

Estudo Teórico de um Fio Molecular

Abdala Mohamed Saleh

Orientadora: Profa Maria Cristina dos Santos
IFGW - DFA

Este exemplar corresponde à redação final da tese de Mestrado defendida pelo Aluno Abdala Mohamed Saleh e aprovada pela comissão julgadora.

Cristina

Tese apresentada no Instituto de Física "Gleb Wataghin", Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Física.

Campinas, Setembro de 1996.

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO IFGW - UNICAMP

Sa32e Saleh, Abdala Mohamed
Estudo teórico de um fio molecular / Abdala
Mohamed Saleh. -- Campinas, SP : [s.n.], 1996.

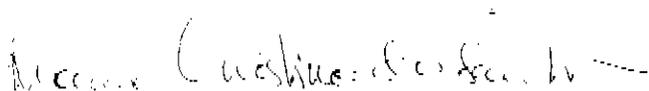
Orientadora: Maria Cristina dos Santos.
Dissertação (mestrado) - Universidade Esta-
dual de Campinas, Instituto de Física "Gleb
Wataghin".

1. Eletrônica molecular. 2.*Métodos semi-
empíricos. I. Santos, Maria Cristina dos.
II. Universidade Estadual de Campinas. Insti-
tuto de Física "Gleb Wataghin". III. Título.

PARECER DE APROVAÇÃO
DEFESA DE TESE DE MESTRADO
ABDALA MOHAMED SALEH

DATA: 02.09.96

BANCA EXAMINADORA:



- Profa. Dra. MARIA CRISTINA DOS SANTOS (Orientadora)



- Prof. Dr. ALFREDO ARNÓBIO DE SOUZA DA GAMA



- Prof. Dr. FERNANDO JORGE DA PAIXÃO FILHO

Aos meus pais Mohamad e Siria.

Agradecimentos

À Profa Maria Cristina dos Santos pela orientação e interesse apresentados ao longo da elaboração deste trabalho.

Aos demais professores do Grupo de Sólidos Orgânicos e Novos Materiais: Prof. Douglas Soares Galvão e Prof. Bernardo Laks.

Agradecimentos a CAPES, CNPQ, FAPESP e FINEP pelo apoio financeiro.

Ao Prof. Rogério Custódio (IQ) pelas discussões interessantes e sugestões bibliográficas.

Aos meus colegas de trabalho: Luz Elena Bolivar pelos toques dados em várias ocasiões, José Bohland Filho por colaborar na minha iniciação, Paulo Barone, Alexandre Camilo Jr. e Monica Pickholz pelo espírito de coleguismo. Paulo, Vânia e Júlio (IQ) pelas valiosas colaborações.

À minha família pela constante torcida, carinho e apoio.

À Pascoalina pelo apoio e carinho.

Enfim, agradeço a todos que de alguma forma tenham colaborado para a realização deste trabalho.

RESUMO

Neste trabalho realizamos o estudo teórico de um fio molecular cuja estrutura possui dimensão bem definida e rígida. Em função de substituintes terminais R e R' , nas situações: (a) $R = R' = \text{CH}_3$ e (b) $R = \text{NO}_2$ e $R' = \text{NH}_2$, realizamos o estudo conformacional desse fio através de cálculos semi-empíricos (Métodos AM1 e PM3), barreira de torção (AM1), cálculos de estrutura eletrônica (Métodos VEH e INDO/S-CI) e espectros de UV-visível (INDO/S). Utilizamos técnicas de modelagem molecular para o estudo da adsorção de um desses sistemas ($R \neq R'$) sobre uma superfície $\langle 100 \rangle$ de ouro. Essas técnicas envolvem o método de mecânica clássica (Campo de Força Universal com equilíbrio de cargas) para obtenção de conformação mais estável e o do método Hückel estendido (EHT) para estudo da estrutura eletrônica. A geometria otimizada para a molécula com $R \neq R'$ mostrou uma posição preferencial em que seus átomos de oxigênio se acomodam entre vales formados por átomos de ouro. Foi também observado o fenômeno de transferência de carga do aglomerado de ouro para essa molécula no processo de adsorção. A otimização de geometria para duas dessas moléculas sobre um aglomerado de ouro mostrou que elas se acomodam paralelamente, indicando assim uma tendência de auto-organização no sistema. Com isto podemos vislumbrar algumas aplicações bastante interessantes em óptica não-linear.

ABSTRACT

A theoretical study of a molecular line has been developed in this work. This molecule is characterized by a well-defined and rigid structure. According to the terminal substituents R and R', in the following cases: (a) $R = R' = \text{CH}_3$ e (b) $R = \text{NO}_2$ e $R' = \text{NH}_2$, we developed a conformational study of this line through semi-empirical calculations (AM1 and PM3 Methods), torsion barrier (AM1), electronic structure calculations (VEII and INDO/S-CI Methods) and UV-Visible spectrum (INDO/S). We have used molecular modeling techniques to study the adsorption of this molecule on a $\langle 100 \rangle$ gold surface. Molecular conformations have been assessed through Molecular Mechanics (MM) calculations on a model cluster including of the order of 1000 gold atoms (Universal Force Field with charge equilibration) and electronic structure has been calculated, at the most stable MM conformation, through Extended Huckel Method (EHM). The optimized geometry for the molecule with $R \neq R'$ has shown a preferential position in which the oxygen atoms accommodate in sites corresponding to valleys between neighboring gold atoms at the surface. The results are consistent with a large charge transfer from gold to the molecular line, the electrons coming essentially from the 6s band.

When two molecules are placed on the gold surface, the system adopts a conformation where the molecules align parallel to each other, and at the same geometry relative to the gold surface founded for a single molecule. As the dipole moment align parallel, we concluded that the metal-molecule interaction is strong enough to overcome the coulomb repulsion between the molecules, and seems to be the origin of the self-assembly process. Interesting applications of this system in Non-linear Optics are anticipated.

A partir deste trabalho de tese saíram as seguintes apresentações:

1. "Compostos de transferência de carga: estudo teórico de um fio molecular" A. M. Saleh e M. C. dos Santos, Simpósio Brasileiro de Química Teórica, 19-22 de novembro de 1995 (Caxambu).
2. "Estudo Teórico de Fio Molecular" A. M. Saleh e M. C. Santos, Escola de Estrutura Eletrônica, 9-13 de julho de 1996 (Águas de Lindóia). Apresentação oral.
3. "Theoretical Investigation of a Molecular Line" A. M. Saleh and M. C. Santos, International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals, 28 de julho a 2 de Agosto de 1996, Snowbird, Utah (USA). Aceito para publicação.

ÍNDICE

Capítulo 1	
1.1 Introdução	8
1.2 Referências	14
Capítulo 2	
Resultados e Discussões	
2.1 O Fio molecular	16
2.1.1 Resumo Metodológico	17
2.2 Otimização de Geometria	18
2.3 Barreira de Rotação	19
2.4 Estrutura Eletrônica	20
2.5 Espectro Eletrônico	24
2.6 Adsorção da Molécula B num aglomerado de Au	26
2.6.1 Deposição da molécula B sobre o Aglomerado de Au	26
2.7 Referências	33
Capítulo 3	
Conclusões	34
Apêndice	36

Capítulo 1

Introdução

A diversidade de compostos orgânicos sintéticos presentes na vida moderna testemunha a grande versatilidade do átomo de carbono. Através de arranjos de cadeias ou anéis de carbonos, algumas vezes ligados também a outros átomos como o nitrogênio, o oxigênio ou o enxofre (chamados de hetero-átomos), os químicos fabricaram mais de dois milhões de substâncias orgânicas. Estes compostos são usados como plásticos, borrachas, tintas, fármacos, fibras como o nylon, adesivos, etc, todos de grande importância industrial. O desenvolvimento de catalisadores e de estratégias de síntese, e a experiência adquirida com a manipulação de substâncias orgânicas têm criado a expectativa de que é possível produzir um material orgânico com quase qualquer propriedade desejada.

No domínio da eletrônica e da fotônica, os materiais orgânicos, até pouco tempo atrás, desempenhavam um papel coadjuvante, aparecendo como placas de suporte para circuitos eletrônicos, capas de fibras ópticas, etc. Talvez a primeira aplicação em que o material orgânico desempenha uma função ativa seja o mostrador de cristal líquido.

Cristais líquidos são compostos de moléculas orgânicas compridas e razoavelmente rígidas. Na Fig. 1 estão representadas por pequenos bastões. Estas estruturas indicam claramente uma grande anisotropia nas propriedades físicas, especialmente no índice de refração. Aliadas à relativa mobilidade das moléculas, e à possibilidade de alinhar o seu eixo longo através de um campo elétrico externo, essas propriedades permitiram posteriormente o desenvolvimento de mostradores e monitores de vídeo.

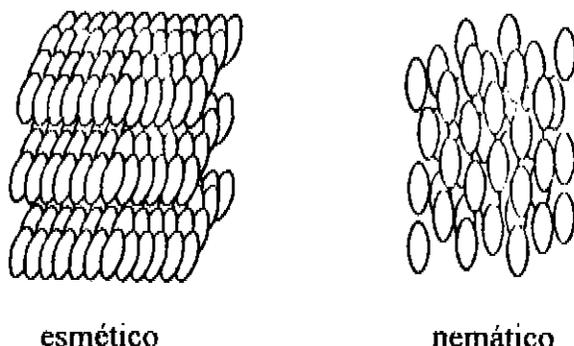


Figura 1. Duas estruturas de cristais líquidos: fases esmética e nemática.

Cristais e polímeros orgânicos, na sua maioria, possuem o comportamento elétrico típico de um isolante. Uma classe especial de novos materiais, os metais orgânicos, começou a ser sintetizada na década de 70. A descoberta de alta condutividade elétrica em cristais moleculares e sais do composto tetratiafulvaleno (TTF), obtido pela primeira vez por Fred Wudl¹, e posteriormente a descoberta de uma fase supercondutora em alguns desses sais, impulsionou a pesquisa em compostos conjugados. Um exemplo destes materiais é o sal TTF-TCNQ (Tetracianoquinodimetano), cujas unidades básicas estão mostradas na Fig. 2. Estas moléculas são planas e formam pilhas resultando em alta condutividade elétrica ao longo da direção de empilhamento.

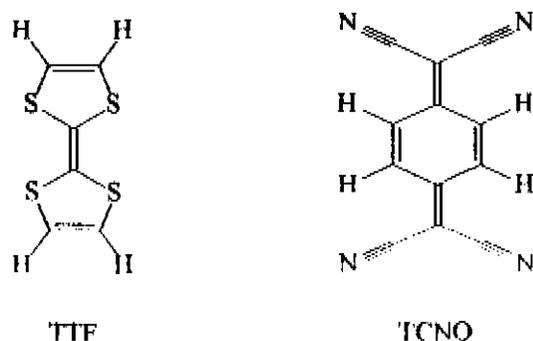


Figura 2. O empilhamento alternado das moléculas TTF e TCNQ forma um cristal orgânico com alta condutividade.

Hoje em dia são conhecidos também vários polímeros que podem tornar-se quase tão bons condutores quanto metais como cobre, ouro, etc. Os polímeros que apresentam estas propriedades são conjugados; convencionalmente os polímeros orgânicos conjugados são descritos como sendo constituídos de ligações simples e duplas alternadas, e esta alternância é a origem da alta condutividade. Na verdade os polímeros conjugados são isolantes em estado puro, mas experimentam um enorme crescimento de condutividade devido à ação de agentes externos que são chamados de dopantes.

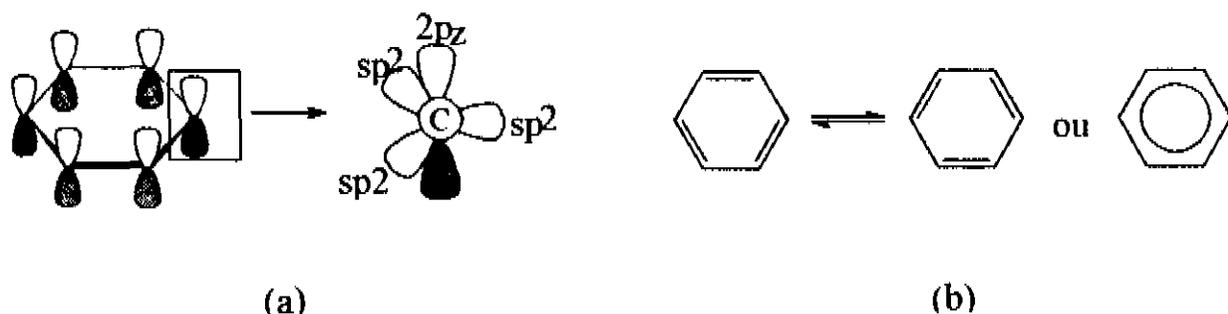


Figura 3. (a) Hibridização sp^2 do carbono, com o orbital $2p_z$ perpendicular ao plano formado pelos orbitais híbridos; (b) estruturas de ressonância do anel de benzeno e o símbolo indicando a deslocalização dos orbitais π .

Um exemplo típico destes sistemas é o poliacetileno, $(CH)_x$. Neste composto a hibridização do carbono é sp^2 , resultando em três ligações do tipo σ ; o último elétron de valência vem de um orbital do tipo $2p_z$ que é perpendicular ao plano das ligações σ (Fig. 3a). Esta configuração de elétrons gera ligações do tipo π que poderiam estar completamente deslocalizadas ao longo da cadeia, a exemplo do que ocorre com o benzeno (Fig. 3b), onde todos os comprimentos de ligação C-C são iguais a 1,40 Å. Em poliacetileno, entretanto, observa-se uma alternância de comprimentos de ligação de 1,36 Å e 1,44 Å característica da instabilidade de Peierls². Nos anos 50 Peierls demonstrou que um sistema condutor unidimensional é instável, sofrendo mudanças na sua estrutura para tornar-se um semicondutor. Este tipo de mudança estrutural provoca uma deformação da rede - duplicação da periodicidade da rede no caso do poliacetileno, tornando as ligações C-C desiguais. Do ponto de vista eletrônico, isto introduz uma banda de energia proibida no nível de Fermi (a energia do último nível preenchido) destruindo o estado metálico, resultando em um material semicondutor.

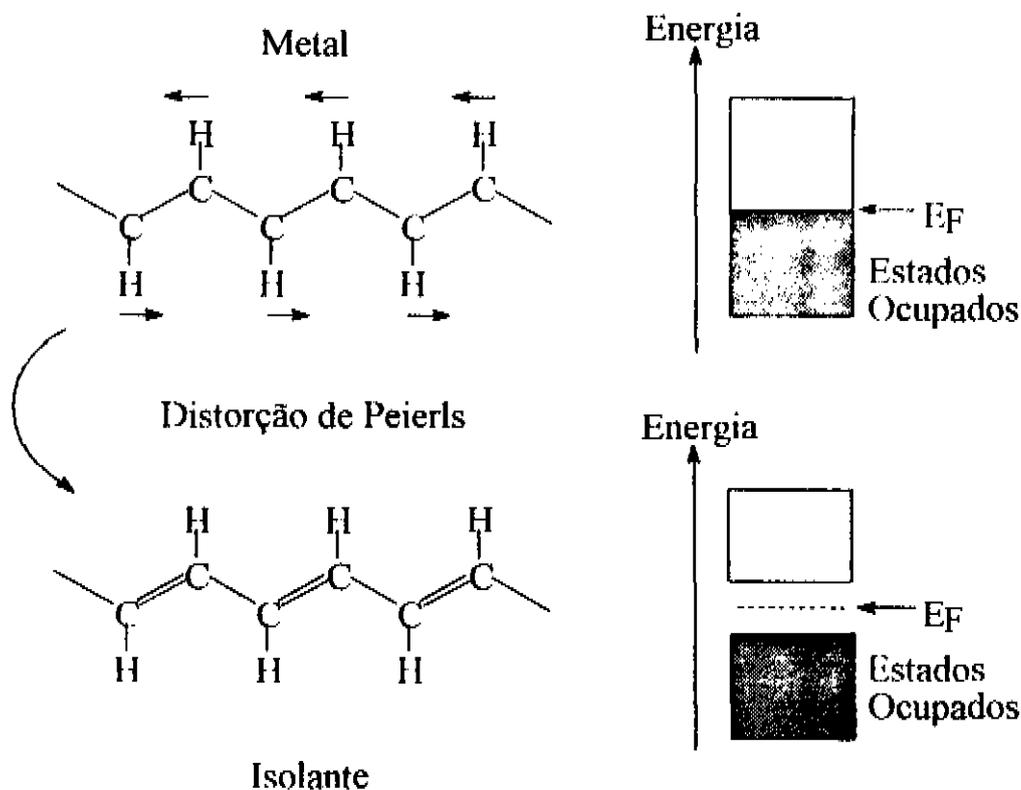


Figura 4. Distorção de Peierls em poliacetileno. O estado metálico, em que todas as ligações C-C são iguais, produz uma estrutura eletrônica em que os elétrons π ocupam uma única banda semi-preenchida. A dimerização da cadeia reduz a energia total do sistema, e como consequência observa-se a abertura de uma banda proibida em torno da energia de Fermi.

De fato, o isômero *trans* do poliacetileno (Fig. 4) puro é um semicondutor, mas verificou-se que a exposição do polímero a algumas substâncias, como metais alcalinos ou agentes oxidantes como Br, I, etc., permitia variar a condutividade elétrica chegando até o ponto de se apresentar como um metal. Um aspecto interessante é que este processo de dopagem

é reversível e o controle das impurezas permite controlar a condutividade de maneira bem precisa. Apesar destas vantagens este material se degradava rapidamente em presença de oxigênio.

O quadro experimental que se apresentava necessitava de um novo modelo teórico para explicar o processo de condutividade nestes materiais. O primeiro modelo a explicar com sucesso várias propriedades deste polímero foi proposto em 1979 por W. P. Su, R. Schrieffer e A. Heeger, e ficou conhecido como modelo SSIT³. A idéia principal deste trabalho é a proposição de que o processo de dopagem induz o aparecimento de defeitos conformacionais que aprisionam a carga transferida pelo dopante, gerando portadores de carga. Assim a condutividade em polímeros orgânicos estaria associada à mobilidade desses defeitos, chamados sólitons.

Uma característica marcante desses materiais é a anisotropia das propriedades físicas. Diversas propriedades como coeficiente de absorção óptico, índice de refração, polarizabilidade, transporte de carga, possuem maiores valores ao longo das cadeias do que nas direções transversais. Por exemplo, para o polidiacetileno, o coeficiente de absorção paralelo à direção da cadeia pode ter um valor da ordem de 100 vezes maior que na direção ortogonal⁴, e o poliacetileno estirado mecanicamente pode atingir uma condutividade elétrica da ordem de 1500 vezes maior na direção de estiramento do que em outras direções.

Um outro exemplo interessante reportado⁵ na literatura refere-se a blocos de copolímero (copolimerização é processo de polimerização simultânea de dois ou mais monômeros) feitos de seqüências conjugadas e não conjugadas, que imitam a estrutura eletrônica de compostos semicondutores de poços quânticos do tipo III e tipo V. O controle da composição da liga permite o controle da frequência de luz emitida pelo material resultante, podendo ser usado na produção de estruturas convenientes para mostradores eletrônicos coloridos.

Desde a descoberta desses materiais conjugados, talvez a proposta mais avançada para a sua utilização tecnológica tenha sido formulada por Aviram, Carter e outros^{6,7}, que sugeriram a possibilidade de se fabricar dispositivos eletrônicos moleculares. Nesses dispositivos, moléculas ou pequenos agregados moleculares podem servir como blocos de construção elementar de sistemas eletrônicos. Por exemplo, Aviram⁸ demonstrou teoricamente que uma porta lógica do tipo AND pode ser construída a partir do funcionamento de moléculas individuais. Estas portas lógicas são comuns em circuitos eletrônicos. Uma porta lógica tipo AND possui a seguinte função:

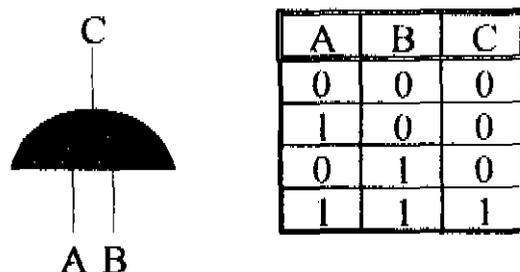
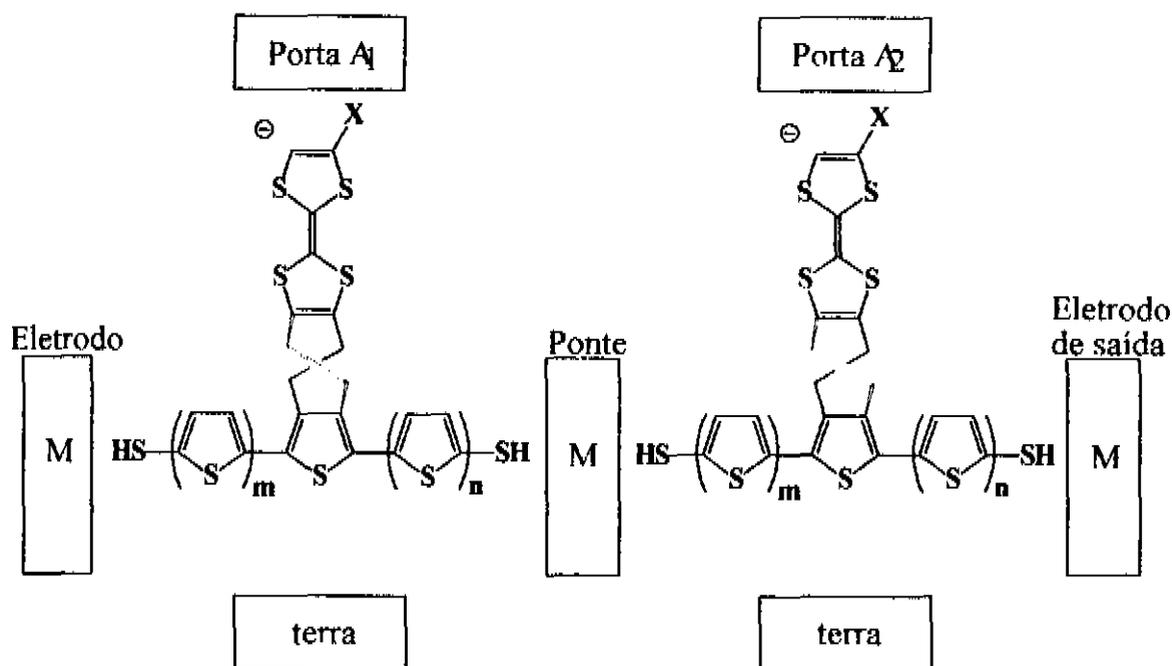


Figura 6. Porta lógica do tipo AND.



Porta lógica molecular do tipo AND proposta por Aviram.

A porta lógica molecular proposta é constituída por um eletrodo de potencial constante V_o , eletrodos de metal A_1 e A_2 que podem estar no estado de 1 (potencial ligado) ou 0 (desligado), eletrodo de metal de saída e os potenciais de referência. A molécula da esquerda está conectada ao potencial constante V_o e ao eletrodo de metal A_1 . Na parte superior da molécula (segmento TTF) há um elétron desemparelhado; na parte central há uma ligação que não está no mesmo plano com o restante da molécula, e esta planaridade é controlável pela aplicação de um potencial no eletrodo de metal A_1 . Então, sob a aplicação de potencial (estado 1) é permitido ao elétron desemparelhado transferir-se para a parte inferior da molécula e transformar-se num portador de carga do polímero, já que a barreira de potencial na parte central é reduzida. Nesta transferência de elétron o eletrodo de entrada de potencial V_o é conectado à molécula da direita, e analogamente, sob a aplicação de potencial no eletrodo de metal A_2 é possível obter um sinal no eletrodo de saída. Utilizando este mesmo princípio, outros tipos de portas lógicas podem ser construídas.

Do ponto de vista experimental não é trivial verificar que especificamente moléculas individuais podem ter a função de dispositivo molecular, e de fato, não se tem notícia ainda que tal porta lógica tenha sido concebida na prática.

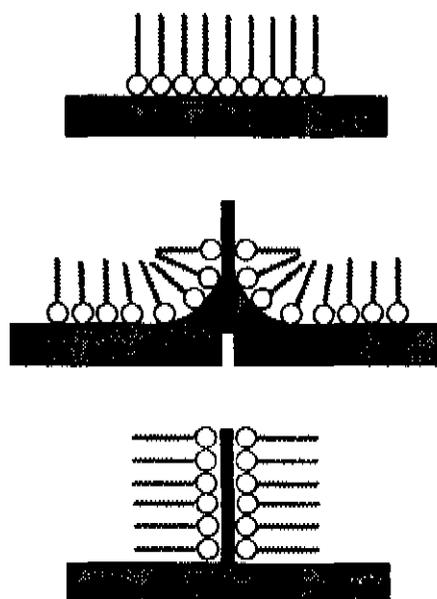
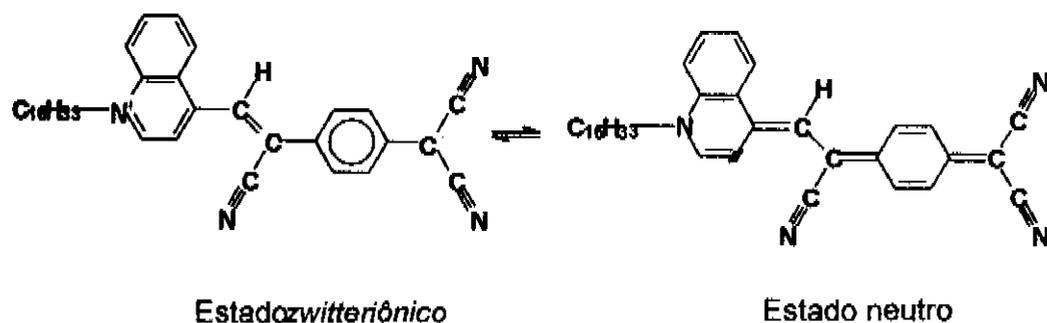


Figura 8. (a) Composição química do $C_{16}H_{33} - \gamma Q3CNQ$; (b) Etapas de transferência por deposição vertical de uma monocamada de Langmuir-Blodgett (LB) num substrato. Sob a repetição deste procedimento obtemos um filme LB de multicamadas.

Recentemente, o trabalho experimental de A. S. Martin e colaboradores⁹ demonstrou o funcionamento de um retificador molecular, onde moléculas individuais são responsáveis pela assimetria da curva característica I-V. Camadas de moléculas $C_{16}H_{33} - \gamma Q3CNQ$ (do tipo doador - ponte - aceitador) foram depositadas sobre eletrodos metálicos através da técnica de deposição de Langmuir-Blodgett (LB)¹⁰. A fim de minimizar os contatos Schottky foram interpostas camadas do ácido ω -tricosenóico. A curva de densidade de corrente em função da tensão mostrou a assimetria típica do comportamento retificador (Fig. 8).

Estes dispositivos constituem um novo domínio em Ciência de Materiais sob o título geral de **Eletrônica Molecular (EM)**. Definir EM não é uma tarefa fácil, já que há diferentes linhas de pesquisa em diferentes países que podem ser consideradas como pertencentes a este campo de estudo¹¹. Toda a abordagem aqui exposta é apenas uma maneira de apresentar a EM, e outros enfoques podem ser encontrados na literatura. Mas, de uma maneira geral, podemos dizer que EM é o "estudo de propriedades moleculares que podem levar a um processamento de sinal"¹².

Nesse trabalho apresentamos um estudo teórico de um sistema orgânico conjugado cujas propriedades podem ser de interesse para a EM. Em 1988 foi relatada a síntese de uma oligoacenoquinona muito longa que possui estrutura conjugada rígida. Além disso, ela pode formar dímeros, trímeros, etc., de comprimento bem determinado. Por fim foi relatada a auto-montagem de filmes de derivados destas moléculas sobre superfícies de ouro e a formação de filmes de Langmuir-Blodgett orientados¹³. Devido a essas propriedades o sistema foi denominado fio molecular. Mas o que se entende por fio molecular? Trata-se de um elemento molecular capaz de transmitir uma informação de um sítio A a um sítio B¹⁴. O estudo que fizemos relaciona-se a uma dessas estruturas que apresenta um comprimento de aproximadamente 3nm e está esquematizada na Fig. 9.

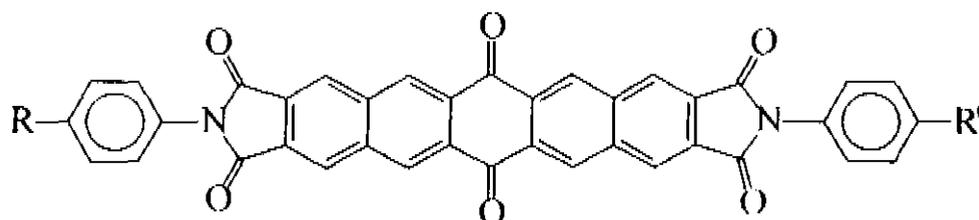


Figura 9. Estrutura do fio molecular. Os grupos R e R' foram tomados como R=R=CH₃ e R=NH₂ e R=NO₂.

Foram consideradas duas estruturas: uma simétrica, em que os grupos terminais são metilas, e outra do tipo doador-ponte-aceitador, em que os grupos terminais foram escolhidos como os radicais amina e nitro. No capítulo II, apresentamos os resultados e discussões de conformação mais estável, barreira de rotação e estrutura eletrônica obtidas para a molécula simétrica e com grupos doador-aceitador. A metodologia empregada está comentada em cada etapa, e o detalhamento das aproximações e parametrizações dos vários métodos estão apresentados no Apêndice. Ainda dentro deste capítulo, mostramos os resultados e discussões de conformação mais estável e estrutura eletrônica para a molécula com grupo doador-aceitador depositada sobre um aglomerado de ouro (100). Duas moléculas do mesmo tipo são depositadas sobre um aglomerado maior, e a conformação mais estável é também obtida. No capítulo III, mostramos as conclusões e perspectivas do trabalho.

1.1 Referências

- [1] Veja uma revisão em F. Wudl, *Acc. Chem. Res.*, **17**, 227 (1984).
- [2] R. Peierls em *Quantum Theory of Solids*, ed. Oxford University Press (London, 1955).
- [3] W. P. Su, J. R. Schrieffer e A. J. Heeger, *Phys. Rev. Lett.* **42**, 1698 (1979).
- [4] R. H. Friend, D. D. Bradley e P. D. Townsend, *J. Phys.*, **D20**, 1367 (1987)
- [5] P. L. Burn, A. B. Holmes, A. Kraft, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. H. Friend e R. W. Gymer, *Nature*, **356**, 47 (1992).

- [6] F. L. Carter (ed.), *Molecular Electronic Devices*, Marcel Dekker, (New York, 1982).
- [7] Aviram, A. e Ratner, M. A., *Chem. Phys. Lett.*, **29**, 277 (1974).
- [8] Ari Aviram, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **234**, 13 (1993).
- [9] A. S. Martin, J. R. Sambles and G. J. Ashwell, *Phys. Rev. Lett.*, **70**, 218 (1993).
- [10] O. N. Oliveira Jr., M. Ferreira, e L. H. C. Mattoso, preprint.
- [11] D. Bloor, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **234**, 1 (1993).
- [12] Ari Aviram, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28**, 520 (1989).
- [13] P. W. Kenny e I. L. Miller, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 84, (1988).
- [14] *L'Électronique Moléculaire - Perspectives en matière de Traitement Moléculaire de L'Informação*. Masson (Paris, 1988), pág. 108.

Capítulo 2

Resultados e Discussões

2.1 O fio molecular

São conhecidos muitos polímeros conjugados condutores que poderiam, em princípio, ser usados como fios moleculares. Entretanto, as cadeias destes polímeros são razoavelmente flexíveis, ou seja, são susceptíveis a mudanças conformacionais que podem alterar o padrão de conjugação, e por conseguinte modificar a mobilidade dos portadores. Buscamos, então, um sistema de estrutura rígida como protótipo de um fio molecular.

Fios moleculares compostos de unidades de poliacenoquinonas foram sintetizados em 1988 pelo grupo do Prof. L.L. Miller¹. Estruturas com dimensões bem definidas, de comprimentos variando entre 3,06 a 7,5 nm, foram obtidas. Em geral, compostos com este comprimento são polímeros, que apresentam uma distribuição de comprimentos de cadeia. Além disso, a estrutura foi desenhada para apresentar um esqueleto rígido e conjugado, e ao mesmo tempo, solúvel em solventes orgânicos convencionais. Camadas organizadas de fios moleculares foram obtidas através da técnica de Langmuir-Blodgett, curiosamente sem a adição de uma cadeia hidrofóbica, resultando em um filme em que apenas espécies conjugadas estão presentes. Monocamadas auto-montadas sobre ouro foram obtidas com fios moleculares terminados com grupos tiol (-SH). Este conjunto de propriedades tornam estes sistemas muito promissores para utilização em Eletrônica Molecular. Apesar disso, pouco foi publicado sobre as propriedades físicas do sistema: espectro de absorção e sua dependência com o tipo de solvente, determinação de parâmetros de ligação, estrutura cristalina (se houver), enfim, nenhuma dessas propriedades encontra-se disponível na literatura.

O estágio atual de desenvolvimento da Química Teórica, e a disponibilidade de diversos programas para modelagem molecular nos permitem prever com razoável confiabilidade os parâmetros de ligação e propriedades ópticas de moléculas isoladas, principalmente em se tratando de sistemas orgânicos. Neste trabalho nos dedicamos ao estudo da conformação molecular e a estrutura eletrônica de um fio molecular em função dos substituintes terminais. Em seguida utilizamos técnicas de modelagem molecular para o estudo da adsorção destes sistemas sobre uma superfície de ouro. O quadro a seguir apresenta um resumo metodológico das diversas técnicas empregadas.

2.1.1 Resumo Metodológico

Detalhes sobre os métodos e referências foram descritos no Apêndice.

Métodos de Otimização de Geometria:

- *Método AM1* (Austin Model1): É um método semi-empírico derivado do MNDO.
- *Método PM3* - É um método idêntico ao AM1 com parametrização diferente.
- *Método UFF* - Método de Mecânica Molecular com o Campo de Força Universal e cálculo de equilíbrio de cargas.

Barreira de Rotação:

- *Método AM1*

Métodos de Estrutura Eletrônica:

- *Método VEH* - Método de Pseudo-Potencial de qualidade ab initio não auto-consistente.
- *Método ZINDO/S* - Método INDO parametrizado para reproduzir transições espectroscópicas. Obtivemos os orbitais moleculares por um cálculo SCF, utilizando-os para incluir correlação eletrônica via interação de configurações.
- *Método de Hückel Estendido (EHT)* - Método semi-empírico para realizar um estudo comparativo das densidades de estados e análises populacionais de aglomerado de ouro, aglomerado de ouro+molécula e molécula isolada.

Sistemas:

- *Molécula A* \equiv é o fio molecular simétrico terminado com grupos metila.
- *Molécula B* \equiv é o fio molecular assimétrico terminado com grupos nitro e amina.

2.2 Otimização de Geometria

A Fig. 1 mostra o resultado para a conformação mais estável da molécula A, utilizando o método AM1. Como esperado, a geometria obtida reflete a simetria da molécula. Os anéis de benzeno estão rodados de aproximadamente 30° em relação à parte central da molécula e em direções opostas. O método PM3 não resultou em uma geometria qualitativamente diferente da obtida pelo AM1: a mudança mais marcante foi a dos ângulos de torção dos anéis de benzeno (50° no PM3). O método AM1 é mais tradicional que o PM3, tendo sido bastante utilizado ao longo de muitos anos e em muitos sistemas orgânicos, estando em bom acordo com resultados experimentais.

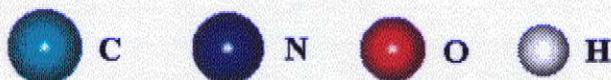
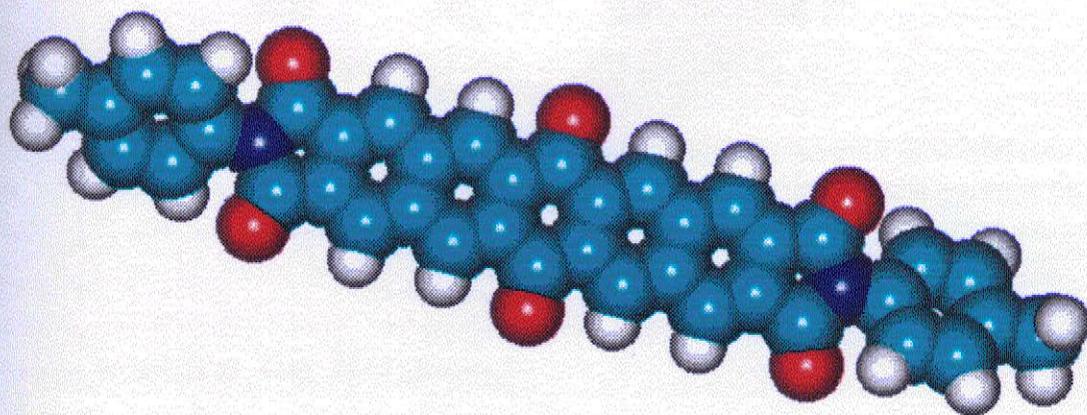
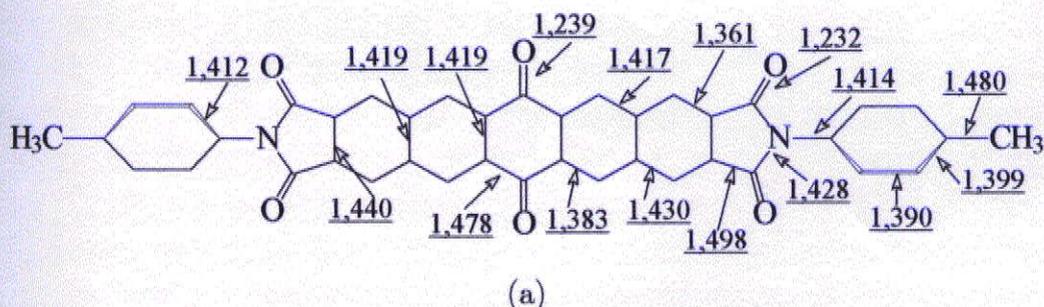


Figura 1- Molécula A: Geometria otimizada pelo método AM1. (a) comprimentos de ligação em e (b) conformação espacial.

Prosseguiremos, então, com o método AM1. Encontramos a conformação mais estável para a molécula B onde o grupo doador é NH_2 (D) e o grupo aceitador é NO_2 (A), representada na Fig. 2. Em relação aos resultados anteriores a mudança de conformação mais

significativa ocorreu nos ângulos de torção dos anéis de benzeno, que estão rodados na mesma direção e com aproximadamente 26° (do lado do NO_2) e 31° (do lado do NH_2). Verificamos assim a quebra de simetria da conformação mais estável devido à presença dos grupos D e A. Os comprimentos de ligação mais afetados foram as ligações C-C dos anéis de benzeno mais próximas aos grupos terminais com uma distorção máxima de 0,02 .

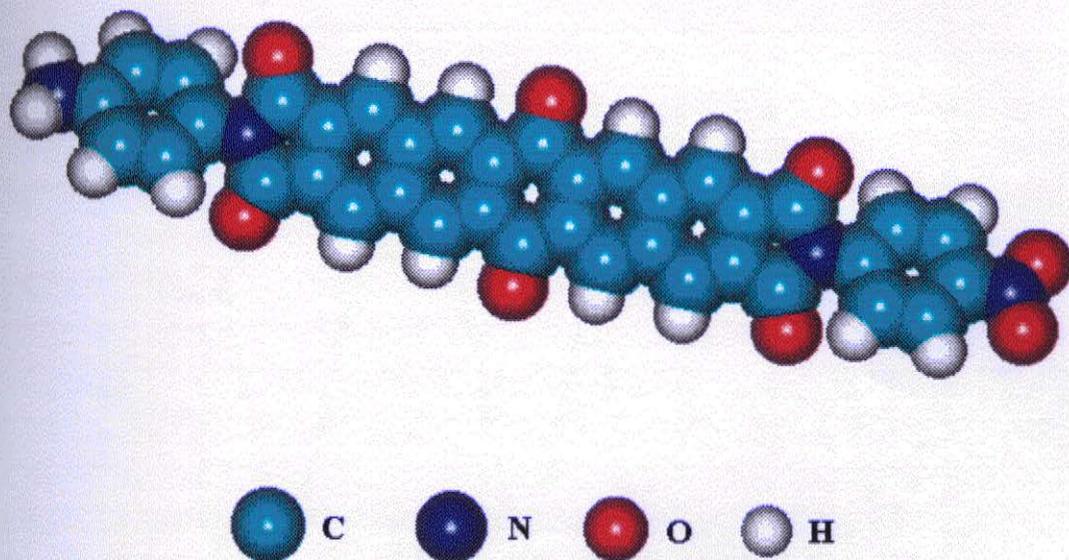


Figura 2. Conformação mais estável da Molécula B

Outro parâmetro molecular relevante para o problema é a energia envolvida na rotação dos anéis de benzeno em relação à parte central da molécula, ou seja, a energia necessária para tornar o sistema totalmente conjugado. Apresentamos abaixo as curvas de potencial de torção de um dos anéis de benzeno em função do ângulo de torção.

2.3 Barreira de Rotação

Foram realizadas otimizações de geometria mantendo constante o ângulo entre um dos anéis de benzeno e a parte central da molécula. Este ângulo foi variado de 10 em 10 graus e, para cada valor, obtivemos um valor de calor de formação. Tomando como referência o calor de formação da geometria do estado fundamental, calculamos a energia necessária para rodar o anel a partir da posição de equilíbrio. Para a Molécula B variamos o lado que possui o grupo doador NH_2 . A Fig. 3 mostra os resultados para as moléculas A e B. Notamos que as duas curvas são simétricas, mesmo para a molécula B. Isto se deve ao fato de que a interação dos grupos terminais é mais importante com os carbonos dos anéis que estão mais próximos. Na molécula B, as configurações de anéis apontando para o mesmo lado ou em direções opostas apresentam energias muito próximas e não podem ser distinguidas na Fig.3. Verificamos que a energia necessária para colocar o anel de benzeno no plano a partir da posição de equilíbrio é de 1,1 Kcal, o que é comparável à energia térmica à temperatura ambiente ($kT \approx 0.6$ Kcal). Em outras palavras, é energeticamente favorável girar o anel de benzeno até ficar no plano

com o restante da molécula (tanto Molécula A como Molécula B) à temperatura ambiente. Isto seria bastante interessante já que aumentaria a eficiência da transferência de carga de uma ponta da molécula para outra, devido ao aumento da conjugação.

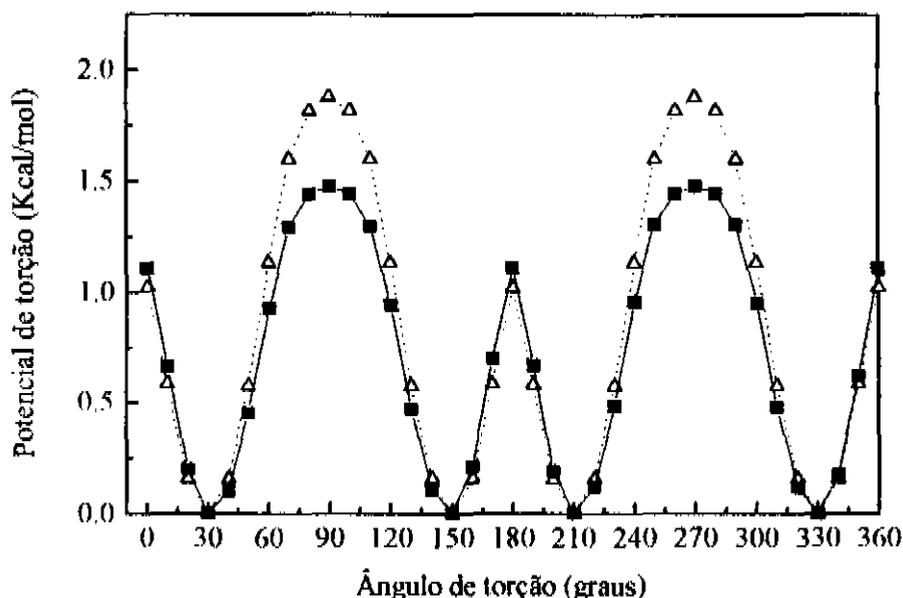


Figura 3. Barreira de torção para as moléculas A (triângulo) e B (quadrado).

2.4 Estrutura Eletrônica

O método VEH computa a estrutura eletrônica da molécula através de um hamiltoniano efetivo de valência (qualidade *ab initio*). Os orbitais moleculares de fronteira estão representados na Fig. 4 apenas pelos coeficientes das funções de base do tipo p_z que compõem a função de onda molecular. A diferença de energias entre o HOMO (Último Orbital Molecular Ocupado) e o LUMO (Primeiro Orbital Molecular Desocupado) é de 2.03 eV. Observamos que no HOMO a função de onda molecular está distribuída por toda extensão da molécula, inclusive nos anéis de benzeno. Em relação ao LUMO, notamos que a função de onda molecular está concentrada na parte central, incluindo a ligação C-O do centro da molécula. A diferença de energia obtida entre HOMO-2 e HOMO-1 é de aproximadamente 0.08 eV. Entre HOMO e HOMO-1 é de aproximadamente 0.07 eV. A diferença entre LUMO+1 e LUMO é de aproximadamente 0.87 eV. Não apresentamos estes resultados para a molécula B, pois os parâmetros atômicos para o oxigênio contidos no método não são adequados para ligações N-O.

Este método, apesar de ter qualidade *ab initio*, não calcula as intensidades de transição (forças de oscilador), sendo necessário utilizar um outro método para avaliar esses parâ-

metros. Para isso realizamos cálculos semi-empíricos ao nível INDO/S-CI e usamos os resultados VEH como referência.

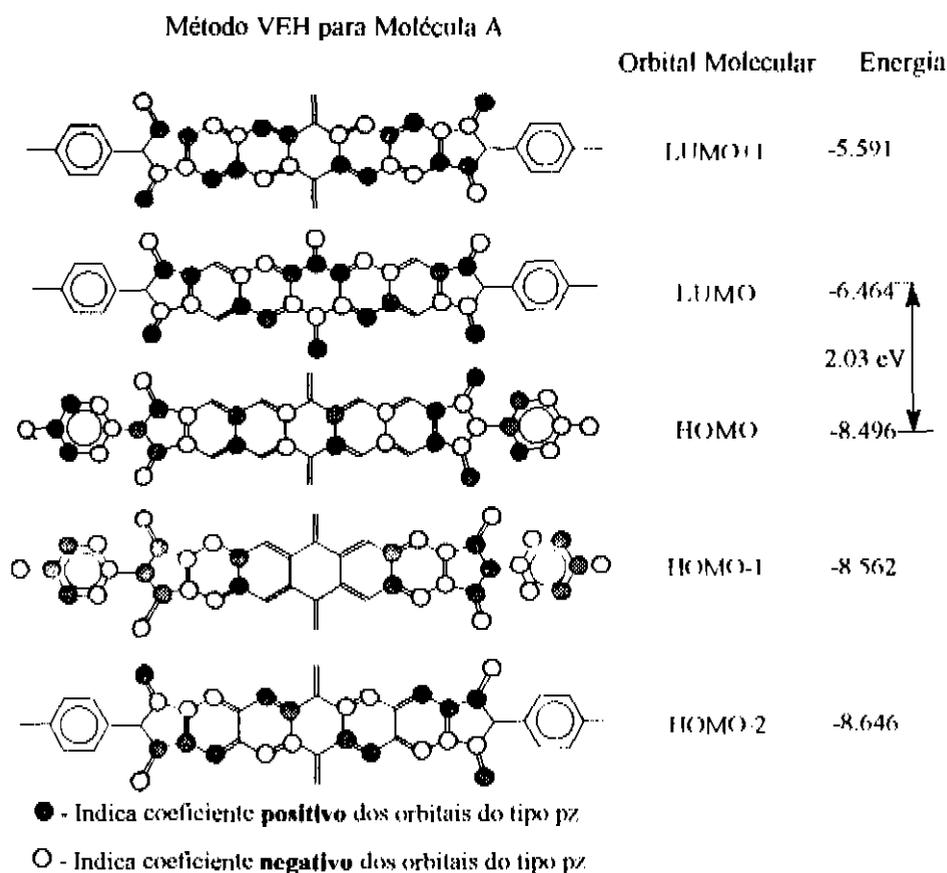


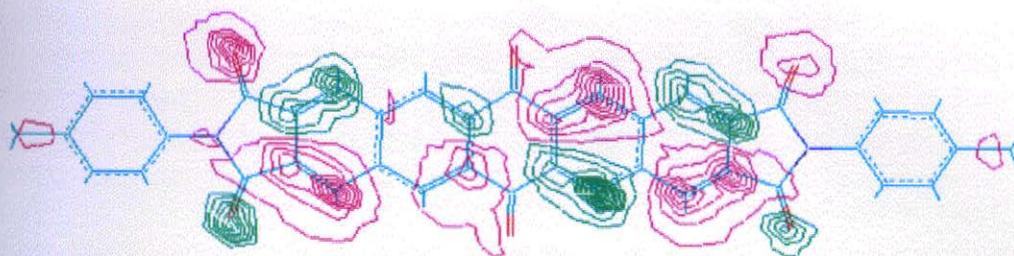
Figura 4. Orbitais moleculares de fronteira e energias orbitais obtidas pelo método VEH.

O método ZINDO/S-CI, desenvolvido pelo Prof. Michael Zerner, foi parametrizado para reproduzir espectros experimentais de moléculas orgânicas pequenas na região do UV-visível. Como entrada para este programa utilizamos as conformações obtidas pelo método AM1 mostrados anteriormente. Os orbitais moleculares calculados a partir do hamiltoniano INDO/S servirão como base para a expansão da função de onda em determinantes de excitação simples. Achemos conveniente realizar um estudo comparativo entre os orbitais moleculares gerados pelo INDO/S e pelo VEH, já que este último é de qualidade *ab initio*. As figuras a seguir são curvas de nível dos orbitais moleculares de fronteira obtidos pelo INDO/S que serão utilizados na expansão de interação de configurações. Apenas os orbitais HOMO-2, HOMO e LUMO estão envolvidos na primeira transição permitida como veremos na próxima seção; assim, foram os únicos desenhados.

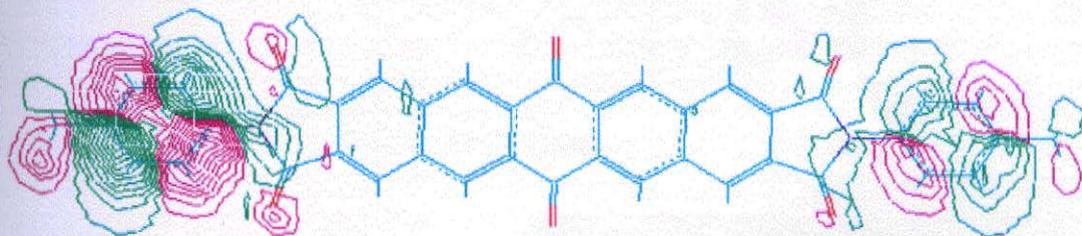
O orbital molecular HOMO-1 apresenta concentração da função de onda nos anéis de benzeno e em regiões na parte central da molécula. A qualidade da imagem não permite verificar a total simetria existente, mas qualitativamente é bastante razoável comparado com VEH.

Através dos dois métodos, observamos que o HOMO envolve os anéis de benzeno e uma parte da região central. A característica mais marcante do orbital LUMO é a localização sobre a quinona central, sendo antiligante nas ligações C-O.

HOMO-2



HOMO



LUMO

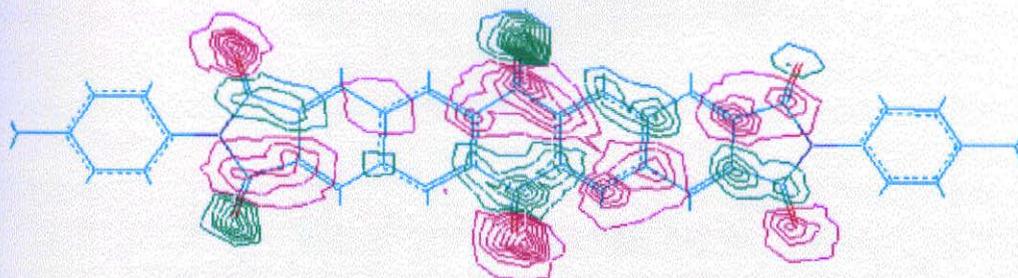
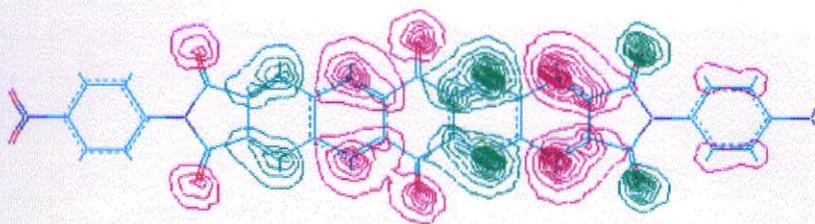


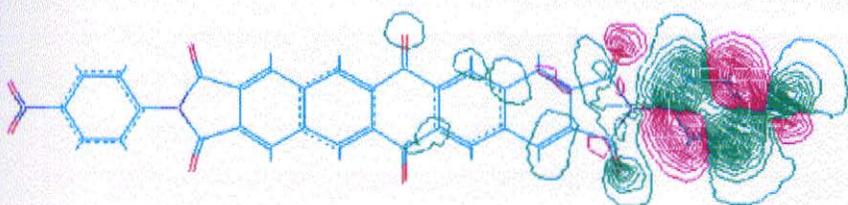
Figura 5. Orbitais moleculares de fronteira da molécula A envolvidos nas primeiras transições permitidas segundo o cálculo ZINDO/S-Cl. As diferentes cores na figura indicam sinais distintos da função de onda. As curvas de nível foram obtidas no plano da molécula.

Observamos assim, um acordo qualitativo geral dos orbitais moleculares determinados pelos dois métodos. Como foi salientado acima, não usamos o método VEH para a molécula B, mas temos a expectativa que o INDO/S deverá fornecer resultados de qualidade equivalente aos obtidos para a molécula A. Novamente vamos mostrar apenas os orbitais de fronteira mais importantes para as primeiras transições permitidas opticamente. Estes estão esquematizados na Fig. 6.

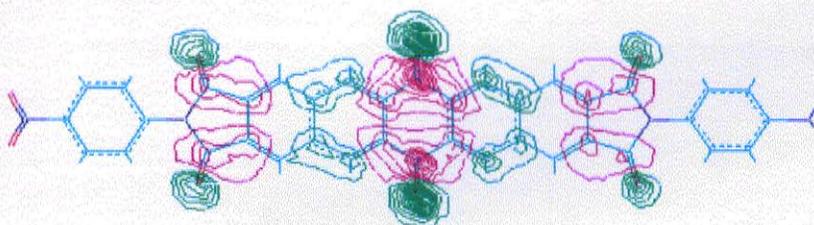
HOMO-1



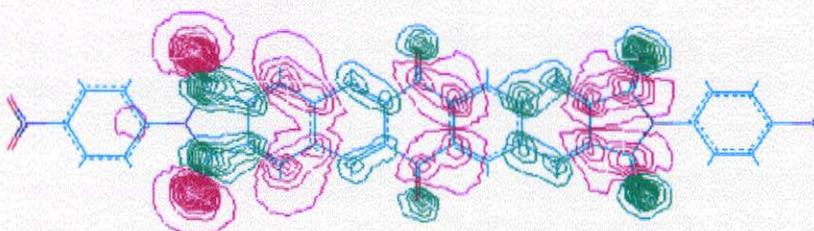
HOMO



LUMO



LUMO+3



LUMO+5

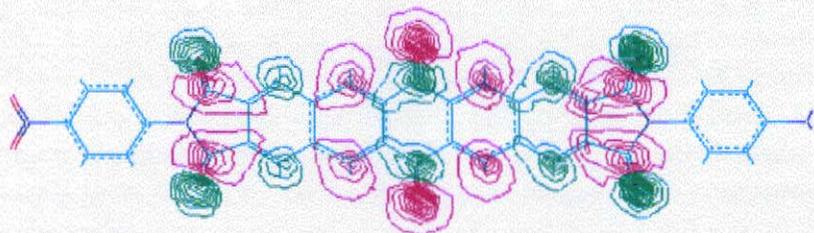


Figura 6. Orbitais moleculares de fronteira da molécula B envolvidos nas primeiras transições permitidas segundo o cálculo ZINDO/S-CI

Observamos claramente pelas figuras acima que a presença das pontas polares produziu uma divisão de regiões na molécula em que as funções de onda se localizam: ora encontramos orbitais localizados no segmento rígido, ora no fragmento correspondente a um anel de benzeno mais o grupo polar. Não foram representados os orbitais LUMO+1 e LUMO+2, mas estes são orbitais característicos do grupo aceitador.

2.5 Espectro Eletrônico

Mostramos abaixo os espectros eletrônicos para as moléculas A e B obtidos através dos métodos VEH, INDO/S e INDO/S-CI. Nos dois casos o zero de energia foi tomado como orbital HOMO do VEH. Notamos que os potenciais de ionização das moléculas não são iguais, sendo 0,5 eV maior para a molécula A.

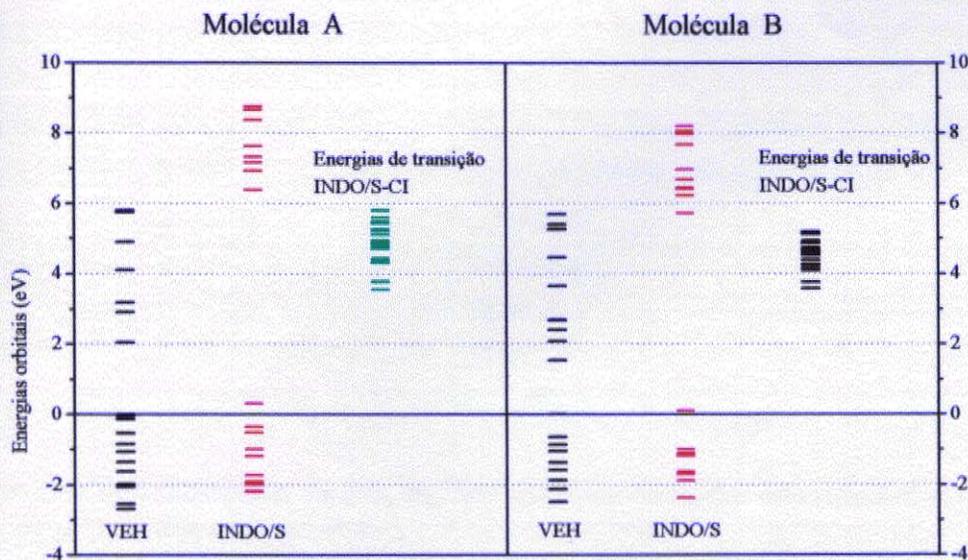


Figura 7. Espectros eletrônicos e energias de excitação das moléculas A e B.

Em relação à molécula A, o método VEH forneceu uma energia de transição HOMO-LUMO de 2.03 eV. A experiência mostra que este método sistematicamente subestima esta energia. Pelo método INDO/S obtivemos uma energia HOMO-LUMO muito maior, de 6.07 eV. Isto era esperado já que este método é baseado na teoria Hartree-Fock. Com a inclusão de correlação eletrônica via cálculo de interação de configurações, verificamos uma diminuição da energia excitação para 3.56 eV. Este valor é mais razoável se comparado com o obtido pelo VEH, podendo assim se esperar que a primeira energia de excitação esteja entre 2.03 eV e 3.56 eV. Em todos os casos fizemos um cálculo CI incluindo os determinantes de excitação simples envolvendo 8 orbitais ocupados e 8 desocupados.

Em relação à molécula B, o método VEH forneceu uma energia de transição HOMO-LUMO de 1.49 eV, o método INDO/S forneceu uma energia HOMO-LUMO de 5.62 eV e o método INDO/S -CI forneceu energia de excitação de 3,56 eV. Observamos ainda o efeito das pontas polares sobre o fio molecular: os níveis de uma partícula se aproximaram e as energias de transição sistematicamente diminuíram. Entretanto, a natureza das transições eletrônicas foi modificada, como se pode observar pelos orbitais moleculares, justificando de certa forma o mesmo valor de energia da primeira transição para as duas moléculas. Este ponto será discutido em maior detalhe a seguir.

As forças de oscilador das transições foram obtidas pelo método INDO/S-CI. Na tabela abaixo encontramos um sumário da propriedades associadas às primeiras transições ópticas.

Tabela 1 - Resultados dos cálculos de interação de configurações

Molécula A		Molécula B	
Estado fundamental		Estado fundamental	
Dipolo do estado: 0 Spin: 0		Dipolo do estado: 8,52 D Spin: 0	
1ª transição $ H - 2\rangle \rightarrow L\rangle$		1ª transição $ H\rangle \rightarrow L\rangle + H\rangle \rightarrow L + 3\rangle + H\rangle \rightarrow L + 5\rangle$	
Energia: 3,56 eV $f_{osc} = 0,6198$		Energia: 3,57 eV $f_{osc} = 0,0034$	
Dipolo do estado: 0,1082 D Spin: 0		Dipolo do estado: 34,17 D Spin: 0	
2ª transição $ H\rangle \rightarrow L\rangle + H - 1\rangle \rightarrow L + 2\rangle$		2ª transição $ H - 1\rangle \rightarrow L\rangle$	
Energia: 3,78 eV $f_{osc} = 0,0001$		Energia: 3,57 eV $f_{osc} = 0,7222$	
Dipolo do estado: 4,71 D Spin: 0		Dipolo do estado: 9,93 D Spin: 0	

$|H\rangle \rightarrow |L\rangle$ indica os orbitais moleculares envolvidos no determinante de excitação simples.

Estas energias de transição são aquelas cuja força de oscilador são diferentes de zero, ou seja transições permitidas opticamente.

Para a molécula A as duas primeiras transições ocorrem em 3.56 eV e 3.78 eV. Para a maior intensidade de transição $f_{osc} = 0.6198$, verificamos pelos resultados que o momento de dipolo sofre pequena variação, compatível com a distribuição dos orbitais moleculares envolvidos (ver Fig. 5). Os orbitais moleculares mais importantes envolvidos na transição são H-2 e L que são orbitais deslocalizados. A intensidade de transição de 0.0001 corresponde a uma maior variação de momento de dipolo de 0 para 4.71 D (com direção de aproximadamente 45° em relação ao eixo longitudinal da molécula). Os orbitais mais importantes envolvidos nesta transição são H, L e H-1, L+2. A transição $|H\rangle \rightarrow |L\rangle$ é consistente com uma transferência de carga das pontas para o meio da molécula. Em relação à transição $|H - 1\rangle \rightarrow |LUMO + 2\rangle$ há uma transferência de carga também do tipo pontas para o meio da molécula sem envolver as ligações C=O centrais.

Para a molécula B verificamos que as duas primeiras transições são ressonantes, embora sejam de naturezas diferentes. Uma delas está associada com uma transferência de carga devido à grande variação de momento de dipolo. Os orbitais relevantes para primeira transição

são H, L que indicam uma transferência de carga do grupo doador para o centro da molécula., assim como as transições envolvendo as excitações $|H\rangle \rightarrow |L+3\rangle$ e $|H\rangle \rightarrow |L+5\rangle$.

A transição de maior intensidade ($f_{osc} = 0,7222$) apresentou uma pequena variação de momento de dipolo, de 8,52 D para 9,93 D. Os orbitais mais importantes nesta transição são H-1 e L que envolvem estados deslocalizados na parte rígida da molécula.

Ao contrário do que acontece em muitos sistemas conjugados do tipo doador-ponte-aceitador não houve uma separação nítida dos estados associados aos grupos doador e aceitador, e é esta separação que produz reações de transferência de carga. Os estados LUMO+1 e LUMO+2, que não foram mostrados, são estados que envolvem o grupo aceitador e estados da parte rígida da molécula. Esperamos que modificações apropriadas no fragmento oligoceno poderiam produzir alterações na interação com os grupos polares a fim de que uma verdadeira reação de transferência de carga possa ocorrer nesse sistema.

2.6 Adsorção da molécula B num aglomerado de Au

No início desse capítulo mencionamos a propriedade dessas moléculas se auto-organizarem sobre a superfície do ouro. Para compreender a origem do processo de auto-montagem realizamos um estudo de modelagem molecular. Construímos um cristal de ouro através do pacote Cerius2². O ouro cristaliza numa rede cúbica de face centrada com parâmetro de rede de 4,08°. Escolhemos a superfície <100> para a deposição do fio molecular. O problema de uma superfície infinita interagindo com uma molécula é de difícil solução. Uma estratégia comum é descrever o sistema como um aglomerado cujo tamanho será determinado através de condições físicas pré-estabelecidas para o sistema. No caso presente os métodos que iremos utilizar serão a mecânica molecular para a determinação de conformação e método de Hückel estendido para o cálculo de estrutura eletrônica. Dentro dessa metodologia podemos prescrever que o aglomerado de ouro deve ser grande o suficiente para minimizar efeitos de borda sobre a molécula depositada. O tamanho ótimo encontrado para o aglomerado de ouro envolveu 468 átomos formando um quadrado onde duas camadas atômicas estão presentes. O programa Cerius2 cria este aglomerado a partir do cristal orientado formando uma superestrutura. Realizamos a otimização de geometria através da mecânica molecular com campo de força universal (ver Apêndice) e verificamos que a estrutura praticamente não se deforma em relação ao cristal perfeito.

2.6.1 Deposição da Molécula B sobre o aglomerado de Au

A interação da molécula com o aglomerado de ouro foi investigada através de uma combinação de métodos: a técnica de mecânica clássica com campo de Força Universal (UFF) em conjunto com esquema de equilíbrio de cargas (Qeq), para o estudo conformacional, e um método de mecânica quântica que nos informará a respeito da estrutura eletrônica do sistema (método de Hückel estendido-EHT). O campo de força universal foi parametrizado para reproduzir geometrias experimentais em um grande número de moléculas, cobrindo todos os elementos da tabela periódica. A energia de interação de átomos não ligados é constituída da soma de interações de van der Waals e Coulombiana. As cargas atômicas

podem ser reajustadas através do QP₁, onde são levadas em conta as distâncias interatômicas e a eletronegatividade dos átomos. Este procedimento foi realizado a cada 5 passos de otimização de geometria. Detalhes estão discutidos no Apêndice. Da mesma forma que o UFF, o método Hückel estendido é um dos poucos que foram parametrizados para todos os átomos da tabela periódica. Os parâmetros utilizados estão na tabela abaixo^{3,4}:

Tabela 2 - Parâmetros EHT. Energias dadas em eV. ζ_1 , ζ_2 são expoentes de orbitais atômicos e C_1 , C_2 são coeficientes da expansão zeta - duplo de orbitais d.

Átomo	Orbital	H_{ii}	ζ_1	ζ_2	C_1	C_2
H	1s	-13.600	1.300			
C	2s	-21.400	1.625			
	2p	-11.400	1.625			
N	2s	-26.000	1.950			
	2p	-13.400	1.950			
O	2s	-32.300	2.275			
	2p	-14.800	2.275			
Au	6s	-10.920	2.602			
	6p	-5.550	2.581			
	5d	-15.070	6.163	2.791	0.6851	0.5696

A busca conformacional para encontrar a posição de equilíbrio da molécula envolveu cálculos exaustivos de variação da posição da molécula em relação ao aglomerado de modo que um maior número possível de pontos do espaço de fase seja visitado. Um grande número de testes variando-se a conformação da molécula foi feito, de modo a permitir que o mínimo de energia fosse encontrado. Estes testes envolveram rotações em torno dos três eixos da molécula, bem como, translações no plano da superfície.

A conformação mais estável obtida para o sistema, depois do procedimento acima, é mostrada na Fig. 8. A Fig. 8a mostra uma vista superior da molécula em relação à superfície $\langle 100 \rangle$ do ouro e não se observa nenhuma relação entre as direções de simetria da superfície e o alinhamento molecular. A Fig. 8b é uma vista de perfil, onde mostra que a parte central da molécula está inclinada ($\approx 30^\circ$) e os anéis de benzeno paralelos à superfície de ouro. A distância de um ponto no centro da molécula ao átomo de metal mais próximo é $\approx 3,2$; a distância oxigênio central inferior ao átomo de ouro mais próximo é de $\approx 2,7$ e a distância oxigênio central superior à superfície é de $\approx 5,0$. Notamos também pela mesma figura, uma diferença na posição do grupo doador e aceitador em relação à superfície de ouro. O grupo aceitador (NO_2) está bem próximo da superfície e o anel de benzeno ligado a ele ligeiramente inclinado. O grupo doador (NH_2) e o benzeno ligado a ele estão mais distantes da superfície mostrando uma interação de menor intensidade.

A Fig. 8c., que é uma vista em perspectiva, mostra o aspecto bastante interessante desta conformação mais estável. Verificamos que os átomos de oxigênio mais próximos da superfície procuram se acomodar em vales formados por átomos de ouro.

Obviamente as interações de átomos não ligados é que são relevantes neste caso, pois envolvem a interação de van der Waals somada à interação de Coulomb.

Aplicamos o método EHT para investigar a estrutura eletrônica. Em primeiro lugar fizemos o cálculo para o aglomerado e a molécula separados para poder comparar com o

sistema unido. Nesse cálculo, devido a limitações computacionais, foi necessário reduzir o tamanho do aglomerado de ouro. Foram considerados apenas os átomos dentro de um retângulo de área superficial próxima à da molécula. O número de átomos de ouro reduziu-se a 63. Analisamos a variação das populações eletrônicas dos orbitais atômicos e da densidade de estados das situações de sistema isolado e sistema unido. O aglomerado de ouro sofreu uma diminuição de carga eletrônica de 3,806 e , onde e é a magnitude da carga do elétron, devido à adsorção. Na Tabela 3 são mostradas as variações populacionais de alguns átomos selecionados. A posição deles está mostrada na Fig.9. As mudanças mais significativas, na molécula, ocorreram nos átomos do grupo aceitador (N58, O59, O60) e no oxigênio da quinona central (O7). A maior variação da carga nos átomos de ouro foi observada nos orbitais s , enquanto que para molécula esta variação se dá nos orbitais p . Ao analisarmos um conjunto maior de dados de população eletrônica no aglomerado de ouro, como era esperado, vemos um padrão de oscilações de carga do tipo oscilações de Friedel.

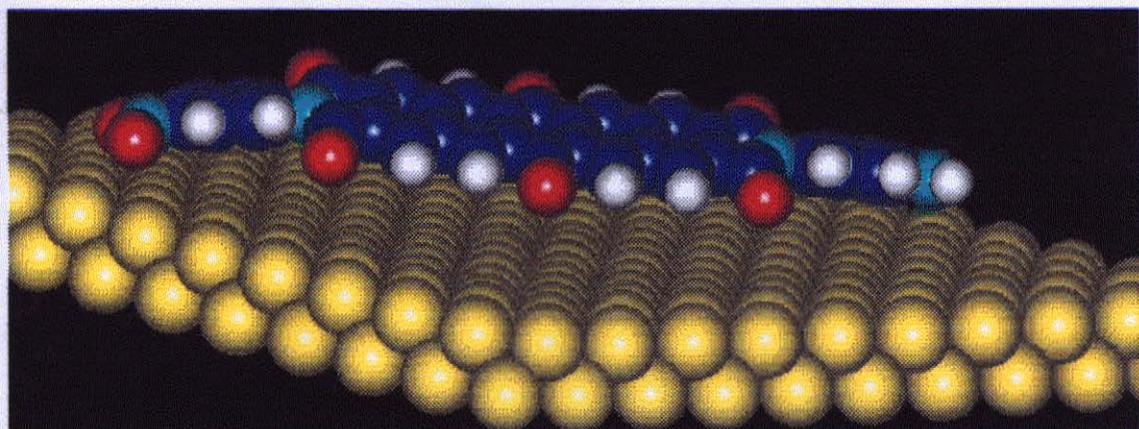
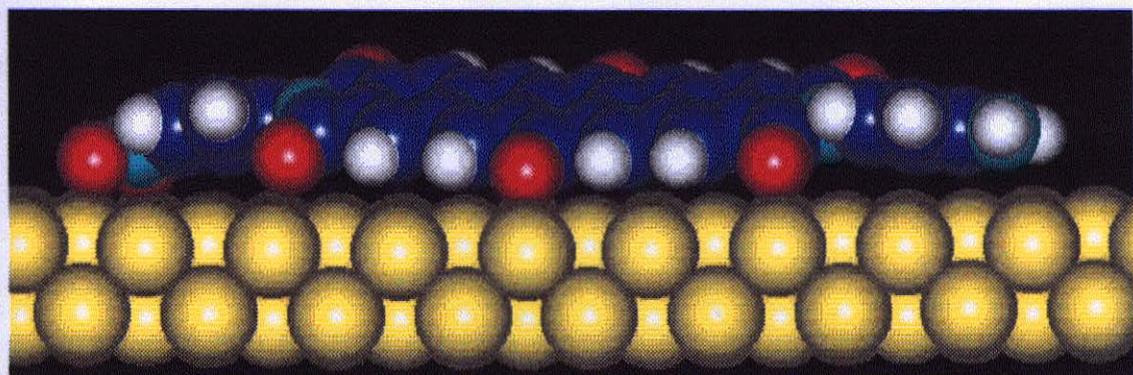
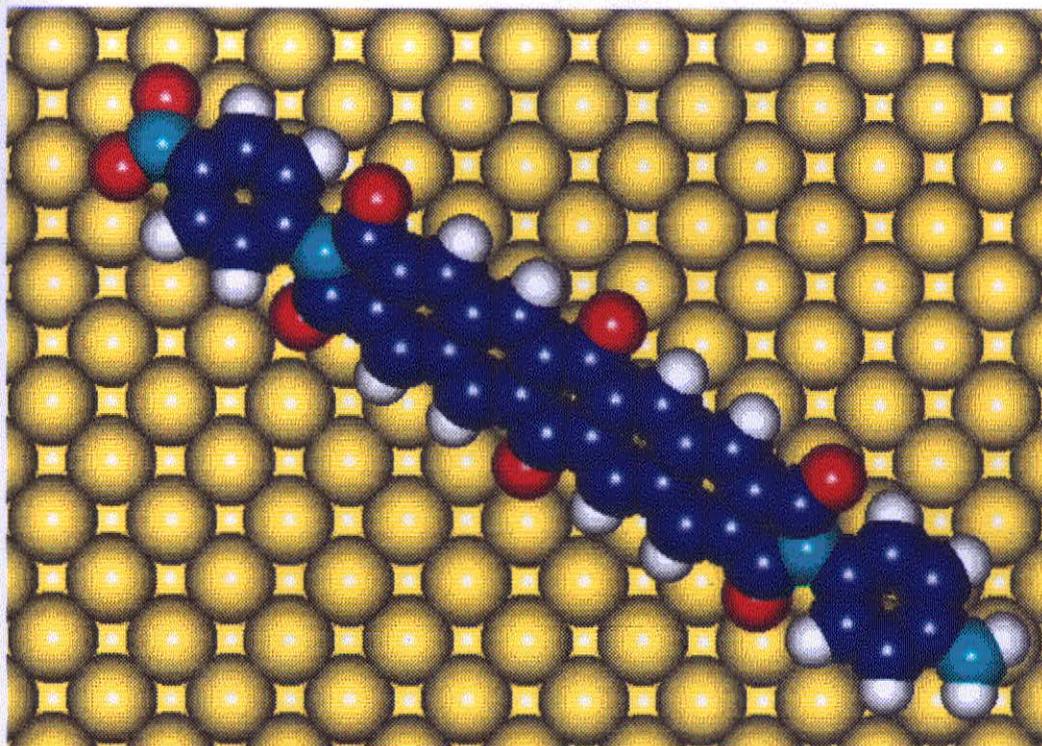


Figura 8. Aglomerado+molécula com geometria otimizada: Acima: vista superior; No meio: vista de perfil e abaixo: vista em perspectiva.

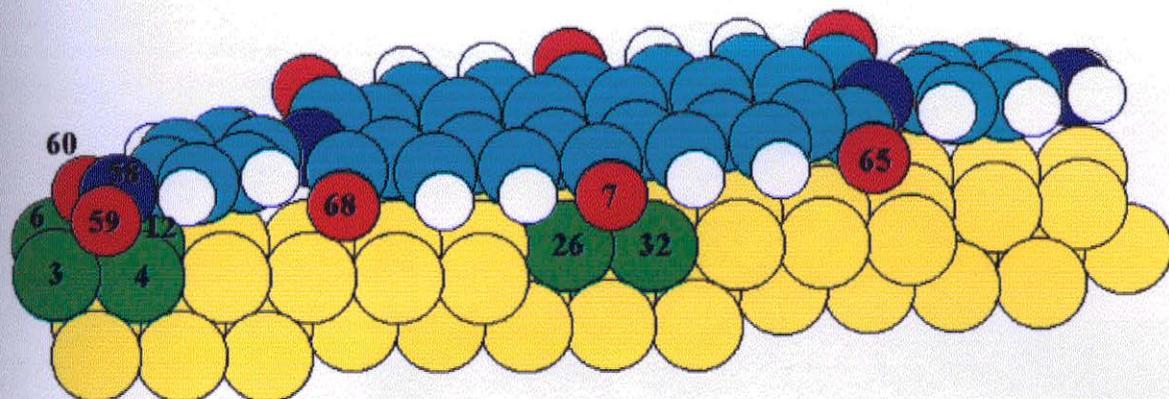


Figura 9. Posição dos átomos apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 - Variações de carga nas populações orbitais (s, p e d) para os átomos da molécula B e do aglomerado de ouro, devido à adsorção.

Átomo	Δs	Δp	Δd	Δ_{tot}
O59	0,001	-0,132		-0,131
O60	0,003	-0,116		-0,113
N58	-0,001	-0,797		-0,798
O68	0,001	-0,005		-0,004
O7	0,000	-0,085		-0,085
O65	0,001	0,003		0,004
Au3	0,120	0,011	0,001	0,132
Au4	0,137	0,019	0,003	0,159
Au6	0,083	0,003	0,002	0,088
Au12	0,015	0,019	0,004	0,038
Au26	0,066	0,004	0,003	0,073
Au32	0,056	0,011	0,003	0,070

É interessante verificar como a densidade de estados (DOS) se redistribui devido ao processo de adsorção. Para isso mostramos as curvas correspondentes às DOS do aglomerado de ouro e aglomerado de ouro+molécula. Indicamos também a posição do nível de Fermi (E_F) na Fig.10. Para o metal isolado obtivemos E_F igual a -4,9 eV, o que está em acordo razoável com o valor experimental da função trabalho da superfície <100> do ouro que é de 5,47 eV⁵. Além disso notamos que a DOS do aglomerado concorda com resultados teóricos obtidos por outros autores⁶. A banda mais estreita (centrada em ≈ -15 eV) corresponde a estados 5d e a mais larga a estados 6s.

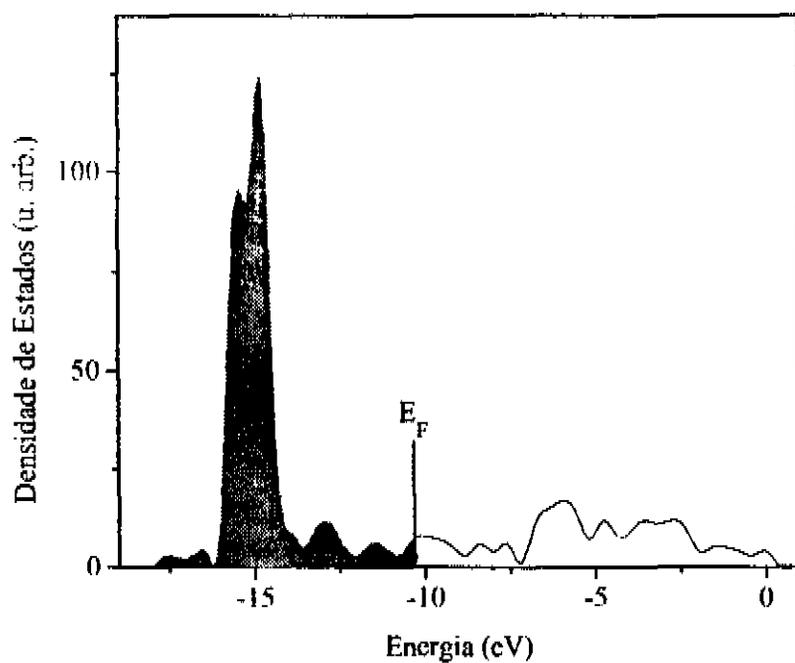
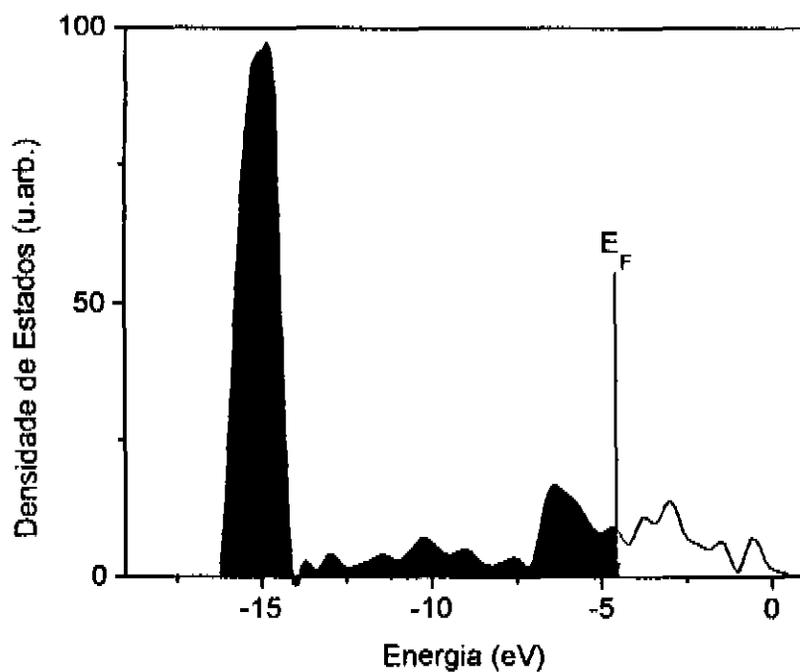


Figura 10. Densidade de estados para os sistemas: (a) aglomerado de ouro e (b) molécula adsorvida sobre o aglomerado.

Nota-se que a DOS da Fig. 10 (a) apresenta oscilações na banda s que são causadas pelos efeitos de borda do aglomerado. A Fig. 10(b) mostra a DOS para o sistema molécula mais metal. O nível de Fermi deslocou-se para aproximadamente -10.1 eV indicando que houve uma transferência de elétron do metal para a molécula. A mudança no aspecto da banda $5d$, com dois picos antes inexistentes, foi produzida pela mistura dos estados moleculares com os do metal. A ocupação da banda $6s$ diminuiu consistentemente com a análise populacional. Gostaríamos de ressaltar que esses resultados deveriam ser considerados no seu aspecto qualitativo, pois a transferência de carga obtida parece um tanto exagerada, devido aos vários métodos aproximados que foram utilizados.

Investigamos a deposição de duas moléculas sobre um aglomerado semelhante ao anterior, mas contendo aproximadamente 1600 átomos. A análise conformacional seguiu a mesma metodologia já descrita. O equilíbrio de cargas (QE_q) foi realizado a cada 50 passos de otimização para reduzir o tempo computacional. Dada a primeira molécula na conformação obtida anteriormente estudamos a conformação de uma segunda molécula depositada. O procedimento, novamente, foi de variar a posição da segunda molécula em relação ao restante do sistema, procurando para cada configuração o valor de energia total. Evitamos desta forma que os sistema se estabilize em um mínimo local. A conformação mais estável encontrada está esquematizada na Fig.11, e apresenta um detalhe curioso: as duas moléculas se alinham com momentos de dipolo paralelos. Sabemos que o momento de dipolo de cada molécula possui a sua maior componente apontando na direção do grupo NH_2 . A diferença de energia para a configuração em que as moléculas estão alinhadas com dipolos anti-paralelos é de 69 Kcal/mol. De pronto, podemos afirmar que a interação molécula - ouro é mais intensa que a interação molécula - molécula, já que esta última, isoladamente, deve produzir um resultado de moléculas anti-paralelas. Há também uma transferência de elétrons para as moléculas que tende a reduzir o dipolo total. A segunda molécula está num vale de potencial, produzido possivelmente pela redistribuição de carga proporcionada pela adsorção da primeira molécula. Cálculos mais sofisticados deveriam ser realizados para confirmar este resultado. Se de fato o sistema se organiza com momentos de dipolo alinhados teremos um filme auto-montado não centro-simétrico, interessante para aplicações em óptica não linear.

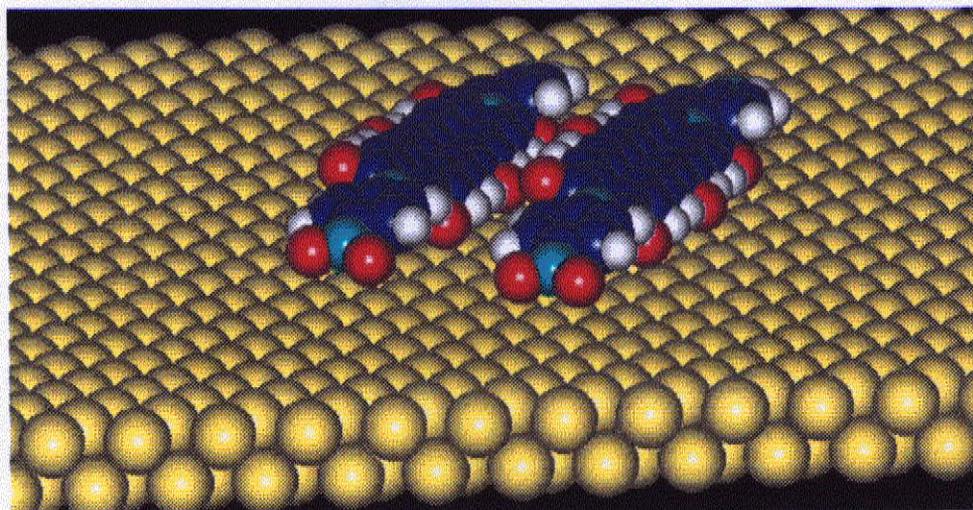


Figura 11. Geometria otimizada para o sistema aglomerado+duas moléculas.

2.7 Referências

- [1] P. W. Kenny e L. L. Miller, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1988).
- [2] Cerius2™ by *Molecular Simulations Incorporated* (1994).
- [3] HyperChem™ Copyright©1994 HyperCube, Inc.
- [4] S. Komiya, T. A. Albright, R. Hoffmann e J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 26 (1977).
- [5] David R. Lide (editor) em *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, (Boston, 1991-1992), pg. 12-97.
- [6] S. Kupratakul *J. Phys. C.*, **2** , 1886, (1969).

Capítulo 3

CONCLUSÕES

No trabalho apresentado foram exploradas várias técnicas de química computacional que vêm se desenvolvendo com grande rapidez em termos de popularidade, confiabilidade de resultados e reduzido custo computacional. Destacamos a boa performance dos métodos semi-empíricos que vêm fornecendo ao longo dos anos resultados em bom acordo experimental. Essas técnicas nos permitem aprofundar o nosso conhecimento físico, químico, biológico, desenvolver e propor novos materiais, etc. É importante compreender as aproximações e filosofias de parametrização desses métodos, já que no nosso trabalho dispomos de pouca informação experimental. Por isso o Apêndice contido na tese tenta cumprir o papel de apresentar os métodos de Mecânica Molecular, Aproximação Hartree-Fock e Métodos semi-empíricos derivados dessa aproximação. No Capítulo 2 caracterizamos teoricamente, em função de grupos substituintes, a molécula de oligoaceno isolada. As otimizações de geometria obtidas para a molécula A mostraram o seu caráter simétrico, e o acordo qualitativo entre os métodos AM1 e PM3 foi verificado. A quebra de simetria da molécula B, devido ao acréscimo dos grupos doador e aceitador, foi observada utilizando o método AM1. Os resultados de barreira de rotação para as moléculas A e B mostraram que é energeticamente favorável girar os seus anéis de benzeno até o plano com uma energia da ordem da energia térmica, o que deve ser interessante do ponto de vista experimental. A estrutura eletrônica revelou um bom acordo qualitativo entre os métodos VEII (qualidade *ab initio*) e INDO/S (semi-empírico). É por esse último pôde ser observado para a molécula B uma divisão na localização das funções de onda: ora na parte rígida da molécula, ora na parte do anel de benzeno mais grupo polar. Os espectros eletrônicos junto com uma análise das forças de oscilador mostraram uma modificação na natureza das transições com o acréscimo das pontas polares no fio. Uma separação nítida dos estados associados aos grupos doador e aceitador que produz reações de transferência não foi claramente observada. Mas isso não impede que, sob modificações apropriadas na parte central da molécula, uma verdadeira reação de transferência possa ocorrer.

Ainda no Capítulo 2 apresentamos o estudo da adsorção de uma molécula B isolada sobre a superfície $\langle 100 \rangle$ do ouro. Foram empregados métodos de mecânica clássica (Campo de Força Universal com equilíbrio de cargas) para otimização de geometria, e de mecânica quântica (EHT) para o estudo da estrutura eletrônica (análise populacional, densidade de estados). Verificamos pela geometria otimizada uma posição relativa da molécula em que

os seus átomos de oxigênio se acomodam entre vales formados por átomos de ouro. Sempre que possível, comparações com informações disponíveis na literatura foram realizadas. Foi observado também, o fenômeno de transferência de carga do aglomerado de ouro para a molécula no processo de adsorção. A adsorção de duas moléculas sobre um aglomerado de ouro foi investigada. A otimização de geometria foi realizada através do mesmo método usado anteriormente e foi observado que a segunda molécula se acomoda paralelamente à primeira mostrando assim uma tendência de auto-organização no sistema. Podemos sugerir a possibilidade de utilização desse sistema auto-organizado, não centrossimétrico, como um elemento fotônico. Para assegurar teoricamente essa possibilidade seria interessante utilizar outros métodos, como por exemplo, simulações de Dinâmica Molecular cujos resultados, talvez, reforçariam os já existentes. Um maior número de moléculas poderia ser depositado sobre um aglomerado, aproximando-se, o quanto possível, de um sistema real.

Apêndice

Métodos para determinação de Conformação Molecular e Estrutura Eletrônica

A.1 Método de Mecânica Molecular

O Método de Mecânica Molecular¹ é útil para obtermos a conformação de mais baixa energia de uma molécula. A descrição de um sistema de N corpos em função da superposição de termos simples é chamado de *Campo de Força*. Para o nosso caso, estamos interessados em utilizar um Campo de Força que possa descrever um aglomerado de ouro e uma molécula depositada sobre ele. Utilizamos o Campo de Força Universal (UFF)², que possui parâmetros também para o ouro, em conjunto com o cálculo de equilíbrio de carga³ (QEq), que é recomendado quando se utiliza este Campo de Força. O QEq leva em conta a geometria, bem como as eletronegatividades dos átomos. Diferentes conjuntos de parâmetros estão disponíveis para o cálculo de equilíbrio de carga no programa Cerius2.

Daremos uma idéia a respeito do campo de força universal, bem como o cálculo de equilíbrio de carga. O UFF é um campo de força cujos parâmetros fundamentais estão baseados somente no elemento, sua hibridização e conectividade. A forma funcional do UFF é dado abaixo:

$$E = E_R + E_\theta + E_\phi + E_w + E_{vdW} + E_{el} \quad (\text{A.1})$$

onde:

E é a energia potencial expressa como soma de interações de valência ou ligada ($E_R, E_\theta, E_\phi, E_w$) e interações não ligadas (E_{vdW}, E_{el}).

E_R, E_θ, E_ϕ e E_w são energias potenciais de estiramento, de ângulo, de torção e inversão, respectivamente.

E_{vdW} e E_{el} são interações de van der Waals e Eletrostática, respectivamente.

Energia de Estiramento (E_R): O UFF descreve o E_R como um oscilador harmônico:

$$E_R = \frac{1}{2}k_{IJ}(r - r_{IJ})^2 \quad (\text{A.2})$$

ou como função de Morse:

$$E_R = D_{IJ} [e^{-\alpha(r - r_{IJ})} - 1]^2 \quad (\text{A.2.1})$$

onde:

k_{IJ} é a constante de força $(kcal/mol)/\text{Å}^2$

r_{IJ} é o comprimento de ligação.

D_{IJ} é a energia de dissociação $(kcal/mol)$.

e

$$\alpha = [k_{IJ}/2D_{IJ}]^{1/2} \quad (\text{A.2.2})$$

Em relação ao r_{IJ} (A.2.3), podemos escrevê-lo como a soma do raio da ligação simples específico para cada tipo de átomo (r_I, r_J), uma correção de ordem de ligação (r_{BO}) e mais uma correção de eletronegatividade. (r_{EN}):

$$r_{IJ} = r_I + r_J + r_{BO} + r_{EN} \quad (\text{A.2.3})$$

Tanto r_I como r_J são obtidos experimentalmente através de técnicas de Raio X, por exemplo.

O r_{BO} (A.2.4) é usado para modificar o raio de ligação simples para incluir efeitos de estrutura eletrônica, que normalmente não estaria incluído num potencial simples:

$$r_{BO} = -\lambda(r_I + r_J) \ln(n) \quad (\text{A.2.4})$$

A constante λ é 0.1332, e foi determinada para o conjunto propeno, propano e propino simultaneamente com os raios de carbonos ligados de maneira tetraedral, trigonal e linear.

A correção de eletronegatividade r_{EN} é escrita como:

$$r_{EN} = r_I r_J (\sqrt{\chi_I} - \sqrt{\chi_J})^2 / (\chi_I r_I + \chi_J r_J) \quad (\text{A.2.5})$$

onde χ_I denota a eletronegatividade do átomo I .

A constante de força k_{IJ} é escrita como:

$$k_{ij} = 664.12 \frac{Z_i^* Z_j^*}{r_{ij}^3} \quad (\text{A.2.6})$$

onde as cargas atômicas efetivas $Z_i^*(u.a)$ são ajustadas por mínimos quadrados para um conjunto de dados diatômicos representando 56 elementos.

Energia de Ângulo (E_θ): No UFF esta energia é escrita como:

$$E_\theta = k_{IJK} \sum_{n=0}^m C_n \cos n\theta \quad (\text{A.3})$$

onde:

C_n são coeficientes escolhidos apropriadamente sob condições de contorno, entre elas que a função tenha um mínimo num ângulo de ligação natural θ_0 .

Os ângulos naturais θ_0 são obtidos a partir de estruturas de referência de híbridos semelhantes. Por exemplo, o oxigênio com hibridização tetraédrica possui $\theta_0 = 104.5^\circ$ a partir de H_2O .

A constante de força k_{IJK} é dada da seguinte maneira:

$$k_{IJK} = \frac{\beta Z_i^* Z_k^*}{r_{IK}^5} r_{IJ} r_{IJ}^3 [r_{IJ} r_{JK} (1 - \cos^2 \theta_0) - r_{IK}^2 \cos \theta_0] \quad (\text{A.3.1})$$

onde:

r_{IJ} e r_{JK} são definidos como (A.2.3).

$\beta = 664.12/r_{IJ} r_{JK}$ obtido a partir de frequências vibracionais de ligação.

Energia de Torção: A energia de torção para duas ligações IJ e KL conectadas via JK é descrita como:

$$E_\phi = k_{IJKL} \sum_{n=0}^m C_n \cos n\phi_{IJKL} \quad (\text{A.4})$$

onde:

K_{IJKL} e C_n são determinados pela barreira de rotação (V_ϕ), pela periodicidade do potencial e ângulo de equilíbrio. Usando a representação de Fourier (A.4) para o potencial torsional, $C_0 = 1$, $C_n = -\cos n\phi_0$, e $K_{IJKL} = \frac{1}{2} V_\phi$ podemos reescrever (A.4):

$$E_\phi = \frac{1}{2}V_\phi[1 - \cos n\phi_0 \cos n\phi] \quad (\text{A.4.1})$$

A última expressão inclui casos específicos:

(a) $j =$ um centro de hibridização sp^3 e $k =$ um centro sp^3 , onde $n = 3$ e $\phi_0 = 180^\circ$ (ou 60°);

(b) $j =$ um centro sp^2 e $k =$ um centro sp^3 , onde $n = 6$ e $\phi_0 = 0$ ($V_\phi = 1 \text{ kcal/mol}$);

(c) $j =$ um centro sp^2 e $k =$ um centro sp^2 , onde $n = 2$ e $\phi_0 = 180^\circ$ (ou 60°).

As barreiras torsionais envolvendo um par de centros sp^3 (V_{sp^3}) são ajustadas aos dados experimentais e são obtidas a partir de:

$$V_{sp^3} = \sqrt{V_j V_k} \quad (\text{A.4.2})$$

Os valores V_j são tomados de parâmetros experimentais de barreira torsional sp^3 .

As barreiras torsionais envolvendo um par de centros sp^2 (V_{sp^2}) são escritas como:

$$V_{sp^2} = 5\sqrt{U_j U_k}(1 + 4.18 \ln(BO_{jk})) \quad (\text{A.4.3})$$

onde: as constantes 5, 4.18 são constantes obtidas a partir de um ajuste de modos vibracionais de baixa energia do etileno e outros.

BO_{jk} é a ordem de ligação entre os átomos j e k .

U_j são constantes.

Energia de Inversão: Esta energia apresentou efeito irrelevante nos resultados de Energia total. Portanto, este termo foi desprezado.

Energia de van der Waals: O UFF inclui interações de átomos não ligados. A expressão do potencial de Lennard-Jones do tipo 6-12 é usada:

$$E_{vdw} = D_{LJ} \left\{ -2 \left[\frac{x_{LJ}}{x} \right]^6 + \left[\frac{x_{LJ}}{x} \right]^{12} \right\} \quad (\text{A.5})$$

onde:

D_{LJ} é profundidade do poço em kcal/mol

x_{LJ} é o comprimento de ligação de van der Waals (\AA).

Tanto D_{IJ} como x_{IJ} são obtidos a partir de parâmetros homonucleares pelo uso de regras de combinação. Estas regras são do tipo média aritmética para a distância de Lennard-Jones:

$$x_{IJ} = \frac{1}{2}(x_I + x_J) \quad (\text{A.5.1})$$

ou média geométrica:

$$x_{IJ} = \sqrt{x_I x_J} \quad (\text{A.5.2})$$

onde:

x_I é a distância de van der Waals atômica.

O UFF assume regras de combinação do tipo geométrica para a profundidade de poço:

$$D_{IJ} = (D_I D_J)^{1/2} \quad (\text{A.5.3})$$

onde:

D_I é a energia de van der Waals atômica.

Interações Eletrostáticas: Estas interações são calculadas através de:

$$E_{el} = 332.0637(Q_i Q_j / \epsilon R_{ij}) \quad (\text{A.6})$$

onde:

Q_i, Q_j são cargas em unidades eletrônicas;

R_{ij} é a distância em Å;

ϵ é a constante dielétrica ($\epsilon = 1$ para o vácuo).

As cargas parciais Q_i, Q_j são obtidas através de um esquema de equilíbrio de carga QEq, que será explicado a seguir.

Esquema de Equilíbrio de Carga (QEq):

O QEq leva a um bom acordo com o experimento por permitir uma adequada distribuição de cargas. Ele utiliza somente dados experimentais como potencial de ionização (IP), afinidade eletrônica (EA) e raio atômico.

Equilíbrio de Carga: Podemos escrever a dependência da energia atômica em função de sua carga como:

$$E_A(Q) = E_{A0} + Q_A \left(\frac{\partial E}{\partial Q} \right)_{A0} + \frac{1}{2} Q_A^2 \left(\frac{\partial^2 E}{\partial Q^2} \right)_{A0} + \dots \quad (\text{A.6.1})$$

onde:

$$E_A(Q=0) = E_{A0}$$

Tal que:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial E}{\partial Q} \right)_{A0} &= \frac{1}{2}(IP + EA) = \chi_A^0 \\ \left(\frac{\partial^2 E}{\partial Q^2} \right)_{A0} &= IP - EA \end{aligned} \quad (\text{A.6.2})$$

onde:

IP e EA são potenciais de ionização e afinidade eletrônica.

χ_A é a eletronegatividade.

A interpretação física de $\left(\frac{\partial^2 E}{\partial Q^2} \right)$ pode ser vista através de um átomo neutro que possui o seu orbital ϕ_A ocupado unicamente por um elétron. Ao se completar o orbital com outro elétron, passa a haver uma repulsão de Coulomb J_{AA}^0 entre os dois elétrons. A diferença entre IP e EA para o caso deve ser:

$$IP - EA = J_{AA}^0 \quad (\text{A.6.3})$$

A partir de (A.6.2) e (A.6.3) podemos reescrever (A.6.1) considerando até 2^ª ordem:

$$E_A(Q) = E_{A0} + \chi_A^0 Q_A + \frac{1}{2} J_{AA}^0 Q_A^2 \quad (\text{A.6.4})$$

onde χ_A^0 e J_{AA}^0 podem ser derivados diretamente de dados atômicos.

De uma maneira grosseira, podemos escrever J_{AA}^0 como o inverso do "tamanho" do átomo:

$$J_{AA}^0 = 14.4/R_A^0 \quad \text{ou} \quad R_A^0 = 14.4/J_{AA}^0 \quad (\text{A.6.5})$$

onde a constante 14.4 é um fator de conversão de eV em \AA .

A equação (A.6.4) é válida somente numa região restrita, sendo χ e J inválidos fora da região correspondendo ao esvaziamento ou preenchimento de elétrons da camada de valência. Assim para o Li, C e O , por exemplo, limitamos:

$$-7 < Q_{Li} < +1 \quad -4 < Q_C < +4 \quad -2 < Q_O < +6 \quad (\text{A.6.6})$$

Balço Eletrostático: A energia total de um sistema de vários átomos inclui as interações interatômicas:

$$E(Q_1, \dots, Q_N) = \sum_A (E_{A0} + \chi_A^0 Q_A + \frac{1}{2} Q_A^2 J_{AA}^0) + \sum_{A < B} Q_A Q_B J_{AB} \quad (\text{A.6.7})$$

ou

$$E_Q(Q_1, \dots, Q_N) = \sum_A (E_{A0} + \chi_A^0 Q_A) + \frac{1}{2} \sum_{A,B} Q_A Q_B J_{AB} \quad (\text{A.6.8})$$

dado que $\lim_{R \rightarrow 0} J_{AA}(R) \rightarrow J_{AA}^0$.

Através de (A.6.8) obtemos:

$$\chi_A(Q_1, \dots, Q_N) = \frac{\partial E}{\partial Q_A} = \chi_A^0 + \sum_B J_{AB} Q_B \quad (\text{A.6.9})$$

ou

$$\chi_A(Q_1, \dots, Q_N) = \chi_A^0 + J_{AA}^0 Q_A + \sum_{B \neq A} J_{AB} Q_B \quad (\text{A.6.10})$$

onde χ_A é função das cargas de todos átomos.

Numa situação de equilíbrio devemos ter igualdade de potenciais químicos atômicos, o que representa $N - 1$ condições:

$$\chi_1 = \chi_2 = \dots = \chi_N \quad (\text{A.6.11})$$

Uma outra condição é que:

$$Q_{tot} = \sum_{i=1}^N Q_i \quad (\text{A.6.12})$$

Através das duas últimas expressões temos N equações simultâneas para cargas auto-consistentes de equilíbrio que são resolvidas para uma dada estrutura. Colocando em forma matricial pode-se escrever:

$$\mathbf{CD} = -\mathbf{D} \quad (\text{A.6.13})$$

onde

$$\begin{aligned} D_1 &= -Q_{tot} \\ D_i &= \chi_i^0 - \chi_1^0 \quad \text{para } i > 2 \end{aligned} \quad (\text{A.6.14})$$

$$\begin{aligned} C_{1i} &= Q_i \\ C_{ij} &= J_{ij} - J_{1j} \quad \text{para } i \geq 2 \end{aligned} \quad (\text{A.6.15})$$

Um procedimento computacional está agora definido: resolvendo-se as equações (A.6.13) a (A.6.15) para as cargas, e a igualdade (A.6.6).

O QEq inclui também correções de blindagem por meio da descrição da densidade atômica em termos de orbitais de Slater simples. Esta correção é importante, já que numa descrição mais precisa o $\lim_{R \rightarrow 0} (R) \rightarrow J_{AA}$ deve valer, o que não corresponde ao limite da fórmula (A.6.5).

Após toda esta descrição para a energia total do sistema, ela deve ser minimizada com a variação das coordenadas dos átomos.

A.2 Métodos de Mecânica-Quântica

A.2.1 Aproximação Hartree-Fock

À exceção de sistemas simples como o íon molecular H_2^+ todas moléculas possuem vários núcleos e vários elétrons que interagem entre si. Moléculas constituem sistemas quânticos de muitos corpos bastante complexos para os quais não há solução analítica. Diversos métodos aproximados para lidar com o problema de muitos corpos foram e vêm sendo desenvolvidos com o propósito de obter propriedades moleculares de interesse, e, em especial, para encontrar o estado fundamental. Uma dessas aproximações foi desenvolvida por Hartree, Fock e Roothaan⁴ usando o conceito de campo médio. As deduções matemáticas da aproximação Hartree-Fock que serão omitidas aqui, podem ser encontradas na ref. 4.

Para encontrar o estado fundamental de uma molécula devemos resolver a equação:

$$H|\Psi_0\rangle = E_0|\Psi_0\rangle \quad (\text{A.7})$$

onde H é o hamiltoniano que descreve o sistema de muitos corpos e $|\Psi_0\rangle$ é a função de onda do estado fundamental, associado à energia E_0 . Desprezando efeitos relativísticos, H pode ser escrito como:

$$\begin{aligned} H = H_{el} + H_{núcleo} = & -\sum_{i=1}^N 1/2\nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M Z_A/r_{iA} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N 1/r_{ij} + \\ & + \sum_{A=1}^M 1/2M_A\nabla_A^2 + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M Z_A Z_B/R_{AB} \end{aligned} \quad (\text{A.8})$$

[unidades atômicas]

Na expressão acima M_A é a razão da massa do núcleo A pela massa do elétron e Z_A é o número atômico do núcleo A . Os operadores Laplacianos, ∇_i^2, ∇_A^2 envolvem diferenciações com relação às coordenadas do i -ésimo elétron e A -ésimo núcleo. O primeiro e quarto termos da equação acima representam as energias cinéticas dos elétrons e dos núcleos. O segundo termo representa a energia de atração de Coulomb entre elétrons e núcleos. O terceiro termo representa a energia de repulsão entre elétrons.

Pode-se fazer uma primeira distinção entre partículas leves (os elétrons) e pesadas (os núcleos). Considerando que os núcleos são muito mais pesados que os elétrons, espera-se que se movam mais lentamente que os elétrons. A aproximação denominada de Born-Oppenheimer despreza, então, as energias cinéticas dos núcleos e a interação núcleo-núcleo pode ser considerada constante. Nesta aproximação a função de onda pode ser separada $|\Psi_0\rangle = |\Psi_{el}\rangle |\Psi_{nuc}\rangle$, onde $|\Psi_{el}\rangle$ satisfaz:

$$\mathbf{H}_{el}|\Psi_{el}\rangle = E_{el}|\Psi_{el}\rangle \quad (\text{A.9})$$

e \mathbf{H}_{el} está mostrado na expressão (A.6).

Na aproximação de campo médio, escrevemos a função de onda $|\Psi_{el}\rangle$ como um produto antissimetrizado de funções de onda de uma partícula, ou seja, como se os elétrons não interagissem. Para descrever o elétron completamente é necessário também especificar o seu spin, o que pode ser feito através de duas funções ortonormais $\alpha(\omega)$ e $\beta(\omega)$, isto é, *spin* para baixo e *spin* para cima. A função que descreve tanto a função de onda espacial como a de spin é denominada *spin orbital*, $\chi(\mathbf{x})$, onde \mathbf{x} indica as coordenadas tanto espaciais com a de spin.

$$\begin{aligned} \chi_{2i-1}(\mathbf{x}) &= \psi_i(\mathbf{r})\alpha(\omega) \\ \chi_{2i}(\mathbf{x}) &= \psi_i(\mathbf{r})\beta(\omega) \end{aligned} \quad (\text{A.10})$$

onde $i = 1, 2, \dots, K$

Não necessariamente ψ_i precisa ser igual para os χ_{2i-1}, χ_{2i} . Os χ 's devem satisfazer:

$$\int d\mathbf{x} \chi_i(\mathbf{x}) \chi_j(\mathbf{x}) = \langle \chi_i | \chi_j \rangle = \delta_{ij} \quad \text{Ortonormalidade} \quad (\text{A.11})$$

Com a função de onda de um elétron, podemos descrever a função de onda de um sistema de elétrons não interagentes. Um hamiltoniano \mathbf{H}_1 deste sistema pode ser descrito como uma somatória de hamiltonianos de um elétron $h(i)$. Estes são constituídos de um termo de energia cinética e energia potencial do i -ésimo elétron, já que desprezamos a repulsão elétron-elétron. Temos assim um hamiltoniano eletrônico total apresentado desta maneira. As auto-funções do hamiltoniano $h(i)$ são os spins orbitais $\chi_j(\mathbf{x}_1)$:

$$h(i)\chi_j(\mathbf{x}_1) = \varepsilon_j \chi_j(\mathbf{x}_1) \quad (\text{A.12})$$

A função de onda, devido a H_1 ser uma soma de hamiltonianos de um elétron, deve ser o produto de funções de onda de um elétron, ou melhor, produto de spin-orbitais. Então:

$$\Psi^{H^P}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = \chi_i(\mathbf{x}_1)\chi_j(\mathbf{x}_2) \dots \chi_k(\mathbf{x}_N) \quad (\text{A.13})$$

A expressão acima é uma auto-função de H_1 , portanto:

$$H_1\Psi^{H^P} = E_1\Psi^{H^P} \quad (\text{A.14})$$

onde E_1 é a soma de todos auto-valores de cada spin-orbital:

$$E_1 = \varepsilon_i + \varepsilon_j + \dots + \varepsilon_k \quad (\text{A.15})$$

A função de onda Ψ^{H^P} (que é uma aproximação) é chamada de produto de Hartree. Observamos dois aspectos a partir da descrição da função de onda Ψ^{H^P} :

1) O sistema que desejamos estudar, cujo hamiltoniano é descrito na expressão (3), possui um termo a mais que é o de repulsão elétron-elétron $1/r_{ij}$, tomado para todos elétrons. Ψ^{H^P} não o descreve;

2) Ψ^{H^P} não respeita a antissimetria da função de onda, isto é, sob a troca de coordenadas de dois elétrons não há troca de sinal de Ψ^{H^P} .

Apesar de 1), utilizaremos Ψ^{H^P} como função de onda aproximada para os sistema de elétrons interagentes. Com relação a 2), para antissimetrizar a função de onda utilizaremos o chamado Determinante de Slater. Compactamento, a função de onda do estado fundamental $|\Psi_0\rangle$ pode ser escrita como:

$$|\Psi_0\rangle = |\chi_1\chi_2 \dots \chi_N\rangle \quad (\text{A.16})$$

Que representa o determinante de Slater.

Com o Hamiltoniano total H_{ij} e a função de onda total descrita acima, podemos escrever a expressão da energia total. Por uma questão de clareza escreveremos o

Hamiltoniano total como a soma de dois termos O_1 e O_2 :

$$O_1 = \sum_{i=1}^N (-1/2 \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M Z_A / r_{iA}) = \sum_{i=1}^N h(i) \quad (\text{A.17})$$

$$O_2 = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N Z_A / r_{ij} \quad (\text{A.18})$$

Com a definição de um determinante, podemos reescrever a função de onda total do estado fundamental como:

$$|\Psi_0\rangle = \sum_{i=1}^{N!} (-1)^{p_i} P_i \{ \chi_m(1) \chi_n(2) \dots \} \quad (\text{A.19})$$

Onde P_i é o operador que permuta o índice da coluna, e p_i número de transposições necessárias para restaurar uma dada permutação $i_1, i_2, i_3, \dots, i_N$ para uma ordem natural $1, 2, 3, \dots, N$.

Através da combinação de (A.16), (A.17), (A.18) e a condição de ortonormalidade (A.11), obtemos uma expressão para a energia que pode ser escrita da seguinte maneira:

$$E_0 = \langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle = \sum_a^N [a|h|a] + 1/2 \sum_a^N \sum_b^N [aa|bb] - [ab|ba] \quad (\text{A.20})$$

A definição destas integrais é mostrada abaixo, sendo a primeira denominada integral de um elétron e a segunda integral de dois elétrons.

$$[i|h|j] = \int d\mathbf{x}_1 \chi_i^*(\mathbf{x}_1) h(\mathbf{r}_1) \chi_j(\mathbf{x}_1) \quad (\text{A.21})$$

$$[ij|k\ell] = \int d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \chi_i^*(\mathbf{x}_1) \chi_j(\mathbf{x}_1) (\mathbf{r}_{12})^{-1} \chi_k^*(\mathbf{x}_2) \chi_\ell(\mathbf{x}_2) \quad (\text{A.22})$$

Para derivar as equações de Hartree-Fock necessitamos minimizar a energia $E_0[\{\chi_a\}]$ em relação aos spins orbitais, sujeita a uma condição de vínculo que é a permanência da ortonormalidade dos spin-orbitais. Assim, podemos considerar a funcional $L[\{\chi_a\}]$ de spin-orbitais:

$$L[\{\chi_a\}] = E_0[\{\chi_a\}] - \sum_a^N \sum_b^N \varepsilon_{ab} ([a|b] - \delta_{ab}) \quad (\text{A.23})$$

ε_{ab} constitui um conjunto de multiplicadores de Lagrange

Devemos minimizar variacionalmente o funcional em relação aos spin-orbitais e igualá-los a zero. É necessário também definir o operador de Coulomb e o operador de troca:

operador de troca

$$K_b(1)\chi_a(1) = \left\{ \int d\mathbf{x}_2 \chi_b^*(2) r_{12}^{-1} \chi_a(2) \right\} \chi_b(1) \quad (\text{A.21})$$

Este não possui uma interpretação física simples, mas podemos dizer que surge devido à necessidade da função ser anti-simétrica sob a troca de coordenadas de dois elétrons. Quando se opera $K_b(1)$ em $\chi_a(1)$ ocorre uma troca de elétron 1 e elétron 2 do lado direito de r_{12}^{-1} . O resultado desta operação depende do valor de $\chi_a(1)$ por todo o espaço, não somente da posição 1.

operador de coulomb

$$J_b(1)\chi_a(1) = \left\{ \int d\mathbf{x}_2 \chi_b^*(2) r_{12}^{-1} \chi_b(2) \right\} \chi_a(1) \quad (\text{A.25})$$

Este representa a interação entre o elétron 1 e uma densidade eletrônica $|\chi_b(2)|^2$.

O princípio variacional consiste em tomar variações arbitrárias nas funções χ , dado o vínculo de ortonormalidade, e impor que essas variações levam à variação nula na energia.

Chegamos, assim, a uma expressão chamada de **forma não canônica das Equações de Hartree-Fock**, por ela não ser uma equação de auto-valores comum. Pode-se mostrar que uma transformação unitária leva a uma equação de auto-valores tradicional.

$$\left[h(1) + \sum_{b=1}^N J_b(1) - K_b(1) \right] \chi_a(1) = \sum_{b=1}^N \varepsilon_{ab} \chi_b(1) \quad (\text{A.26})$$

$$a = 1, 2, 3, \dots, N$$

$$f|\chi_a\rangle = \sum_{b=1}^N \varepsilon_{ab} |\chi_b\rangle \quad (\text{A.27})$$

Forma não canônica das Equações de Hartree-Fock

onde f é chamado o operador de Fock

$$f = \left[h(1) + \sum_{b=1}^N J_b(1) - K_b(1) \right] \quad (\text{A.28})$$

Consideremos, então, um novo conjunto de spin orbitais $\{\chi'_a\}$ que são obtidos a partir de um “velho” conjunto $\{\chi_a\}$ através de uma transformação unitária (A.29). Este preservará a propriedade de ortonormalidade para o novo conjunto.

$$\chi'_a = \sum_b \chi_b U_{ba} \quad (\text{A.29})$$

Vamos omitir as passagens matemáticas. Podemos verificar o efeito de rotação (A.30) desta transformação na função de onda $|\Psi_0\rangle$, o que não traz alteração física.

$$|\Psi'_0\rangle = e^{i\theta} |\Psi_0\rangle \quad (\text{A.30})$$

Verificamos também uma invariância dos operadores de Troca e de Coulomb mediante este tipo de transformação. Do ponto de vista dos multiplicadores de Lagrange ε_{ba} , uma expressão matricial envolvendo a nova e a velha matriz pode ser escrita:

$$\varepsilon' = U^\dagger \varepsilon U \quad (\text{A.31})$$

Podemos verificar que é sempre possível achar uma matriz unitária U tal que a transformação (A.31) diagonaliza ε . Não nos preocupamos em como encontrá-la, mas somente com o fato de que tal matriz existe e é única. Agora podemos escrever as equações de Hartree-Fock canônicas:

$$f|\chi_a\rangle = \varepsilon_a|\chi_a\rangle \quad (\text{A.32})$$

Forma canônica das Equações de Hartree-Fock

A essência destas equações consiste em substituir o complicado problema de

muitos elétrons por vários problemas de um elétron, de tal maneira que a repulsão elétron-elétron é tratada como um campo médio.

A.2.2 Hartree-Fock restrito (camada fechada) - Equações de Roothaan

Podemos limitar os spin-orbitais de tal maneira que a parte espacial destes possa ser igual ou diferente para spins diferentes. O primeiro denomina-se de restrito, o segundo de irrestrito. Trataremos apenas do caso restrito que foi empregado no nosso trabalho (A.33).

$$\begin{aligned} \chi_i(\mathbf{x}) &= \psi_j(\mathbf{r})\alpha(\omega) \\ &\quad \psi_j(\mathbf{r})\beta(\omega) \end{aligned} \tag{A.33}$$

Temos um sistema molecular de N elétrons, N par, com todos emparelhados, tal que existem $n = N/2$ orbitais espaciais duplamente ocupados. Isto, na verdade, restringe nossa discussão a **estados fundamentais de camada fechada**. O formalismo para estados fundamentais de camada aberta não será tratado aqui.

$$\{\Psi_a | a = 1, 2, \dots, N/2\} \tag{A.34}$$

Desejamos converter os spin-orbitais gerais da equação de Hartree-Fock a uma equação de auto-valores espacial (A.35), onde cada um dos orbitais moleculares espaciais está duplamente ocupado. Para isso é necessário integrar sobre as funções de spin⁸.

$$f(1)\Psi_j(1) = \varepsilon_j\Psi_j(1) \tag{A.35}$$

É o operador de Fock de camada fechada $f(1)$ é escrito como:

$$f(1) = h(1) = \sum_a^{N/2} 2J_a(1) - K_a(1) \tag{A.36}$$

onde a definição dos operadores de Coulomb $J_a(1)$ e de Troca $K_a(1)$ são totalmente análogos àqueles para spin-orbitais, com a mudança de $\chi \rightarrow \Psi$ no integrando. Além do mais, existe um fator 2 à frente do operador de Coulomb que está ligado à degenerescência de spin.

A.2.3 Introdução de uma base

Uma vez eliminadas as coordenadas de spin, o cálculo de orbitais moleculares torna-se equivalente ao problema de resolver a equação espacial integro-diferencial (A.37):

$$f(r_1)\Psi_i(r_1) = \varepsilon_i\Psi_i(r_1) \quad (\text{A.37})$$

Ao invés de tentar resolver (A.37) numericamente, o que não é um procedimento simples, Roothaan introduziu um conjunto de funções de base espaciais de forma a transformar um problema de equação integro-diferencial num problema matricial. Para isso a função de onda espacial é projetada numa base de dimensão finita K (A.38). Se esta base fosse completa, Ψ_i seria descrito perfeitamente.

$$\Psi_i = \sum_{\mu=1}^K C_{\mu i} \phi_{\mu} \quad i = 1, 2, \dots, K \quad (\text{A.38})$$

Substituindo (A.38) em (A.37), definido a matriz de recobrimento e a matriz de Fock, como abaixo, chegamos às *equações de Roothaan*:

$$\text{Matriz de recobrimento:} \quad S_{\mu\nu} = \int d\mathbf{r}_1 \phi_{\mu}^*(1) \phi_{\nu}(1) \quad (\text{A.39})$$

$$\text{Matriz de Fock:} \quad F_{\mu\nu} \equiv \int d\mathbf{r}_1 \phi_{\mu}^*(1) f(1) \phi_{\nu}(1) \quad (\text{A.40})$$

$$\sum_{\nu=1}^K C_{\nu i} \int d\mathbf{r}_1 \phi_{\mu}^*(1) f(1) \phi_{\nu}(1) = \varepsilon_i \sum_{\nu=1}^K C_{\nu i} \int d\mathbf{r}_1 \phi_{\mu}^*(1) \phi_{\nu}(1)$$

$$\sum_{\nu} F_{\mu\nu} C_{\nu i} = \varepsilon_i \sum_{\nu} S_{\mu\nu} C_{\nu i} \quad i = 1, 2, \dots, K$$

ou na forma matricial

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\varepsilon \quad (\text{A.41})$$

Equações de Roothaan

Para determinar o conjunto de orbitais moleculares espaciais $\{\Psi_i\}$ de Hartree-Fock e energias orbitais ε_i , temos que resolver a equação matricial $\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\varepsilon$.

Precisamos de uma expressão explícita para a matriz de Fock, isto é, uma equação de auto-valores comum $FC = \epsilon C$. Antes disso, trataremos de introduzir o conceito de **matriz densidade**.

A Densidade de carga

A função distribuição de probabilidade (densidade de carga) de um elétron é descrita pela função de onda $\Psi_a(\mathbf{r})$. Uma molécula de camada fechada descrita por uma função de onda total de determinante único, onde cada orbital molecular Ψ_a ocupado por dois elétrons, possui a densidade de carga total (em unidades atômica $e = 1$) descrita abaixo:

$$\rho(\mathbf{r}) = 2 \sum_a^{N/2} |\Psi_a|^2 \quad (\text{A.42})$$

onde a densidade de carga total $\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}^3$ é a probabilidade de achar qualquer elétron num volume $d\mathbf{r}^3$ centrado em \mathbf{r} . Integrando-a sobre todo o espaço temos o número total N de elétrons.

Substituindo a expansão (A.38) em (A.42) obtemos uma expressão para densidade de carga:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \phi_\mu(\mathbf{r}) \phi_\nu^*(\mathbf{r}) \quad (\text{A.43})$$

Onde definimos a matriz densidade ou matriz ordem de ligação:

$$P_{\mu\nu} = 2 \sum_a^{N/2} C_{\mu a} C_{\nu a}^* \quad (\text{A.44})$$

A partir de (A.43), podemos ver que dado um conjunto conhecido de funções de base $\{\phi_\mu\}$, bem como os seus coeficientes, podemos obter a matriz \mathbf{P} que especifica completamente a densidade de carga $\rho(\mathbf{r})$ dada em (A.43). Esta matriz está diretamente relacionada com os coeficientes de expansão \mathbf{C} através de (A.44). Num procedimento que se denomina de Auto Consistente (procedimento *SCF*), $\mathbf{C}_{\mu i}$ é modificado até encontrar uma energia total convergente. Nesta situação, a matriz densidade $\mathbf{P}_{\mu\nu}$ é também convergente.

Podemos escrever o operador de Fock de camada fechada em termos da matriz densidade:

$$f(r_1) = h(r_1) = 1/2 \sum_{\lambda\sigma} \mathbf{P}_{\lambda\sigma} \left[\int dr_2 \phi_\sigma^*(r_2) (2 - \mathbf{p}_{12}) \phi_\lambda(r_2) \right] \quad (\text{A.45})$$

Este resultado é o operador de Fock em termos da matriz densidade $\mathbf{P}_{\lambda\sigma}$ e \mathbf{p}_{12} é o operador permutação.

Um outro modo de escrever (A.45) explicitando os componentes de Coulomb e Troca foi dado em (A.36). Assim, podemos encontrar o elemento de matriz de Fock:

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + G_{\mu\nu} = (T_{\mu\nu} + V_{\mu\nu}) + G_{\mu\nu} \quad (\text{A.46})$$

$$T_{\mu\nu} = \int d\mathbf{r}_1^3 \phi_\mu^*(1) \left[-1/2 \nabla_1^2 \right] \phi_\nu(1) \quad (\text{A.47})$$

$$V_{\mu\nu} = \int d\mathbf{r}_1^3 \phi_\mu^*(1) \left[- \sum_A Z_A / r_{1A} \right] \phi_\nu(1) \quad (\text{A.48})$$

$$G_{\mu\nu} = \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} [(\mu\nu|\sigma\lambda) - \frac{1}{2}(\mu\lambda|\sigma\nu)] \quad (\text{A.49})$$

$$(\mu\nu|\sigma\lambda) = \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \phi_\mu^*(1) \phi_\nu(1) r_{12}^{-1} \phi_\lambda^*(2) \phi_\sigma(2) \quad (\text{A.50})$$

(A.47) é uma expressão final para Matriz de Fock. Os dois primeiros termos $T_{\mu\nu}$ e $V_{\mu\nu}$ são de um elétron, e é fixa sob um dado conjunto de funções de base $\{\phi_\mu\}$. O último termo $G_{\mu\nu}$ é de dois elétrons, e depende da matriz densidade \mathbf{P} e um conjunto de integrais de dois elétrons. A manipulação e cálculo destas integrais de dois elétrons, devido à sua grande quantidade, é a maior dificuldade computacional no cálculo Hartree-Fock.

As equações de Roothaan $\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\epsilon$ teriam somente a forma simplificada $\mathbf{FC} = \mathbf{C}\epsilon$ se o conjunto de base fosse ortonormal. É o mesmo que dizer que \mathbf{S} deve ser uma matriz identidade. As funções de base $\{\phi_\mu\}$ não são ortonormalizadas, então será possível através de uma matriz transformação \mathbf{X} não unitária chegarmos às funções de base $\{\phi'_\mu\}$ ortonormalizadas:

$$\mathbf{X}^\dagger \mathbf{S} \mathbf{X} = \mathbf{1} \quad (\text{A.51})$$

$$\mathbf{U}^\dagger \mathbf{S} \mathbf{U} = \mathbf{s} \quad (\text{A.52})$$

onde \mathbf{S} é hermitiana e matriz \mathbf{U} unitária.

$$\mathbf{X} = \mathbf{S}^{-1/2} = \mathbf{U} \mathbf{s}^{-1/2} \mathbf{U}^\dagger \quad (\text{A.53})$$

$$\mathbf{X} = \mathbf{U} \mathbf{s}^{-1/2} \quad (\text{A.54})$$

$$C' = X^{-1}C, \quad C = XC' \quad (\text{A.55})$$

$$(X^\dagger FX)C' = (X^\dagger SX)C'\varepsilon \quad (\text{A.56})$$

$$F' = X^\dagger FX \quad (\text{A.57})$$

$$F'C' = C'\varepsilon \quad (\text{A.58})$$

Equações de Roothaan transformadas

Duas matrizes X diferentes (A.54) e (A.55) são utilizadas para o caso. A matriz S é hermitiana, e pode ser diagonalizada através de uma matriz unitária U (A.53). A matriz s é diagonal e os seus elementos são auto-valores da matriz S . Há duas maneiras de ortogonalizar o conjunto de base $\{\phi_\mu\}$: uma é a chamada ortogonalização simétrica (A.54) e a outra é a ortogonalização canônica (A.55). Usando a definição (A.58), as transformações (A.56) e (A.52) em (A.57), chegamos às equações de Roothaan transformadas (A.59).

Com a base desenvolvida até aqui podemos descrever o procedimento computacional para obter funções de onda de Hartree-Fock de camada fechada restrito, e, portanto, funções de onda $|\Psi_0\rangle$.

PROCEDIMENTO SCF

$\{R_A\}, \{Z_A\}$
 N, ϕ_μ

$H_{\mu\nu}^{\text{caroço}}$
 $(\mu\nu | \sigma\lambda)$

Diagonalizar S
 obtendo X

Matriz densidade
 tentativa P

Matriz G

Matriz de Fock
 F

Matriz de Fock
 F'

Diagonalizar F'
 obtendo
 C', ε

$$X = X S^{-1/2}$$

$$X = U s^{-1/2}$$

$$G_{\mu\nu} = \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} [(\mu\nu | \sigma\lambda) - \frac{1}{2} (\mu\lambda | \sigma\nu)]$$

$$F = H^{\text{caroço}} + G$$

$$F' = X^\dagger F X$$

Calcular
 $C = X C'$

(A) → NOVA matriz densidade
 P

$$P_{\mu\nu} = 2 \sum_a^{N/2} C_{\mu a} C_{\nu a}^*$$

[K² ΣΣ P_{μν}⁽ⁱ⁾ - P_{μν}⁽ⁱ⁻¹⁾]
 < 10⁻⁴

C, P, F, etc

Cálculo de valores esperados

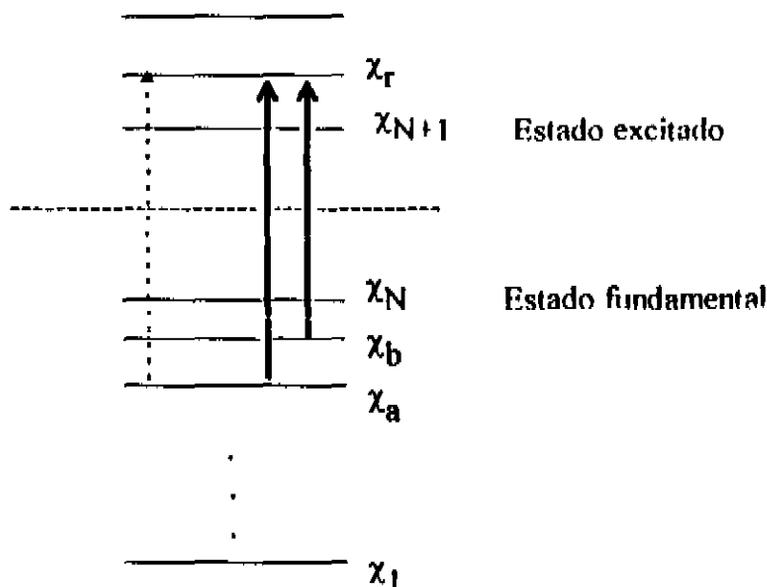
Interação de Configurações (CI)

O hamiltoniano aproximado de Hartree-Fock-Roothaan gera diversos spin orbitais, dos quais escolhemos os de energia mais baixa para construir a função de onda do estado fundamental. Em princípio, esses spin orbitais formam uma base completa de funções, de modo que outros determinantes de Slater podem ser escritos. O determinante do estado fundamental de Hartree-Fock pode ser escrito:

$$|\Psi_0\rangle = |\chi_1 \chi_2 \dots \chi_a \chi_b \dots \chi_N\rangle \quad (\text{A.59})$$

O conjunto de spin-orbitais $\{\chi_i\}$ representa os spin-orbitais otimizados pelo cálculo variacional. Uma aproximação melhor para a função de onda do estado fundamental do hamiltoniano verdadeiro da molécula seria uma expansão em termos dos determinantes de Slater.

Consideremos o determinante de estado fundamental de Hartree-Fock como uma referência para os demais estados excitados.



Estes são os determinantes de excitação simples $|\Psi_a^r\rangle$ (linha tracejada), e excitação dupla $|\Psi_{ab}^{rN+1}\rangle$ (linha cheia). Analogamente construímos determinantes de ordem superior.

Vejamos o caso em que excitamos um elétron de um spin-orbital χ_a para outro spin-orbital χ_r . No caso, podemos escrever um determinante de excitação simples

$$|\Psi_a^r\rangle = |X_1 X_2 \dots X_r X_b \dots X_N\rangle \quad (\text{A.60})$$

Um determinante de excitação dupla pode ser escrito:

$$|\Psi_{ab}^{rs}\rangle = |X_1 X_2 \dots X_r X_s \dots X_N\rangle \quad (\text{A.61})$$

Todos os determinantes podem ser escritos em relação a um determinante de referência de estado fundamental de Hartree-Fock. Uma função de onda exata para qualquer estado do sistema pode então ser escrita como uma combinação linear dos determinantes de Slater criados a partir do determinante de estado fundamental:

$$|\phi\rangle = c_0 |\Psi_0\rangle + \sum_{ra} c_a^r |\Psi_a^r\rangle + \sum_{a,b,r,s} c_{ab}^{rs} |\Psi_{ab}^{rs}\rangle + \sum_{a,b,c,r,s,t} c_{abc}^{rst} |\Psi_{abc}^{rst}\rangle + \dots \quad (\text{A.62})$$

onde $a < b$ significa somar sobre todos os pares únicos de spin-orbitais ocupados. Analogamente, $r < s$ significa somar sobre todos os pares únicos de spin-orbitais virtuais. Todas as configurações de excitação simples e dupla estão contidas nesta expansão. A situação é análoga para determinantes de excitação tripla, bem como para excitações de ordem superior. Então temos um conjunto infinito de determinantes de N elétrons $\{|\Psi_i\rangle\} = \{|\Psi_0\rangle, |\Psi_a^r\rangle, |\Psi_{ab}^{rs}\rangle, \dots\}$ que definem uma base completa para a função de onda de N elétrons. Definimos assim vários determinantes, cada qual com “uma configuração” de spin-orbitais e misturando estes determinantes para obter um determinante exato. Daí o nome interação de configurações (CI). A diferença entre a energia mais baixa exata (chamamos de ε_0) e a energia de Hartree-Fock limite (E_0) é denominada de energia de correlação e é dada:

$$E_{\text{correlação}} = \varepsilon_0 - E_0 \quad (\text{A.63})$$

Poderíamos apresentar esta discussão não em termos dos spin orbitais, e sim, em termos das funções de onda espaciais.

A.3 Métodos semi-empíricos

O cálculo pelo método *ab initio* (primeiros princípios) mostrado até agora torna-se muito custoso para moléculas médias e grandes. O número de integrais de

dois elétrons $G'_{\mu\nu}$ torna-se muito grande e o cálculo computacional inviável. Tratamos então de contornar este problema adotando aproximações suplementares com parametrização semi-empírica. Estes métodos semi-empíricos, os quais utilizamos em nosso trabalho, vêm sendo desenvolvidos nas três últimas décadas e eles podem produzir resultados quantitativos bastante bons⁵.

O método de Hückel estendido (EHT)

A teoria de Hückel Estendida foi desenvolvida principalmente por R. Hoffmann e colaboradores na Universidade de Cornell. Este é um método rápido e qualitativamente bom para investigar a estrutura de orbitais moleculares, mas não é eficiente para prever a estrutura de mais baixa energia da molécula (otimização de geometria).

O método EHT é um método de elétron independente que assume a descrição do hamiltoniano eletrônico como a soma de hamiltonianos efetivos de um elétron.

$$H_{elec} = \sum_i H_i^{efet} \quad (\text{A.64})$$

Construímos assim uma matriz \mathbf{H} onde os orbitais moleculares Ψ_i e suas energias orbitais ε_i são soluções do problema de auto valores padrão $\mathbf{HC} = \mathbf{SC}\varepsilon$, demonstrável pelo método da variação linear de funções⁶. A matriz \mathbf{C} descreve os coeficientes da combinação linear dos orbitais atômicos para representar o orbital molecular (aproximação LCAO):

$$\psi_i = \sum_{\nu} C_{\nu i} \phi_{\nu} \quad (\text{A.65})$$

e ε é uma matriz diagonal de energias orbitais. Este método requer que seja especificado o conjunto de base de orbitais atômicos $\{\phi_{\nu}\}$, computado as integrais de recobrimento $S_{\mu\nu}$ utilizando o conjunto de base de orbitais atômicos e especificado os elementos de matriz hamiltoniana $H_{\mu\nu}$ no conjunto de base de orbitais atômicos.

Os métodos semi-empíricos utilizados em nosso trabalho desprezam orbitais atômicos e elétrons de camadas internas e usam conjunto de base mínima de orbitais de Slater. Por exemplo, utilizamos vários átomos de Carbono que possuem 2 elétrons de camada interna e o conjunto de base mínima consiste de 4 orbitais $2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$. Estes orbitais atômicos são do tipo átomo de hidrogênio e possuem nodos radiais que são inconvenientes do ponto de vista computacional. Os orbitais atômicos de Slater são da forma:

$$\phi_{\nu}(x, y, z) = \phi_{\nu}(r, \theta, \varphi) = N_{n,\ell,m} r^{\xi-1} e^{-\xi r} Y_{\ell,m}(\theta, \varphi) \quad (\text{A.66})$$

onde $N_{n,\ell,m}$ é a constante de normalização, ξ é o expoente orbital e Y é uma função angular onde $\ell = 0, 1, 2, 3$, etc, e m varia entre $-\ell$ a ℓ .

Os expoentes orbitais são usualmente comuns entre os orbitais ns e np , mas diferentes para nd ¹⁵.

Os elementos de matriz diagonal $H_{\mu\mu}$ para um orbital atômico ϕ_{μ} representam aproximadamente a energia necessária para remover um elétron deste orbital - Energia de Ionização, ou também denominada, de energia de ionização do estado de valência (VSIE) - que pode ser determinada experimentalmente. Esta aproximação é o que denominamos de teorema de Koopmans:

$$H_{\mu\mu} = -VSIE \quad (\text{A.67})$$

Os elementos fora da diagonal da HIT , $H_{\mu\nu} (\mu \neq \nu)$ representam os efeitos de ligação entre átomos. Estes efeitos estão relacionados proporcionalmente com a integral de recobrimento $S_{\mu\nu}$. A chamada aproximação de Mulliken, por exemplo, trata o recobrimento diferencial da seguinte maneira:

$$\phi_{\mu} \phi_{\nu} = 1/2 S_{\mu\nu} (\phi_{\mu}^2 + \phi_{\nu}^2) \quad (\text{A.68})$$

o que pode ser usado para estimar os elementos fora da diagonal:

$$H_{\mu\nu} = 1/2kS_{\mu\nu}(H_{\mu\mu} + H_{\nu\nu}) \quad (\text{A.69})$$

A constante de Hückel k foi inserida aqui como mais um parâmetro ajustável.

Métodos AM1 e PM3

A maior dificuldade computacional do método de Hartree-Fock é o número de integrais de dois elétrons (A.51) a serem resolvidos: da ordem de K^4 , onde K é o número de funções de base ou orbitais atômicos. Para isto, são utilizados métodos aproximativos para estas integrais. A mais simples aproximação feita é a de desprezar completamente o recobrimento diferencial (CNDO) isto é:

$$\phi_\mu\phi_\nu = \delta_{\mu\nu}\phi_\mu\phi_\mu \quad (\text{A.70})$$

O sufixo NDO (neglect of differential overlap) foi utilizado subsequentemente ao CNDO que indica um completo negligenciamento dos recobrimentos diferenciais.

Uma segunda aproximação básica é o de desprezar o recobrimento diferencial diatômico ou o chamado NDDO (neglect of diatomic differential overlap):

$$\phi_\mu^A\phi_\nu^B = \phi_\mu^A\phi_\nu^A\delta_{AB} \quad (\text{A.71})$$

Estas aproximações levam a uma grande simplificação das equações gerais de Hartree-Fock-Roothaan. Um negligenciamento intermediário do recobrimento diferencial (INDO, ZINDO/1, e ZINDO/S) conserva alguns dos termos de um centro, e a aproximação NDDO mantém todos os termos de um centro acima.

O método INDO (intermediate neglect of differential overlap) sofreu diversas parametrizações. Vamos preferir explicar uma das mais populares que é o MNDO e nos deteremos um pouco mais detalhadamente neste método que é a origem das técnicas que usaremos; o AM1 e PM3.

A aproximação MNDO⁷ - Os orbitais moleculares de camada de valência (Ψ_i) são representados por combinações lineares de um conjunto de base mínima de camada de valência (ϕ_ν):

$$\Psi_i = \sum_\nu C_{\nu i}\phi_\nu \quad (\text{A.72})$$

onde:

$C_{\nu i}$ são encontrados pelas equações de Roothaan que, utilizando a aproximação NDDO, escreve-se:

$$\sum_{\nu} (F'_{\mu\nu} - E_i \delta_{\mu\nu}) C_{\nu i} = 0 \quad (\text{A.73})$$

onde:

E_i é o autovalor de Ψ_i ;

$F'_{\mu\nu}$ é o elemento da matriz de Fock que é constituído de uma soma de um Hamiltoniano de caroço ($H_{\mu\nu}$) e a parte de dois elétrons $G_{\mu\nu}$. A energia eletrónica E_{el} é dada por:

$$E_{el} = \frac{1}{2} \sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} (H_{\mu\nu} + F'_{\mu\nu}) \quad (\text{A.74})$$

onde $P_{\mu\nu}$, como já foi dito, é o elemento de matriz de ordem de ligação.

Vamos assumir que os orbitais atômicos ϕ_{μ} e ϕ_{ν} estão centrados no átomo A , e os orbitais atômicos ϕ_{λ} e ϕ_{σ} no átomo B . Os elementos de matriz de Fock na aproximação NDDO são:

$$F'_{\mu\mu} = U_{\mu\mu} + \sum_B V_{\mu\mu,B} + \sum_{\nu}^A P_{\nu\nu} [(\mu\mu|\nu\nu) - \frac{1}{2}(\mu\nu|\mu\nu)] + \sum_B \sum_{\lambda,\sigma}^B P_{\lambda,\sigma} (\mu\mu|\lambda\sigma) \quad (\text{A.75})$$

$$F'_{\mu\nu} = \sum_B V_{\mu\nu,B} + \frac{1}{2} P_{\nu\nu} [(\mu\nu|\mu\nu) - (\mu\mu|\nu\nu)] + \sum_B \sum_{\lambda,\sigma}^B P_{\lambda,\sigma} (\mu\nu|\lambda\sigma) \quad (\text{A.76})$$

$$F'_{\mu\lambda} = \beta_{\mu\lambda} - \frac{1}{2} \sum_{\nu}^A \sum_{\sigma}^B P_{\nu\sigma} (\mu\nu|\lambda\sigma) \quad (\text{A.77})$$

onde:

$U_{\mu\mu}$ é a energia de um elétron de um centro que representa a sua energia cinética no OA ϕ_{μ} do átomo A , mais energia potencial de atração ao caroço do átomo A ;

$(\mu\mu|\nu\nu) = g_{\mu\nu}$ são integrais de Coulomb de repulsão de dois elétrons num centro;

$(\mu\nu|\mu\nu) = h_{\mu\nu}$ são integrais de troca;

$\beta_{\mu\nu}$ são integrais de ressonância;

$V_{\mu\nu,B}$ são atrações de um elétron envolvendo dois centros entre um elétron na distribuição $\Psi_\mu\Psi_\nu$ no átomo A e o caroço do átomo B ;

$(\mu\nu|\lambda\sigma)$ são integrais de dois elétrons, de dois centros.

A energia total molecular é dada como:

$$E_{tot}^{mol} = E_{el} + \sum_{A < B} \sum I_{AB}^{caroço} \quad (\text{A.78})$$

onde:

E_{el} é a energia eletrônica;

$I_{AB}^{caroço}$ é a energia de repulsão entre os caroços A e B .

O calor de formação molecular é dado por:

$$\Delta H_f^{mol} = E_{tot}^{mol} - \sum_A E_{el}^A + \sum_A \Delta H_f^A \quad (\text{A.79})$$

onde:

E_{tot}^{mol} é a energia total molecular;

E_{el}^A é a energia eletrônica;

ΔH_f^A são os calores de formação experimentais dos átomos na molécula.

Na aproximação MNDO, os vários termos na matriz de Fock e as repulsões $I_{AB}^{caroço}$ não são determinados analiticamente, e sim através de dados experimentais ou expressões semi-empíricas que contêm parâmetros numéricos ajustáveis aos dados experimentais. A introdução de parâmetros ajustáveis em princípio compensará as deficiências básicas da função de onda total (que despreza a correlação eletrônica) e erros da simplificação intrínsecos à aproximação NDDO. Os termos de um centro são obtidos através de vários estados de valência do átomo e seus íons, a partir de valores espectroscópicos correspondentes. Por outro lado, as integrais de repulsão de dois centros representam a energia de interação de carga $c\phi_\mu\phi_\nu$ no átomo A e $c\phi_\lambda\phi_\sigma$ no átomo B , e é inconsistente calculá-las analiticamente devido à aproximação de partida NDDO. Se pensarmos classicamente, estas integrais são iguais à soma sobre todas as interações de momentos de multipolo $M_{\ell m}$ de duas distribuições de carga, onde ℓ e m especificam a ordem e orientação dos multipolos. Desta forma, as integrais de repulsão de dois centros são expandidas em termos de interações de multipolo-multipolo $[M_{\ell_1 m_1}^A, M_{\ell_2 m_2}^B]$

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = \sum_{\ell_1} \sum_{\ell_2} \sum_m [M_{\ell_1 m}^A \cdot M_{\ell_2 m}^B] \quad (\text{A.80})$$

Estas interações de multipolo-multipolo devem ser “comportadas” nos limites de $R_{AB} \rightarrow \infty$ e $R_{AB} \rightarrow 0$ (R_{AB} é a distância interatômica).

Cada multipolo $M_{\ell m}$ é representado através de uma configuração apropriada $[M_{\ell m}]$ de 2^ℓ pontos de carga de magnitude $e/2^\ell$, com separações D_ℓ . A interação $[M_{\ell_1 m_1}^A, M_{\ell_2 m_2}^B]$ entre dois multipolos é então calculada pela aplicação de uma fórmula semi-empírica apropriada para cada uma das interações entre os pontos de carga nas duas configurações, e através da soma sobre todas estas interações de ponto de carga. Denota-se a distância entre os pontos de carga i e j nas configurações interagentes dos átomos A e B como R_{ij} ; então:

$$[M_{\ell_1 m_1}^A, M_{\ell_2 m_2}^B] = \frac{e^2}{2^{\ell_1 + \ell_2}} \sum_{i=1}^{2^{\ell_1}} \sum_{j=1}^{2^{\ell_2}} f_1(R_{ij}) \quad (\text{A.81})$$

onde:

$f_1(R_{ij})$ é uma expressão semi-empírica que é “comportada” nos limites de $R_{AB} \rightarrow \infty$ e $R_{AB} \rightarrow 0$.

Tomemos como exemplo o conjunto de base sp para os elétrons de valência. Há quatro configurações a serem consideradas: $|q\rangle$ que representa o monopolo das distribuições de carga ss e $p_\alpha p_\alpha$, $|\mu_\alpha\rangle$ o dipolo das distribuições sp_α , $[Q_{\alpha\alpha}]$ é o quadrupolo linear das distribuições $p_\alpha p_\alpha$, e $[Q_{\alpha\beta}]$ o quadrupolo das distribuições $p_\alpha p_\beta$ ($\alpha, \beta = x, y$ ou z). Momentos de multipolo de ordens superiores são desprezados por simetria. Para os átomos da primeira fileira foi obtido:

$$D_1 = \frac{5}{3^{1/2}} \frac{(4\xi_{2s}\xi_{2p})^{1/2}}{(\xi_{2s} + \xi_{2p})^6} \quad (\text{A.82})$$

$$D_2 = (3/2)^{1/2} \xi_{2p}^4 \quad (\text{A.83})$$

onde:

D_1 e D_2 são separações de carga nas configurações de dipolo e quadrupolo;

ξ_{2s} e ξ_{2p} são expoentes de Slater dos AO's $2s$ e $2p$.

As funções semi-empíricas obtidas foram:

$$f_1(R_{ij}) = [R_{ij}^2 + (\rho_{\ell_1}^A + \rho_{\ell_2}^B)^2]^{-1/2} \quad (\text{A.84})$$

ou em outra aproximação:

$$f_1(R_{ij}) = \left[R_{ij} + \frac{1}{\rho_{\ell_1}^A + \rho_{\ell_2}^B} \right]^{-1} \quad (\text{A.85})$$

onde:

ρ_ℓ são termos aditivos para cada elemento com características de monopolo, dipolo e quadrupolo ($\ell = 0, 1, 2$), que são determinados nos limites para equação (A.82).

No método MNDO os termos de atração elétron-carço $V_{\mu\nu,B}$, e repulsão carço-carço $V_{AB}^{\text{carço}}$ são dados como:

$$V_{\mu\nu,B} = Z_B(\mu^A \nu^A | s^B s^B) + f_2(R_{AB}) \quad (\text{A.86})$$

$$V_{AB}^{\text{carço}} = Z_A Z_B (s^A s^A | s^B s^B) + f_3(R_{AB}) \quad (\text{A.87})$$

onde:

ss simula o efeito de carço atômico pela distribuição de carga de camada de valência ss ;

f_2 e f_3 são expressões do tipo $\exp(-\alpha R_{AB})$ onde α é um parâmetro ajustável de tal maneira que, no limite de $R_{AB} \rightarrow \infty$, a repulsão entre átomos neutros vá a zero.

A principal contribuição para a energia de ligação da molécula está relacionada com as integrais de ressonância de um elétron $\beta_{\mu\nu}$, que são proporcionais às integrais de recobrimento $S_{\mu\nu}$ correspondentes:

$$\beta_{\mu\nu} = f_A(R_{AB}) S_{\mu\nu} \quad (\text{A.88})$$

onde:

$S_{\mu\nu}$ são tratadas analiticamente, e os expoentes orbitais como parâmetros ajustáveis; $f_A(R_{AB})$ possui um parâmetro β ajustável.

Procedimento de Parametrização:

É desejável determinar as melhores formas para as funções paramétricas $f_1 - f_A$, e os valores otimizados de seus parâmetros. O objetivo principal da parametrização é encontrar um conjunto de funções de base e parâmetros que reproduzam todo um conjunto de propriedades que se deseja estudar e uma uniformidade de erros sobre os vários compostos naquele conjunto de base.

Para uma dada escolha de funções $f_1 \dots f_A$, os parâmetros são determinados pelo procedimento de otimização não linear de mínimos quadrados. O problema é achar valores ótimos para o conjunto de parâmetros X_k ($k = 1, \dots, k$) pelo ajuste aos valores medidos Y_ℓ ($\ell = 1, \dots, L$) de L propriedades de M moléculas no conjunto de base. Isto é realizado por:

$$Y = \sum_{\ell=1}^L (\Delta Y_\ell)^2 = \sum_{\ell=1}^L [Y_\ell(\text{calculado}) - Y_\ell(\text{observado})]^2 W_\ell^2 \quad (\text{A.89})$$

tal que Y seja mínimo, como função dos parâmetros X_k . A variável Y_ℓ pode representar qualquer uma das funções de referência: calor de formação, variáveis geométricas, momentos de dipolo e potenciais de ionização, etc e W_ℓ representa um fator de peso para cada função de referência.

O efeito da variação dos termos de um centro $U_{\mu\mu}, g_{\mu\mu},$ e $h_{\mu\mu}$ se mostrou desprezível nos resultados de calor de formação e geometria; então, foram mantidos constantes. Em relação aos momentos de dipolo e potenciais de ionização, $U_{\mu\mu}$ demonstrou ser bastante importante, tendo de ser tratado como um parâmetro variável. A aproximação (A.85) se mostrou superior à (A.86) no cálculo de integrais de repulsão de dois centros, sendo assim escolhida. A função $f_2(R_{AB})$ levou a mudanças não realísticas na eletronegatividade dos átomos em uma molécula; então, definiu-se como $f_2(R_{AB}) = 0$. Em relação a f_3 e f_4 foram consideradas combinações apropriadas de termos contendo parâmetros atômicos:

$$f_3(R_{AB}) = Z_A Z_B (s^A s^A | s^B s^B) [e^{-\alpha_A R_{AB}} + e^{-\alpha_B R_{AB}}] \quad (\text{A.90})$$

onde:

α é um parâmetro atômico ajustável;

(A.91) é uma fórmula completamente empírica.

Uma expressão especial se mostrou mais conveniente para os pares $N-H$ e $O-H$:

$$f_3(R_{XN}) = Z_X Z_N (s^X s^X | s^N s^N) \left[\frac{e^{-\alpha_X R_{XN}}}{R_{XN}} + e^{-\alpha_N R_{XN}} \right] \quad (\text{A.91})$$

onde: $X = N, O$.

α é um parâmetro numérico igual para os dois elementos.

Na expressão da integral de ressonância encontra-se $f_4(R_{AB})$ que é dado por:

$$f_A(R_{AB}) = (\beta_\mu^A + \beta_\lambda^B)/2 \quad (\text{A.92})$$

onde:

β_μ^A é um parâmetro ajustável característico do OA ϕ_μ no átomo A.

Observou-se que em relação às integrais de ressonância e aos expoentes orbitais as aproximações:

$$\beta_s^X = \beta_p^X \quad (X = N, O) \quad (\text{A.93})$$

$$\xi_s^X = \xi_p^X = \xi^X \quad (X = C, N, O) \quad (\text{A.94})$$

não alteram qualitativamente os resultados.

O MNDO como método baseado no NDDO retém todos termos de dois centros envolvendo recobrimento diferencial monoatômico, incluindo interações de multipolos de ordem superior. Deste ponto de vista físico, o MNDO é superior ao INDO que leva em conta somente o monopolo de distribuição da carga. O MNDO, porém, falha na descrição das ligações de hidrogênio e superestima as repulsões entre átomos não ligados. Desta forma foi necessário corrigir a forma da repulsão caroço-caroço, dando origem ao **método denominado Austin Method 1 (AM1)**⁸. A função de repulsão de caroço (CRF) do AM1 é dado como:

$$CRF(AB) = Z_A Z_B \gamma_{ss} [1 + F(A) + F(B)] \quad (\text{A.95})$$

onde:

$$F(A) = \exp(-\alpha_A R_{AB}) + \sum_i K_{A_i} \exp[L_{A_i} (R_{AB} - M_{A_i})^2]$$

$$F(B) = \exp(-\alpha_B R_{AB}) + \sum_j K_{B_j} \exp[L_{B_j} (R_{AB} - M_{B_j})^2]$$

L s são parâmetros que determinam as larguras das Gaussianas.

M e K são parâmetros que foram otimizados.

O formalismo usado no AM1 é essencialmente o mesmo do MNDO, com exceção do CRF. As integrais de repulsão eletrônicas de um centro $g_{\mu\nu}$ e $h_{\mu\nu}$ permanecem inalteradas. Os parâmetros otimizados foram $U_{ss}, U_{pp}, \xi_s, \xi_p, \beta_s, \beta_p$ e os parâmetros K, α, M_χ estão contidos no CRF. O AM1 mostrou-se superior ao MNDO devido ao fato de que as geometrias de equilíbrio estão em maior concordância com os resultados experimentais.

Por fim, o método Parametric Method 3 (PM3), que é também um método baseado no NDDO, difere do AM1 somente nos valores dos parâmetros que foram derivados pela comparação de um número muito maior de propriedades moleculares computadas versus experimento.

Método ZINDO/S

É um método INDO⁹ modificado, parametrizado para reproduzir transições espectroscópicas do *UV*-visível quando usados em combinação com a técnica de interação de configurações. O método reproduz de forma bastante precisa a intensidade das transições, que está relacionada com a força de oscilador¹⁰ e os orbitais envolvidos na transição.

Na aproximação INDO os orbitais de base são ortonormais:

$$\int \phi_{\mu}^A(1)\phi_{\nu}^B(1)d\mathbf{r}_1 = \delta_{\mu\nu} \quad (\text{A.96})$$

c

$$\begin{aligned} (\mu^A\nu^B|\sigma^C\lambda^D) &= (\mu^A\nu^A|\sigma^A\lambda^A) \quad \text{para} \quad A=C \\ &= (\mu^A\nu^A|\sigma^C\sigma^C) = \gamma_{\sigma\sigma} \quad \text{para} \quad A \neq C \end{aligned} \quad (\text{A.97})$$

onde:

μ^A é o orbital atômico ϕ_{μ} centrado em A ;

(A.98) sugere que todas integrais de um centro são mantidas nesta teoria, o que se mostrou importante para a precisão do espectro calculado a partir da computação de interação de configurações (CI).

Os elementos de Fock sob o modelo INDO tornam-se:

$$F_{\mu\mu} = U_{\mu\mu} - \sum_{B \neq A} Z_B(\phi_{\mu}|R_B^{-1}|\phi_{\mu}) + \sum_{\sigma} P_{\sigma\sigma}\gamma_{\mu\sigma} - P_{\mu\mu}\gamma_{\mu\mu} + \Delta C_{\mu\mu}^A; \quad \mu \in A \quad (\text{A.98})$$

$$F_{\mu\nu} = \beta_{\mu\nu} - P_{\mu\nu}\gamma_{\mu\nu} + \Delta C_{\mu\nu}^{AB} \quad \mu \neq \nu \quad (\text{A.99})$$

onde:

$$U_{\mu\mu} = (\phi_{\mu}| -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{Z_A}{R_A}|\phi_{\mu}) + V_{\mu\mu} \quad (\text{A.100})$$

$$\beta_{\mu\nu}^{AB} = \bar{S}_{\mu\nu}(\beta_{\mu}^A + \beta_{\nu}^B)/2 \quad (\text{A.101})$$

$$\Delta C_{\mu\nu}^{AB} = \left\{ \sum_{\sigma,\lambda}^A [P_{\sigma\lambda}(\mu\nu, \sigma\lambda) - P_{\sigma\lambda}(\mu\sigma|\nu\lambda)] + P_{\mu\mu}\gamma_{\mu\nu} - \sum_{\sigma}^A P_{\sigma\sigma}\gamma_{\mu\sigma}\delta_{\mu\nu} \right\} \delta_{AB} \quad (\text{A.102})$$

As integrais de ressonância β_{μ}^1 de (A.102) são parâmetros puramente empírico, que são definidos para reproduzir o espectro experimental.

$\bar{S}_{\mu\nu}$ está relacionado com a matriz de recobrimento $S_{\mu\nu}$:

$$\bar{S}_{\mu\nu} = \sum f_{\ell,m} g_{\ell,m} S_{\mu(m)\nu(m)} \quad (\text{A.103})$$

onde:

$f_{\ell,m}$ são os elementos da matriz de rotação da transformação ao longo de um eixo dado.

$g_{\ell,m}$ são fatores empíricos para melhorar a ordem dos orbitais do tipo π e σ ;

$S_{\mu(m)\nu(m)}$ são as componentes σ ou π das integrais de recobrimento no sistema local: $g_{1,\sigma} = 1.267$ e $g_{1,\pi} = 0.585$.

$$S_{\mu\nu} = 1.267 f_{1\sigma} S_{\sigma\sigma'} + 0.585 f_{1\pi} S_{\pi\pi'}$$

com $g_{\ell,m} = 1$. Esta modificação é útil para corrigir o posicionamento dos OAO's do tipo π em relação aos de simetria σ .

O cálculo autoconsistente é seguido por um cálculo de interação de configurações (CI).

Especificação de Parâmetros:

As integrais de caroço $U_{\mu\mu}$ são tomadas a partir de espectroscopia atômica experimental, e então incorporam os efeitos de potencial efetivo de caroço de um centro $V_{\mu\mu}$. As integrais de dois elétrons de dois centros são tomadas como:

$$\gamma_{\mu\nu} = 1.2 \left(R_{AB} + \frac{2.4}{F^0(\mu\mu) + F^0(\nu\nu)} \right)^4 \quad (\text{A.104})$$

onde:

$F^0(\mu\mu)$ são integrais de dois elétrons de um centro escolhidas como:

$$F^0(\mu\mu) = I_{\mu} - A_{\mu} \quad (\text{A.105})$$

onde:

I_μ e A_μ são potenciais de ionização e afinidade eletrônica.

Método VEH (Valence effective Hamiltoniano)¹¹

O método VEH (Hamiltoniano efetivo de valência) é um método completamente teórico que fornece resultados de qualidade *ab initio* com tempo computacional pequeno, devido à determinação somente de integrais de um elétron, e sem ciclos iterativos SCF. O Hamiltoniano de Fock efetivo de uma molécula é escrito como:

$$F_{\text{efet.}} = -\frac{\Delta}{2} + \sum_A V_A \quad (\text{A.106})$$

onde:

$-\frac{\Delta}{2}$ é a energia cinética de um elétron;

V_A é o potencial efetivo do átomo A .

Por razões computacionais os potenciais atômicos são não locais e dados por:

$$V_A = \sum_\ell \sum_m \sum_{i,j} C_{ij,\ell m}^A |x_{i\ell m}^A \rangle \langle x_{j\ell m}^A| \quad (\text{A.107})$$

onde:

os índices ℓ, m definem a dependência angular de V_A ;

$C_{ij,\ell m}$ são coeficientes numéricos;

$x_{i\ell m}^A$'s são funções Gaussianas normalizadas do tipo:

$$x_{i\ell m} = N_i r^\ell \exp[-\alpha_i r^2] Y_{\ell m}(\theta, \varphi) \quad (\text{A.108})$$

onde:

N_i é o fator de normalização;

$Y_{\ell m}(\theta, \varphi)$ são harmônicos esféricos.

Para parametrizar os potenciais atômicos foram feitos, num primeiro passo, cálculos SCF com conjunto de base mínima, e então, com um conjunto de base zeta duplo. Para cada molécula o operador de Fock é:

$$F = \sum_{\nu} \varepsilon_{\nu} |\varphi_{\nu}\rangle \langle \varphi_{\nu}| \quad (\text{A.109})$$

onde:

ν é o índice que varia sobre todos os estados ocupados;

φ_{ν} são orbitais de valência determinados a partir de um conjunto de base mínima;

ε_{ν} são energias obtidas a partir de um conjunto de base zeta duplo.

A escolha do operador de Fock teórico F , leva a Hamiltonianos de valência efetiva (A.107) que fornecem energias monoelétrônicas de precisão zeta duplo quando resolvida com um conjunto de base mínima.

Numa segunda etapa da parametrização de potenciais atômicos para os átomos de Carbono e Hidrogênio, por exemplo, estarão envolvidas as moléculas de Etano, Butadieno e Acetileno. Esta parametrização é determinada pela minimização da quantidade:

$$\{ (F - F_{\text{efct.}} | F - F_{\text{efct.}})_{\text{Etano}} + (F - F_{\text{efct.}} | F - F_{\text{efct.}})_{\text{Butadieno}} + (F - F_{\text{efct.}} | F - F_{\text{efct.}})_{\text{Acetileno}} \} \quad (\text{A.110})$$

onde:

$(F - F_{\text{efct.}} | F - F_{\text{efct.}})$ é a norma do vetor $F - F_{\text{efct.}}$ no subespaço dos orbitais de valência ocupados.

Em suma:

- Os coeficientes $C_{ij,lm}$ de V_A da eq. (A.108) são obtidas pela solução por um sistema linear de equações;

Os expoentes α_i das funções Gaussianas da eq. (A.109) são obtidos pela minimização de (A.111).

Os potenciais obtidos são aplicáveis a toda uma série de compostos garantindo uma boa precisão nos resultados. Estes potenciais, como é interessante ressaltar, são obtidos completamente a partir de primeiros princípios.

A 1ª energia de transição é mais baixa do que a observada experimentalmente e o espectro de valência reproduz de forma bastante precisa o resultado experimental.

Referências

- [1] Cerius^{2TM} by Molecular Simulations Incorporated (1994).
- [2] A.K. Rappé, C.J. Casewit, K.S. Colwell, W.A. Goddard III e W.M. Skiff, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 10024 (1992).
- [3] A.K. Rappé e W.A. Goddard III *J. Phys. Chem.*, **95**, 3358 (1991).
- [4] A. Szabo e N.S. Ostlund, em *Modern Quantum Chemistry*, McGraw-Hill, (New York, 1989), pág. 64.
- [5] HyperChemTM Copyright © 1994 Hypercube, Inc.
- [6] I.N. Levine, em *Quantum Chemistry*, Prentice-Hall, (New Jersey, 1991), seção 8.5.
- [7] J.S. Michael, M.J.S. Dewar e W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 15 (1977).
- [8] M.J.S. Dewar, E.G. Zoebisch, E.F. Healy e J.J.P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 3902 (1985).
- [9] W.P. Anderson, W.D. Edwards e M. C. Zerner, *Inorg. Chem.*, **25**, 2728 (1986).
- [10] L. Salem, *The Molecular Orbital Theory of Conjugated Systems*, W.A. Benjamin, (London, 1972), seção 7.3. [11] J.L. Brédas, R.R. Chana, R. Silbery, G. Nicolas e Ph. Durand, *J. Chem. Phys.*, **75**, 1 (1981).