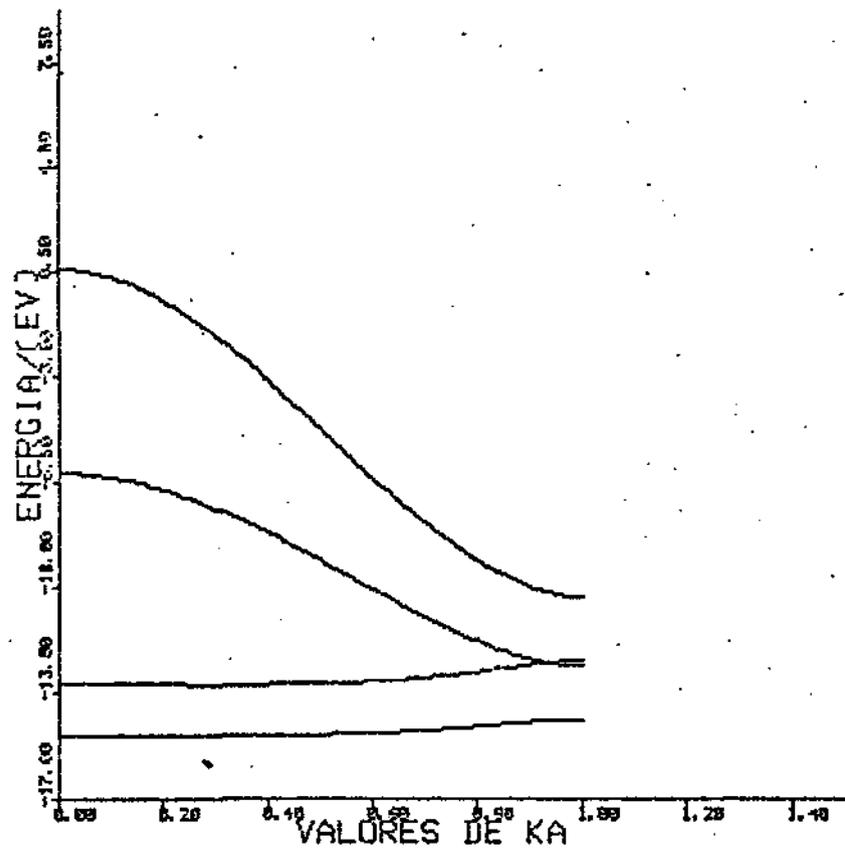


Fig. 21

ESTRUTURA DE BANDA DO
POL(PIRIDINA) (IEHT5)



DENSIDADE DE ESTADOS DO
POL(PIRIDINA)-(IEHT5)

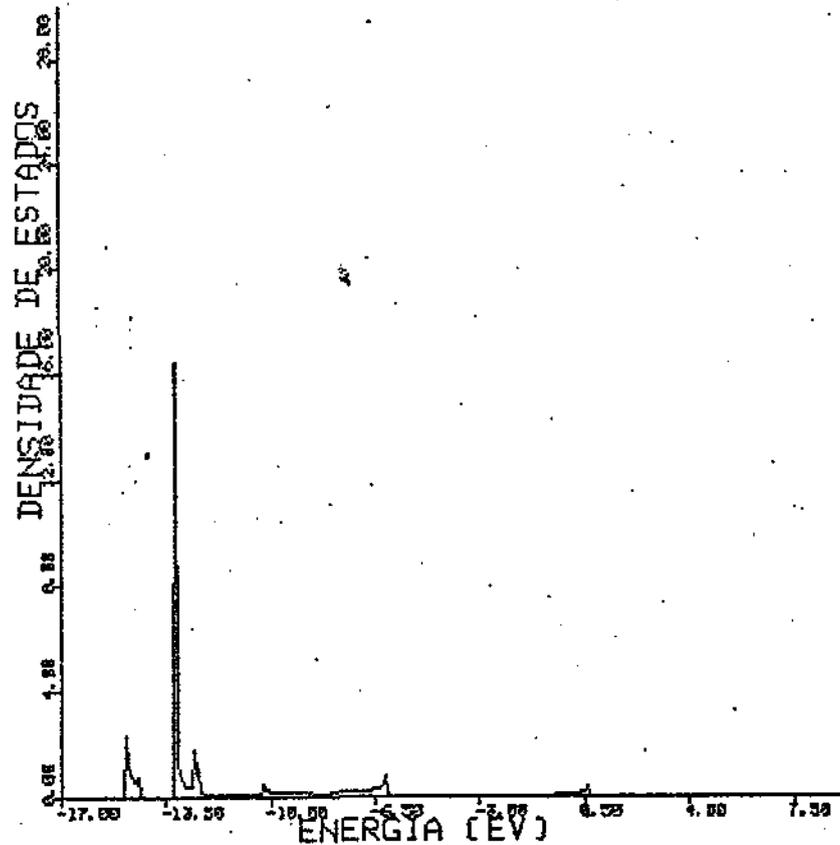
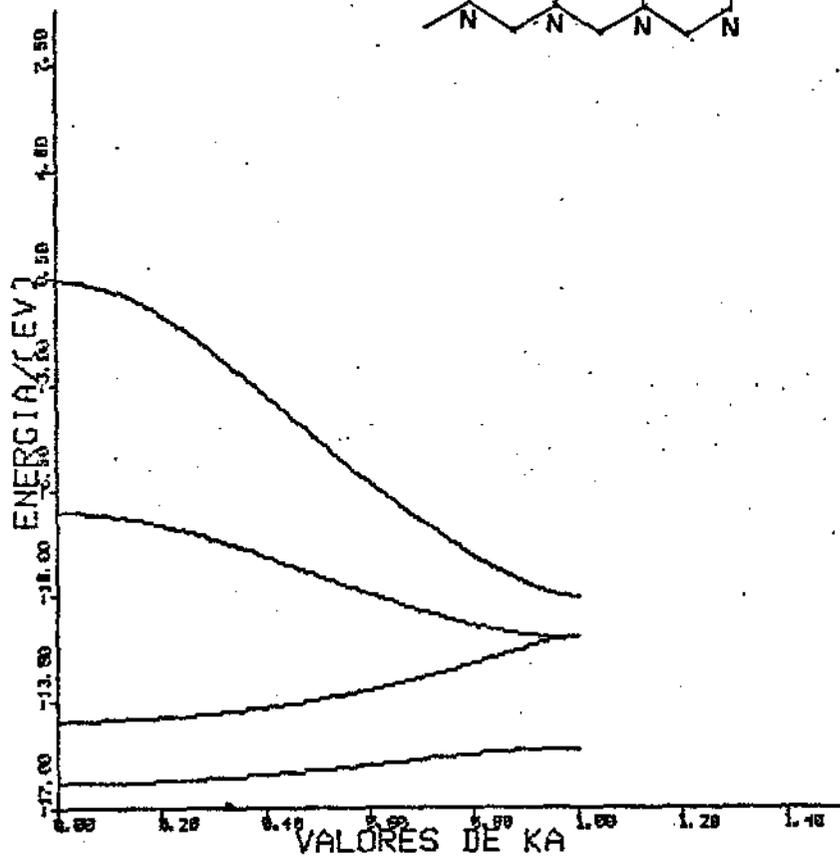
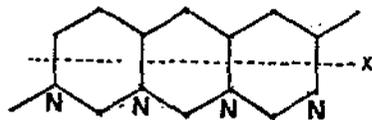


Fig. 22

ESTRUTURA DE BANDA DO
POL(PIRIMIDINA) (EHT1)



DENSIDADE DE ESTADOS DO
POL(PIRIMIDINA)-1EHT

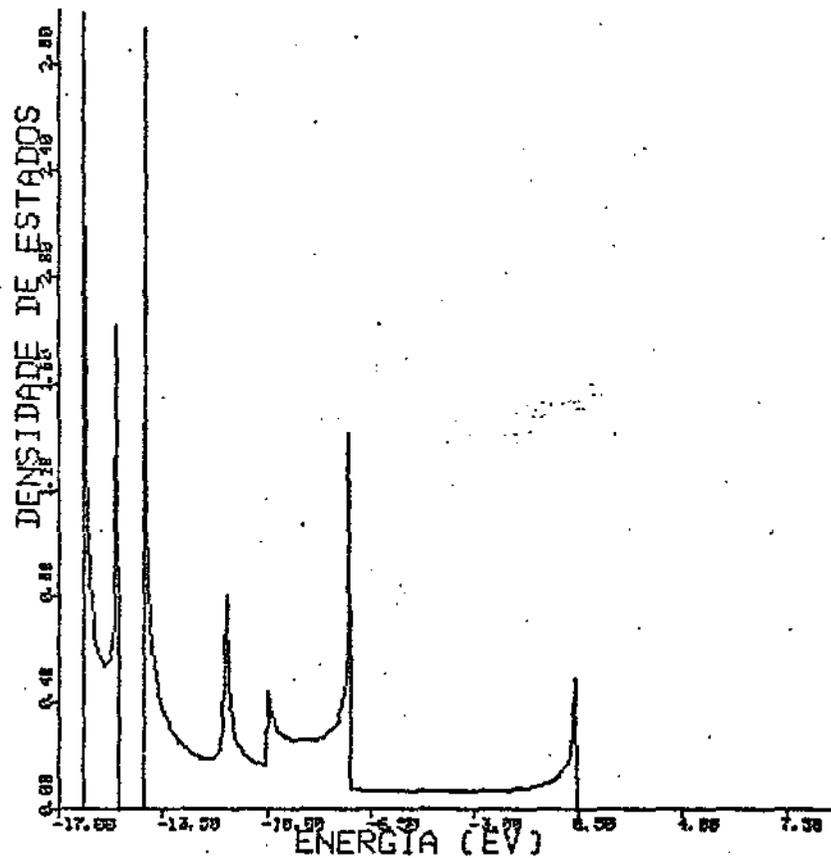
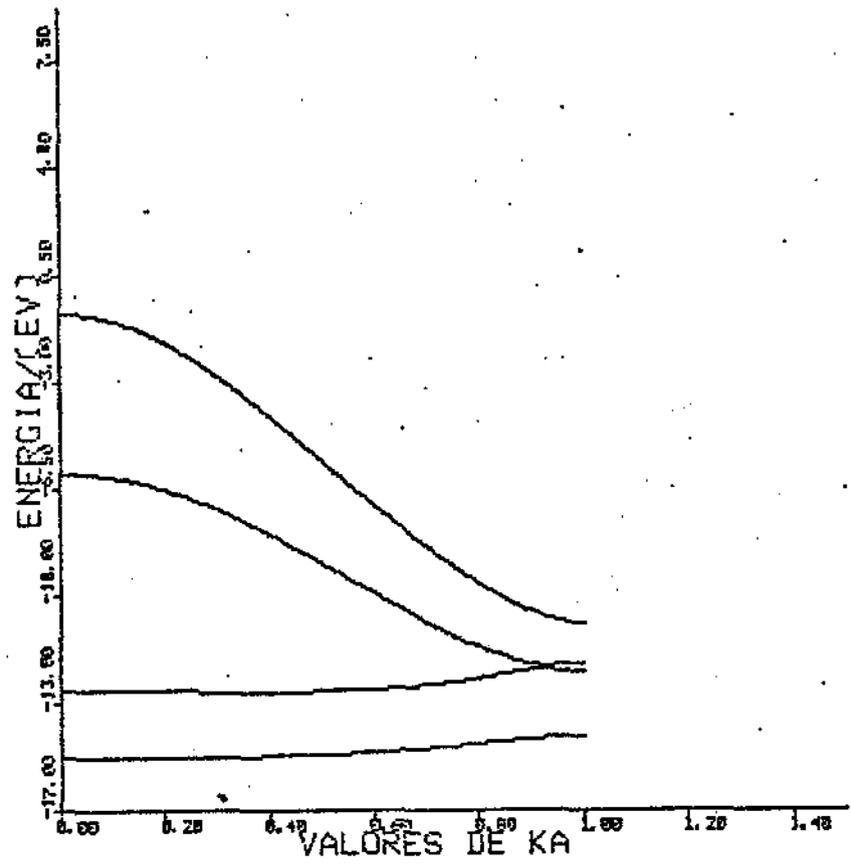


Fig. 23

ESTRUTURA DE BANDA DO
POL(PIRIMIDINA) (EHT5)



DENSIDADE DE ESTADOS DO
POL(PIRIMIDINA)-(EHT5)

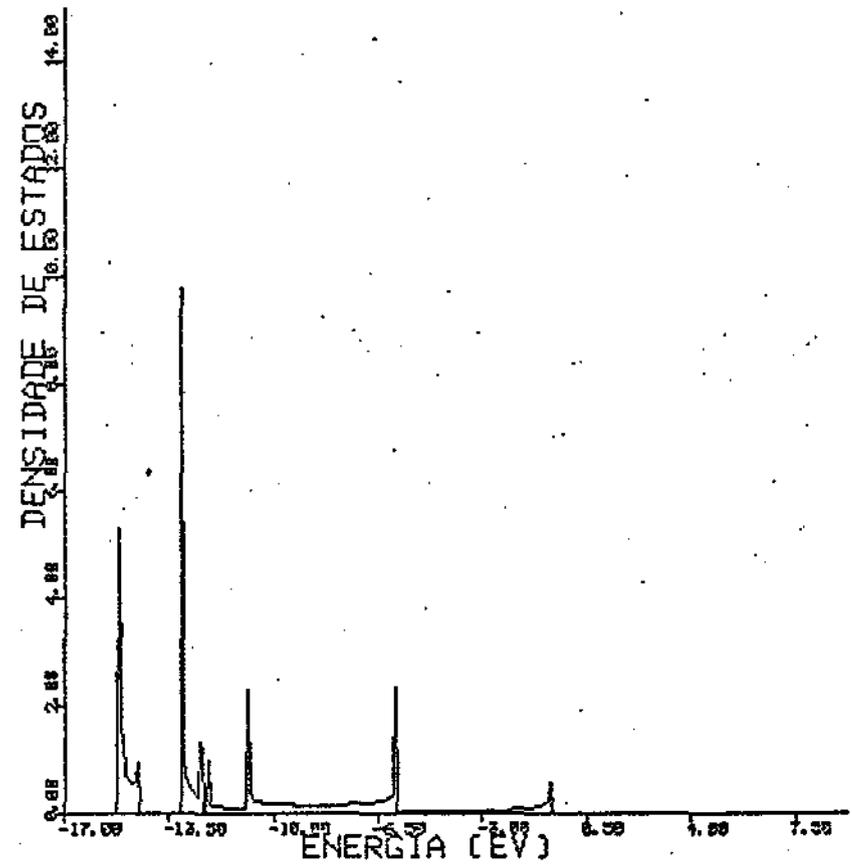
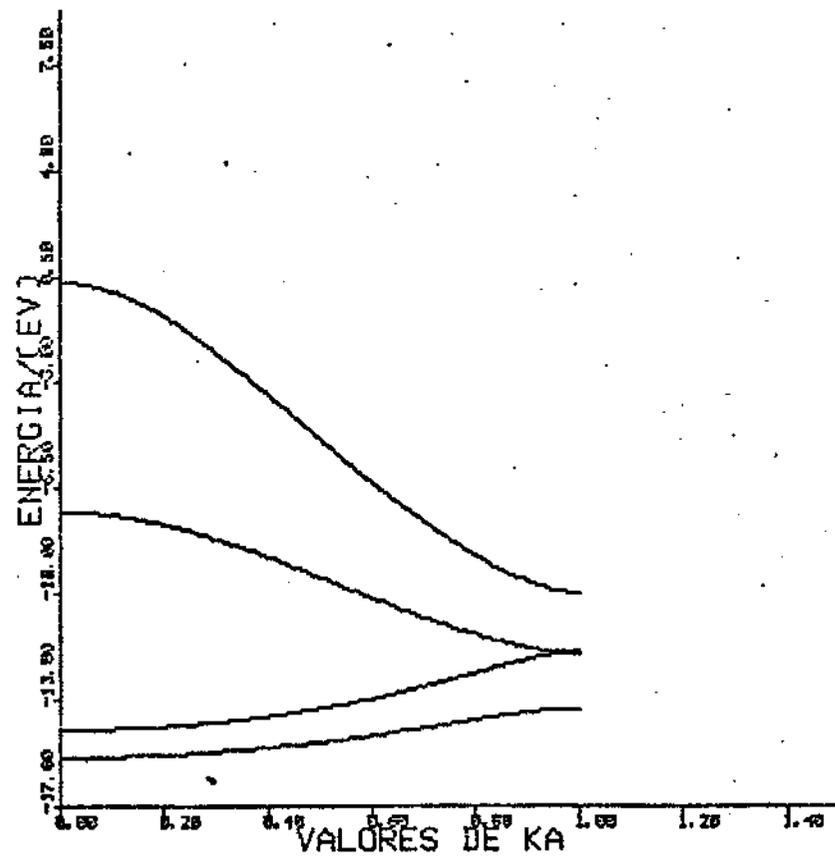


Fig. 24

ESTRUTURA DE BANDA DO
POL(PIRIMIDINA) (IEHT1)



DENSIDADE DE ESTADOS DO
POL(PYRIMIDINA)-1IEHT

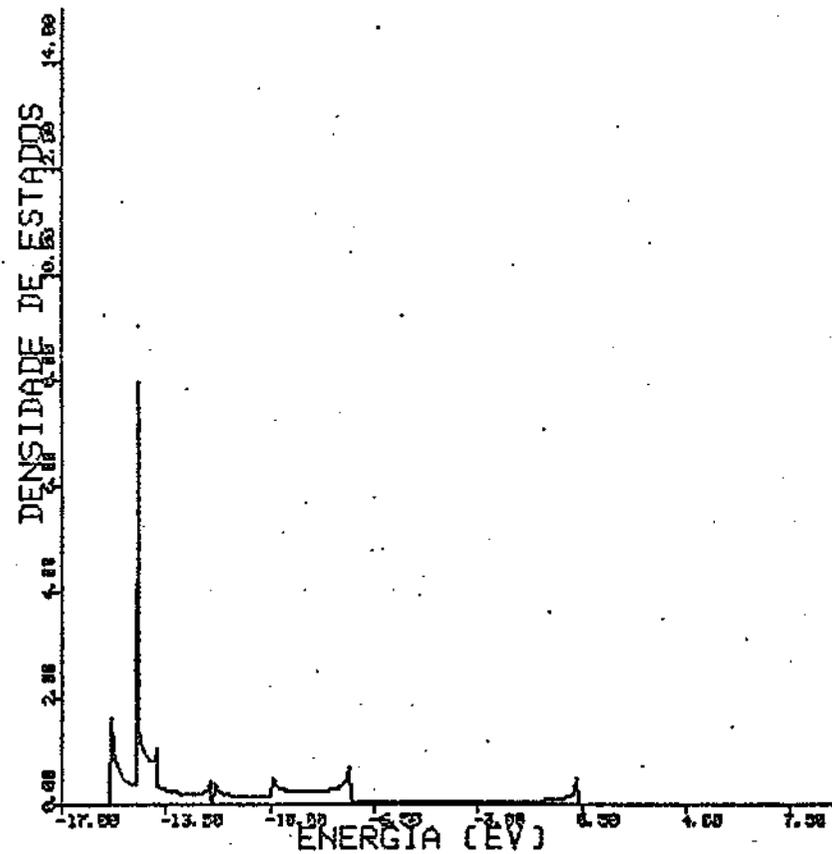
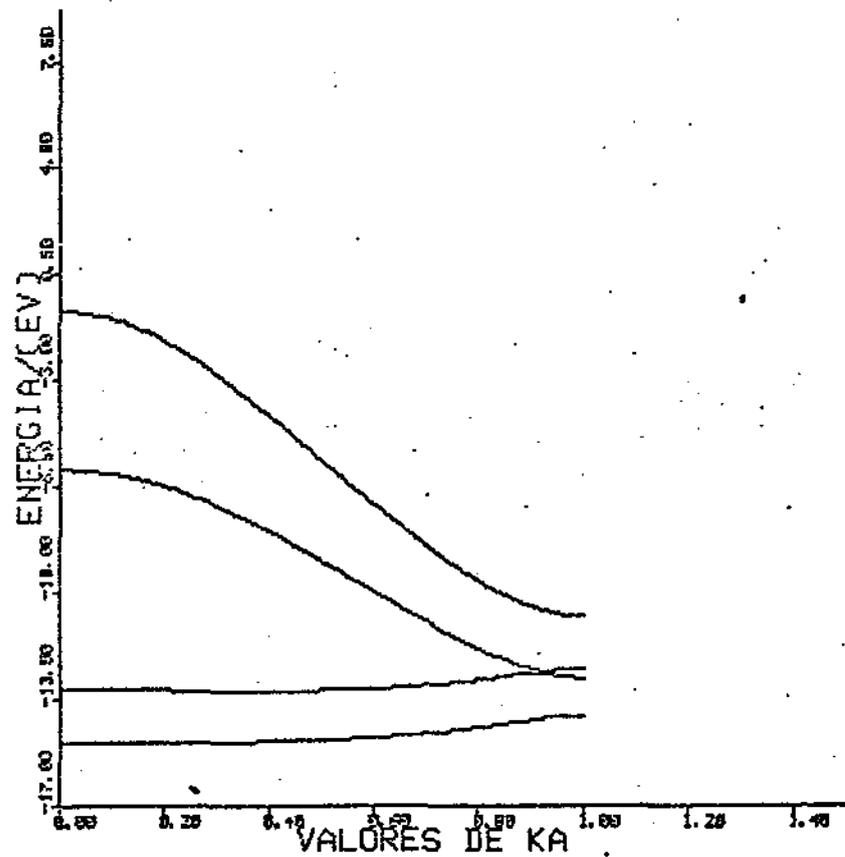


Fig. 25

ESTRUTURA DE BANDA DO
POL(PIRIMIDINA) (IEHT5)



DENSIDADE DE ESTADOS DO
POL(PIRIMIDINA)-(IEHT5)

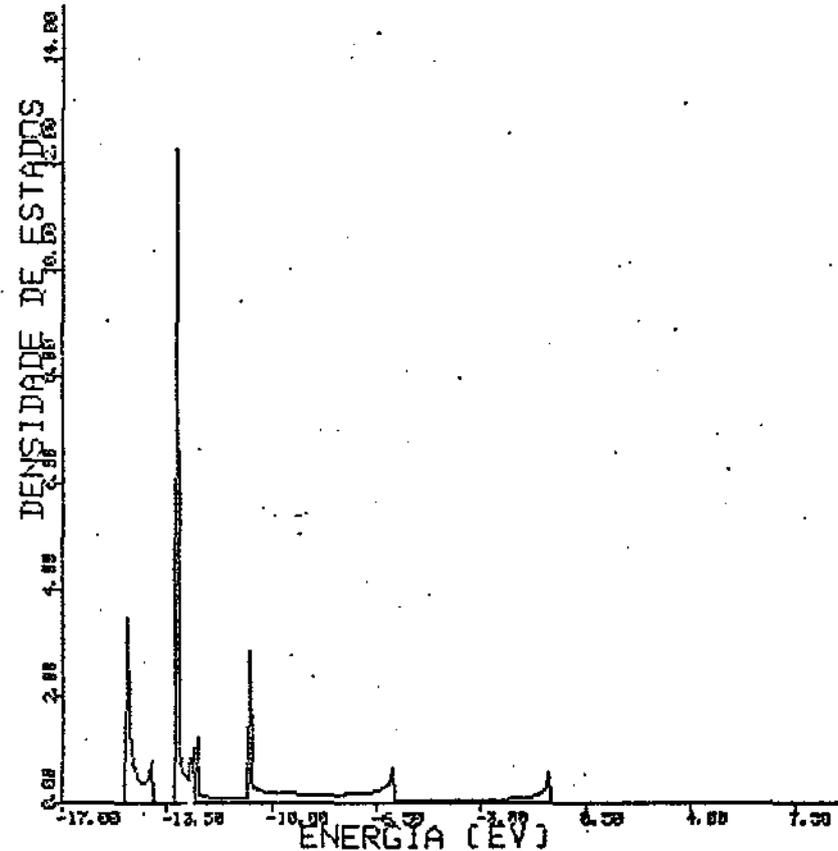
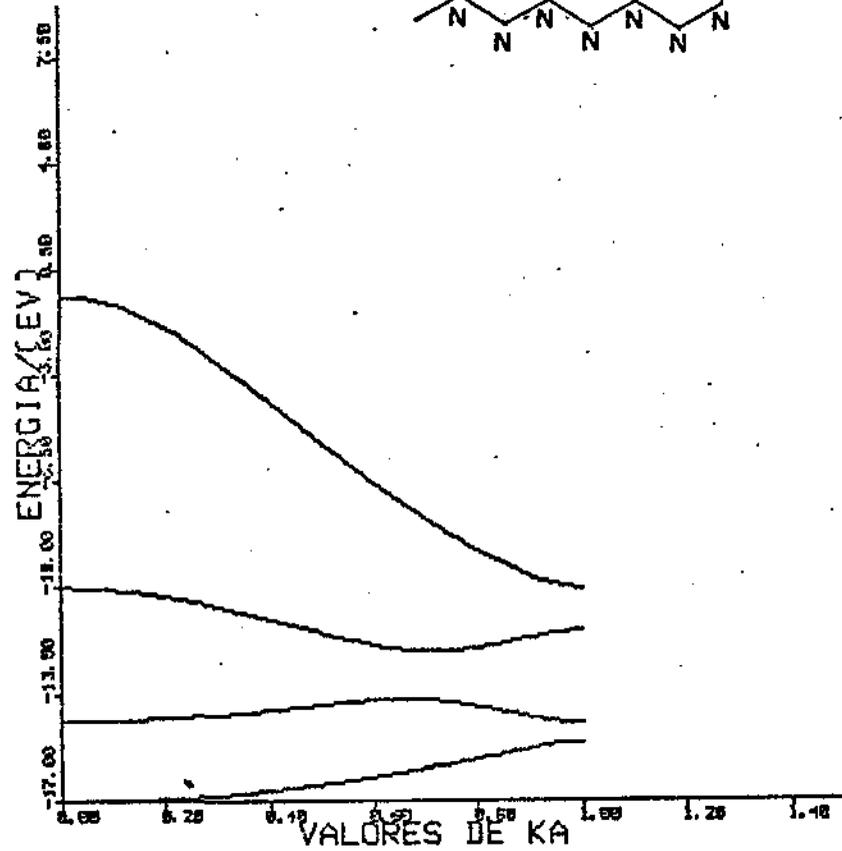
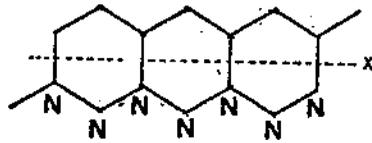


Fig. 26

ESTRUTURA DE BANDA DO POL(TRIAZINA2) (EHT1)



DENSIDADE DE ESTADOS DO POL(TRIAZINA2)-1EHT

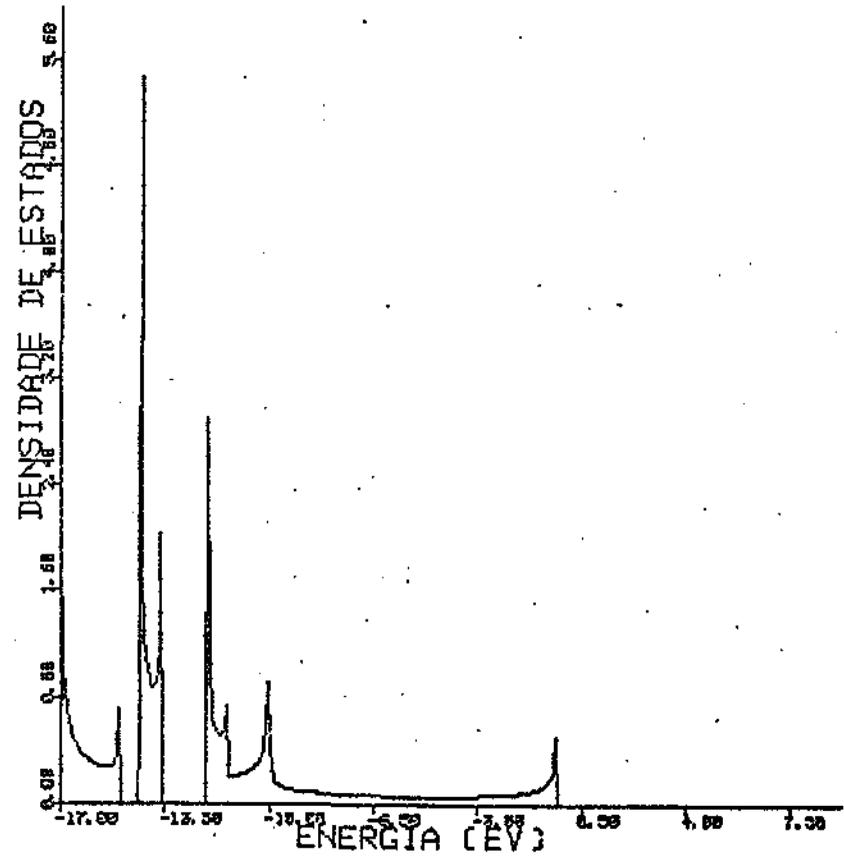
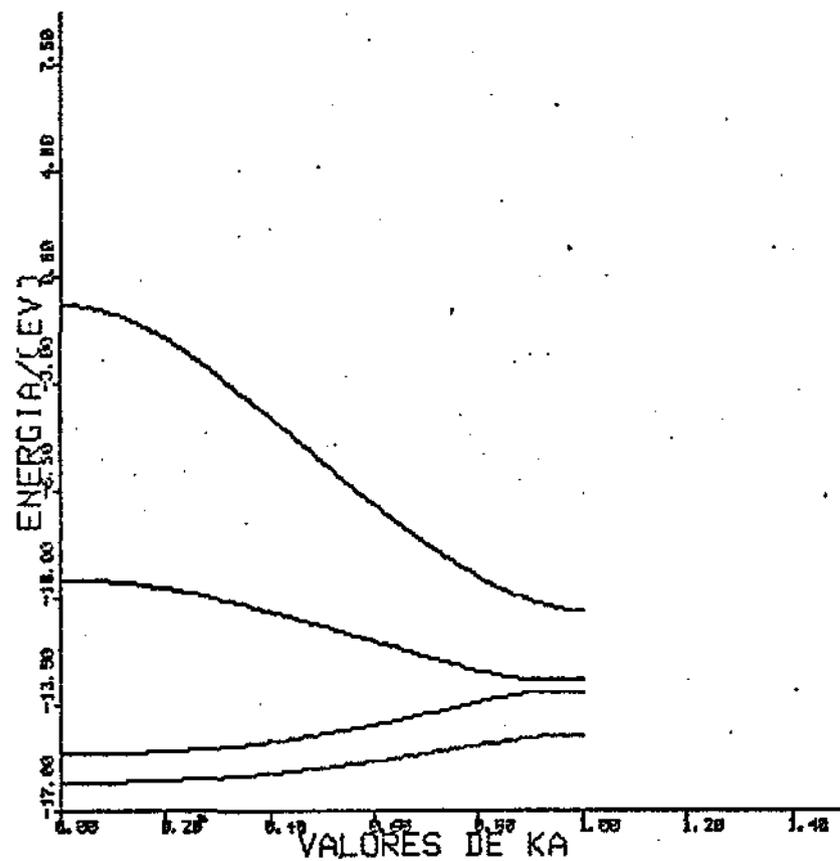


Fig. 27

ESTRUTURA DE BANDA DO
POL(TRIAZINA2) (IEHT1)



DENSIDADE DE ESTADOS DO
POL(TRIAZINA2)-1IEHT

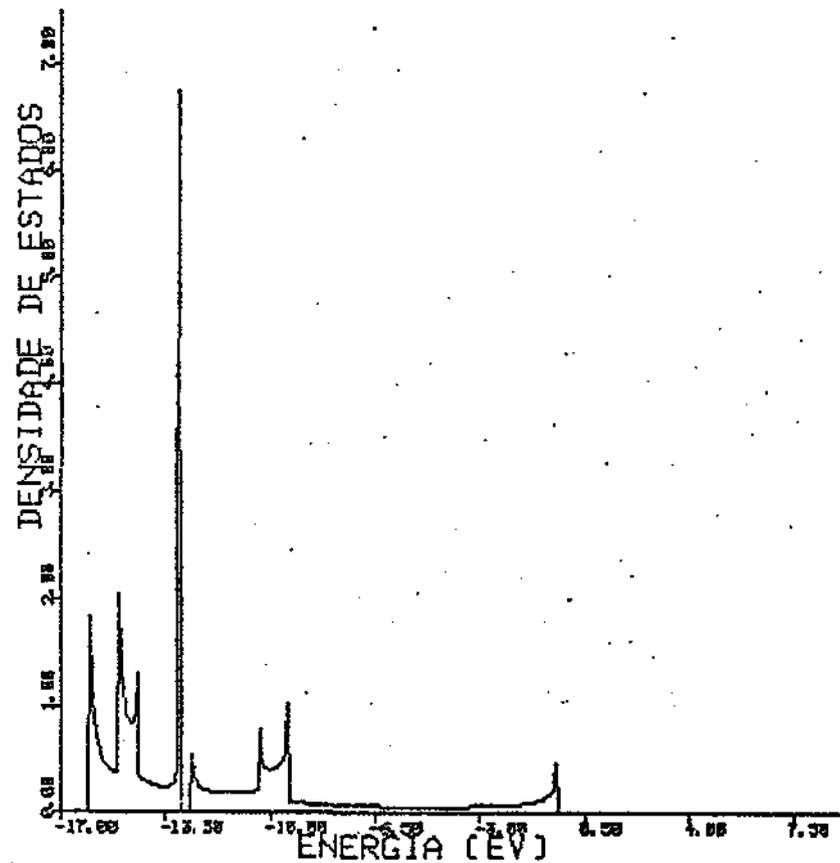
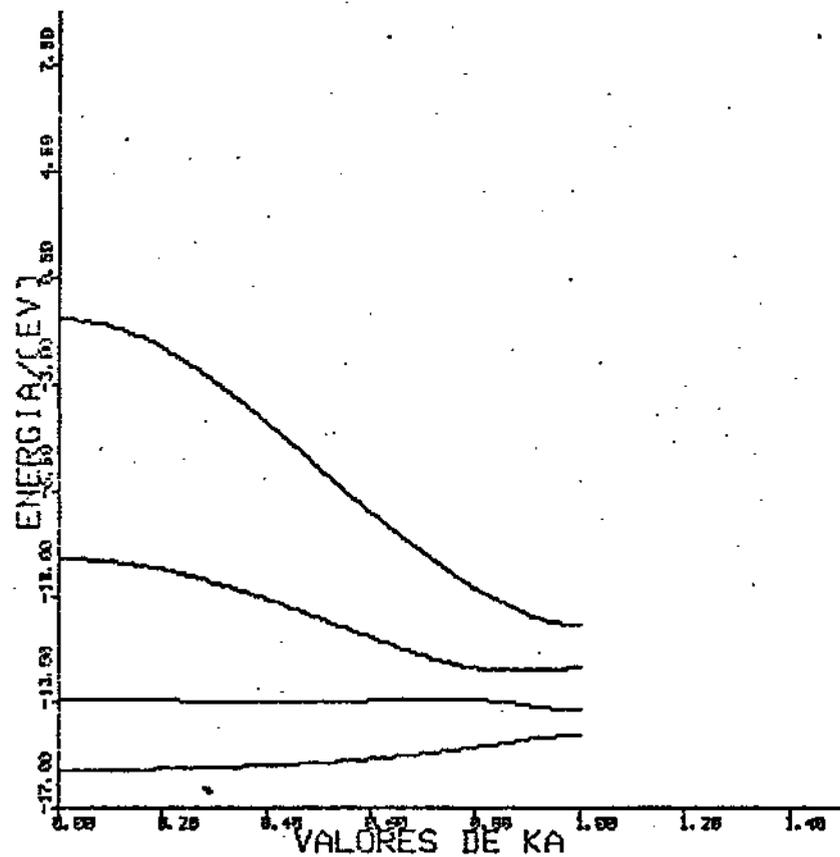


Fig. 28

ESTRUTURA DE BANDA DO
POL(TRIAZINA2) (EHT5)



DENSIDADE DE ESTADOS DO
POL(TRIAZINA2)-(EHT5)

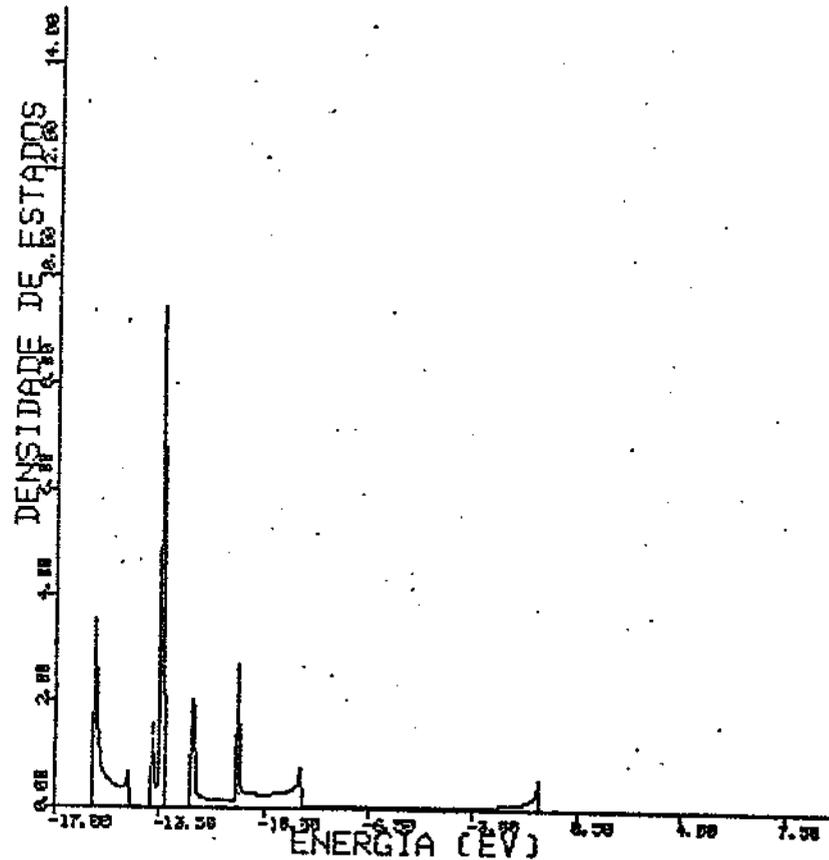
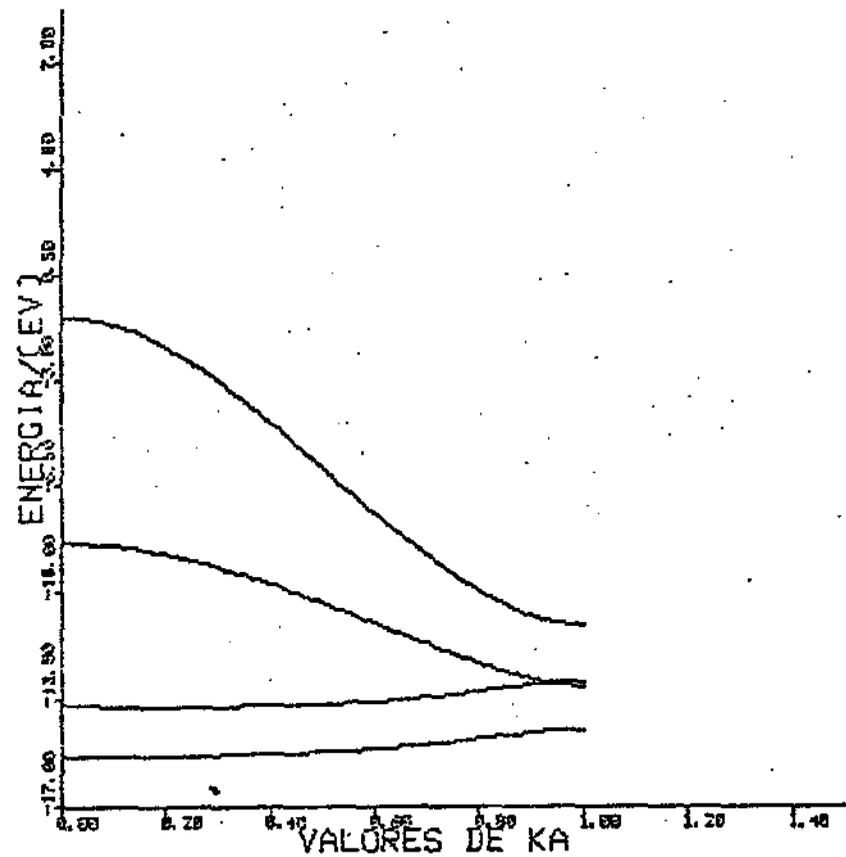


Fig. 29

ESTRUTURA DE BANDA DO
POL(TRIAZINA2) (IEHT5)



DENSIDADE DE ESTADOS DO
POL(TRIAZINA2)-(IEHT5)

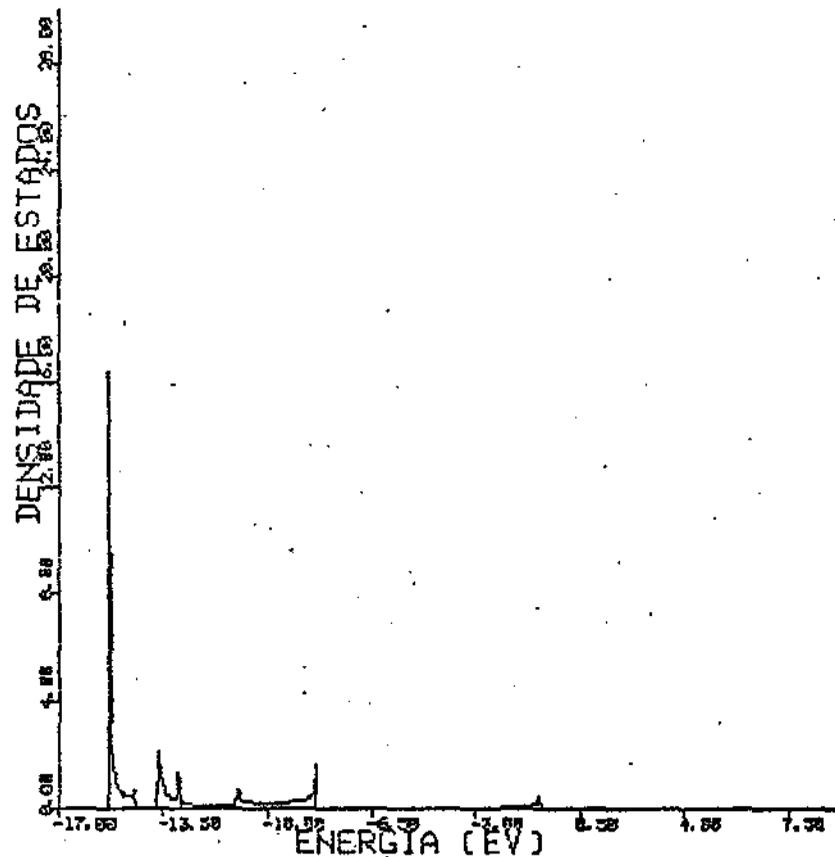


Fig. 30

RESULTADOS - EHT - POL (TRIAZINA2) / PRI-VIZ
 XXX
 XXX
 DISTRIBUICAO DE CARGA NOS ATOMOS
 #####

1.192658
 0.8300415
 0.6779443
 1.407357

XX
 ENERGIA TOTAL - (EV)
 XXX
 =60.64320

XX
 XXX
 RESULTADOS - IEHT - POL (TRIAZINA2)
 XXX
 DISTRIBUICAO DE CARGA NOS ATOMOS
 #####

1.081647
 0.9270921
 0.8979927
 1.101268

XX
 ENERGIA TOTAL - (EV)
 XXX
 =59.34002

XX
 XXX

RESULTADOS - EHT - POL (TRIAZINA2) / SEG-VIZ
 XXX
 XXX
 DISTRIBUICAO DE CARGA NOS ATOMOS
 #####

1.138433
 0.8212829
 0.6242945
 1.423990

XX
 ENERGIA TOTAL - (EV)
 XXX
 =60.46975

XX
 XXX
 RESULTADOS - IEHT - POL (TRIAZINA2)
 XXX
 DISTRIBUICAO DE CARGA NOS ATOMOS
 #####

1.065938
 0.9267972
 0.9216359
 1.093630

XX
 ENERGIA TOTAL - (EV)
 XXX
 =59.42059

XX
 XXX

RESULTADOS - EHT - POL(PIRIMIDINA) / SEG-VIZ
 XXX
 XXX
 DISTRIBUICAO DE CARGA NOS ATOMOS

 1. 433011
 0. 8797681
 1. 134856
 0. 5603663

XX
 ENERGIA TOTAL - (EV)
 XXX
 -57. 63385

XX
 XXX
 RESULTADOS - IEHT - POL(PIRIMIDINA)
 XXX
 DISTRIBUICAO DE CARGA NOS ATOMOS

 1. 115672
 0. 9623943
 0. 9694497
 0. 9604844

XX
 ENERGIA TOTAL - (EV)
 XXX
 -56. 70722

XX
 XXX

RESULTADOS - EHT - POL(TRIAZINA) / SEG-VIZ
 XXX
 XXX
 DISTRIBUICAO DE CARGA NOS ATOMOS

 0. 5398113
 1. 431488
 0. 4088407
 1. 627861

XX
 ENERGIA TOTAL - (EV)
 XXX
 -61. 61797

XX
 XXX
 RESULTADOS - IEHT - POL(TRIAZINA)
 XXX
 DISTRIBUICAO DE CARGA NOS ATOMOS

 0. 9045022
 1. 084998
 0. 9167891
 1. 101710

XX
 ENERGIA TOTAL - (EV)
 XXX
 -59. 33463

XX
 XXX

RESULTADOS - EHT - POL(PIRIMIDINA) / QUI-VIZ

XX
XX

DISTRIBUICAO DE CARGA NOS ATOMOS

#####

1. 322683
0. 9052574
1. 127951
0. 6521093

XX

ENERGIA TOTAL - (EV)

XX

-55. 96846

XX
XX

RESULTADOS - IEHT - POL(PIRIMIDINA)

XX

DISTRIBUICAO DE CARGA NOS ATOMOS

#####

1. 073571
0. 9760929
0. 9827511
0. 9755850

XX

ENERGIA TOTAL - (EV)

XX

-55. 46181

XX
XX

100 RESULTADOS - EHT - POL(PIRIDINA) / QUI-VIZ
200 XXX
300 XXX
400 DISTRIBUICAO DE CARGA NOS ATOMOS

500 #####

600 0. 7119641
700 0. 9879785
800 0. 7611448
900 1. 546913

1000 XXX

ENERGIA TOTAL - (EV)

1100 XXX

-56. 42189

1400 XXX
1500 XXX

1600 RESULTADOS - IEHT - POL(PIRIDINA)

1700 XXX

1800 DISTRIBUICAO DE CARGA NOS ATOMOS

1900 #####

2000 0. 7119641
2100 0. 9879785
2200 0. 7611448
2300 1. 546913

2400 XXX

ENERGIA TOTAL - (EV)

2600 XXX

-55. 98066

2800 XXX
2900 XXX

RESULTADOS - EHT - POL(TRIAZINA2) / QUI-VIZ
XX
XX
DISTRIBUICAO DE CARGA NOS ATOMOS

1. 045333
0. 9003768
0. 7204375
1. 341851

XX
ENERGIA TOTAL - (EV)
XX
-57. 63868

XX
XX

RESULTADOS - IEHT - POL(TRIAZINA2)
XX
DISTRIBUICAO DE CARGA NOS ATOMOS

1. 039992
0. 9511017
0. 9575697
1. 059337

XX
ENERGIA TOTAL - (EV)
XX
-57. 11906

XX
XX

RESULTADOS - EHT - POL(TRIAZINA) / QUI-VIZ
XX
XX
DISTRIBUICAO DE CARGA NOS ATOMOS

0. 6417856
1. 320220
0. 5002459
1. 545750

XX
ENERGIA TOTAL - (EV)
XX
-59. 27450

XX
XX

RESULTADOS - IEHT - POL(TRIAZINA)
XX
DISTRIBUICAO DE CARGA NOS ATOMOS

0. 9319767
1. 057900
0. 9529460
1. 064176

XX
ENERGIA TOTAL - (EV)
XX
-57. 05383

XX
XX

BIBLIOGRAFIA

- [1] - David Bloor, Spectrum nº 188, pg.8 (1984).
- [2] - Quantum Theory of Polymers, NATO-ASI - série C, vol 39
D.Reidel Publishing Company, Dordrecht, Holland, 1977.
- [3] - Lectures Notes in Physics - vol. 113 - Recent Advances
in the Quantum Theory of Polymers, Edit. J.M. André, J.
L. Brédas, J. Delhalle, J. Ladik, G. Leroy e C. Mosen,
Springer - Verlag (Berlin), 1980.
- [4] - L. Salem, The Molecular Orbital Theory of Conjugated
Systems, 4a. edição, W.A. Benjamin, Inc. Reading
(Massachussets), 1974.
- [5] - John R. Platt, The Chemical Bond and the distribution
of Electrons in Molecules, na: Encyclopedia of Physics,
vol. XXXVII/2, ed. S. Flugge - Springer-Verlag, Berlin
(1961)
- [6] - John E. Fischer e T.E. Thompson, Physics Today, Vol.31,
nº 7, 36 (1978).
- [7] - Miklos Kentesz e R. Hoffman, Sol. Stat. Commun. 47,97
(1983)
- [8] - A.J. Heeger, Comm. Sol. Stat. Phys. 10 53, 1981.
- [9] - H.P. Su, J.R. Schrieffer e A.J. Heeger, Phys. Rev. B22
2099, 1980.
- [10] - S. Kivelson e O.L. Chapmar, Phys. Rev. B28, 7236, 1983
- [11] - G.M. Schmidt et al, "Solid State Photochemistry" em:
Monographs in Modern Chemistry, 8, Ed. D. Ginsbung,
verlag Chemie, Weinheim, New Yory, 1976.

- [12] - W. Myung - Hwan, R. Hoffmann e R.B. Woodward, Proc. Roy. Soc. (London), A366, 23, 1979.
- [13] - R. Zahradník e R. Polák, Elements of Quantum Chemistry, Plenum Press, New York, 1980.
- [14] - Alexander A. Levin, Quantum Chemistry of Solids, McGraw-Hill International Book Company, New York, 1977.
- [15] - Almon G. Turner, Methods in Molecular Orbital Theory, Prentice-Hall, Inc, Englewood Cliffs, New Jersey.
- [16] - P. Kirěev, La Physique des Semiconducteurs, Editions Mir, Moscou, 1975.
- [17] - Georges Henry Wagnière, Lectures Notes in Chemistry, vol. 1 Introduction to Elementary Molecular Orbital Theory and to semiempirical Methods, Springer-verlag, New York, 1976.
- [18] - Walter A. Harrison, Solid State Theory, McGraw-Hill, Inc. New York, 1970.
- [19] - Neil W. Ashcroft e N. David Mermin, Solid State Physics, Holt Rinehart and Winston, New York, 1976
- [20] - F. Seitz, Modern Theory of Solids, McGraw-Hill, New York, 1959.
- [21] - V.A. Fock, Fundamentals of Quantum Mechanics, Mir Publishers, Moscou, 1978.
- [22] - T. C. Slater, Quantum Theory of Molecules and Solids vol. 1 Electronic Structure of Molecules, McGraw-Hill, New York, 1965.
- [23] - C.C. J. Roothan, Rev. Mod. Phys. 23, 69, 1951.

- [24] - W. Heitler e F. London, Z. Physik 44, 455, 1923.
- [25] - F. Hund, Z. Physik, 40, 742, 1927; 42, 93, 1927.
- [26] - R.S. Mulliken, Phys. Rev. 32, 186, 1928; 32, 761, 1928; 32, 30, 1929.
- [27] - M.L. Krasnov, G.I. Makarenko e A. I. Kiseliov, Cálculo Variacional, Editorial Mir - Moscou, 1976.
- [28] - A. Streitwieser, Jr., Molecular Orbital Theory, J.Wiley & Sons, New York, 1961.
- [29] - E. Huckel, Z. Physik 70, 204; 72, 310, 1932; 76, 628 1932; 83, 632, 1933.
- [30] - J.E. Lennard-Jones, Proc. Roy Soc. (London) A158, 280, 1937.
- [31] - C.A. Coulson, Proc. Roy. Soc. (London) A169, 413, 1939
- [32] - C.A. Coulson e H.C. Longuet-Higgins, Proc. Roy. Soc. (London) A191, 39 (1947); A192, 16 (1947); A193, 447 - (1948), A195, 188, 1948.
- [33] - W. Kutzeinnigg, G. del Re e G. Berthier, Topics in Current Chemistry, vol 22: σ and π Electrons in Organic Compounds, Spring-Verlag, New York, 1971.
- [34] - K.Higasi, H. Baba e A. Rembaum, Quantum Organic Chemistry, Interscience Publishers, New York, 1965.
- [35] - D.R. Hartree, The Calculation of Atomic Structure, J. Wiley & Sons, New York, 1957.
- [36] - Robert G. Parr, The Quantum Theory of Molecular Electronic Structure; Benjamin Inc. Reading, Massachussets, 1972.

- [37] - R. B. Woodward e R. Hoffmann, The Conservation of Orbital Symmetry, verlag Chemie GmbH, Weinheim, 1971
- [38] - T.E. Peacock, The Electronic Structure of Molecules, em: The International Encyclopedia of Physical Chemistry and Chemical Physics, topic 4: Electronic Structure of Molecules, vol. 2, Pergamon Press, Oxford, 1972.
- [39] - E. Heilbronner e H. Bock, the HMO Model, vol. 1, 2 e 3, John Wiley & Sons, Weinheim, 1976.
- [40] - R. Daudel, R. Lefebvre e C. Moser, Quantum Chemistry, Interscience Publishers, Inc, segunda Edição-New York - 1975.
- [41] - M. Alonso e E.T. Finn, Fundamental University Physics, vol. 3, Addison-Wesley Publishing Company, Inc., Reading Massachussets, 1969.
- [42] - W. Moffit, J. Chem. Phys. 22, 1820, 1954.
- [43] - Lemont B. Kien, Molecular Orbital Theory in Drug Research, em: Medical Chemistry, vol. 10 - Academic Press, New York, 1971.
- [44] - R. Daudel, Structure Électronique des Molécules em: Traité le Physique Theorique e de Physique Mathematique XIV,G.V. Gauthier - Villans - Paris, 1962.
- [45] - Malvin B. Robin, Higher Excited States of Poliatomic Molecules, vol. II, Academic Press, New York, 1975
- [46] - R. Daudel e Camille Sandorfy, Semi-empirical Calculations of Poliatomic Molecules. Yale University, London, 1971.
- [47] - R.S. Mulliken, C.A. Rieke e W.G. Brown, J. Amer. Chem. Soc. 63, 41, 1941.
- [48] - G.W. Wheland e D.E. Mann, J. Chem. Phys. 17, 264, 1949.
- [49] - B.H. Chingwin e C.A. Coulson, Proc. Roy. Soc. A201 1961(1950).
- [50] - R. Pariser e R.G. Parr, J. Chem. Phys. 21, 466, 767,1973.
- [51] - A. Streitwieser, Jr, J. Amer. Chem. Soc. 82, 4123, 1960.
- [52] - R.S. Mulliken, J. Chim. Phys, 46, 675, 1949.
- [53] - Zeno Simon, Quantum Biochemistry and Specific Interactions, Abacus Press, Turbridge Wells, Kent, 1976.

- [54] - M.J.S. Dewar, The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry, Mc Graw-Hill Book Company, New York, 1969
- [55] - C.A. Coulson, *Trans. Farad. Soc.* 38, 433, 1942.
- [56] - Gilles Klopman e Brian O'Leary em Topics in Current Chemistry vol. 15/4: All-valence Electrons SCF - Calculations of Large Molecules, New York, 1970.
- [57] - G. Klopman, *Tetrahedron* 19, 111, 1963.
- [58] - C. Sandorfy, R. Daudel, *Compt. Rend.* 238, 93, 1954, *Can. J. Chem.* 33, 1337, 1955.
- [59] - H. Yoshimuzi, *Trans. Farad. Soc.* 53, 125, 1957.
- [60] - K. Fukui, H. Kato, T. Yonezawa; *Bull. Chem. Soc. Jap.* 33, 1701 (1960); 34, 442, 1111, 1961.
- [61] - G. Klopman; *Helv. Chim. Acta* 45, 711, 1962; 46, 1967 (1963).
- [62] - M. Wolfsberg, L. Helmholtz, *J. Chem. Phys.* 20, 837, 1952.
- [63] - Hoffmann, *J. Chem. Phys.* 34, 1397, 1963; 40, 2424 1963.
- [64] - W. Adam e A. Grimison, *tetrahedron* 21, 3418, 1965.
- [65] - R.D. Brown e N.L. Hefferran, *Aust. J. Chem.* 12, 554 1959.
- [66] - J.H. Ridd, Physical Methods in Heterocyclic Chemistry, Ed. por A.R. Katritzky, vol. 1, Academic Press, New York, 1963.
- [67] - H.A. Skinner e H.O. Pritchard, *trans. Farad. Soc.* 49, 1254, 1953.
- [68] - H.O. Pritchard e H.A. Skinner, *Chem. Rev.* 55, 745, 1955.
- [69] - R.S. Mulliken, *T. Chim. Phys*, 46, 497, 675, 1949.
- [70] - C.J. Ballhausen e H.B. Gray, *Inorg. Chem.* 1, 111, 1962.
- [71] - W.A. Yeranos, *J. Chem. Phys*, 44, 2207, 1966.
- [72] - W.A. Yeranos e D.A. Hasman, *Z. Naturj.* 22a, 170, 1967.
- [73] - L.C. Cusachs, *J. Chem. Phys.* 43, S157, 1965.
- [74] - L.C. Cusachs, *J. Chim. Phys*, 71, 1060, 1967.

- [75] - J.C. Slater, Phys. Rev. 36, 57, 1930.
- [76] - C. Zener, Phys. Rev. 36, 51, 1930.
- [77] - E. Clementi e D.L. Raimondi, J. Chem. Phys. 38, 2886, 1963.
- [78] - R.S. Mulliken, C.A. Rieke, D. Orloff e H. Orloff ^FJ.Chem. Phys. 17, 1248, 1949.
- [79] - J.H. Bartlett Jr, Phys. Rev. 37, 507, 1931.
- [80] - C.C. J. Roothan, J. Chem. Phys. 19, 1445, 1951.
- [81] - K. Rudenberg, J. Chem. Phys. 19, 1459, 1951.
- [82] - Arthur A. Frost, J. Chem. Phys. 47, 3714, 1967.
- [83] - Herbert W. Jones, Int. Journ. Quant. Chem. XVIII, 707, 1980.
- [84] - J.A. Pople e D.L. Deveridge, Approximate Molecular Orbital Theory, Mc Graw-Hill Book Company, New York, 1970.
- [85] - G. Arfken, Mathematical Methods for Physicists, segunda edição, Academic Press, New York, 1970.
- [86] - M.C. dos Santos e C.P. de Melo - preprint.
- [87] - R.S. Mulliken, J. Chem. Phys, 23, 1833, 1955.
- [88] - P.Ros e G.C.A. Schimit, Theor. Chim. Acta 4, 1, 1966.
- [89] - P.O. Lowdin, J. Chem. Phys. 18, 365, 1950.
- [90] - E.W. Stout e P. Politzer, Theor. Chim. Acta 12, 399 1968.
- [91] - M. Mizumo e S. Saeki, Mol. Phys. 24, 219, 1972.
- [92] - M. Pollak e R. Rein, J. Chem. Phys. 47, 2045, 1967.
- [93] - K.H. Wheelock, H.B. Jonassan e L.C. Cusachs, Int. Jour. Quant. Mech. 4, 209, 1971.
- [94] - A. Zunger, Phys, Rev. B17, 626, 1978.
- [95] - Robert Rein et al, J. Chem. Phys. 45, 4743, 1966.
- [96] - D.G. Carrol, A.J. Armostrong e S.P. McGlynn, J. Chem. Phys. 44, 1865, 1966.
- [97] - Frank. E. Harris, J. Chem. Phys. 48, 4027, 1968.

- [98] - D.J. Duke, *Theor. Chim. Acta* (Berlin) 9, 260, 1968.
- [99] - Leland C. Allen e J. Dennis Russel, *J. Chem. Phys.* 46, 1029, 1967.
- [100] - F.P. Boer, M.D. Newton e W. N. Lipscomb, *Proc. Nat. Acad. Sci.(US)*, 52, 890, 1984.
- [101] - G. Blyholder e C.A. Coulson, *Theor. Chim. Acta.* (Berlin) 10, 316, 1968.
- [102] - Joel S. Miller e Arthur J. Eptein, *One-dimensional Inorganic complexes*, em: Progress in Inorganic Chemistry, vol. 20, pg. 2, 1976.
- [103] - J.M. André, L. Gouverneur e G. Leroy, *Bull. Soc. Chim. Belges*, 76, 661, 1967.
- [104] - J. Ladik, *Acta Phys. Hung.*, tom. XVIII, fasc. 3, 11, 239, 1960.
- [105] - J. Koutcký e R. Zahradník, *Collec. Czechos Chem. Commun.* 25, 811, 1960.
- [106] - J.M. André, L. Gouverneur e G. Leroy, *Int. jour. at Quantum. Chem.* 1 427, 1967.
- [107] - C. Kittel, Introdução à Física do Estado Sólido, 5a. Edição, Guanabara Dois, Rio de Janeiro, 1978.
- [108] - John R. Keitz, *Methods of the one-electron Theory of Solids*, em: Solid State Physics. vol. 1, Academic Press Inc., New York, 1955.
- [109] - D.W. Bullett, *the Renaissance and Quantitative Development of the Tight-binding Method*, em: Solid State Physics, vol. 35 Academic Press Inc., New York, 1980.
- [110] - J. Delhalle, *Bull. Soc. Chim. Belges*, 84, 135, 1975.
- [111] - J. Delhalle e S. Delhalle, *Int. Jour. of Quant. Chem.* 11, 349, 1977.
- [112] - H.R. Alcock, Heteroatom Ring System and Polymers Academic Press, New York, 1967.