

Este exemplar
corresponde à versão
final da tese de

meestrado defendi-Estrutura Eletrônica da

da pelo Sr. Jordan Policarbonitrila.

del Nero e Aspectos Conformacionais.

aprovada pela
Comissão Julgadora

Bernardo Laks
03/09/96

Jordan Del Nero ✓

Orientador: Dr. Bernardo Laks

Monografia apresentada ao Instituto de Física 'Gleb
Wataghin' da Universidade Estadual de Campinas como
parte dos requisitos à obtenção do título de Mestre em
Física - Maio de 1995.

3907800

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO IFGW - UNICAMP

TM
D382e

Del Nero, Jordan
Estrutura eletrônica da policarbonitrila
: aspectos conformacionais / Jordan Del Nero
-- Campinas, SP : [s.n.], 1995.

Orientador: Bernardo Laks.
Dissertação (mestrado) - Universidade
Estadual de Campinas, Instituto de Física
"Gleb Wataghin".

1. Estrutura eletrônica. 2. Polímeros.
3. Polarons. 4.*Protonação. 5.*Policarbo-
nitrila. I.Laks, Bernardo. II. Universida-
de Estadual de Campinas. Instituto de Física
"Gleb Wataghin". III. Título.



INSTITUTO DE FÍSICA
GLEB WATAGHIN

PARECER DE APROVAÇÃO

DEFESA DE TESE DE MESTRADO DE

JORDAN DEL NERO

DATA: 11 / 05 / 95

BANCA EXAMINADORA:

- Prof. Dr. Bernardo Laks (Orientador)

- Prof. Dr. Rogério Custódio

- Prof. Dr. Douglas Soares Galvão

Para o Daddy e a Mammy, sem eles isto não seria possível.

Agradecimentos

Ao amigo Bernardo Laks pela Orientação .

Aos Prof's Douglas Soares Galvão e Maria Cristina dos Santos.

Ao colega Flavio Djanikian pelas discussões.

Ao Dr. Rogério Custódio pelas sugestões.

Ao Harnye e a Cleusa, por tudo.

Á Coordenação de pós-graduação da física.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

Resumo

Este trabalho é um estudo teórico da estrutura eletrônica de uma classe de polímeros conjugados, neste caso a Policarbonitrila. Tratou-se, em especial, o problema de desordens configuracionais.

Os problemas que investigamos: (1) determinação da conformação mais estável de oligômeros da policarbonitrila; (2) a caracterização da estrutura eletrônica sob efeito de protonação na policarbonitrila. Utilizamos o método de Hückel Simples Modificado com os defeitos distribuídos uniformemente e também aleatoriamente. Não verificou-se nesta aproximação a transição metálica; (3) Efeitos na estrutura eletrônica da policarbonitrila na presença de pólarons. Observamos a presença de estados estendidos na região original do gap, mas não houve fechamento total do gap.

A metodologia utilizada neste trabalho está baseada na técnica de HS modificado, EHT, Hückel com compressibilidade, AM1(Austin Model 1) e NFC(Negative Factor Counting).

Conteúdo

Agradecimentos	ii
Resumo	iii
Conteúdo	v
Introdução	1
1 Breve Comentário Histórico	4
1.1 Poliacetileno	4
1.2 Policarbonitrila	6
2 Policarbonitrila	11
2.1 Procura da Estabilidade	11
2.2 EHT (Extended Hückel Theory)	20
2.3 Método de Hückel com Compressibilidade σ	24
3 Forma de defeitos	28
3.1 Protonação	28
3.2 Póíaron	33

4	Densidades de Estados, Curvas de dispersão e Função de Onda	35
4.1	Densidade de Estados	35
4.1.1	NFC	35
4.2	Curvas de Dispersão	39
4.3	Densidade de Probabilidade	41
5	Discussão Final	43
5.1	Resultados	43
5.2	Análise	45
	Bibliografia	60
	Apêndice	65
A	Método de Hartree-Fock	65
A.1	RHF (Restricted Hartree-Fock)	71
A.2	UHF (Unrestricted Hartree-Fock)	71
A.3	EHF (Extended Hartree-Fock)	73
B	Método de Hückel	74
B.1	Modelo de Solução	75
B.2	Método LCAO	75
C	Métodos Semi-empíricos	79

Introdução

Os polímeros orgânicos estão a cada dia despertando a atenção de mais pesquisadores devido ao fato de haver um alto ganho na condutividade elétrica que pode ser obtido por várias formas de dopagens nos materiais.

Os polímeros condutores orgânicos começaram a se tornar interessantes em 1977 quando foi descoberto que o poliacetileno poderia ser um bom condutor elétrico se agregarmos em sua rede polimérica agentes oxidantes ou redutores. Estes polímeros orgânicos possuem mecanismos de "transferência de cargas" que são mediados por um forte acoplamento entre as deformações da rede e as excitações eletrônicas.

Veremos que estes polímeros tornam-se condutores devido a defeitos conformacionais em sua malha que podem criar estados eletrônicos locais ou estendidos que ficam na região do gap ou no topo da banda de valência. Estes estados eletrônicos podem ou não estarem associados a transições do tipo metal-isolante.

É interessante notar que dopagens em polímeros são de caráter reversível, o que nos mostra que os dopantes não agregam-se de forma reversível nas cadeias do polímero.

A policarbonitrila é um sistema iso-eletrônico com o poliacetileno. É um polímero composto por Carbonos, Nitrogênios e Hidrogênios com ligações duplas e

simples alternantes.

Neste trabalho pretende-se estudar a policarbonitrila.

O primeiro objetivo a que nos propomos é a de encontrar a melhor forma configuracional dos oligômeros e sua geometria. Utilizaremos o AM1 (Austin Method 1) para termos uma configuração geométrica de pequenos oligômeros.

Após encontrarmos a melhor configuração incluiremos defeitos no polímero, do tipo polarônico e de protonação e investigaremos sua densidade de estados, curvas de dispersão, entre outros.

A partir dos resultados da geometria obtida investigaremos a estrutura eletrônica de cadeias mais longas utilizando o método de Hückel com compressibilidade σ para reotimizar a geometria, onde levaremos em consideração somente os elétrons π da molécula em questão.

Os defeitos do tipo protonação serão investigados através do método de Hückel Simples com modificações considerando que o sistema é protonado de forma aleatória ou uniforme. Os defeitos do tipo pólaron serão estudados através de EH T (Extended Hückel Theory). Estudaremos redes defeituosas ordenadas e desordenadas através do NFC (Negative Factor Conducting).

Este trabalho está dividido da seguinte forma: No capítulo 1 faremos uma análise do poliacetileno e dos trabalhos mais importantes da policarbonitrila, mostrando alguns resultados da literatura deste material. No capítulo 2 apresenta-se a metodologia utilizada neste trabalho para o cálculo da policarbonitrila na ausência de defeitos. No capítulo 3 mostramos a forma como introduzimos defeitos na policarbonitrila. Já

no capítulo 4 temos os resultados obtidos para a policarbonitrila na presença e na ausência de defeitos. O capítulo 5 fica para a análise dos resultados mostrados no capítulo anterior e com as considerações finais. Há três apêndices que proporcionam uma visão do método de Hartree-Fock, Hückel e semiempíricos.

Capítulo 1

Breve Comentário Histórico

1.1 Poliacetileno

Esta seção tem o objetivo de apresentar uma breve introdução histórica sobre um polímero condutor muito estudado: o poliacetileno. Sua importância neste trabalho reside em sua semelhança configuracional com a Policarbonitrila.

O poliacetileno é um semicondutor intrínseco, mas perde estas características quando em sua cadeia houver efeito de algum defeito conformacional. Estes defeitos podem ser causados pela deficiência ou sobra de elétrons na rede do polímero.

Existem estudos realizados no Poliacetileno que investigam os efeitos na estrutura eletrônica através de defeitos do tipo sóliton [2].

Podemos ver na figura 1.1 a cadeia de Poliacetileno sem nenhum tipo de defeito e na figura 1.2 o poliacetileno com defeito do tipo sóliton. Notamos principalmente que há uma mudança conformacional na cadeia que se traduz por uma modificação nos comprimentos de ligações da cadeia e na topologia.

O nosso interesse sobre o poliacetileno é de ter algumas características consideradas felizes por especialistas na área, como por exemplo:

É uma molécula muito estável;

Tem suas ligações duplas e simples muito bem definidas;

É uma molécula planar, o que torna simples o seu tratamento;

É sintetizada com uma certa facilidade, etc.

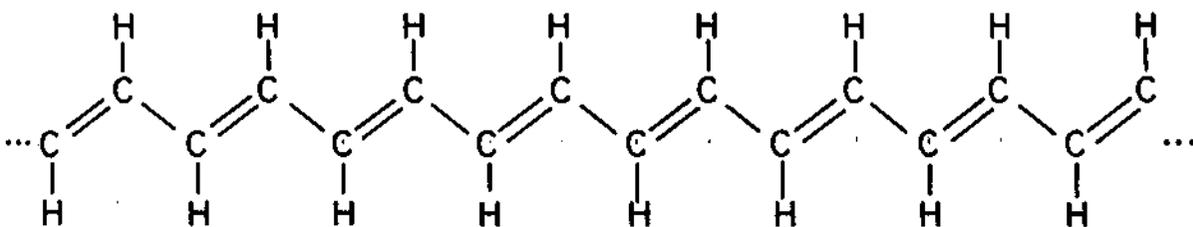


FIGURA 1.1

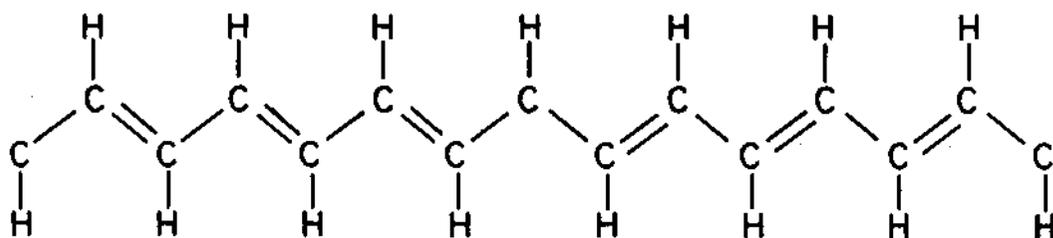


FIGURA 1.2

É interessante ressaltar que o poliacetileno sem impurezas é um semicondutor e que torna-se um bom condutor quando possui em sua cadeia defeitos do tipo sóliton.

De acordo com a referência [21] deve haver um limite mínimo de sólitons para haver a transição . Estes resultados podem ser vistos com maiores detalhes nas referências [21, 2]. A condutividade elétrica apresentada é bastante interessante sob o ponto de vista do estudo de transições isolante-metal.

Porém, é precipitado dizer que qualquer tipo de concentração de sóliton é capaz de transformá-lo de isolante em metal.

Há também outros trabalhos, como por exemplo a referência [1], onde encontra-se um estudo do espectro vibracional e da estrutura geométrica usando o método *ab-initio* cristalino, baseado em um polímero uni-dimensional.

Em suma podemos dizer que o poliacetileno é um polímero altamente estudado e isto torna-se útil para fins de comparação , já que nossas pretensões são de estudar um material bastante semelhante: a policarbonitrila.

1.2 Policarbonitrila

Objetivamente pode-se definir a policarbonitrila como uma rede periódica com alternância de ligações duplas e simples em uma cadeia que possui como fórmula estrutural $(HCN)_x$, onde x é o número de monômeros a considerar. Sua forma esquemática é dada na figura 1.3.

Existe sobre a policarbonitrila poucos trabalhos publicados.

O primeiro trabalho experimental conhecido data de 1971 ([4]) e corresponde a síntese do polímero por Wöhrle.

O primeiro trabalho teórico surgiu em 1979 ([5]), feito por Karpfen. Ele fez

cálculos usando um método de *ab-initio* cristalino. Após partir de uma configuração inicial trans obteve uma estrutura também trans, cujo formato molecular é dado pela seguinte tabela:

	C=N	C-N	C-H	CNC
d(Å)	1.259	1.388	1.095	—
ang.	—	—	—	121.0

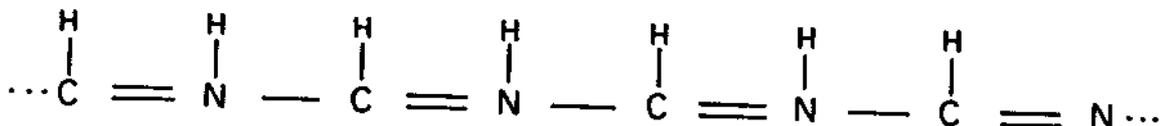


FIGURA 1.3

O seguinte trabalho após Karpfen é o de Brédas *et al.* em 1983 ([6]) que usou a geometria de Karpfen e a utilizou para parametrizar o Nitrogênio de várias substâncias, entre elas a carbonitrila. Através do método de VEH (Valence Effective Hamiltonian) calculou a estrutura de bandas e obteve uma banda π de aproximadamente $8eV$.

Em 1991, Springborg publicou uma série de três artigos ([3, 7, 14]).

Na referência [14] houve um estudo da estrutura eletrônica que englobou desde geometrias lineares até a geometria trans. Para monômeros moleculares obteve a seguinte estrutura:

	HCN	
	H-C	C-N
d(Å)	1.02	1.17

	CNH	
	C-N	N-H
d(Å)	1.169	0.926

Os valores experimentais para os monômeros feitos por [15] e [16] são:

	HCN	
	H-C	C-N
d(Å)	1.06	1.15

	CNH	
	C-N	N-H
d(Å)	1.169	0.994

Através de um cálculo "ab-initio" feito por [17] e [18] obteve-se:

	HCN	
	H-C	C-N
d(Å)	1.058	1.121

E por Hartree-Fock com efeito de correlação eletrônica que foram feitas por [19] e [20] obteve-se os seguintes resultados:

	HCN	
	H-C	C-N
d(Å)	1.07	1.16

	CNH	
	C-N	N-H
d(Å)	1.174	0.994

Springborg dando continuidade ao estudo da poliacarbonitrila fez uma comparação com o poliacetileno (ref [7]) comparando formas de bandas de condução, densidade de estados, população de Mülliken, defeitos tipo sóliton e pólaron, entre outros.

Nossas pretensões com a carbonitrila são as de obter densidade de estados finitas, analisarmos o gap, esperando não encontrar nenhum estado possível ao redor do seu nível de Férmí ou, se encontrarmos, que sejam localizados, pois de outra forma teríamos um material com características metálicas e não isolante.

Se estas previsões forem confirmadas, colocaremos defeitos no material de forma a obtermos pólarons ou teremos o efeito da protonação.

No poliacetileno quando criávamos sólitons e pólarons preenchíamos estados em volta do nível de Fermi e conseguia-se obter a transição metálica. Da mesma forma criaremos pólarons na poliacarbonitrila para estudarmos a transição metálica.

Após encontrarmos estados eletrônicos estendidos dentro do gap, deveremos determinar a melhor concentração de pólarons para a rede polimérica tornar-se condutora. Depois de estudarmos a concentração de dopantes deveremos analisar o que

ocorre com a condutividade elétrica no polímero, pois é necessário e interessante descobrir qual a forma que evolui o sistema para o fechamento do gap, isto é, se iremos atingir esta saturação de forma constante ou não.

No caso da protonação pretendemos criar estados com energia mais baixa que a banda de valência, com isso afundar o nível de Fermi para dentro da própria banda de valência. Dessa forma estaríamos transformando um isolante em condutor.

Poderíamos dizer que houve uma transição isolante-metal ou que criamos um metal sintético [3]. Mas quando falamos em protonar um sistema devemos mencionar qual a densidade de protonação deste sistema, pois ela está intimamente ligada com o efeito da condução.

Capítulo 2

Policarbonitrila

2.1 Procura da Estabilidade

Após a apresentação inicial do Poliacetileno e da Policarbonitrila no capítulo anterior, neste haverá uma descrição de qual é a forma mais estável para a molécula em questão.

Para estes cálculos utilizamos o método AM1 (Austin Method 1) criado por Dewar *et alli* [13] em 1984 que está baseado na aproximação do tipo NDDO (Neglect of Diatomic Differential Overlap).

O desenvolvimento do AM1 está relacionado com o MNDO (Modified Neglect of Diatomic Overlap) e teve como objetivo suprir as deficiências por ele apresentadas, como por exemplo a repulsão entre átomos.

Com o AM1 calculamos a geometria dos monômeros HCN e CNH e obtivemos os resultados apresentados nas tabelas que se seguem e esquematicamente na figura 2.1. Estes resultados tem uma excelente correspondência com os valores experimentais dos monômeros, que são:

	CNH		
	C-N	N-H	CNH
$d_{exp}(\text{Å})$	1.16	0.99	—
$d_{teor.}(\text{Å})$	1.17	0.98	—
$ang_{teor.}$	—	—	180.0

	HCN		
	C-N	H-C	HCN
$d_{exp}(\text{Å})$	1.15	1.06	—
$d_{teor.}(\text{Å})$	1.15	1.07	—
$ang_{teor.}$	—	—	180.0

Os resultados das tabelas anteriores não são suficientes para termos a descrição da policarbonitrila. Para conseguirmos uma descrição satisfatória necessitamos criar uma cadeia em torno de 40 átomos pesados. Somente desta forma teríamos uma boa descrição da geometria do material.



FIGURA 2.1

A primeira pergunta que deve ser feita é qual o formato mais estável para a policarbonitrila?

No capítulo anterior, vimos que os trabalhos feitos até então apontavam na direção da configuração trans devido a grande semelhança com o poliacetileno. Podemos dizer inicialmente que existe uma diferença fundamental entre os dois sistemas e que é muito importante e deve ser considerada. O nitrogênio tem 5 elétrons na sua camada de valência e forma ligações do tipo covalente σ com o Carbono e possui um par isolado. No orbital p_z do Nitrogênio temos apenas um elétron e é do tipo π . Estes Nitrogênios tendem a formar uma configuração trigonal não planar do tipo asa. Desta forma, deveríamos supor que a princípio o sistema não fosse plano.

Para resolvermos esta charada calculamos vários sistemas através de AM1 com diferentes tamanhos da cadeia.

O primeiro sistema que estudamos é o trans-transóide, justamente a conformação onde há uma discussão acirrada se é estável ou não. Podemos dizer que existe, mas somente como mínimo local. O que vem a ser isto? Diríamos, inicialmente, que verificou-se nenhum formato trans não planar e que dependendo da conformação inicial do meu sistema há uma evolução para mínimos de energia locais que nem sempre são os mesmos e que são cis-trans não planares.

O único sistema trans que obtivemos era o planar, mas que possui uma pequena estabilidade, ou seja: com pequenas variações configuracionais o sistema tende a sair da forma trans. Podemos concluir que em função dos nossos cálculos o sistema trans-policarbonitrila é planar, embora apresente uma forte tendência a evoluir para

sistemas energeticamente mais favoráveis, cis-trans não-planares.

Observando a figura 2.2 podemos ver um sistema trans plano. O início e o final da cadeia tendem a se aproximar, isto é um forte indício que um polímero da trans-carbonitrila nesta conformação planar não deve existir.

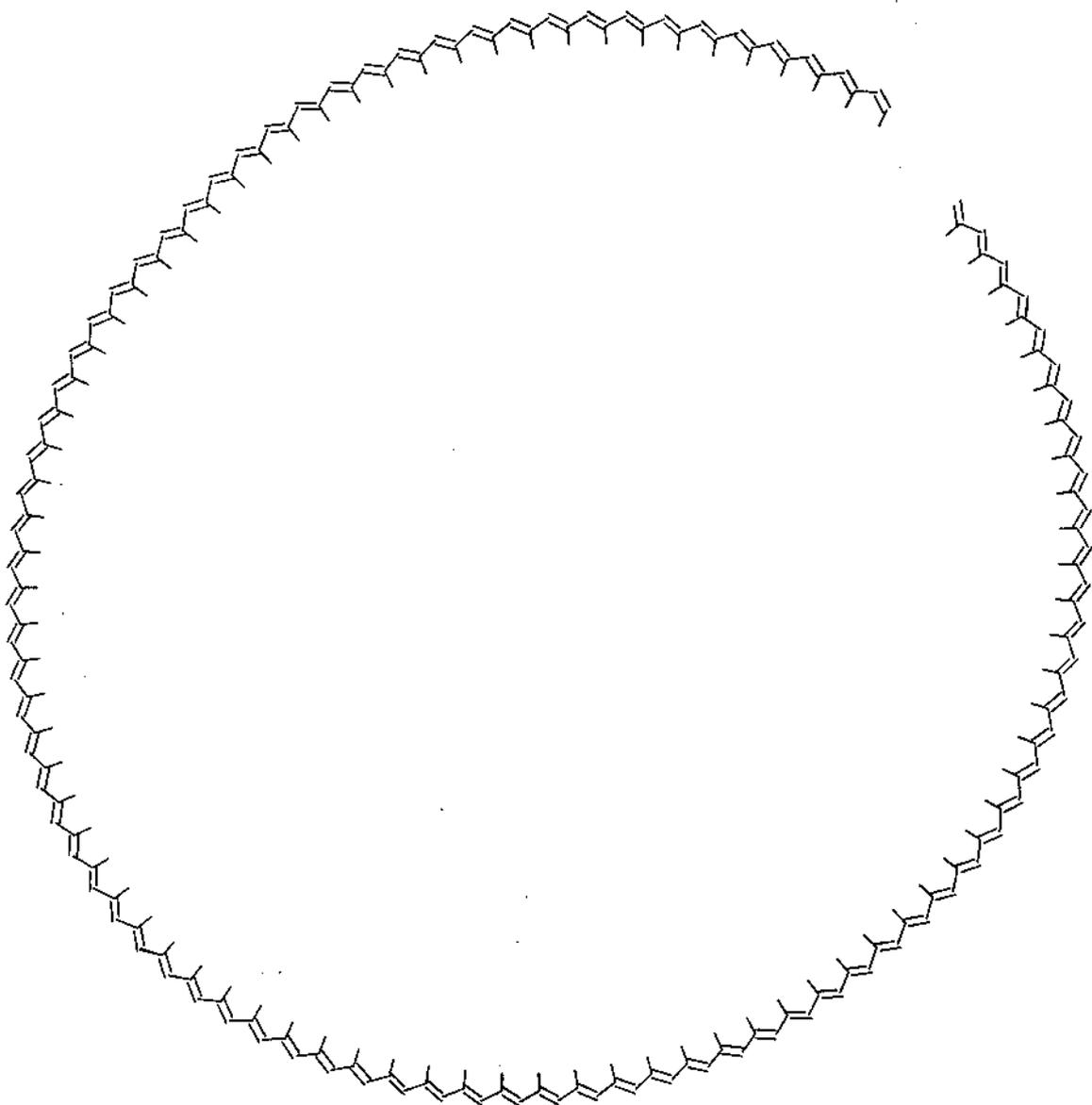


FIGURA 2.2

Na figura 2.3 podemos ver o exemplo de uma cadeia da poliacarbonitrila otimizada através do AM1. Este é um sistema Cis não planar.

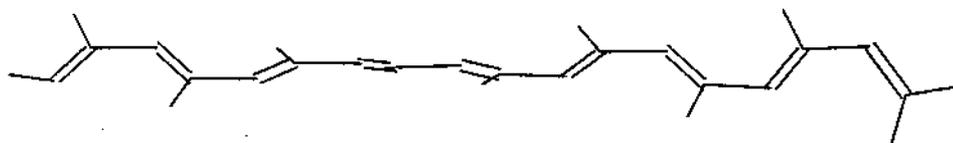


FIGURA 2.3

Podemos dizer que até então temos o sistema trans planar, e com geometrias mais estáveis o sistema cis-trans fora do plano.

Mas isto não é suficiente para descrevermos a poliacarbonitrila, pois ainda nos falta estudarmos o sistema cis-trans plano e todo o sistema trans-cis.

Já temos bastante informações sobre o sistema cis-trans, mas não o suficiente. Ainda é necessário saber se este sistema pode ser planar e estável. Através de AM1 chegamos a conclusão que o sistema cis-trans existe na forma planar e parece-nos ser ela a forma mais estável para a poliacarbonitrila devido ao fato de possuir um baixo calor de formação em relação as moléculas cis-trans fora do plano e em relação a trans. A sua estabilidade é devido ao fato de deixarmos o sistema evoluir a partir de uma região relativamente próxima do cis-trans plano, onde reobteremos novamente o sistema cis-trans plano.

Já o sistema trans-cis é também um sistema planar, o que nos deixa satisfeito, apesar de possuir um calor de formação maior que o sistema cis-trans em geral, ou seja, em relação aos planares e aos não planares.

Esquemáticamente podemos com estas informações esboçar a figura 2.4.

Após estas surpresas devemos nos perguntar quais foram as razões de termos a situação mais estável como sendo a cis-trans na policarbonitrila e não a trans como no poliacetileno, como previam cálculos anteriores ?

É importante salientar que os trabalhos anteriores foram feitos utilizando técnicas diferentes, como por exemplo o trabalho de Karpfen [5] . Em seu trabalho nota-se claramente que não houve uma preocupação na procura da conformação mais estável. Simplesmente partiu-se da situação trans e impôs-se condições de simetria em seu sistema para que não evoluísse para outra conformação . Houve apenas um tratamento de estudar a situação trans e não de descobrir se esta conformação é a mais favorável para o sistema.

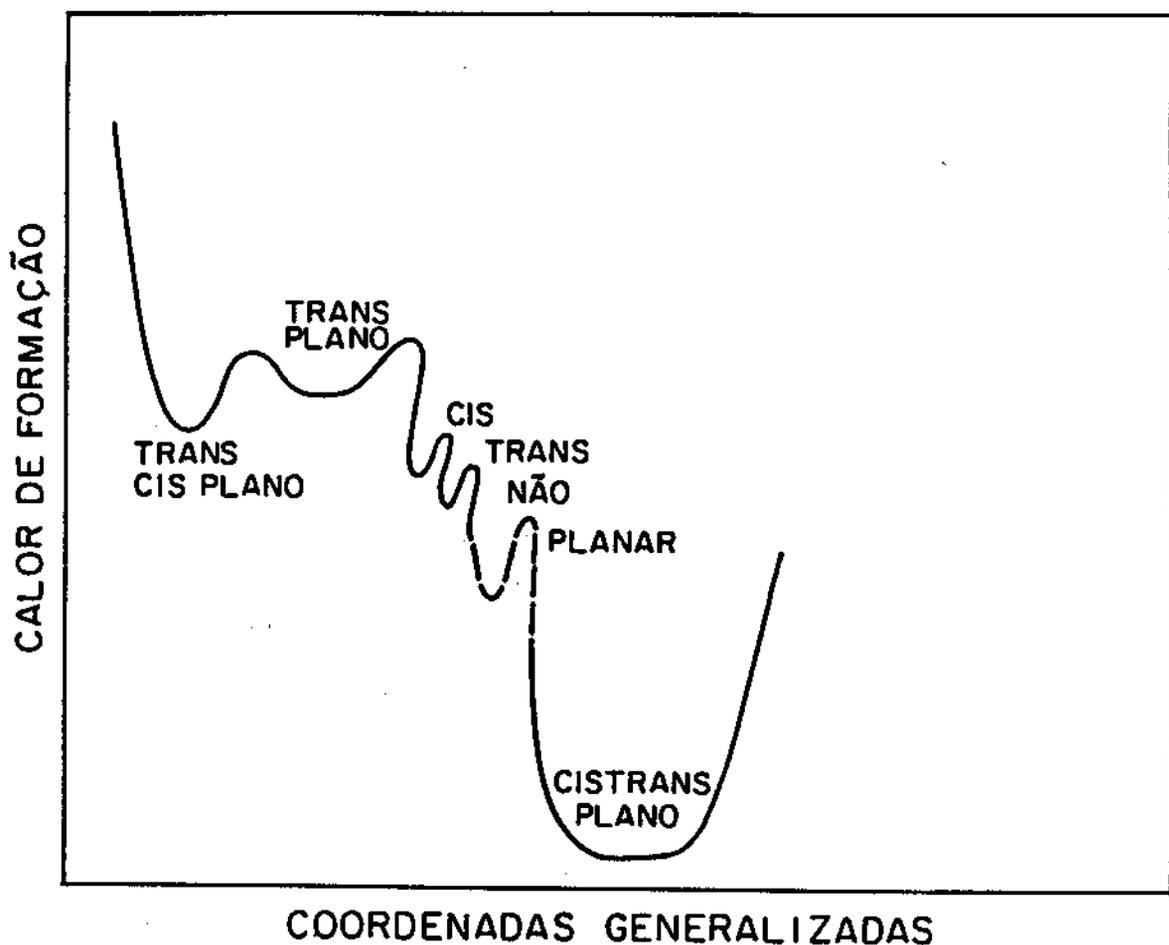


FIGURA 2.4

A estrutura obtida por Karpfen é a seguinte:

	C=N	C-N	C-H	CNC
d(Å)	1.259	1.388	1.095	—
ang.	—	—	—	121.0

Outro trabalho é o de Brédas *et alli* que utilizou a técnica de VEH (Valence Effective Hamiltonian). Este método foi utilizado para estudar a estrutura eletrônica de polímeros que contenham Nitrogênio. Está baseado no seguinte operador de Fock:

$$F_{eff} = -\frac{\Delta}{2} + \sum_h \sum_A V_h^A \quad (2.1)$$

Δ é na verdade uma soma do termo cinético e de vários potenciais atômicos do sistema. O somatório sobre h diz respeito aos átomos presentes em cada célula unitária. O potencial atômico efetivo V_h^A é somente um projetor gaussiano não-local.

É importante salientar que o trabalho de Brédas *et alli* utilizou as geometrias de Karpfen.

Outros trabalhos sobre o assunto são de autoria de Springborg [3, 7, 14]. Basicamente em todos os trabalhos foram feitos cálculos de propriedades eletrônicas usando métodos de cálculo de primeiros princípios.

Springborg utilizou-se de um cálculo do tipo *tight-binding* de elétrons π e mais um termo adicional para elétrons σ , mas da mesma forma não houve uma preocupação da procura da melhor configuração. Analisou somente o sistema trans.

Este hamiltoniano foi utilizado inicialmente para o cálculo do trans-poliacetileno

e é chamado SSH(Su-Schrieffer-Heeger) [3].

A estrutura do polímero que foi obtida é a seguinte:

	C-N	H-C	CNC
d(au)	2.57	2.05	—
ang.	—	—	122.0

Temos também o trabalho de Teramae *et alli* [1] onde eles discordam da geometria de Karpfen e propõem outra geometria utilizando-se do método orbital de um cristal *ab-initio* para um polímero unidimensional.

A geometria proposta por ele é a seguinte:

	C=N	C-N	C-H	CNC	N=CH
d	1.280	1.465	1.107	—	—
ang.	—	—	—	116.9	125.3

Neste trabalho afirma-se que a periodicidade dupla-simples nos comprimentos de ligação é a forma mais estável para o polímero, ao contrário de dupla igual a simples.

Uma forma de argumentar contra o resultado de Teramae-Yamabe é o fato que construindo o polímero com a geometria por ele apresentada resultaríamos em um problema incomensurável. Podemos ver isto claramente pela figura 2.3.

Estejamos atentos ao início e final da cadeia onde há interações entre os átomos das pontas das cadeias.

Não foi previsto nenhuma forma de se considerar as integrais de ressonância

por [1] e se houvesse algum termo que considerasse esta interação, certamente a geometria não seria mais esta.

Já que a análise feita não nos leva a acreditar em nenhum dos resultados encontrados até então, proporemos as seguintes geometrias dadas pelas figuras 2.5, 2.6 e 2.7.

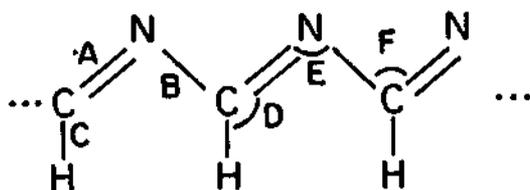


FIGURA 2.5

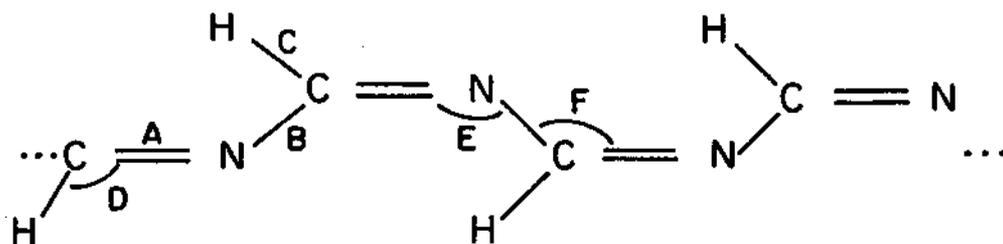


FIGURA 2.6

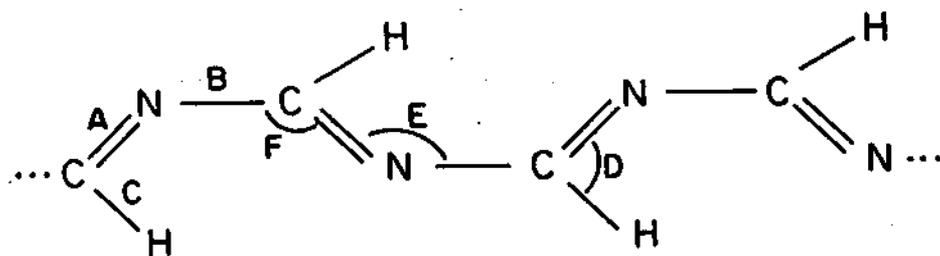


FIGURA 2.7

Esta geometria foi obtida através de um cálculo semi-empírico do tipo AM1. Este método tem como sua melhor característica a otimização da geometria de moléculas.

2.2 EHT (Extended Hückel Theory)

A forma com que é feita a ligação em um material depende basicamente de dois itens, que são:

- Overlap;
- Função de onda eletrônica.

Como nossa intenção será de discutir somente polímeros planares poderemos considerar somente os elétrons π , pois estes elétrons são os únicos que influenciam fortemente no sistema.

Nossos cálculos levaram em conta primeiros e segundos vizinhos. Veremos o motivo disto mais adiante. O hamiltoniano do sistema de elétrons π para os orbitais $2p_z$ de átomos de C e N é o seguinte:

$$H = \sum_j [\alpha_j |j\rangle\langle j| + \beta_{j,j+1} |j\rangle\langle j+1| + h.c.] \quad (2.2)$$

Para sistemas com elétrons π um dos melhores e simplificados métodos é o de Hückel. O EHT (Extended Hückel Theory) só pode ser usado quando:

- Tem-se em consideração dados atômicos;

- Podemos tratar as funções de onda dos elétrons π como sendo uma combinação dos orbitais dos átomos individuais;
- Há a inclusão de dados empíricos.

Através de EHT [Ver apêndice B] encontramos os valores dos α 's e β 's da seguinte forma:

$$\beta_{j,k} = -\frac{k}{2}[I_j + I_k]S_{jk} \quad (2.3)$$

$$\alpha_j = -I_j \quad (2.4)$$

Sendo que k é constante igual a 1.75 e α_j é o negativo do potencial de ionização do j -ésimo orbital $2p_z$ e S_{jk} é a integral de overlap entre os orbitais j e k .

A integral de overlap tem a forma de orbitais de Slater que representam funções atômicas. A forma geral de S_{jk} é:

$$S_{jk} = \int_1^\infty \int_{-1}^1 (\mu + \nu)^{n_a} (\mu - \nu)^{n_b} \text{Exp}[-\frac{1}{2}(\alpha + \beta)\mu - \frac{1}{2}(\alpha - \beta)\nu] T(\mu, \nu) d\mu d\nu \quad (2.5)$$

Na equação 2.5 μ e ν representam coordenadas esferoidais prolatas dadas por:

$$\mu = \frac{r_A + r_B}{R} \quad \nu = \frac{r_A - r_B}{R} \quad \phi = \phi \quad (2.6)$$

ϕ está no sistema de coordenadas polares. Sendo que R é a distância entre dois átomos conforme a figura 2.8.

Na figura 2.8 n_A e n_B é o número quântico principal dos respectivos átomos e α e β são dados pelas seguintes fórmulas:

$$\alpha' = \zeta_a R \quad (2.7)$$

$$\beta' = \zeta_b R \quad (2.8)$$

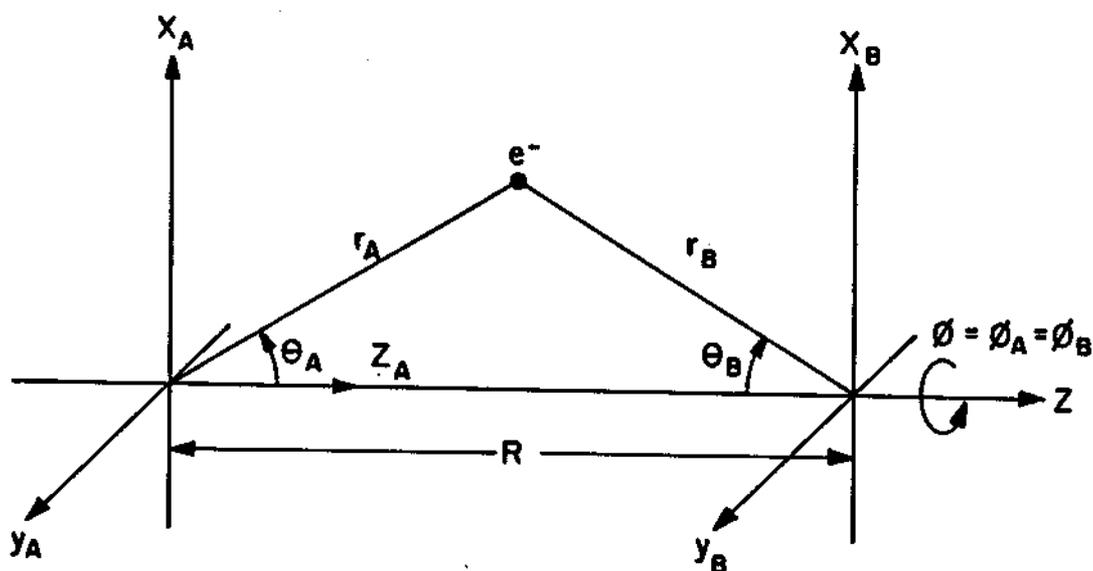


FIGURA 2.8

Neste caso S_{jk} terá a seguinte forma:

$$S_{jk} = \int_1^\infty \int_{-1}^1 (\mu + \nu)^{n_C} (\mu - \nu)^{n_N} \text{Exp} \left[-\frac{1}{2}(\zeta_C + \zeta_N)R\mu - \frac{1}{2}(\zeta_C - \zeta_N)R\nu \right] T(\mu, \nu) d\mu d\nu \quad (2.9)$$

Na equação 2.9 devemos definir o que significa $T(\mu, \nu)$, que é somente as coordenadas do sistema em termos de funções esferoidais prolatas. Escreve-se em função de dois harmônicos esféricos e obtemos:

$$T(\mu, \nu) = \Theta_{l_a}^m(\cos(\theta_A))\Theta_{l_b}^m(\cos(\theta_B)) \quad (2.10)$$

Desenvolvendo $T(\mu, \nu)$ teremos:

$$T(\mu, \nu) = W(m, l_a, l_b) \sum_i^{l_b-m} \sum_j^{l_a-m} K_{l_b m i} K_{l_a m j} (\mu^2 - 1)^m (1 - \nu^2)^m (1 + \mu\nu)^j (1 - \mu\nu)^i (\mu - \nu)^{-m-i} (\mu + \nu)^{-m-j} \quad (2.11)$$

onde m , l_a e l_b são, respectivamente, número quântico magnético, número quântico azimutal do átomo a e número quântico azimutal do átomo b .

Pode-se simplificar se usarmos as condições de contorno em $T(\mu, \nu)$, resultando:

$$T(\mu, \nu) = \frac{3}{4} \left(\frac{1 - \mu^2 \nu^2}{\mu^2 - \nu^2} \right) \quad (2.12)$$

Usando a equação 2.12 e substituindo na equação 2.9 com as devidas condições obteremos como solução :

$$S_{ab} = \frac{(2\zeta_C)^{5/2} (2\zeta_N)^{5/2}}{24} \left[\frac{R}{2} \right]^5 \frac{3}{4} \int_1^\infty \int_{-1}^1 \frac{1 - \mu^2 \nu^2}{\mu^2 - \nu^2} (\mu + \nu)^2 (\mu - \nu)^2 e^{-\zeta R \mu} \quad (2.13)$$

A equação 2.13 representa o overlap entre dois átomos. Com esta equação monta-se a matriz hamiltoniana do sistema que tem a seguinte forma:

$$\begin{bmatrix} \alpha_1 & \alpha S_{12}k & \alpha S_{13}k & 0 & 0 & 0 & \cdots \\ \alpha S_{12}k & \alpha_2 & \alpha S_{23}k & \alpha S_{24}k & 0 & 0 & \cdots \\ \alpha S_{24}k & \alpha S_{23}k & \alpha_1 & \alpha S_{12}k & \alpha S_{13}k & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots \end{bmatrix} \quad (2.14)$$

2.3 Método de Hückel com Compressibilidade σ

Utilizamos este método para que possamos otimizar a geometria da policarbonitrila para cadeias longas. Há uma dependência, basicamente, nos comprimentos de ligação da molécula dos Carbonos com os Nitrogênios.

O hamiltoniano do sistema que queremos estudar é o seguinte:

$$H = \sum_j [\alpha_j |j\rangle \langle j| + \beta_{j,j+1} |j\rangle \langle j+1| + f(R_j, j+1)] \quad (2.15)$$

Na equação 2.15, α_j é somente a integral de Coulomb, β_j é a integral de ressonância e $f(R_j)$ é a energia de ligação σ .

As integrais de Coulomb são aproximadas como o negativo do potencial de ionização do carbono e do nitrogênio.

Aproximamos as integrais de ressonância pela fórmula de Coulson, da seguinte forma:

$$\beta_{j,j+1} = -Ae^{\frac{-R_{j,j+1}}{B}} \quad (2.16)$$

A energia que representa a ligação σ é :

$$f(R_{j,j+1}) = C\beta(R_{j,j+1})(R_{j+1} - R_0 + B) \quad (2.17)$$

A energia total do nosso sistema a ser minimizado é simplesmente:

$$E = \sum_j \alpha_j q_j + \sum_j 2\beta_{j,j+1} p_{j,j+1} + \sum_j f(R_{j,j+1}) \quad (2.18)$$

O objetivo é minimizar a energia dada por 2.18. Para isto fazemos o seguinte:

$$\frac{\partial E}{\partial R_j} = 2p_{j,j+1} \frac{d\beta_{j,j+1}}{dR_{j,j+1}} + \frac{df(R_{j,j+1})}{dR_{j,j+1}} = 0 \quad (2.19)$$

Mas antes de resolvermos 2.19 temos que determinar quem é A , B , C e R_0 .

R_0 é dado pela seguinte equação :

$$R_0 = \frac{r_1 p_2 - r_2 p_1}{p_2 - p_1} \quad (2.20)$$

Sendo, neste caso, $p_1 = 0.716$ e $p_2 = 0.486$. R_1 e R_2 são os comprimentos de ligações iniciais a serem otimizados.

A e B tira-se de 2.16 através dos valores de R_1 e R_2 . C vem da equação 2.19, então temos:

$$A = 30.99 \quad B = 0.53 \quad C = \frac{2p_1}{R_2 R_1} \quad (2.21)$$

Como a equação 2.19 é para ser minimizada, deveremos defini-la de outra forma para que possamos encontrar numericamente o valor que melhor se aproxima de zero, então:

$$\frac{\partial E}{\partial R_j} = 2p_{j,j+1} \frac{d\beta_{j,j+1}}{dR_{j,j+1}} + \frac{df(R_{j,j+1})}{dR_{j,j+1}} = g_{j,j+1} \quad (2.22)$$

onde $g_{j,j+1}$ é o gradiente do sistema que servirá para redefinir o novo valor de R através da recorrência:

$$R_{j,j+1}^{(n)} = R_{j,j+1}^{(n-1)} - \mu g_{j,j+1} \quad (2.23)$$

sendo μ um valor constante que definimos com 0.1.

Podemos ver o problema em forma matricial. Escreveremos da seguinte forma:

$$\vec{S} = \begin{bmatrix} \alpha_c & \beta_1 & 0 & \cdots \\ \beta_1 & \alpha_N & \beta_2 & \cdots \\ \vdots & \ddots & \ddots & \ddots \\ \cdots & \cdots & \beta_1 & \alpha_N \end{bmatrix} \quad (2.24)$$

$$\vec{X} = [c_1 c_2 \cdots c_n] \quad (2.25)$$

\vec{S} é a matriz hamiltoniana e \vec{X} é o vetor de autovalores. O nosso sistema torna-se:

$$\vec{S}\vec{X} = E\vec{X} \quad (2.26)$$

Temos a matriz dos autovetores dada por:

$$\vec{Z} = \begin{bmatrix} c_{11} & c_{21} & \cdots & c_{n1} \\ c_{12} & c_{22} & \cdots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ c_{1n} & c_{2n} & \cdots & c_{nn} \end{bmatrix} \quad (2.27)$$

cada coluna c_{mn} de Z corresponde a energia E_m do sistema.

A cadeia pode ser representada pela figura 2.8.

Definimos p_{rs} q_r :

$$p_{rs} = 2 \sum_j^{ocup.} c_{jr} c_{js} \quad (2.28)$$

$$q_r = 2 \sum_j^{ocup.} c_{jr} c_{jr} \quad (2.29)$$

Através da equação 2.28 que calcula-se p_1 e p_2 , já definidos anteriormente.

Capítulo 3

Forma de defeitos

Neste capítulo introduziremos na policarbonitrila defeitos. Os métodos que utilizaremos para descrever estes defeitos levam em consideração somente a mudança nos comprimentos de ligações entre os átomos, negligenciando as diferenças entre os ângulos das ligações. Não está sendo levado em consideração os ângulos diedrais que possuem a molécula, mas isto também é válido por estarmos trabalhando com a molécula planar.

Os dois tipos de defeitos que propomos estudar são a protonação e o pólaron.

3.1 Protonação

A protonação será estudada na forma trans devido ao fato dela ser a conformação que permite que ocorra este defeito, isto é, do ponto de vista energético.

Quando protonamos um sistema apenas mudamos o número de prótons existentes no sistema constatamos que a protonação tem o efeito de planarizar uma cadeia de átomos em desordem diedral. Com a protonação o ângulo diedral da molécula tende a 0° , 180° ou 360° .

Na figura 3.1 e 3.2 podemos ver o esquema de um sistema puro e um sistema protonado, respectivamente.

Nesta seção vamos utilizar a aproximação de Hückel Simples Modificado para descrevermos a protonação. Usando HS modificado temos uma alteração na energia de sítio quando possuímos carbono ligado com nitrogênio. O hamiltoniano para realizarmos este cálculo tem a seguinte forma:

$$H = \sum_j \alpha_j |j\rangle \langle j| + \sum_{j,k} \beta_{jk} |j\rangle \langle k| \quad (3.1)$$

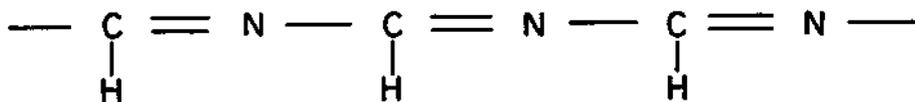


FIGURA 3.1

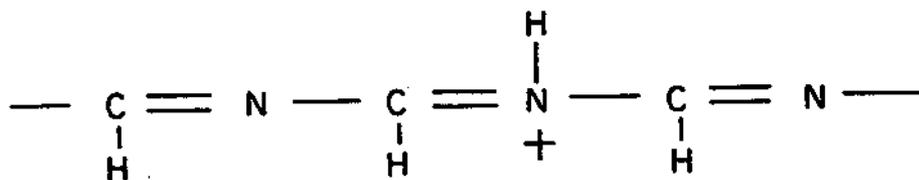


FIGURA 3.2

Através da referência [25] obtivemos os parâmetros necessários que são:

	C	N	C+	N+
$\alpha (\beta_0)$	-0.05	-0.5	-0.02	-2.0
$\beta (\beta_0)$	-1.0	-0.8	-1.0	-0.8

Note que na tabela anterior temos C+. Isto indica somente que é o átomo de carbono ligado ao nitrogênio protonado. Não indica que o carbono possui um elétron a menos. Notemos a unidade, β_0 , ela representa $2.5eV$, aproximadamente.

Com estes valores pode-se montar a matriz hamiltoniana que possui a seguinte forma:

$$\begin{bmatrix} \alpha_1 & \beta_1 & 0 & \dots \\ \beta_1 & \alpha_2 & \beta_2 k & 0 \\ 0 & \beta_2 & \alpha_1 & \beta_1 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \end{bmatrix} \quad (3.2)$$

Neste trabalho foram desenvolvidos dois tipos de protonação :

- Protonação Uniforme;
- Protonação Aleatória.

A protonação uniforme é apresentada esquematicamente da seguinte forma:

C.N.C.N.C.N+C.N.C.N.C.N.C.N+C.N.C.N.

H.X.H.X.H.H+H.X.H.X.H.X.H.H+H.X.H.X.

FIGURA 3.3

O que significa:

- *C.* representa carbono sem efeito de protonação ;
- *N.* representa nitrogênio sem efeito de protonação ;
- *C.N+* representa carbono com efeito de protonação ;
- *N+* representa nitrogênio com efeito de protonação ;
- *H.* representa o hidrogênio que liga ao carbono imediatamente superior;
- *H+* representa o próton ligado ao nitrogênio imediatamente superior;
- *X.* representa nenhum tipo de ligação .

Note, pela figura 3.3, que há uma periodicidade entre os dímeros com efeito de protonação e os dímeros sem efeito de protonação . Para o caso descrito a periodicidade é quatro, ou seja, a cada quatro átomos sem protonação temos três que possuem efeito de protonação . Note, que apesar dos carbonos imediatamente anterior e posterior não estarem protonados eles estão sob o efeito do nitrogênio modificado. A

célula unitária, neste caso, é de oito átomos (quatro sem efeito de protonação e três com efeito de protonação e mais um sem efeito da protonação). Esta cadeia polimérica tem uma concentração de defeito em 30% de seus átomos, ou seja, temos quatro átomos pesados sem defeitos e três com efeitos da protonação ($C.N + C.$), depois mais cinco átomos pesados sem efeito da protonação e novamente mais três com efeito de protonação e o restante sem a influência desses efeitos.

E a protonação Aleatória desta forma:



FIGURA 3.4

Pela figura esquemática 3.4 da protonação , o sistema evolui sem uma periodicidade constante, ou seja, há um dímero completo antes de aparecer um sistema com protonação e depois temos dois dímeros e meio antes de reiniciarmos com a protonação . Neste sistema que exemplificamos com 18 átomos pesados temos uma concentração 30% de protonação .

O mais importante entre os dois casos anteriores é o de entender os dois tipos de protonações . Mesmo havendo uma periodicidade diferente entre os dois sistemas, temos o mesmo número de átomos modificados. Certamente este exemplo torna-se

real se nosso sistema físico tender a um número infinito de átomos.

É correto afirmar que a forma apresentada pela protonação aleatória é a maneira mais correta de descrever um sistema físico real, pois a natureza não escolhe uma periodicidade e a segue indefinidamente.

Indubitavelmente haverá diferenças entre o sistema aleatório e o sistema uniforme.

No capítulo seguinte apresenta-se a diferença nas densidades eletrônicas de estados entre os dois tipos de protonações, para uma mesma concentração.

3.2 Pólaron

O pólaron vem a ser um defeito estrutural da cadeia do polímero. Aqui estudamos um pólaron com carga $+1$ em um sistema com quase infinito átomos pesados. Inicialmente utilizamos o método AM1 para descrever a rede polarônica em um sistema finito.

Neste sistema o efeito de pólaron provoca um defeito estrutural em 13 comprimentos de ligação da cadeia.

Analisando a estrutura eletrônica de um material que possua em sua cadeia um pólaron, espera-se encontrar, geralmente, dois estados simétricos dentro do gap deste material. O sistema que nos dispomos a resolver está representada pela seguinte matriz hamiltoniana:

$$\begin{bmatrix}
 \alpha_c & \beta_1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 \beta_1 & \alpha_n & \beta_2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & \beta_2 & \alpha_c & \beta_1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & \beta_1 & \alpha_n & \beta_2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & \ddots & \ddots & \ddots & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & \beta_2 & \alpha_c & \beta_3 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \beta_3 & \alpha_n & \beta_4 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \beta_4 & \alpha_{c_d} & \beta_5 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \beta_5 & \alpha_c & \beta_6 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \ddots & \ddots & \ddots & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \beta_9 & \alpha_c & \beta_{10} & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \beta_{10} & \alpha_{n_d} & \beta_{11} & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \ddots & \ddots & \ddots & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \beta_{13} & \alpha_c & \beta_1 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \beta_1 & \alpha_n
 \end{bmatrix} \quad (3.3)$$

É interessante notar que para o cálculo de pólarons foram feitas aproximações de primeiros vizinhos, desconsiderando-se os demais termos.

O pólaron é reconhecido por possuir um par ligante anti-ligante, com uma distância finita entre eles de alguns pares de átomos.

Na policarbonitrila este par ligante anti-ligante é dado por um dos carbonos onde está o pólaron e um nitrogênio, também da região onde se encontra o pólaron.

O pólaron modifica as integrais de ressonância da região da cadeia onde se encontra, como mostra a matriz anterior que é representativa do sistema em questão.

Capítulo 4

Densidades de Estados, Curvas de dispersão e Função de Onda

Neste capítulo vamos mostrar as densidade de estados eletrônicas e curvas de dispersão dos estados obtidas pelos cálculos realizados nos capítulos anteriores.

4.1 Densidade de Estados

Nessa seção temos a forma utilizada para o cálculo da densidade de estados.

Para encontrarmos estas densidades usamos uma técnica chamada NFC (Negative Factor Counting), que apresentaremos na sub-seção que segue:

4.1.1 NFC

A técnica de NFC serve para resolvermos o seguinte sistema:

$$H\Psi = E\Psi \quad (4.1)$$

$$(H - E)\Psi = 0 \quad (4.2)$$

Através desta técnica o problema que será resolvido é o representado na figura 4.1. Vemos que a configuração geométrica não está sendo explicitamente levada em consideração. Leva-se em conta somente nos diferentes comprimentos das ligações entre os átomos.

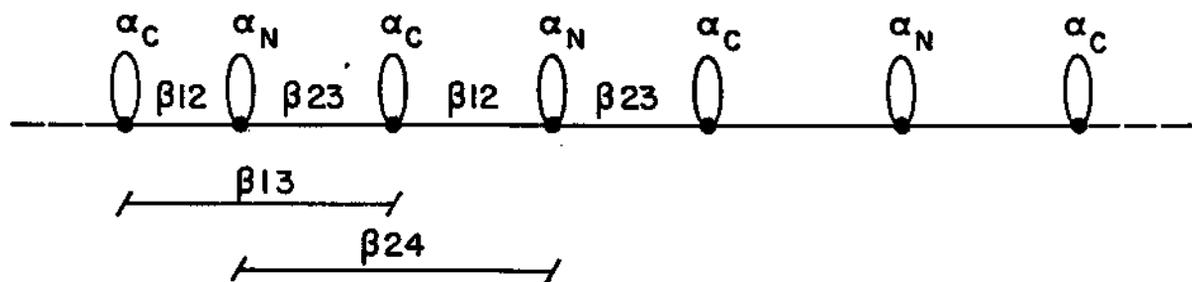


FIGURA 4.1

A matriz que representa este sistema pode ser escrita assim:

$$\begin{bmatrix}
 \alpha_c & \beta_{12} & \beta_{13} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots \\
 \beta_{12} & \alpha_n & \beta_{23} & \beta_{24} & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots \\
 \beta_{13} & \beta_{23} & \alpha_c & \beta_{12} & \beta_{13} & 0 & 0 & 0 & \dots \\
 0 & \beta_{24} & \beta_{12} & \alpha_n & \beta_{23} & \beta_{24} & 0 & 0 & \dots \\
 0 & 0 & \beta_{13} & \beta_{23} & \alpha_c & \beta_{12} & \beta_{13} & 0 & \dots \\
 0 & 0 & 0 & \beta_{24} & \beta_{12} & \alpha_n & \beta_{23} & \beta_{24} & \dots \\
 \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots
 \end{bmatrix} \quad (4.3)$$

$$\begin{bmatrix}
 \alpha_c & \beta_{12} & \beta_{13} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots \\
 \beta_{12} & \alpha_n & \beta_{23} & \beta_{24} & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots \\
 \beta_{13} & \beta_{23} & \alpha_c & \beta_{12} & \beta_{13} & 0 & 0 & 0 & \dots \\
 0 & \beta_{24} & \beta_{12} & \alpha_n & \beta_{23} & \beta_{24} & 0 & 0 & \dots \\
 0 & 0 & \beta_{13} & \beta_{23} & \alpha_c & \beta_{12} & \beta_{13} & 0 & \dots \\
 0 & 0 & 0 & \beta_{24} & \beta_{12} & \alpha_n & \beta_{23} & \beta_{24} & \dots \\
 \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots
 \end{bmatrix} \quad (4.3)$$

onde os α 's são as energias de cada sítio e os β 's são as energias de ressonância entre os sítios.

Analisando-se a matriz 4.3, fez-se uma aproximação para segundos vizinhos; com esta técnica pode-se trabalhar com aproximações de inúmeros vizinhos.

Em nossos cálculos utilizando Hückel Extendido obtemos o seguinte: Na situação trans a integral de ressonância de segundos vizinhos é de aproximadamente 25% da integral de ressonância de primeiros vizinhos e o do terceiros vizinhos é menor que 0.5% .

Já para a situação Cis-trans temos que a integral de ressonância dos segundos vizinhos está por volta de 30% em relação ao primeiro vizinho, e a integral de ressonância de terceiros vizinhos está um pouco acima dos 0.5%.

Concluimos que para calcularmos a estrutura de banda π da policarbonitrila é necessário considerarmos a aproximação até segundos vizinhos.

Note que para qualquer que seja o sistema quando construímos a matriz de Fock dos elétrons π não há diferença se estamos trabalhando com a conformação trans, cis-trans, ou qualquer outra. Esta diferença está implícita somente nas integrais de

ressonância.

Intimamente está relacionado com a distância entre os átomos, isto não quer dizer que para fazermos uma aproximação de segundos vizinhos, apenas somamos os comprimentos de ligação do R_{12} e R_{23} (R_{12} é a distância do primeiro ao segundo átomo e R_{23} é a distância do segundo para o terceiro átomo). Para fazermos esta transformação utilizamos uma mudança de coordenadas usando cossenos diretores.

Por esta razão, estamos calculando o sistema da figura 4.1, independentemente da conformação geométrica a que nos dispomos. Como já dito anteriormente, a única mudança são nos β 's.

Pode-se escrever a matriz 4.3 na seguinte forma:

$$\begin{bmatrix} \vec{A}_1 & \vec{B}_{12} & 0 & 0 & \cdots \\ \vec{B}_{12}^T & \vec{A}_2 & \vec{B}_{23} & 0 & \cdots \\ 0 & \vec{B}_{23}^T & \vec{A}_3 & \vec{B}_{34} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \ddots & \ddots & \ddots \end{bmatrix} \quad (4.4)$$

Da matriz 4.4 temos que definir \vec{A} , \vec{B} e \vec{B}^T como:

$$A_m = \begin{bmatrix} \alpha_c & \beta_{12} \\ \beta_{12} & \alpha_n \end{bmatrix} \quad (4.5)$$

$$B_m = \begin{bmatrix} \beta_{13} & 0 \\ \beta_{23} & \beta_{24} \end{bmatrix} \quad (4.6)$$

$$B^T = \begin{bmatrix} \beta_{13} & \beta_{23} \\ 0 & \beta_{24} \end{bmatrix} \quad (4.7)$$

Para resolvermos 4.2 temos o seguinte:

$$\begin{bmatrix} \vec{A}_1 - E & \vec{B}_{12} & 0 & 0 & \cdots \\ \vec{B}_{12}^T & \vec{A}_2 - E & \vec{B}_{23} & 0 & \cdots \\ 0 & \vec{B}_{23}^T & \vec{A}_3 - E & \vec{B}_{34} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \ddots & \ddots & \ddots \end{bmatrix} = \vec{0} \quad (4.8)$$

Resultando nas seguintes equações :

$$\vec{U}_1 = \vec{A}_1 - E\vec{1} \quad (4.9)$$

$$\vec{U}_i = (\vec{A}_i - E\vec{1}) - \vec{B}_{i,i+1}^T \vec{U}_{i-1} \vec{B}_{i,i+1} \quad (4.10)$$

Com estas equações 4.9 e 4.10 conta-se um estado cada vez que achamos um valor negativo no traço da matriz. Através disto contruímos as curvas de densidades.

4.2 Curvas de Dispersão

Nesta seção apresentaremos as curvas de dispersão da policarbonitrila.

O cálculo realizado é de um sistema periódico com parâmetro de rede a . k é um vetor de onda na primeira zona de Brillouin.

Para encontrar as curvas de dispersão de nosso problema temos que resolver a situação representada na seguinte matriz:

$$\begin{bmatrix}
 \alpha_{c_n} & \beta_2 e^{ika} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \beta_1 e^{-ika} \\
 \beta_2 e^{-ika} & \alpha_{n_n} & \beta_2 e^{ika} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & \beta_1 e^{-ika} & \alpha_{c_n} & \beta_2 e^{ika} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & \beta_2 e^{-ika} & \alpha_{c_n} & \beta_1 e^{ika} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & \ddots & \ddots & \ddots & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & \beta_1 e^{-ika} & \alpha_{c_p} & \beta_2 e^{ika} & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \beta_2 e^{-ika} & \alpha_{n_p} & \beta_1 e^{ika} & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \beta_1 e^{-ika} & \alpha_{c_p} & \beta_2 e^{ika} & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \beta_2 e^{-ika} & \alpha_{n_n} & \beta_1 e^{ika} & 0 \\
 \beta_1 e^{ika} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \ddots & \ddots & \ddots
 \end{bmatrix}
 \quad (4.11)$$

Onde α_{c_n} e α_{n_n} são as energias de sítio dos átomos sem efeito de protonação e α_{n_p} é a energia de sítio do átomo protonado e α_{c_p} são átomos normais, mas que possuem como vizinho na rede o nitrogênio protonado, conseqüentemente sofrem alteração devido ao nitrogênio protonado. Os valores de α 's e β 's foram extraídas da teoria de Hückel Simples Modificado. Na tabela que segue temos os valores utilizados para este cálculo.

	C	N	C+	N+
$\alpha (\beta_0)$	-0.05	-0.5	-0.02	-2.0
$\beta (\beta_0)$	-1.0	-0.8	-1.0	-0.8

Obtendo os autovalores da matriz anterior, constrói-se as curvas de dispersão do sistema. Encontra-se os valores de energia para diferentes vetores de onda \vec{k} .

4.3 Densidade de Probabilidade

Para encontrarmos a $|\Psi|^2$ devemos resolver a seguinte equação :

$$(\vec{H} - \lambda \vec{S})\Psi = 0 \quad (4.12)$$

Na equação 4.12, \vec{H} representa o hamiltoniano do sistema dado por:

$$\vec{H} = \begin{bmatrix} \alpha_c & \beta_1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ \beta_1 & \alpha_n & \beta_2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & \beta_2 & \alpha_c & \beta_1 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & \beta_1 & \alpha_n & \beta_2 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 0 & \beta_2 & \alpha_c & \beta_1 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \beta_1 & \alpha_n & \beta_2 & 0 & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots \end{bmatrix} \quad (4.13)$$

\vec{S} é a matriz dos overlap's que representa a base do sistema, com a seguinte forma:

$$\vec{S} = \begin{bmatrix} 1 & S_1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ S_1 & 1 & S_2 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & S_2 & 1 & S_1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & S_1 & 1 & S_2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & S_2 & 1 & S_1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \ddots & \ddots & \ddots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & S_1 & 1 \end{bmatrix} \quad (4.14)$$

O parâmetro λ é um autovalor de \vec{H} . Procuramos os autovetores cujo autovalor anule a equação descrita anteriormente. Com o autovetor determinado e a equação satisfeita podemos calcular a densidade de probabilidade para esta dada energia λ .

Capítulo 5

Discussão Final

Neste capítulo vamos mostrar nossos resultados obtidos e analisá-los. Isto será dividido em duas seções .

Neste trabalho o objetivo foi o de caracterizar a Policarbonitrila, estudar sua estrutura eletrônica em geral, sua conformação geométrica e a maneira como o polímero se comporta na presença de defeitos.

5.1 Resultados

Descobrimos resultados diferentes da literatura sobre este polímero.

Esta afirmação anterior foi feita somente após um número imenso de alternativas para solucionar a questão. Chegamos a conclusão que a policarbonitrila tem sua estrutura conformacional mais estável como sendo a Cis-Trans e não a Trans, como previsto.

Nesta seção apresentaremos os resultados obtidos pelos cálculos dos capítulos anteriores. A análise dos resultados aqui apresentados será feita no capítulo seguinte.

A seguir estão as legendas utilizadas:

- 1T-EHT_p EHT utilizado em um sistema puro Trans com aproximação de primeiros vizinhos;
- 2T-EHT_p EHT utilizado em um sistema puro Trans com aproximação de segundos vizinhos;
- HS_p HS utilizado em um sistema puro;
- 2CT-EHT_p EHT utilizado em um sistema puro Cis-Trans com aproximação de segundos vizinhos;
- HS_x HS utilizado em um sistema com x% de protonação ;
- HS_x-a HS utilizado em um sistema com x% de protonação desordenada;

Os gaps da poliacarbonitrila estão listados abaixo de acordo com o método e a aproximação usada:

Método	gap(eV)
1T-EHT_p	1.91
2T-EHT_p	2.02
2CT-EHT_p	2.13
HS_p	1.49
HS_90	1.49
HS_70	1.28
HS_10	1.26
HS_10-a	1.26
HS_30-a	1.26
HS_90-a	1.38
EHT_1pol	1.49

No método HS modificado usamos $\beta_0 = 2.5$ eV para fins de comparação .

Os gráficos 14 a 16 representam as curvas de dispersão de um sistema HS modificado sob o efeito de protonação para vários tamanhos de células unitárias. Na tabela seguinte estão listadas os gráficos e suas respectivas células unitárias.

C. Dispersão	cél. unitária
gráfico 14	8 dímeros
gráfico 15	12 dímeros
gráfico 16	28 dímeros

A protonação, sob HS modificado, atinge somente 3 átomos. Então na tabela anterior seria o seguinte: Oito dímeros representaria $C.N.C.N.C_p.N_p.C_p.N.$, onde C e N representam átomos sem efeito da protonação e C_p e N_p representam átomos com efeito da protonação e assim sucessivamente.

5.2 Análise

Os cálculos de Hückel Extendido utilizados foram de interações de primeiros e segundos vizinhos. Foi necessário avaliar as interações de segundos vizinhos porque as integrais de ressonância estavam em torno de 25% a 30% em relação aos primeiros vizinhos. Isto não é algo que possa ser desprezado sem que haja perda de informações para nosso sistema. Podemos ver isto claramente pelo gráfico 1, onde temos uma total inversão nos tamanhos das bandas de valência e condução. Com esta preocupação em mente decidiu-se verificar em que valor permanece a integral de ressonância para uma aproximação de terceiros vizinhos. Este valor ficou em torno de 0.5 % da integral de ressonância de primeiro vizinho. Sem dúvida desprezamos esta interação.

Nos gráficos 1 a 13 apresentamos a densidade eletrônica de estados em unidades arbitrárias, em função da energia, sendo que pode aparecer em eV ou em β_0 , dependendo da aproximação utilizada.

No gráfico 1 comparamos entre dois sistemas na configuração trans e obtemos uma total inversão no tamanho da banda de condução e banda de valência para interações entre primeiros e segundos vizinhos. Isto pode ser explicado devido ao fato que as integrais de ressonância de segundos vizinhos serem interações entre átomos iguais, pois o carbono_{*n*} "enxerga" o carbono_{*n*+1} e o carbono_{*n*-1} e o mesmo ocorre com o nitrogênio. Apesar disto o gap do semiconductor não sofreu nenhuma mudança significativa.

No gráfico 2 comparamos o sistema trans e o sistema cis-trans usando aproximação de segundos vizinhos, nos dois casos, com o método Hückel Estendido. O gap dos dois materiais são bastante parecidos e no sistema cis-trans temos uma diminuição da banda de valência e um aumento da banda de condução em relação ao sistema trans.

Nos gráficos 3 e 4 plotamos a fim de comparação dois métodos diferentes, o HS modificado e o EHT com aproximação de segundos vizinhos. No gráfico 3 temos o sistema trans e no gráfico 4 o sistema cis-trans. A curva de densidade de estados do HS modificado tem sempre um gap menor em relação aos outros dois casos e possui uma maior banda de condução e menor banda de valência comparada as conformações trans e cis-trans.

Densidade de Estados (u.a.)

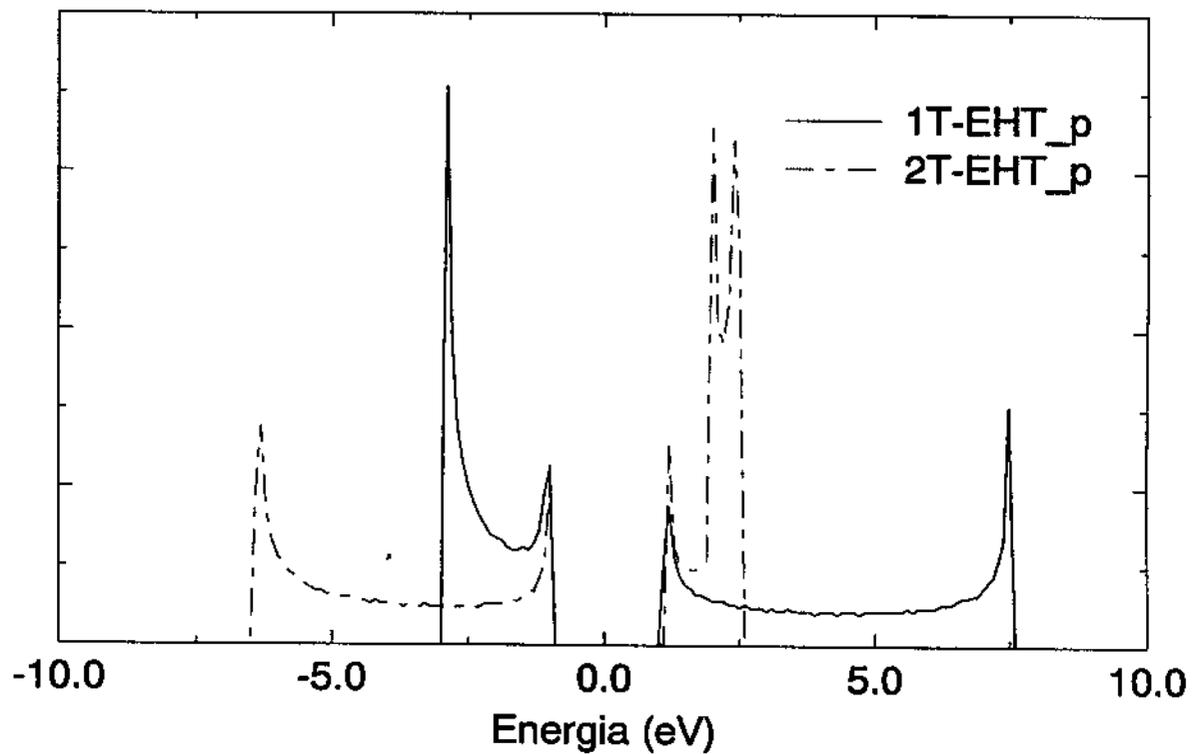


grafico 2

Densidade de Estados (u.a.)

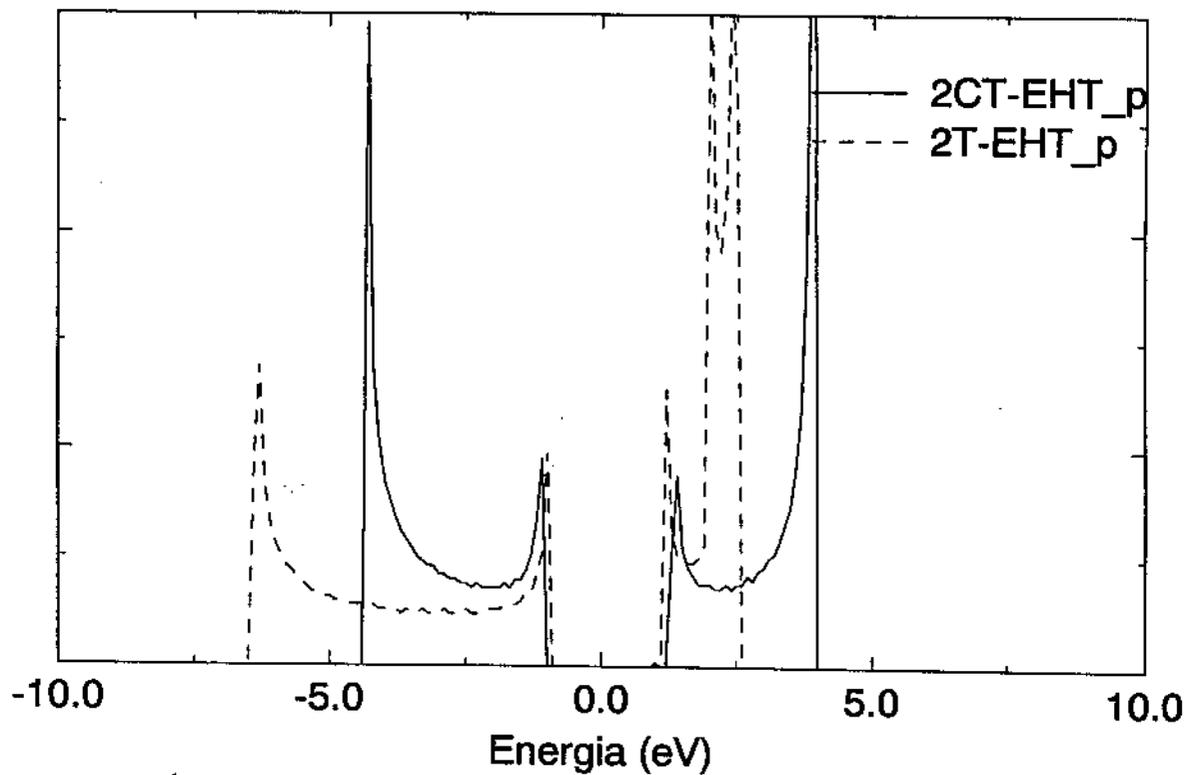


grafico 3

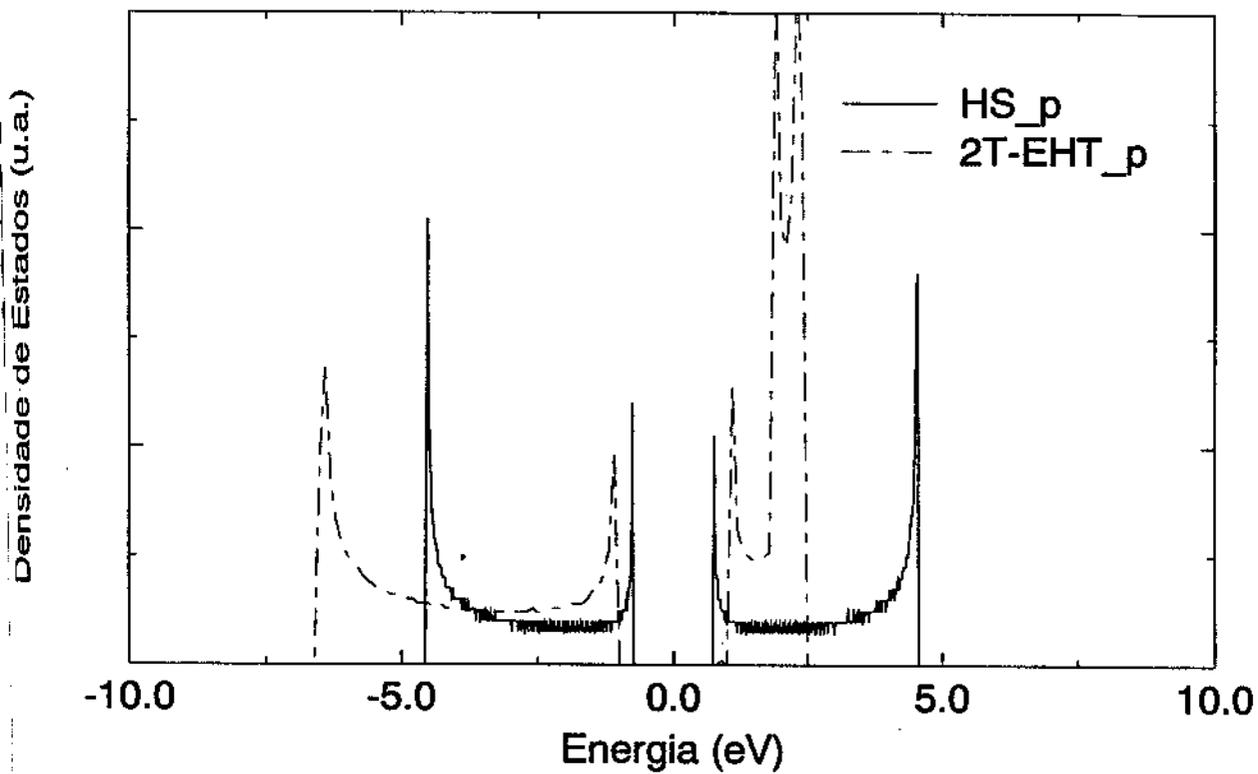
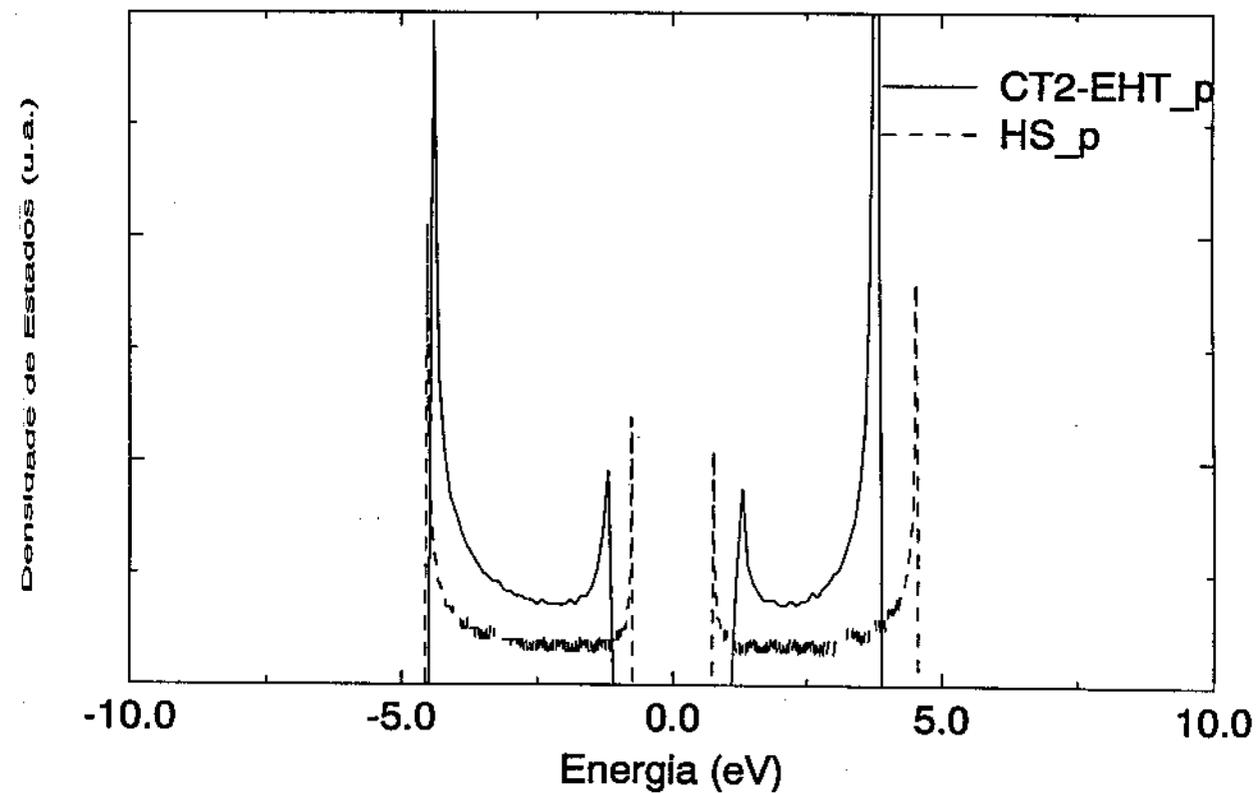


grafico 4



Após a caracterização do sistema puro, colocamos em nossa estrutura defeitos que influenciaram significativamente na geometria do polímero.

Estudou-se dois tipos de defeitos na malha polimérica: efeitos da protonação e pólarons.

Quando protonamos o sistema, fizemos de duas formas distintas. Uma delas era quando colocávamos os defeitos periodicamente na malha polimérica. Isto é o mesmo que ter um número fixo de dímeros entre cada protonação, ou ter uma única célula unitária que se repete indefinidamente. A outra forma com que descrevemos o nosso sistema é de forma aleatória ou desordenada, ou seja, não há uma célula unitária que repete indefinidamente. A única restrição é que após um carbono tenho que ter um nitrogênio e vice-versa.

Os gráficos 5, 6 e 7 representam sistemas protonados de forma ordenada com diferentes concentrações. Podemos notar a criação de uma pequena banda de protonação com energia menor que a energia da banda de valência. Ocorre um afundamento das bandas e quanto maior for a percentagem de protonação, maior é o afundamento. Consequentemente há um deslocamento do gap.

Outro fenômeno que podemos notar é o aparecimento de ilhas de gaps dentro das bandas de valência e condução (gráfico 5). Este fenômeno está intimamente relacionado com a percentagem de protonação do sistema, ou seja, quando temos alta concentração de protonação aparece mais ilhas dentro das bandas e com baixa concentração temos poucas ilhas. Contudo, mesmo para sistemas altamente protonados ordenadamente, como podemos ver no gráfico 5, há a impossibilidade da ocorrência

da transição metálica. Podemos ver isto através do último estado ocupado, que, similarmente ao caso puro, fica no topo da banda de valência.

Em sistemas protonados desordenadamente vemos muitas características encontradas em sistemas protonados ordenadamente. Os sistemas desordenados possuem as bandas de protonação com energias menores que a banda de valência. Possuem um deslocamento para energias mais baixas do gap proporcionalmente a percentagem de protonação, ou seja, quanto maior a percentagem de protonação, maior será o afundamento.

Podemos ver estas características nos gráficos 8, 9 e 10.

grafico 5

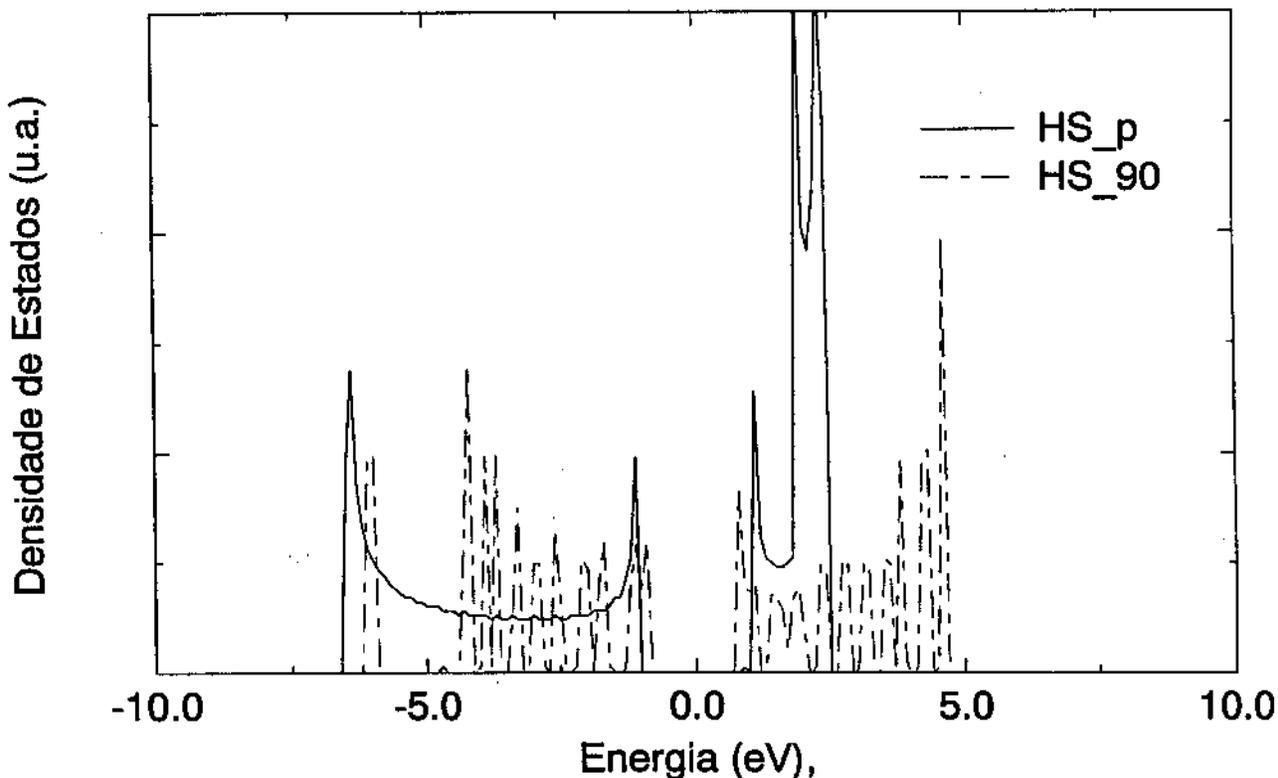


grafico 6

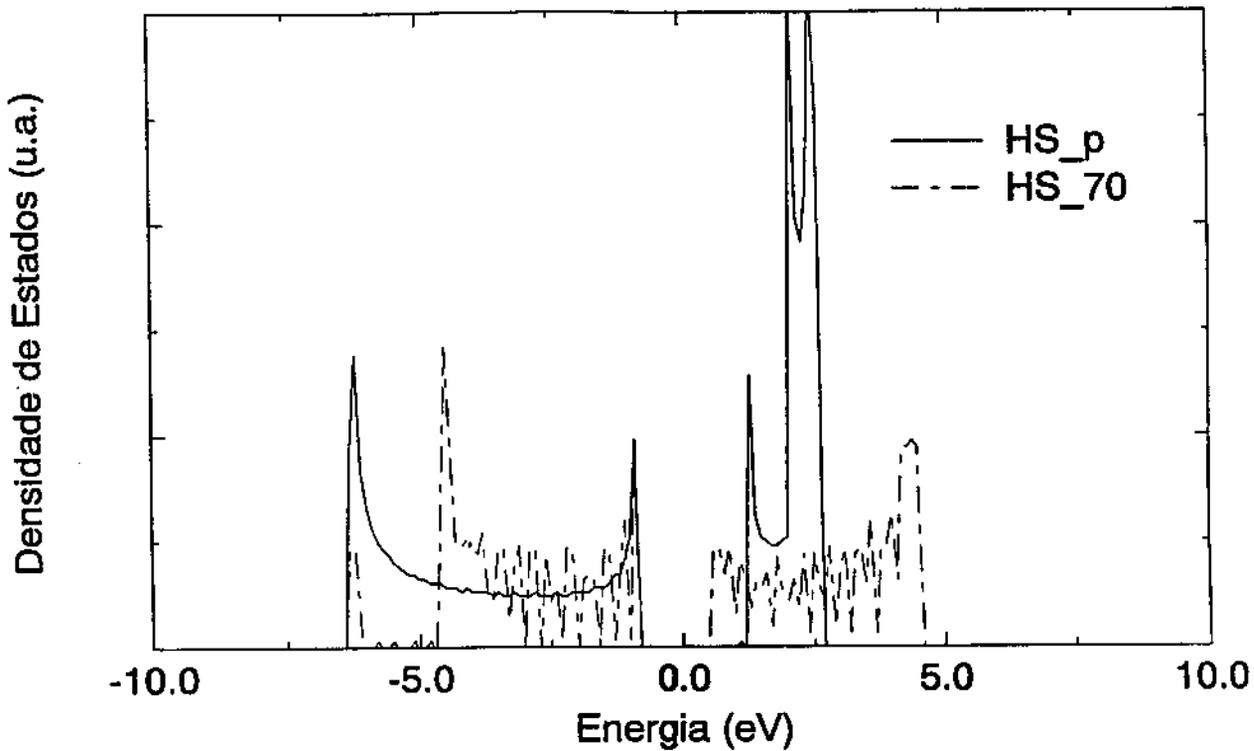
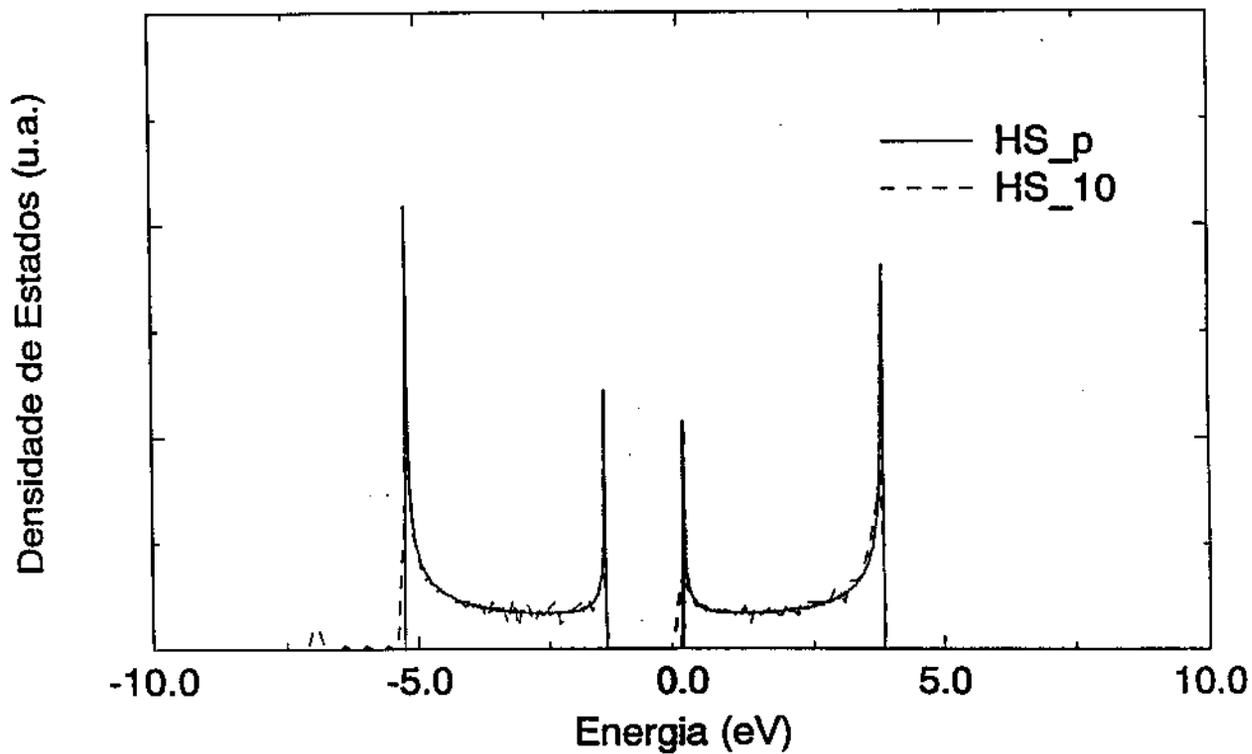


grafico 7



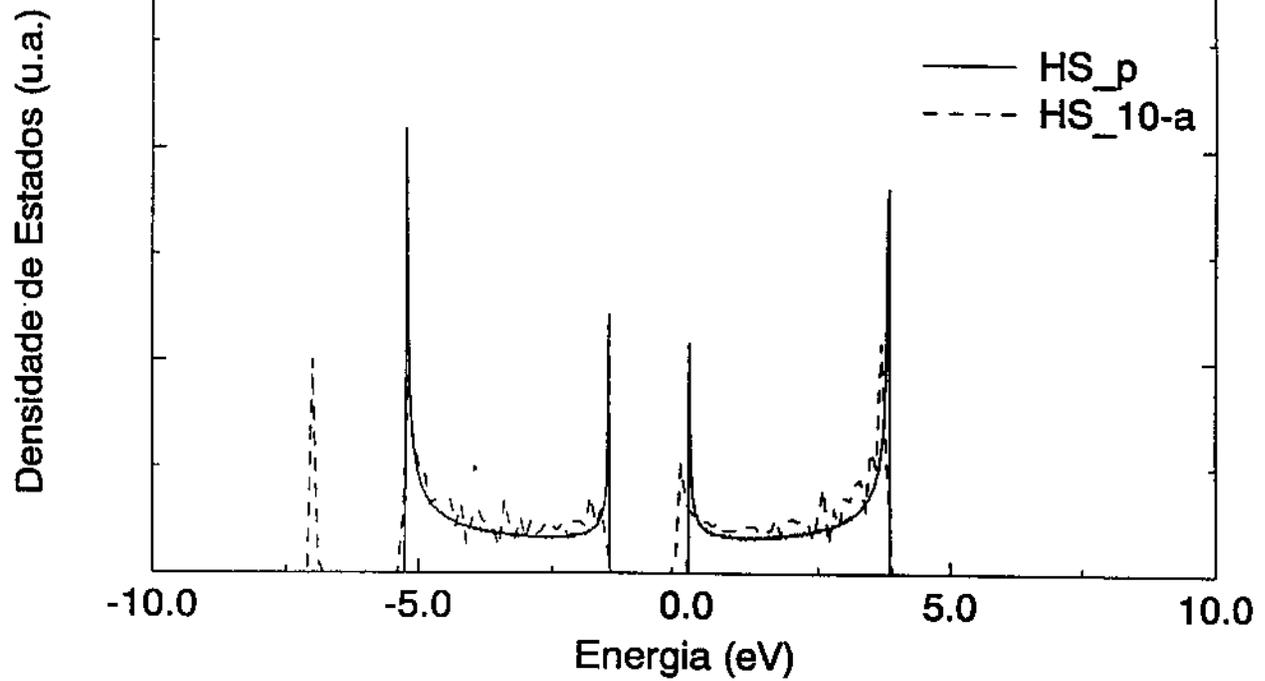
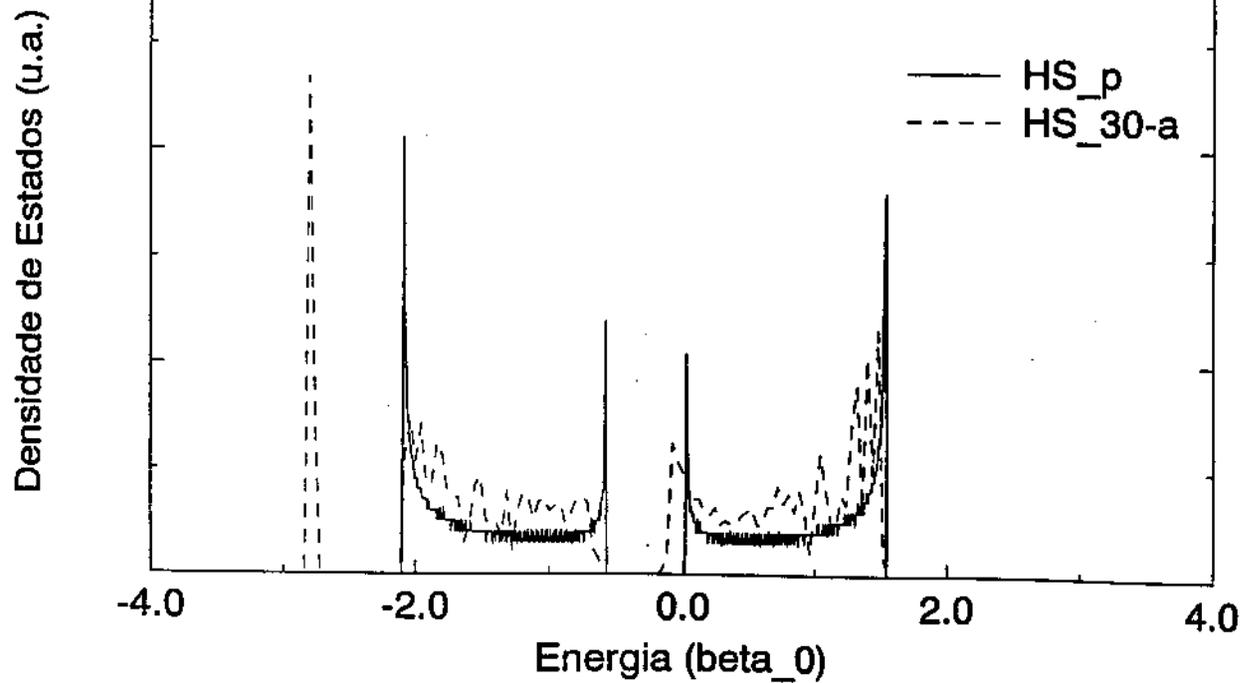
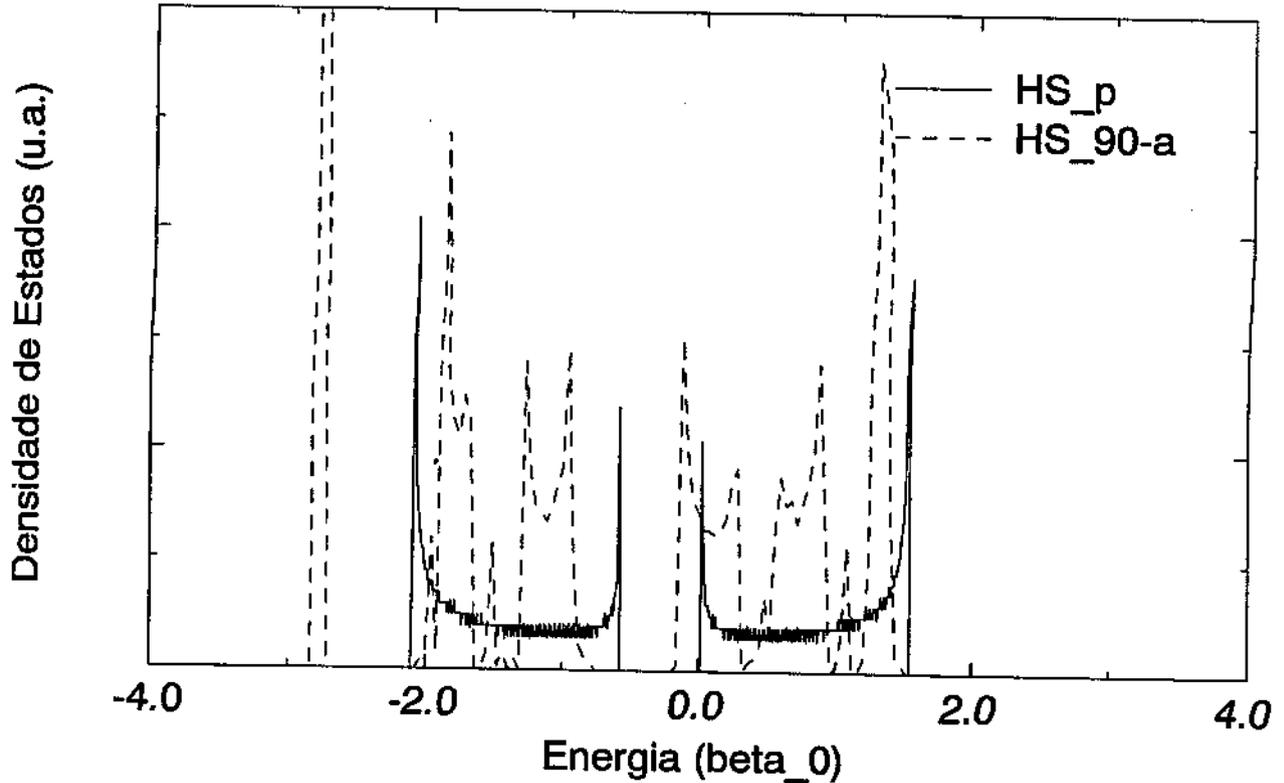


grafico 9





Nos gráficos 11, 12 e 13 há uma comparação entre os sistemas protonados ordenadamente e os sistemas protonados desordenadamente. O efeito provocado pela aleatoriedade é fundamental para o fechamento de pequenos gaps dentro das bandas de valência e condução sem, contudo, provocar o deslocamento do último estado ocupado.

Podemos através dos gráficos 14 e 15 de curvas de dispersão notar o aparecimento destas ilhas. Nos gráficos 14 e 15 temos um sistema altamente protonado ordenadamente.

Já no gráfico 16 temos um sistema com pouca concentração de protonação e vemos o aparecimento de um gap em torno de $2eV$, vemos também as bandas de

condução e valência e o aparecimento da banda de protonação em torno de $6.7eV$. Neste gráfico notamos o fechamento das ilhas de gaps.

Estes dois tipos de distribuições mostrou-nos que o sistema não tornou-se um condutor.

Após esta análise procuramos o último estado ocupado e notamos que não houve afundamento do mesmo para dentro da banda de condução como previa-se e também não houve preenchimento do gap por estados estendidos, ou seja, a característica de semiconductor continua existindo na policarbonitrila protonada, independentemente se for realizada de forma ordenada ou desordenada e do percentual de protonação realizado.

Em relação ao percentual de protonação pode-se dizer o seguinte. Quando tínhamos um índice de protonação em torno de 90% criou-se regiões de estados proibidos dentro das próprias bandas (Condução e valência). Este efeito é maior quando se considera uma rede onde os defeitos eram periódicos.

Quando estamos no outro limite de protonação, ou seja, em torno de 10% da cadeia notamos que o primeiro efeito é a criação de estados estendidos em baixas energias, no fundo da banda de valência. Houve também um aumento na largura da banda de condução em relação ao sistema puro. No sistema com uma concentração de 30% obteve-se uma curva com as mesmas características à anterior. Com uma concentração de 70% começa a aparecer uma tendência de ilhas de gaps.

Estas proposições nos levam a concluir que através da protonação não temos transição isolante-metal.

Densidade de Estados (u.a.)

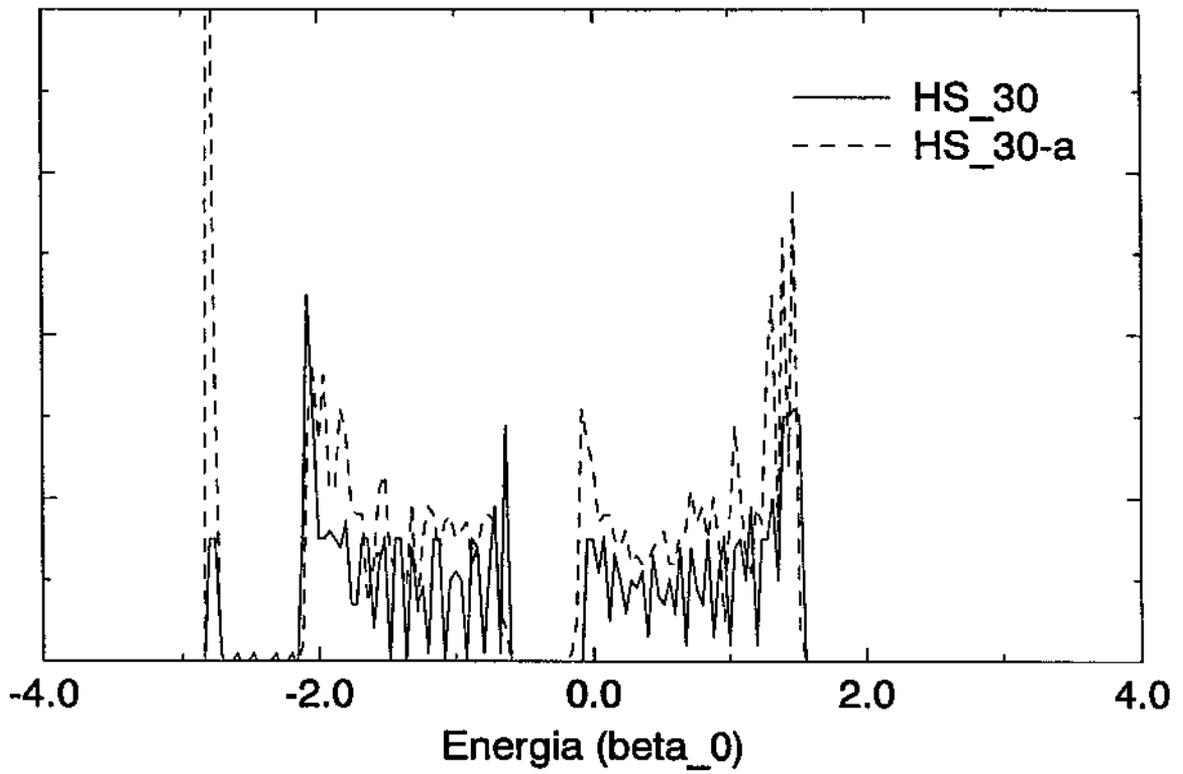
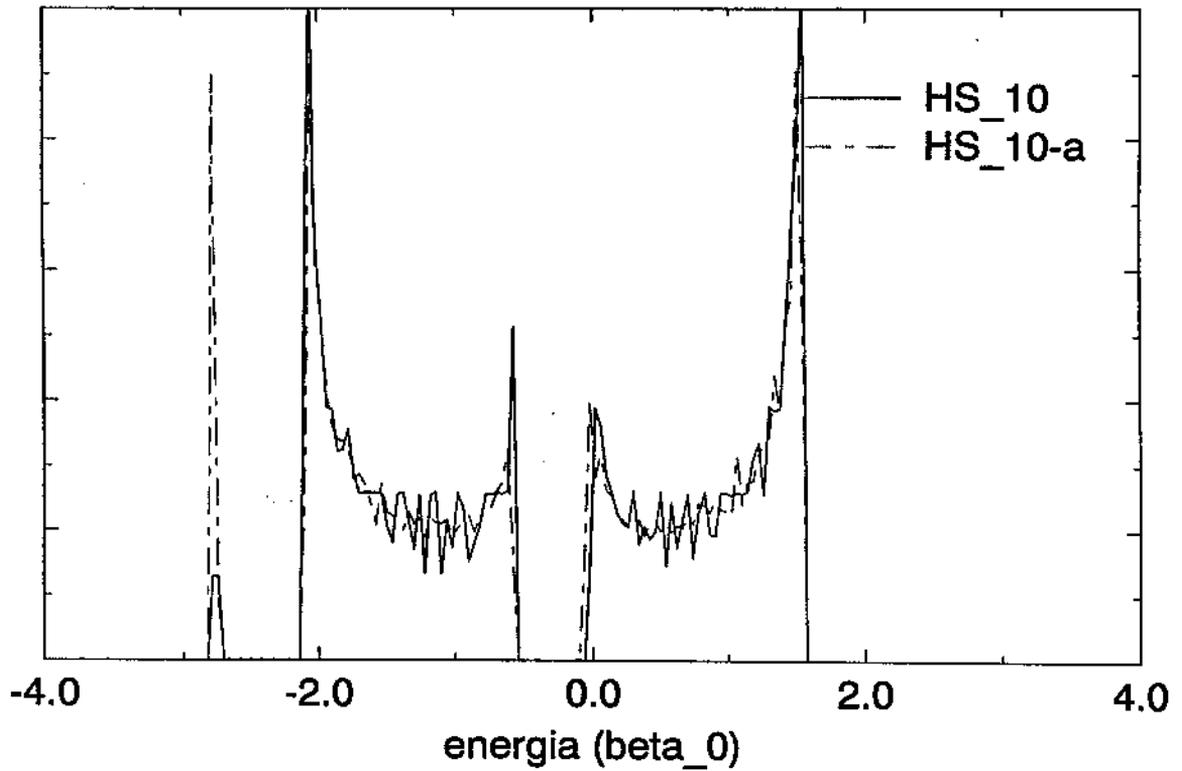


grafico 12



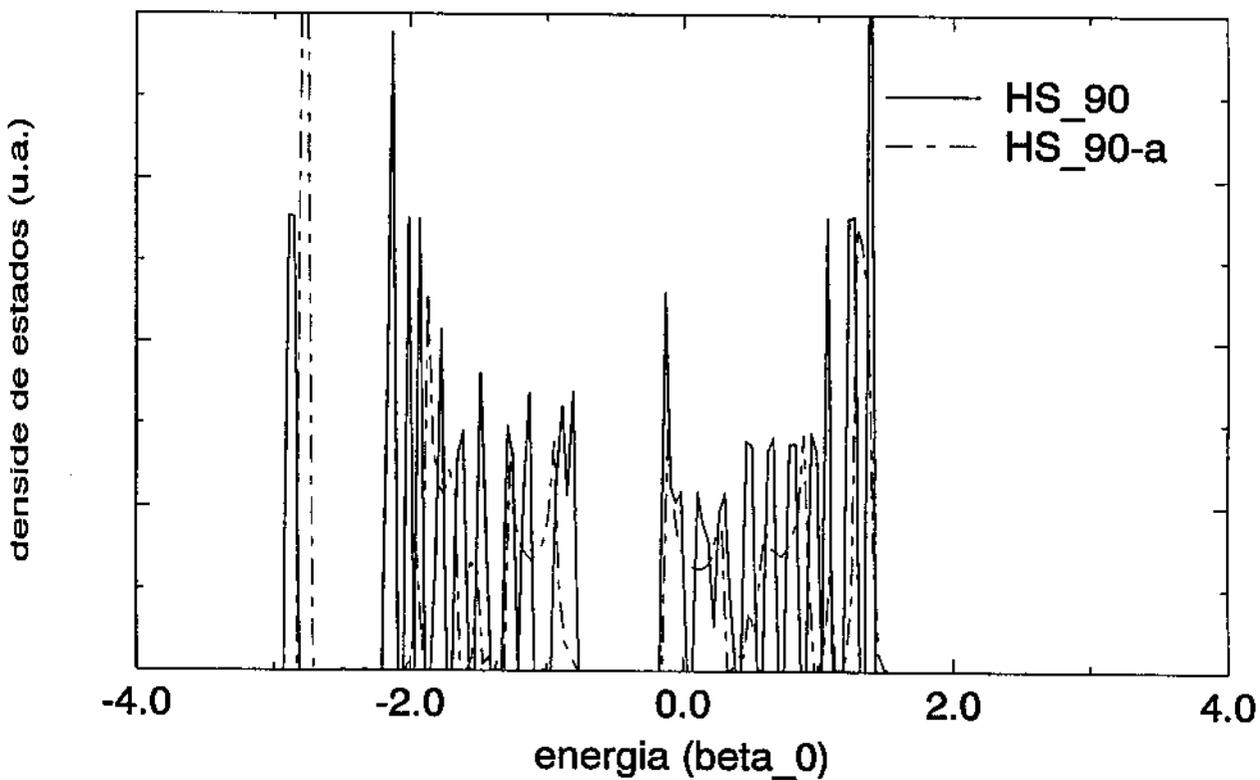


grafico 14

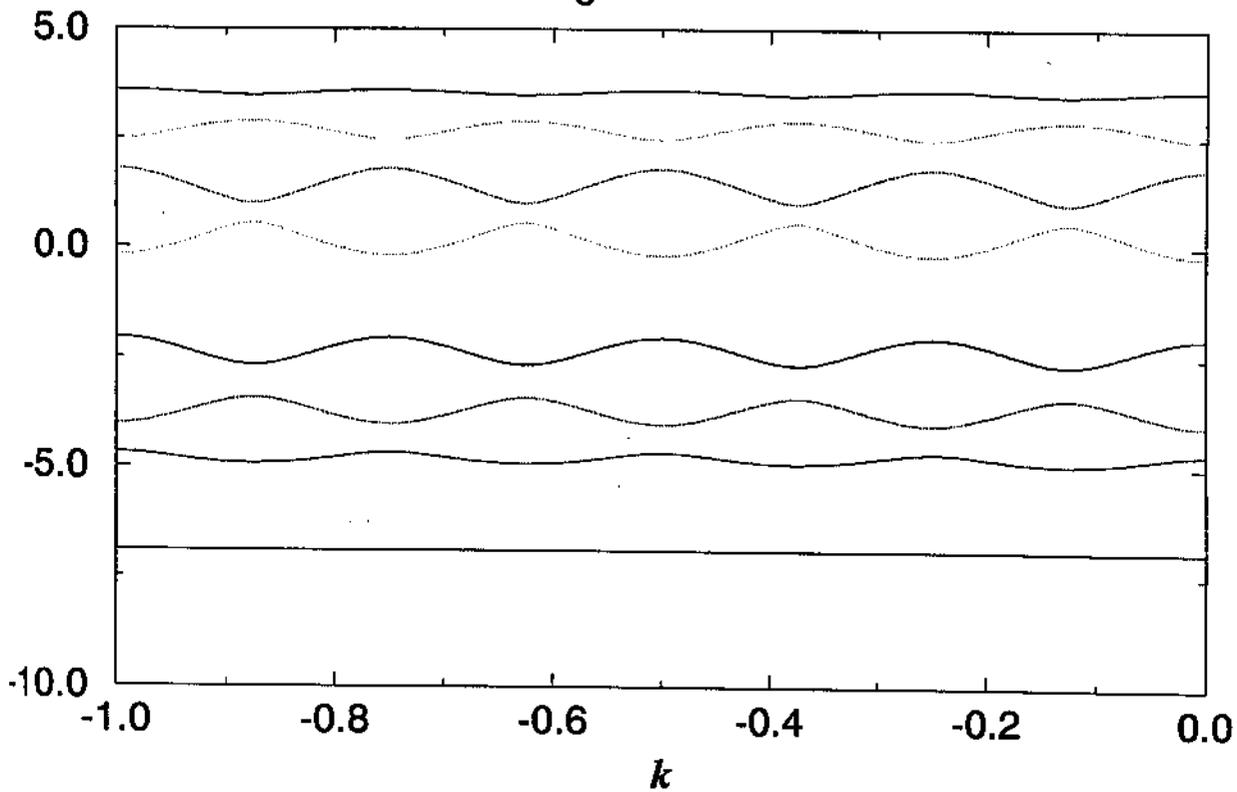


grafico 15

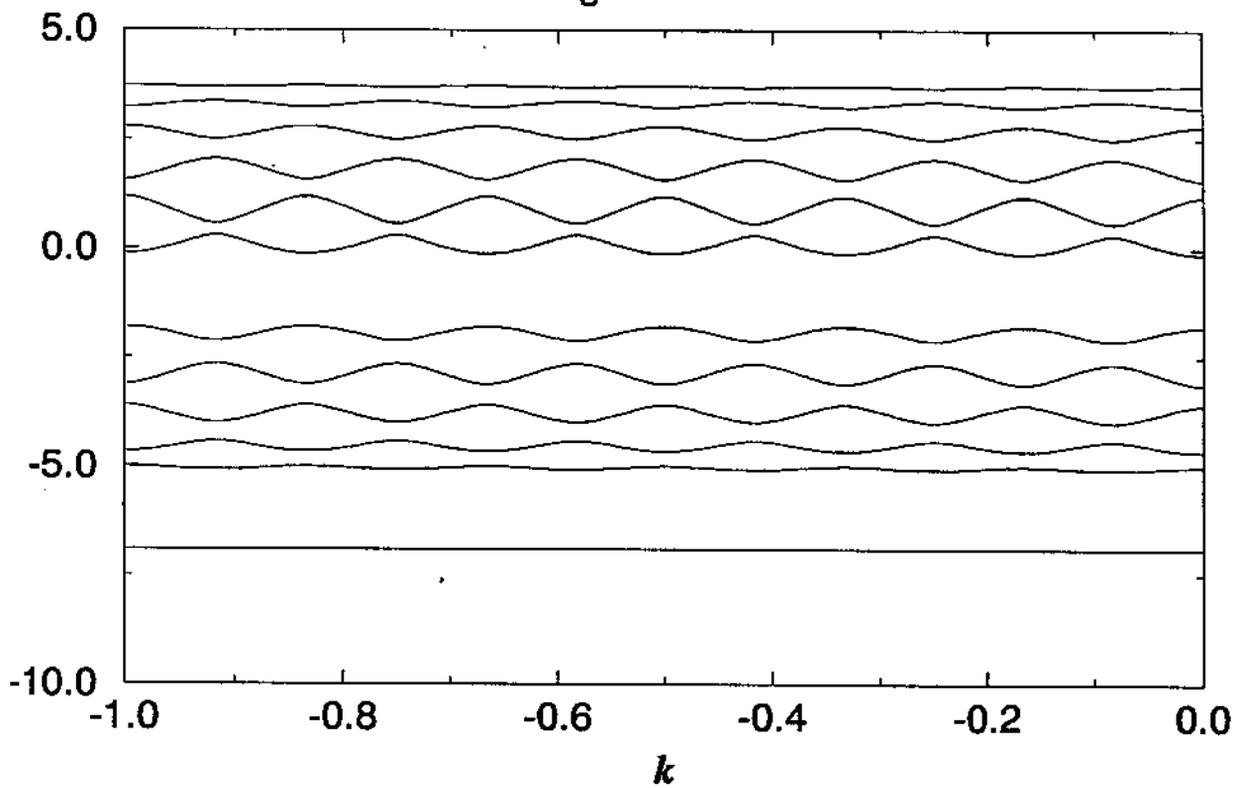
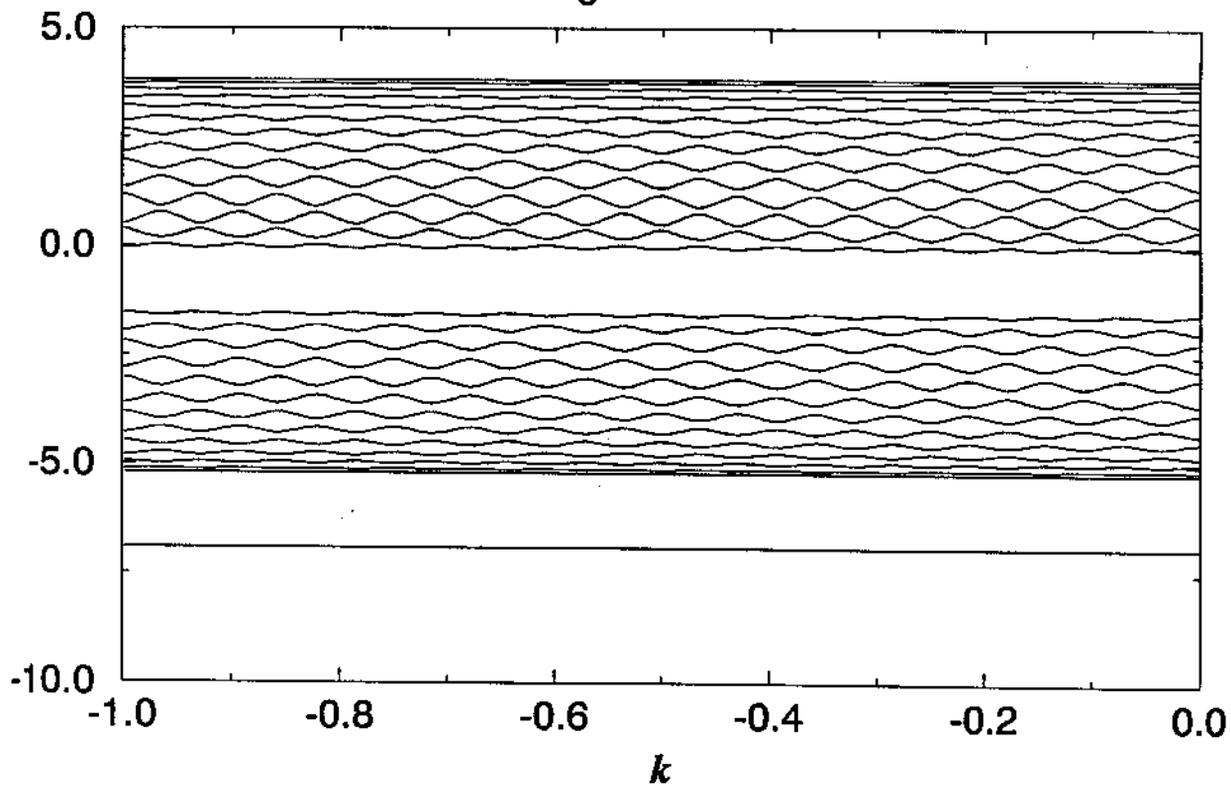


grafico 16



No gráfico 17 temos a densidade de estados do polímero sob o efeito de um pólaron comparado ao sistema puro.

Basicamente percebemos que o sistema sob efeito de um pólaron provoca o surgimento de dois estados simétricos dentro do gap. Vemos uma tendência de aparecimento de ilhas de gaps dentro da banda de condução, mas o pólaron não provoca nenhuma mudança na largura de banda do sistema.

Nos gráficos 18, 19 e 20 temos o quadrado dos coeficientes da função de onda para um sistema finito de 200 átomos. O gráfico 18 temos é para uma energia de $-14eV$, ou seja, dentro da banda de valência e podemos ver que se trata de estados estendidos do sistema e no gráfico 19 temos a função de onda quadrática para uma energia em torno de $-13.3eV$, onde vemos estados localizados de curtíssimo alcance. Este estado com energia de $-13.3eV$ representa o estado do Nitrogênio. No gráfico 20 temos para uma energia de $-11.5eV$ e novamente percebemos um estado localizado e é tipicamente um estado do Carbono.

grafico 17

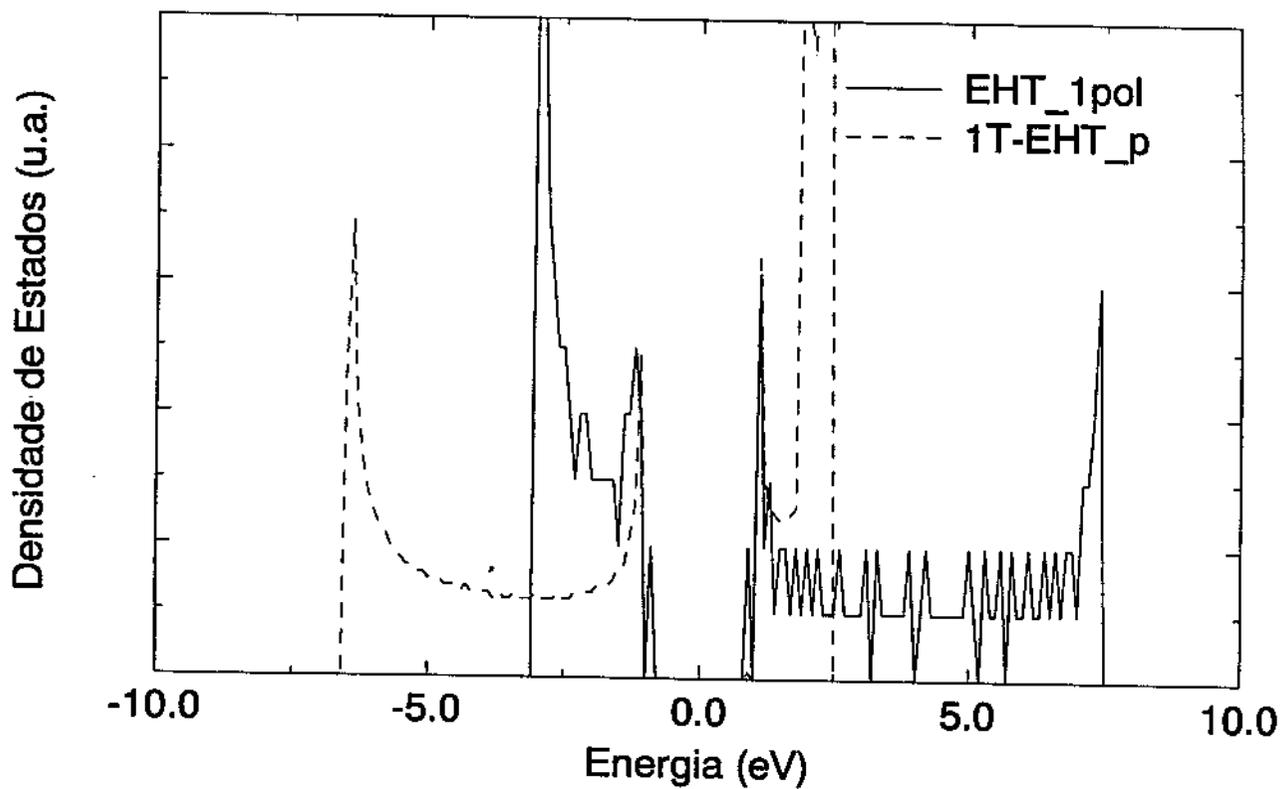
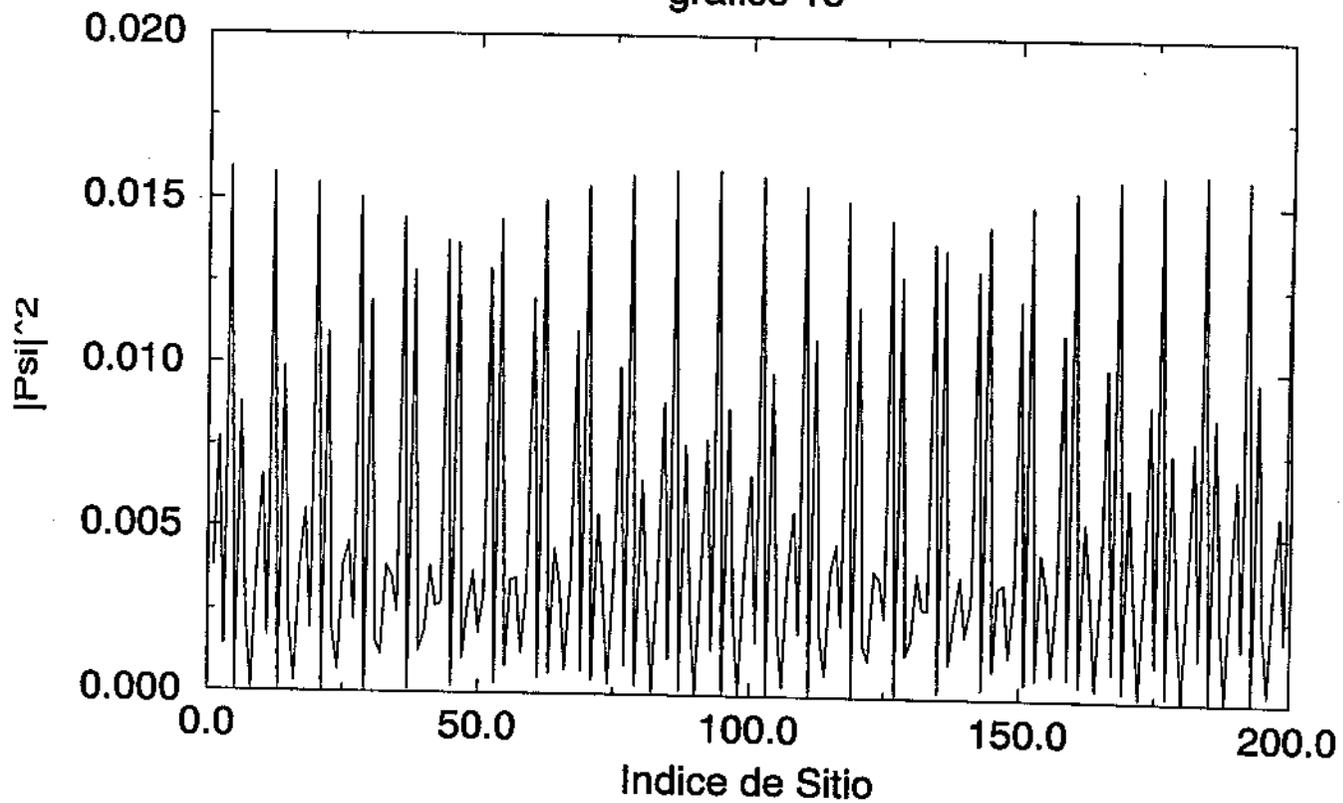


grafico 18



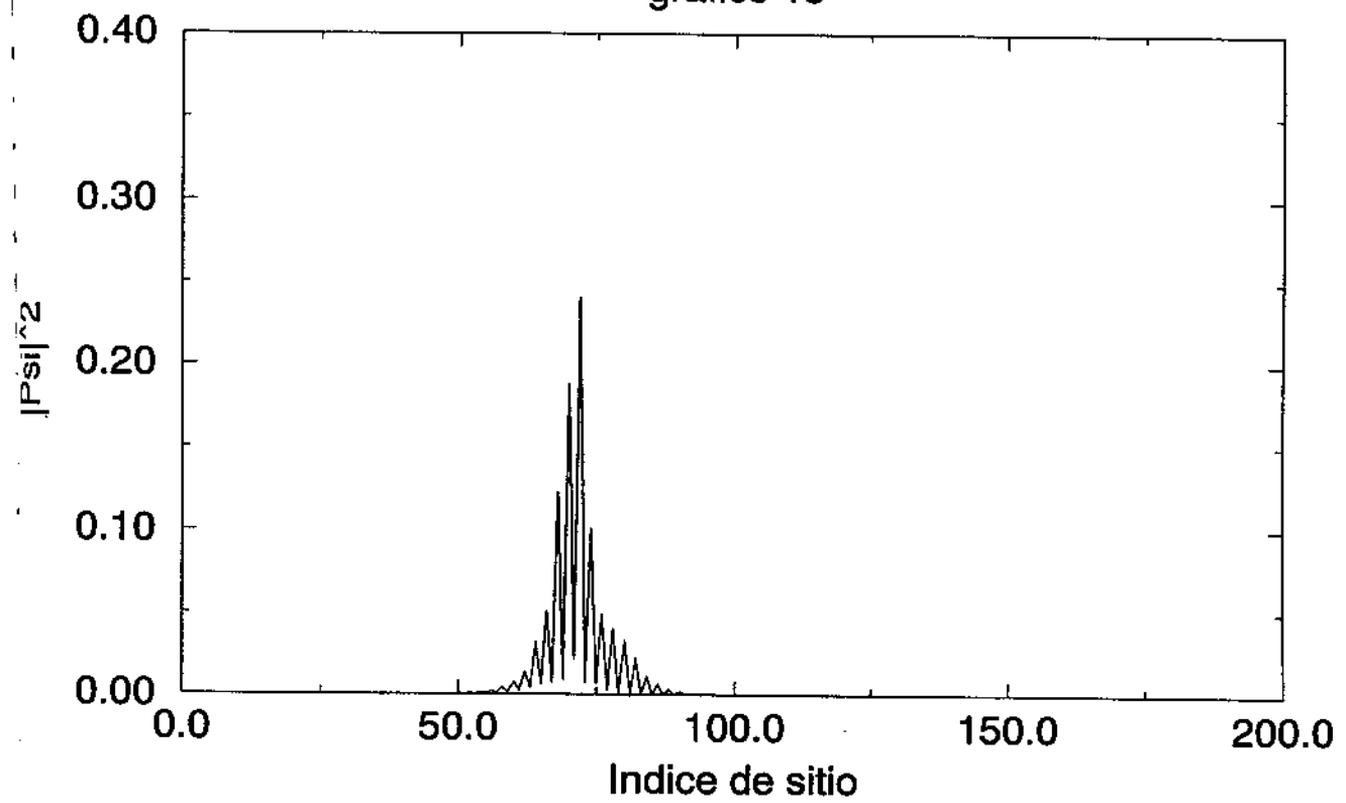
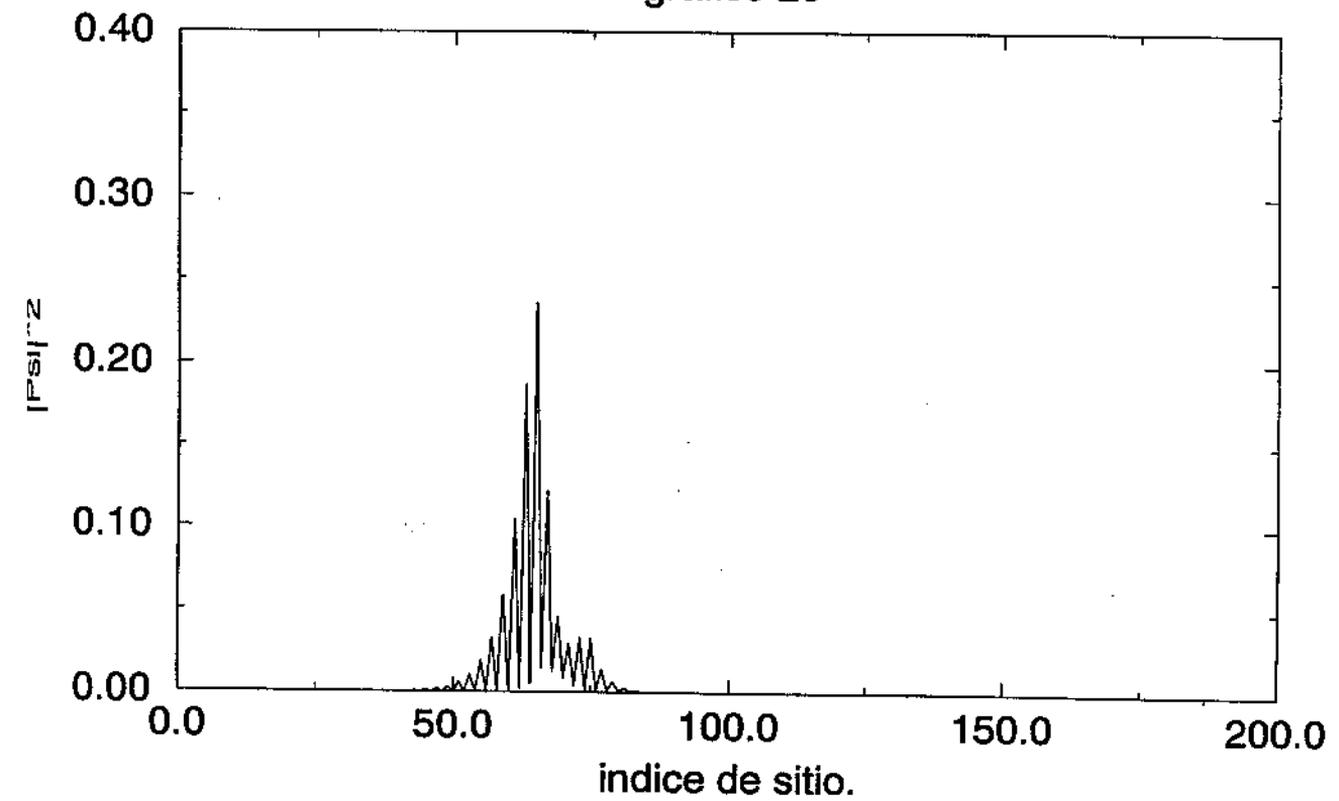


grafico 20



Bibliografia

- [1] H. Teramae , T. Yamabe e A. Imamura,
J.Chem. Phys., **8**,3564 . (1984).
- [2] F.C.Lavarda, D.S.Galvao e B.Laks,
Phys. Review B, **45**, 3107 . (1992).
- [3] M. Springborg,
Sintheical Metals, **46**, 4393 . (1993).
- [4] D. Wohrle,
Tetrahedron Letters, **22**, 1969 . (1971).
- [5] A. Karpfen,
Chem. Phys. Letters, **64**, 299 . (1979).
- [6] J.L.Brédas, B. Thémans e J. M. André,
J. Chem. Phys., **78**(10), 6137. (1983).
- [7] Michael Spingborg,
Conference on Charge,spin and Momentum Desities, 159 . (1991).
- [8] E. Clementi e D.L.Raimondi,
J. Chem. Phys., **38**, 2686 . (1963).
- [9] J. C. Slater e G. F. Koster,
Phys. Review, **94**, 1498 . (1954).
- [10] M. J. S. Dewar, R. C. Haddon, A. Komornicki e H. Rzepa,
J. Am. Chem. Soc., **99**(2), 377 . (1977).

- [11] M. J. S. Dewar, W. Thiel,
J. Am. Chem. Soc., **99**(15), 4899 . (1977).
- [12] M. J. S. Dewar, W. Thiel,
J. Am. Chem. Soc., **99**(15), 4907 . (1977).
- [13] M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy e J. P. Stewart,
J. Am. Chem. Soc., **107**(13), 3902 . (1985).
- [14] M. Springborg,
Ber. Bunsenges Phys. Chem., **95**(10), 1238 . (1991).
- [15] I. Suzuki, M. A. Pariseau, and J. Overend, *J. Chem. Phys.* **44**, 3561 (1966).
- [16] G. Winnewisser, A. G. Maki, and D.R. Johnson, *J. Mol. Spectrosc.* **39**, 149 (1971).
- [17] A. Karpfen, *Chem. Phys.* **79**, 211 (1983).
- [18] G. Henrico, J. Delhalle, M. Raynaud, C. Reynaud, and Y. Ellinger, *Chem. Phys. Lett.* **152**, 207 (1988).
- [19] I. J. Kurnig, H. Lischka, and A. Karpfen, *J. Chem. Phys.* **92**, 2469 (1990).
- [20] T. J. Lee and A. P. Rendell, *Chem. Phys. Lett.* **177**, 491 (1991).
- [21] F. Lavarda,
T. Doutorado - IFGW, (1994).
- [22] D. S. Galvão,
T. Mestrado - IFGW, (1985).
- [23] R. G. Parr,
Quantum Theory of Molecular Eletronic Structure, (1972).
- [24] N. H. March,
Orbital Theories of Molecules and solids, edição ,(1974).
- [25] A. Sreitweiser Jr.,
Molecular Orbital Theory for Organic Chemists, N.Y., Wiley,(1961).

- [26] R. Mcweeny e B. T. Sutcliffe,
Methods of Molecular Quantum Mechanics, ,(1969).
- [27] D. R. Bates e I. Eastermann,
Advanced in Atomic Molecular Physics, vol.1, Academic Press, N.Y.,(1965).
- [28] G. A. Segal,
Semiempirical Methods of Eletronic Structure Calculations. Part B: Applications,Plenum Press, N.Y.,(1977).
- [29] I. N. Levine,
Quantum Chemistry, Vol. I, Allyn and Bacon Inc., Boston,(1970).
- [30] J. C. Slater,
The Self-Consistent Field for Molecular and Solids, Vol. 4, Mcgraw-hill, N.Y., (1974).
- [31] J. C. Slater,
Quantum Theory of Atomic Structure, Vol. 2, Mcgraw-hill, N.Y., (1960).
- [32] S. T. Epstein,
The Variation Method in Quantum Chemistry, Academic Press, N.Y, (1974).
- [33] D. C. Wallace,
Thermodinamics of Crystals, John Wiley & Sons Inc., USA, (1972).
- [34] F. Herman, N. W. Dalton e T. R. Koehler,
Computational Solid State Physics, Plenum Press, N.Y., (1972).
- [35] F. Herman, A. D. Mclean e R. K. Nespoet,
Computational Methods for Large Molecules and Localized States in Solids, Plenum Press, N.Y., (1973).
- [36] W. L. Jorgensen e L. Salem,
The Organic Book of Orbitals, Academic Press, N.Y., (1973).
- [37] C. J. Ballhausen e H. B. Gray,
Molecular Orbital Theory, W. A. Benjamin Inc., N.Y., (1964).

- [38] J. D. Roberts,
Notes on molecular Orbital Calculations, W. A. Benjamin Inc., N.Y., (1962).
- [39] A. V. Bunge,
Introdução à Química Quântica, Edgard Blucher Ltda., S.P., (1977).
- [40] W. E. Hatfield e W. E. Parker,
Symmetry in Chemical Bonding and Structure, Bell & Hawell Company, Columbus - Ohio, (1974).
- [41] R. E. Christoffersen,
Basic Principles and Techniques of Molecular Quantum Mechanics, Springer-Verlag, N.Y., (1989).
- [42] J. P. Lowe,
Quantum Chemistry, Academic Press Inc., Calif., (1978).
- [43] R. Chang,
Physical Chemistry with Applications to Biological Systems, Maxmillan Publishing Co. Inc., N.Y., (1977).
- [44] J. N. Murrell e H. Harget,
Semi-empirical self-Consistent-Field Molec. Orbital Theory of Molecules, Wiley-Interscience, Ing., (1973).

Appendix A

Método de Hartree-Fock

É a extensão do modelo do átomo de hidrogênio para sistemas com mais de um elétron na aproximação de mecânica quântica de uma partícula.

Consideremos um átomo com $N+M$ elétrons. Os estados do sistema devem obedecer a equação de Schroedinger:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2(A) - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{j=1}^N \nabla^2(j') - \sum_{j=1}^N \frac{Ze^2}{r_j} + \dots \right. \\ \left. \dots \sum_{i \neq j} \sum_j \frac{e^2}{r_{jk}} \right] \Psi(A, 1', 2', \dots, N') = E_T \Psi(A, 1', 2', \dots, N')$$

A função de onda espacial no estado fundamental é dada por:

$$\Psi(1s_1) = \sqrt{Z_{ef}^3/\pi} e^{-Z_{ef}r_1}$$

Devem ser considerados os spins dos elétrons. Os spins com energia mais baixa são: $1s\alpha$ e $1s\beta$. Podemos ter então:

$$1s\alpha(1)1s\alpha(2)$$

$$1s\beta(1)1s\beta(2)$$

$$1s\alpha(1)1s\beta(2)$$

$$1s\beta(1)1s\alpha(2)$$

Verificando, temos que a única função com dois spins orbitais que satisfaz a condição de antisimetria é:

$$\Psi(1,2) = 1s\alpha(1)1s\beta(2) - 1s\beta(1)1s\alpha(2)$$

Podemos escrever esta função como um determinante, o determinante de Slater:

$$\psi_e = \det \begin{bmatrix} 1s\alpha(1) & 1s\alpha(2) \\ 1s\beta(1) & 1s\beta(2) \end{bmatrix}$$

Ou generalizando :

$$\psi_e = \frac{1}{\sqrt{n!}} \det \begin{bmatrix} \phi_1(\vec{\zeta}_1) & \phi_1(\vec{\zeta}_2) & \cdots & \phi_1(\vec{\zeta}_n) \\ \phi_2(\vec{\zeta}_1) & \phi_2(\vec{\zeta}_2) & \cdots & \phi_2(\vec{\zeta}_n) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_n(\vec{\zeta}_1) & \phi_n(\vec{\zeta}_2) & \cdots & \phi_n(\vec{\zeta}_n) \end{bmatrix}$$

Teremos a energia eletrônica total para Ψ é dada pelo valor médio de H :

$$\langle E \rangle = \int \Psi H \Psi d\tau$$

$$H = \frac{\hbar^2}{2m} \sum_j \nabla^2(j) - \sum_j \frac{Z}{r_j} + \sum_j \sum_k \frac{1}{r_{jk}}$$

O estado Ψ é então determinado variacionalmente tal que:

$$\delta \langle E \rangle = 0$$

Isto nos fornece equações integro-diferenciais:

$$F(l)\phi_j(l) = \epsilon_j \phi_j(l)$$

Sendo que $F_j(l)$ é o operador de Fock que é considerado um H_{ef} para cada elétron.

Para encontrar a solução para o operador de Fock usa-se SCF.

O potencial que atua sobre cada elétron é basicamente devido aos núcleos e à média da distribuição de carga dos outros elétrons e o termo de exchange.

O H inicial pode ser dividido em duas partes:

- relativa ao caroço;

$$H_1 = \sum_i^{2N} H'(i) = \sum_i^{2N} \left[-\frac{1}{2} \nabla_j^2 - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{Aj}} \right]$$

- relativa ao potencial de interação entre elétrons:

$$H_2 = \sum_{j \neq k}^{2N} \sum_k^{2N} \frac{1}{r_{jk}}$$

Utilizando o determinate de Slater mostra-se que:

$$\langle E \rangle = \frac{1}{2N!} \sum_P \sum_{P'} (-1)^{P+P'} \int \int P(\phi_1^*(1)\alpha(1)\dots\phi_N^*(2N)\dots\beta(2N)) [H_1 + H_2] P'(\phi_1(1)\alpha(1)\dots\phi_N(2N)\beta(2N)) d\tau_1 \dots d\tau_{2N}$$

Vamos ter então:

$$\langle H_1 \rangle = \int \Psi^* \left[\sum_j^{2N} H_{ef} \right] \Psi d\tau = 2N \int \Psi^* H_{ef}(1) \Psi d\tau$$

Após algebra usual:

$$\langle H_1 \rangle = \sum_j^N 2 \int \phi_j^*(1) H_{ef}(1) \phi_j(1) dv_1$$

$$\langle H_1 \rangle = 2 \sum_j^N H_{efii}$$

Para $\langle H_2 \rangle$:

$$\langle H_2 \rangle = \sum_{j \neq k}^{2N} \sum_k^{2N} \frac{1}{r_{jk}}$$

$$\langle H_2 \rangle = \frac{1}{2(2N-2)!} \sum_P \sum_{P'} (-1)^{P+P'} \int \dots \int P(\phi_1^*(1)\alpha(1)\dots$$

$$\dots \phi_N^*(2N)\beta(2N)) \frac{1}{r_{12}} P'(\phi_1(1)\alpha(1)\dots\phi_N(2N)\beta(2N)) d\tau_1 \dots d\tau_{2N}$$

Com cálculos análogos ao anterior:

$$\langle H_2 \rangle = \sum_j^N J_{ii} + \sum_j^N \sum_{k \neq j}^N (2J_{jk} - k_{jk})$$

onde

$$J_{jk} = \int \phi_j^*(1)\phi_k^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_j(1)\phi_k(2) d\tau_1 d\tau_2$$

$$K_{jk} = \int \phi_j^*(1)\phi_k^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_j(2)\phi_k(1) d\tau_1 d\tau_2$$

Voltando a equação para $\langle E \rangle$:

$$\langle E \rangle = 2 \sum_j^{ocup} H_{effjj} + \sum_j^{ocup} J_{jj} - \sum_j^{ocup} \sum_{k \neq j}^{ocup} (2J_{jk} - K_{jk})$$

Agora que sabemos quem é $\langle E \rangle$, podemos usar a proposição inicial.

Escolhendo um conjunto de base ortonormal de funções ϕ_k, ϕ_j :

$$S_{jk} = \langle \phi_j | \phi_k \rangle = \delta_{jk}$$

Podemos usar o método de multiplicadores de Lagrange tal que seja satisfeita a condição de ortonormalidade de minimização de energia do sistema.

$$G = \langle E \rangle - \sum_j \sum_k \lambda_{jk} S_{jk}$$

Vamos obter :

$$[H_{ef}(1) + \sum_k^N (2J_k(1) - K_k(1))] \phi_j(1) = \sum_k^N \epsilon_{jk} \phi_k(1)$$

Com isso acabamos caindo no conjunto de equações diferenciais de um elétron:

$$F \phi_j(l) = \sum_k^N \epsilon_{jk} \phi_k(l)$$

A solução vai ser:

$$\Phi_j(r, \theta, \phi) = R_{nl}^{olim}(r) Y_{lm}(\theta, \phi)$$

Há várias propostas para se encontrar $R_{nl}^{olim}(r)$. Algumas são:

- Orbitais Hartree-Fock:

$$R_{nl}(r) = \sum_j^m S_{nlj}(r) a_{nlj}$$

- Orbitais Slater:

$$S_{nl}(r) = (2\epsilon)^{n+\frac{1}{2}} [(2n)!]^{-\frac{1}{2}} r^{n-1} e^{-\epsilon r}$$

- Orbitais Gaussianos:

$$e^{-ar^2}$$

- Orbitais de base Mínima com STO gerais:

$$r^l (r+a)^p e^{-\alpha(r+b)^q}$$

Determina-se variacionalmente por SCF: $a_{nli}, \epsilon, a, b, \alpha, p$ e q .

A.1 RHF (Restricted Hartree-Fock)

Pensemos no caso de termos uma dada função de onda Ψ com a seguinte forma:

$$\Psi = |\phi_1(1)\alpha(1)\phi_2(2)\alpha(2)\cdots\phi_p(p)\alpha(p)\phi_1(p+1)\beta(p+1)\cdots\phi_p(N)\beta(N)| \quad (\text{A.1})$$

cada orbital espacial é duplamente ocupado por elétrons de α e β -spin. Já vimos que os orbitais satisfazem um conjunto de equações integro-diferenciais acopladas e, por exemplo, podemos resolver isto pelo método LCAO (Veremos mais a frente). Isto consiste em expressar cada orbital molecular em termos de um conjunto básico de M orbitais (ω_r) que geralmente usa-se orbitais atômicos ou combinações lineares de orbitais atômicos:

$$\phi_s(\vec{r}) = \sum_{t=1}^n a_{st} \omega_t(\vec{r}) \quad (\text{A.2})$$

Todo o problema agora se reduz em encontrar quem são os coeficientes a_{st} que dever ser encontrado por algum método iterativo.

Há uma outra forma de solucionar nosso problema, que, se tivermos auto-funções de \bar{S}^2 , tendo o número de orbitais espaciais duplamente ocupado, teremos os vínculos restantes ocupados por elétrons de mesmo spin.

Caso tenhamos p α -spin e q β -spin orbitais teremos ($p > q$):

$$\Psi = |\phi_1(1)\alpha(1)\cdots\phi_p(p)\alpha(p)\phi_1(p+1)\beta(p+1)\cdots\phi_q(N)\beta(N)| \quad (\text{A.3})$$

Aplicando nesta equação o princípio variacional encontramos as equações que satisfazem os orbitais moleculares. Existem várias técnicas que pode-se usar para a sua solução .

Sabemos com isso que podemos ter correlação entre elétrons de mesmo spin somente. No segundo caso a função de onda é mais sofisticada.

Veja que A.1 e A.3 permitem termos correlação entre elétrons com o mesmo spin, mas não entre elétrons com spins diferentes.

A.2 UHF (Unrestricted Hartree-Fock)

É um método de cálculo para sistemas de camadas abertas.

Sabemos que é correto dizer que um sistema de camada fechada no estado fundamental pode ter um número ímpar de elétrons. Permitimos a correlação entre elétrons com diferentes spins e para diferentes orbitais espaciais. A equação de Ψ do RHF muda e fica da seguinte forma:

$$\Psi = \phi_1(1)\alpha(1)\phi_2(2)\alpha(2)\cdots\phi_p(p)\alpha(p)\theta_1(p+1)\beta(p+1)\cdots\theta_q(N)\beta(N) \quad (\text{A.4})$$

As funções ϕ_r e θ_r formam dois conjuntos ortonormais diferentes. Se tivermos o caso de spins desparelhados com $p > q$ e para um singlete no mais baixo estado ($p = q$) teremos que fazer simplesmente $\phi = \Theta$, $r = 1, \dots, p$. Mas este método só pode ser usado em íons e estados tripletes com $p = q + 1$ ou $p = q + 2$. As soluções de ϕ e Θ são escritas em termos de um conjunto de base de w_r :

$$\phi_i = \sum_s^M a_{si} w_s \quad (\text{A.5})$$

$$\theta_i = \sum_s^M b_{si} w_s \quad (\text{A.6})$$

E os coeficientes a's e b's devem ser autovetores das matrizes F^α e F^β :

$$\vec{F}^\alpha = \vec{H} + \vec{G}^\alpha \quad (\text{A.7})$$

$$\vec{F}^\beta = \vec{H} + \vec{G}^\beta \quad (\text{A.8})$$

com

$$H_{su} = \int w_s^*(\vec{r}_1) h_1 w_u(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 \quad (\text{A.9})$$

$$G_{su}^\alpha = \sum_{vt} [(P_{vt} + Q_{vt}) \langle st|uv \rangle - P_{vt} \langle st|vu \rangle] \quad (\text{A.10})$$

$$G_{su}^\beta = \sum_{vt} [(P_{vt} + Q_{vt}) \langle st|uv \rangle - Q_{vt} \langle st|vu \rangle] \quad (\text{A.11})$$

$$\langle st|uv \rangle = \int w_s^*(1) w_t^*(2) \frac{1}{r_{12}} w_u(1) w_v(2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (\text{A.12})$$

As matrizes \vec{P} e \vec{Q} são definidas por:

$$P_{uv} = \sum_{r=1}^p a_{ur} a_{vr}^* \quad (\text{A.13})$$

$$Q_{uv} = \sum_{r=1}^q b_{ur} b_{vr}^* \quad (\text{A.14})$$

...

A.3 EHF (Extended Hartree-Fock)

A melhor maneira para se usar o método UHF é aplicar um operador de projeção na equação de Ψ , fazendo-se de uso do método variacional. Com isso os orbitais devem ter a energia correspondente a $P\Psi$. Esta é a base do método de Hartree Fock Extendido. Este método é bastante difícil simplificá-lo, mesmo quando se assume conhecido a forma do orbital.

Uma melhora deste método foi feita por Lowdin(1953) e criou o AMO (Alternant Molecular Orbital). Este método aplica-se a qualquer sistema molecular que consiste de um conjunto de átomos idênticos centrados.

O AMO assume que os estados destas moléculas podem ter orbitais estendidos da seguinte forma:

$$\Theta_i = \cos(\iota\Omega_i) + \text{sen}(\iota\Omega'_i) \quad (\text{A.15})$$

$$\phi_i = \cos(\iota\Omega_i) - \text{sen}(\iota\Omega'_i) \quad (\text{A.16})$$

onde ι é um parâmetro e Ω_i, Ω'_i são os estados ligantes e não-ligantes para o estado fundamental de moléculas.

Encontra-se ι pela minimização de energia após ter sido feita a projeção, este método pode ser aplicado para um singlete no estado fundamental. Há excelentes resultados quando trata-se a função de onda do AMO em sistemas fechados(Itoh *et alli* em 1955). Pode ser melhorado este método se tratarmos ao invés de ι tratarmos um conjunto de parâmetros ι_i .

Appendix B

Método de Hückel

Para moléculas com elétrons π . O hamiltoniano deve ser escrito da seguinte forma:

$$H = H_{\pi} + H_{\sigma} + I_{\pi\sigma}$$

O termo seguinte representa a interação entre os elétrons σ e π .

$$I_{\pi\sigma} = 0$$

Supondo a molécula planar. Desprezar esta interação é perfeitamente aceitável, pois supõe-se que não há interação entre os elétrons σ e π . Isto está em perfeito acordo com o que propõe a teoria de Huckel.

$$H = H_{\pi} + H_{\sigma}$$

$$\Psi(1, 2, \dots, N, M) = \phi_{\pi}(1, 2, \dots, N) \phi_{\sigma}(N + 1, N + 2, \dots, N + M)$$

Note que esta função de onda é separável e que M é o número de elétrons participantes de σ . Deveremos então resolver as seguintes equações :

$$H_{\sigma} \phi_{\sigma} = E_{\sigma} \phi_{\sigma}$$

$$H_{\pi} \phi_{\pi} = E_{\pi} \phi_{\pi}$$

B.1 Modelo de Solução

Para solucionar estas equações necessitaremos somente de um modelo de partículas independentes. Escrevendo o hamiltoniano como um somatório de hamiltonianos efetivos.

$$H_{\pi} = \sum_j H_{ef\pi}(j)$$

$$H_{ef\pi}(j) = -\frac{1}{2}\nabla^2(j) + V_{\pi}(j)$$

A função de onda ϕ_{π} tem que ser um produto com N spin-orbitais π moleculares assimétricos.

$$\phi_{\pi}(1, 2, \dots, N) = A(\psi_1\alpha(1)\psi_1\beta(2)\psi_2\alpha(3)\dots)$$

B.2 Método LCAO

Foi um dos primeiros métodos elaborados para o cálculo de estrutura eletrônica.

O método LCAO (Linear Combination Approximate Orbital) serve para encontrar a solução de moléculas com mais de um elétron, de forma aproximada.

Assume-se, inicialmente que nossa função de onda tem a forma de um produto de funções de onda:

$$\Psi(1, 2, \dots, N) = \psi_1(1)\psi_2(2)\dots\psi_N(N) \quad (\text{B.1})$$

Sendo a solução de:

$$H\Psi = E\Psi \quad (\text{B.2})$$

A forma da função de onda é aproximada, mas de certa forma realística, mas devemos ter como um complemento disto um hamiltoniano que tem a forma da soma de vários termos de um elétron:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + V = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_i V(i) \quad (\text{B.3})$$

$$= \sum_i \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^2 + V(i) \right) = \sum_i H_{ef}(i) \quad (\text{B.4})$$

Com $H_{ef}(i) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V(i)$

Sendo que $v(i)$ representa o efeito médio de todos os elétrons sobre o núcleo.

Pode-se dizer que $V(i)$ corresponde ao hamiltoniano efetivo.

O maior problema neste H é devido ao termo que representa uma mistura das coordenadas de todos os elétrons.

É mais fácil e conveniente exprimir-mos os orbitais atômicos como se fossem orbitais hidrogênicos estendidos. Eles teriam a seguinte forma:

$$R_{nl}^{otim}(r) Y_{lm}(\theta, \phi)$$

Note que esta equação (anterior) é a mesma apresentada por Hartree-Fock .

Se representarmos as funções radiais como combinação linear de funções otimizadas e conservando o harmônico esférico como sendo igual a parte angular, teremos a seguinte forma:

$$\Psi(\epsilon, \eta, \phi) = L(\epsilon) M(\eta) \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\phi}$$

Com $L(\epsilon)$ e $M(\eta)$ sendo séries infinitas de funções e m correspondente ao número quântico que caracteriza as autofunções do operador L_z ; $m = 0, +/ - 1, \dots$

Em um caso mais geral teríamos:

$$\Psi_j = \sum_{\mu=1}^{\pi} c_{\mu}^{(j)} \Phi_{\mu}$$

Φ_{μ} são todos que participam da nuvem π molecular. $c_{\mu}^{(j)}$ encontra-se variacionalmente através da resolução da seguinte equação :

$$\langle E \rangle = \frac{\int \Psi^* H \Psi d\tau}{\int \Psi^* \Psi d\tau}$$

Para isso variamos os parâmetros $c_{\mu}^{(j)}$ até termos o menor $\langle E \rangle$.

Estas equações devem obedecer as condições de que a derivada de $\langle E \rangle$ em relação a cada variável independente seja nula, ou seja:

$$\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial c_j} = 0$$

$$j = 1, 2, \dots, N$$

Com um pouquinho de álgebra vamos acabar obtendo o seguinte equação secular:

$$\sum_{\mu=1}^n (H_{ef\mu\nu} - \epsilon S_{\mu\nu}) c_{\mu}^{\nu} = 0$$

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

Sendo que parâmetros importantes são:

$$H_{ef\mu\nu} = \int \phi_{\mu}^* H_{ef} \phi_{\nu} d\tau$$

$$S_{\mu\nu} = \int \phi_{\mu}^* \phi_{\nu} d\tau$$

Na forma matricial isto é:

$$[\vec{H} - E \vec{S}] \vec{C} = 0$$

Para solucionar nosso problema teremos que satisfazer a seguinte equação :

$$\det[\vec{H} - E \vec{S}] = 0$$

Fazendo isto tem-se as auto-energias $n(E_n)$ de H . Cada auto-energia tem seu correspondente conjunto de coeficientes $c_i^{(n)}$ que me dá a cara de ψ_n .

As soluções das equações anteriores vão ser:

$$S_{\mu\nu} = \delta_{\mu\nu}$$

$$H_{ef\mu\mu} = \alpha$$

$$H_{ef\mu\nu} = \beta$$

átomos ligados entre si.

$$H_{ef\mu\nu} = 0$$

átomos não ligados entre si.

α representa a energia efetiva de um elétron em um orbital $\phi_{m\mu}$, conhecida como integral de Coulomb. β representa a interação entre os elétrons que ocupam os orbitais ϕ_{μ} e ϕ_{ν} e denomina-se de integral de ressonância. Interessante ressaltar que estes dois valores são negativos, porque são integrais sobre o hamiltoniano efetivo, que é um operador negativo.

$$H_{ef}(k) = -\frac{1}{2}\nabla^2(k) + V(k)$$

$V(k)$ é negativo, pois no caso de um elétron ligado é a interação com o núcleo eletrônico.

Appendix C

Métodos Semi-empíricos

Os métodos CNDO, INDO e NDDO são os primeiros métodos que foram criados, mas apenas para sistemas pequenos. Estes métodos não reproduzem a geometria molecular, mas outras propriedades eletrônicas, como o momento de dipolo.

O CNDO assume que os orbitais atômicos devem possuir simetria esférica e avalia-se apenas a integral de repulsão eletrônica. O "direcionamento" dos orbitais p estão incluídos somente via a integral de ressonância de um elétron. Os tamanhos que dependem das orientações e das distâncias dos orbitais é uma constante designada para cada tipo de ligação .

O INDO inclui a integral de repulsão de um centro entre o átomo e seus orbitais atômicos.

O NDDO foi o primeiro método de orbitais moleculares a direcionar os orbitais atômicos. Neste cálculo consideramos as integrais de repulsão para três e quatro centros e o overlap existe entre os orbitais atômicos e o mesmo átomo incluído.

O método INDO sofreu uma modificação e acabou por se chamar MINDO/3. Para este método não nos é necessário mais avaliar as integrais de repulsão de um centro analiticamente pois agora usa-se um conjunto de parâmetros para aproximá-la. Com estes parâmetros e algumas constantes podemos calcular as integrais de ressonância.

Tem-se o método MNDO, que nada mais é do que uma versão melhorada do MINDO/3.

As aproximações do tipo NDO causa uma certa falta de exatidão, mas pode ser compensada por uma parametrização .

O MNDO possui uma grande vantagem sobre o MINDO/3 que não há neces-

cidade de especificar parâmetros para cada elemento individual.

Inicialmente o MINDO/3 tratava apenas de sistemas de open-shell usando o método de meio elétron (HE). Há também o UHF que é usado para realizar cálculos com o MINDO/3, mas apesar de termos um operador mais generalizado, acabou não se mostrando muito mais eficiente porque os resultados eram similares, mas o tempo computacional maior (No Mopac há os dois métodos HE e UHF para MINDO/3 em sistemas de open-shell).

O método MNDO foi desenvolvido para realizar cálculos com o MINDO/3 baseado no formalismo do INDO que não pode reproduzir efeitos duplos para repulsões de "lone-pair". O MNDO veio para tentar restaurar algumas características que eram falhas pelo MINDO/3.

O MNDO não aplica-se para o mesmo número de problemas que o MINDO/3 em estágios iniciais, mas pode ser usado com sucesso para cálculos de frequência vibracional de polímeros e um tratamento geral para MNDO foi desenvolvido em polímeros lineares. Em geral as frequências calculadas por MNDO são comparadas com as dadas pelo MINDO/3 e métodos ab-initio. De acordo com Dewar e Thiel (ref.57) a ordenação das orbitais é melhor no MNDO que no MINDO/3. Outra vantagem do MNDO sobre o MINDO/3 é que há melhores resultados para moléculas polares. Mas geralmente a performance do MNDO é satisfatória. O MNDO é bem sucedido para cálculos de eletrôn-afinidade. Um estudo de Dewar e Rzepa sobre o MNDO, foi conseguido cálculos de eletrôn-afinidade de átomos, moléculas diatômicas e ânions localizados somente.

Podemos dizer que o MNDO é superior ao MINDO/3 na maioria das vezes.