

Paulo Henrique Ribeiro Peixoto

Estrutura Eletrônica e Polarizabilidades de Betaínas

Tese apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre. Departamento de Física, Universidade Federal de Pernambuco.

Orientador: Prof. Celso Pinto de Melo.

Recife

2002

E quando perguntado sobre seus projetos, ele respondeu: “Não quero prender-me a planos ou metas; não é que não os faça, só não quero ser deles escravo. Peço a Deus que me ajude a ser tão útil quanto for a mim possível. Nisto está minha alegria.” E lhe disseram: “o que haverão de achar disso aqueles que o rodeiam?” Então disse: “Infelizmente a maioria de nós se interessa mais em ser agradável aos homens do que ao Pai.”

Anônimo

Aos meus pais, Raimundo e Miralva.

À minha esposa, Isabel.

Aos meus filhos, João Victor e João Henrique.

Agradecimentos

Agradeço ao Pai, por todas as oportunidades que me são dadas e tantas vezes desperdiçadas.

Aos meus pais, Raimundo (Tita) e Miralva, que em meio a tantas dificuldades conseguiram criar dignamente seus oito filhos, dos quais sou o caçula. Sem seu amor, esforço e dedicação eu não teria aqui chegado. São, sobretudo, meus maiores amigos.

À minha esposa, Isabel (Bel), que esteve sempre presente em todas as etapas da minha formação profissional (desde a época do vestibular). Incrível ter sido possível encontrar uma mulher como ela. Sou grato por tudo.

Aos meus filhos, João Victor e João Henrique, por me proporcionarem tantas alegrias. Olhar para eles me faz lembrar quais são realmente os maiores valores da vida.

Aos meus irmãos, Silvan (meu padrinho), Antônio Evandro (Tonho), José Irlando (Tilando, Lando), e minhas irmãs, Silvane (Vane - minha madrinha), Rosane (Nane), Rosângela (Lala) e Arlene (Lena) (eu sou Lego, completando o trio Lala, Lena e Lego), pela excelente convivência que tivemos nesses anos todos. Termos nascido juntos foi para mim um grande prazer.

Às minhas cunhadas Gemima (Mima) e Vasti (Vazinha) - pelo enorme apoio que têm dado a mim e a Bel - Betinha, por ajudas diversas (incluindo empréstimos do cartão de crédito) e Lúcia, que, mesmo distante, demonstra sempre interesse por nossa família. Aos meus cunhados Isaac, Marquinhos, Daniel e David, pela amizade e também pelos “auxílios mecânicos” (carro velho dá muito problema).

Às minhas cunhadas Beatriz e Flávia, pela agradável convivência. Aos meus cunhados Fernando (Cinando, Merrém), por seu espírito sempre alegre, e Silvano (Tchê), pela amizade.

Aos meus sobrinhos e sobrinhas, por tantos momentos bons.

Aos meus guias espirituais, que pacientemente me ajudam nesta caminhada terrena, na qual dou tantos tropeços. Obrigado, amigos.

Aos meus companheiros de sala, Israel Viana (Mirraé, Miguel, Natanael, ...), cuja amizade foi uma das maiores aquisições ao longo deste mestrado, Pedro Hugo (ou Peter Parker, o “Homem-Aranha”) e Laércio Dias, amigos de mais longas datas. Parafraseando meu amigo Laércio, nestes dois anos discutimos desde questões

metafísicas a coisas como a profundidade de letras de certas canções (p. ex., carrinho-de-mão, pá pá parararara ...), e a violação de leis da física em seriados de TV como Super-Homem, Spectroman, Flash, etc.

Às pessoas com as quais convivi no grupo de Polímeros Não-Convencionais: Helinando (companheiro de “marmikent”), Chico, Mara, Clécio, Virgínia, Alexandro, Edson, Cláudio Florídia, George, André, Andréa, Otávio, Antônio Vaz, Demétrio, e tantos outros.

Aos amigos com os quais convivi no DF: Aílton, Cássia, Eric, Mário Henrique, Fernando Parísio, Ferraz, Jonas, Clécio Leão, Wilton, Antônio de Pádua, Alexandre Carvalho, Patrícia Façanha, Marcelo, Márcio, Fred e Ana Maia.

Ao pessoal do curso de quântica: Tâmara, Sérgio, Rafael, Gerson, Ricardo, Antônio e Vlademir.

Aos funcionários do DF, especialmente a Seu Ivo, Linet, Paula Frassinete e Ana.

Ao CNPq, pela bolsa de mestrado concedida.

Por fim, ao Prof. Celso, pela orientação e confiança, além do apoio em certos momentos difíceis de minha vida.

Resumo

Esta tese é dedicada a um estudo teórico da estrutura eletrônica e de propriedades ópticas de um total de 66 betaínas piridínicas pertencentes a 6 diferentes famílias, realizado através de cálculos semi-empíricos e *ab initio*. As moléculas de cada uma dessas famílias possuem características semelhantes por terem um mesmo grupo tipicamente doador de elétrons conectado por pontes poliênicas de tamanho crescente a um outro determinado grupo tipicamente aceitador de elétrons. Inicialmente, apresentamos uma investigação da distribuição espacial dos orbitais moleculares de fronteira (HOMO e LUMO) nessas betaínas e mostramos que, como esperado, nas menores moléculas de cada família o HOMO [LUMO] está mais concentrado na extremidade que contém o grupo doador [aceitador]. Nas maiores moléculas, porém, uma vez que o comprimento da ponte conjugada atinja um valor limite verificamos haver uma inversão bem definida e inesperada na distribuição destes orbitais. Mostramos também que este comportamento peculiar, não observado anteriormente para qualquer outro sistema tipo doador-aceitador, é responsável por uma inversão no sentido da transferência de elétrons intramolecular foto-induzida, ou seja, uma vez ocorrendo a inversão HOMO-LUMO pode ser alterado o caráter doador ou aceitador dos grupos presentes na molécula. Em seguida, são discutidos os resultados de uma investigação da polarizabilidade linear (α) e primeira hiperpolarizabilidade (β) desses sistemas, quando mostramos que o valor de β para os membros de uma dada família cresce rapidamente com o tamanho da ponte conjugada, e tende a uma aparente saturação. Isso indica que as moléculas com propriedades ópticas não lineares de segunda ordem mais promissoras talvez sejam aquelas de tamanho intermediário e não as menores, estudadas por J. Abe e Y. Shirai^[1]. Verificamos ainda que o efeito da inversão HOMO-LUMO não tem maior influência sobre as polarizabilidades α e β nessas betaínas. Por fim, apresentamos uma investigação inicial à procura de outros sistemas que apresentem inversão HOMO-LUMO. Os resultados obtidos permitem concluirmos que a ponte conjugada desempenha um papel fundamental para a manifestação desse fenômeno.

[1] J. Abe e Y. Shirai, *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 4705 (1996).

Abstract

This thesis is dedicated to a theoretical study of the electronic structure and optical properties of betaine molecules carried at the semiempirical and *ab initio* levels. The charge distribution, the dipole moment and the linear (α) and first nonlinear (β) polarizabilities of a total of 66 betaine molecules belonging to 6 different families were calculated. Within a given family, all molecules possess a same pair of standard electron donor and acceptor groups connected by conjugated bridges of increasing sizes. An initial study of the space distribution of the frontier molecular orbitals (HOMO and LUMO) in these betaines reveal that, as it could be expected, in the smaller members of each family the HOMO [LUMO] is more concentrated in the extremity that contains the donor [acceptor] group. However, we have verified that once the size of the conjugated bridge is increased beyond a certain critical value a definite and unexpected inversion in the spatial distribution of these orbitals takes place. We show that this peculiar behavior, which has not been previously described for any DA system, accounts for an inversion of the direction of the characteristic photoinduced intramolecular electron transfer of the betaines. As a consequence, we have been able to show that the donor or acceptor character of the electron transfer groups in the molecule deviates from its standard behavior once the HOMO-LUMO inversion takes place. However, our results also indicate that the observed HOMO-LUMO inversion is not directly reflected in the corresponding values of the polarizabilities α and β . Even so, we have also been able to show that, contrary to what it is observed in other conjugated systems of increasing sizes, the absolute value of the first hyperpolarizability β of the molecules of a given family, which initially grows very fast with the size of the conjugated bridge, soon tends to an apparent saturation. Therefore, amongst these betaine compounds the molecules with most promising nonlinear second order optical properties are those of intermediate sizes. Finally, we present an initial investigation of other systems that could be candidates to exhibit a similar HOMO-LUMO inversion, where we show that the nature of the connecting bridge between the electron transfer groups plays a crucial role for the occurrence of this phenomenon.

Sumário

1	Introdução	10
2	Teoria, Conceitos Básicos e Revisão da Literatura	13
2.1	Química teórica e química computacional: uma visão geral.....	13
2.2	Introdução à teoria de estrutura eletrônica (tratamento <i>ab initio</i>).....	16
2.2.1	A aproximação de Born-Oppenheimer.....	17
2.2.2	O princípio da anti-simetria.....	19
2.2.3	Teoria de orbitais moleculares.....	20
2.2.4	A aproximação de Hartree-Fock.....	22
2.2.5	As equações de Roothaan.....	24
2.2.6	Análise populacional de Mulliken.....	28
2.2.7	Conjuntos de base poliatômicos.....	32
2.2.8	Interação de Configuração.....	37
2.3	Métodos de estrutura eletrônica semi-empíricos.....	39
2.4	Cálculo de polarizabilidades estáticas.....	42
2.5	Transferência de elétrons intramolecular foto-induzida.....	46
2.6	Betaínas.....	47
3	Resultados e Discussão	49
3.1	Estudo dos OMFs e seus primeiros vizinhos em betaínas piridínicas.....	49
3.2	TEIF nas betaínas piridínicas investigadas.....	69
3.3	Geometria molecular e inversão HOMO-LUMO.....	81
3.4	Polarizabilidades das betaínas investigadas.....	84
3.5	Em busca de outros sistemas que apresentem inversão HOMO-LUMO.....	90
4	Conclusões e Perspectivas	99
4.1	Conclusões.....	103

4.2 Perspectivas.....	104
Referências Bibliográficas	106
A Alguns Livros de Interesse	110

Capítulo 1

Introdução

Esta tese versa sobre um estudo teórico da estrutura eletrônica e de propriedades ópticas de um total de 66 betaínas piridínicas pertencentes a 6 diferentes famílias¹, realizado através de cálculos semi-empíricos e *ab initio*². As moléculas de uma dada família possuem em comum um mesmo par de grupos doador (D) e aceitador (A) de elétrons, conectados por pontes poliênicas de tamanho crescente. Essas betaínas pertencem, portanto, à classe mais geral de sistemas DA, bastante estudados por sua importância em processos onde o rearranjo de carga molecular (por exemplo, decorrente de uma transferência de elétrons foto-induzida, do grupo D para o grupo A) desempenha um papel fundamental, como em fotossíntese, solvatocromismo e absorção óptica não linear^[1, 2]. Ao longo deste trabalho, porém, verificamos que essas betaínas apresentam propriedades peculiares quanto ao sentido da transferência de elétrons intramolecular foto-induzida (TEIF) e ao papel doador ou aceitador desempenhado pelos grupos cíclicos nas mesmas, o que é determinado pelo tamanho da ponte conjugada que separa estes grupos.

Sob excitação óptica, sistemas DA convencionais apresentam transferência de elétrons do grupo D para o grupo A *independentemente do tamanho da ponte conjugada*^[3] (e em algumas casos, mesmo do tipo saturada^[4]) conectando os mesmos³,

¹ Betaínas possuem a propriedade incomum de apresentarem uma grande separação de cargas no estado fundamental (devido à presença de um nitrogênio quaternário em sua estrutura), que é em geral reduzida no estado excitado.

² Em física molecular, os chamados cálculos *ab initio* são aqueles realizados “do início”, isto é, utilizando apenas algumas constantes fundamentais da física (como carga e massa dos elétrons, a constante de Planck e a velocidade da luz) e uma série de aproximações físicas rigorosas. Os chamados cálculos semi-empíricos, por sua vez, fazem uso de dados experimentais (daí o termo “semi-empírico”), através de parametrizações.

³ Naturalmente, supondo a ponte pequena o suficiente para não impedir a interação, através da ponte, entre os grupos D e A.

já que a extensão da ponte não deve em princípio alterar o caráter doador ou aceitador dos grupos (o que justifica mantermos o uso dos termos D e A para designá-los). Em uma interpretação com base na teoria de orbitais moleculares, esta transferência de elétrons sempre no sentido D→A, independentemente do tamanho da ponte, está ligada à maior concentração do HOMO [LUMO]¹ observada sempre no lado da molécula contendo o grupo D [A], e à aproximação de que a absorção óptica pode ser caracterizada essencialmente como uma transição HOMO→LUMO^[1, 5]. A principal conclusão deste trabalho é a descoberta de uma inversão anômala na distribuição espacial do HOMO e do LUMO ao passarmos dos menores para os maiores membros nas famílias de betaínas piridínicas investigadas. Disso naturalmente decorre uma inversão no sentido da TEIF uma vez estabelecida a inversão HOMO-LUMO, com a conseqüente alteração do caráter originalmente doador ou aceitador de um ou de ambos os grupos presentes na molécula. Ou seja, nessas betaínas, o sentido da transferência de elétrons após absorção de um fóton e o papel doador ou aceitador dos grupos nas mesmas depende do tamanho da ponte conjugada que os separa. Ao melhor de nosso conhecimento, esse comportamento, que não é verificado em sistemas tipo doador-aceitador convencionais, nunca foi anteriormente descrito na literatura.

Neste trabalho, apresentamos também os resultados de uma investigação da polarizabilidade linear (α) e primeira hiperpolarizabilidade (β) das betaínas analisadas, quando verificamos que o valor de β para os membros de uma dada família cresce rapidamente com o tamanho da ponte conjugada, tendendo em seguida a uma aparente saturação. Isso indica que para cada uma das famílias examinadas as moléculas com propriedades ópticas de segunda ordem mais promissoras talvez sejam aquelas de tamanho intermediário e não as menores, pioneiramente estudadas por J. Abe e Y. Shirai^[6]. Verificamos ainda que o efeito da inversão HOMO-LUMO não tem maior influência sobre as polarizabilidades α e β nessas betaínas.

Por fim, comunicamos ainda os resultados de uma investigação inicial à procura de outros sistemas que apresentem inversão HOMO-LUMO. Os resultados obtidos permitem concluirmos que a ponte conjugada desempenha um papel fundamental para a manifestação desse fenômeno.

¹ O HOMO [LUMO] corresponde ao orbital molecular ocupado [desocupado] de maior [menor] energia, da sigla em inglês, *Highest Occupied Molecular Orbital* [*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*].

Esta tese está organizada da seguinte maneira:

- No Capítulo 2 apresentamos a revisão de um conjunto mínimo de informações necessárias à compreensão deste trabalho por um leitor não especializado na área de física molecular, mas com conhecimentos básicos em mecânica quântica. Em especial, as seções 2.5 e 2.6 (principalmente pelos artigos lá citados) podem ser também de interesse para o leitor que, embora trabalhe com física molecular, não tenha maior familiaridade com sistemas tipo doador-aceitador (em particular, betaínas).
- O Capítulo 3 contém os resultados obtidos em nosso estudo teórico da estrutura eletrônica e das polarizabilidades de betaínas piridínicas, com as discussões pertinentes. Na seção 3.1, apresentamos resultados gráficos e numéricos relativos à inversão HOMO-LUMO observada nas famílias de betaínas investigadas, além de um estudo da distribuição espacial de orbitais moleculares vizinhos ao HOMO e ao LUMO (HOMO-1, HOMO-2, LUMO+1, LUMO+2) e da variação da energia do HOMO e do LUMO com o tamanho da ponte conjugada em cada família. Já na seção 3.2 são discutidos os resultados do estudo da influência da inversão HOMO-LUMO no processo de transferência de elétrons intramolecular foto-induzida em cada uma das famílias de betaínas piridínicas investigadas. Uma análise das geometrias moleculares otimizadas das betaínas investigadas é feita na seção 3.3, onde mostramos de que forma um afastamento da geometria otimizada anula a ocorrência da inversão HOMO-LUMO nessas famílias de betaínas. Por sua vez, a seção 3.4 é dedicada aos resultados dos cálculos de α e β para as seis famílias de betaínas, quando não apenas comparamos esses resultados com aqueles obtidos para um sistema de moléculas DA padrão, como também para as moléculas de uma das famílias de betaínas com suas geometrias artificialmente modificadas de modo a não mais apresentarem inversão HOMO-LUMO. Finalmente, na seção 3.5 apresentamos os resultados de um estudo à procura de outros sistemas moleculares que apresentem inversão HOMO-LUMO.
- O Capítulo 4 contém as principais conclusões alcançadas e as perspectivas de possível continuidade para este trabalho.
- Por fim, no Apêndice A, sugerimos alguns livros da área de física molecular para o leitor interessado.

Capítulo 2

Teoria, Conceitos Básicos e Revisão da Literatura

2.1 Química teórica e química computacional: uma visão geral

Em seus primórdios, a química era considerada uma ciência puramente experimental. Os fundamentos teóricos para a descrição do comportamento de elétrons e núcleos em sistemas moleculares e a formação de ligações químicas foram estabelecidos nas três primeiras décadas do século passado, com o advento da mecânica quântica^[7].

A busca de metodologias adequadas para resolver a equação de Schrödinger tem sido um tema central para a química teórica. Inicialmente, as dificuldades matemáticas apontadas por Dirac impedem que a mecânica quântica traga avanços qualitativos importantes para a química. Trabalhos iniciais de Heitler e London em 1927 sobre a molécula de H_2 ^[8] e de Hylleraas em 1928-1930 sobre o átomo de hélio^[9] foram importantes para a afirmação da nova metodologia, ao mesmo tempo que descortinaram as dificuldades para o tratamento de sistemas multieletrônicos. O trabalho de Heitler e London para a molécula de H_2 é um marco importante para a compreensão da ligação química: eles mostraram relações entre a nova teoria quântica e a sugestão de G. N. Lewis, formulada em 1916, sobre a formação da ligação química através do compartilhamento de elétrons^[10]. Apesar das dificuldades enfrentadas para efetuar

cálculos com a nova teoria, os avanços qualitativos daí obtidos são inúmeros e importantes, emergindo assim uma compreensão sofisticada da natureza da ligação química. Destes avanços iniciais surge uma nova abordagem para a química, a química quântica, cujas origens estão sintetizadas em várias publicações, com destaque para o livro “The Chemical Bond”, escrito por Linus Pauling em 1939^[11].

Na prática, a equação de Schrödinger deve ser resolvida por modelos matemáticos aproximados para os quais existe a possibilidade de solução, com o auxílio de um computador. O advento de poderosos computadores digitais e da crescente eficiência de programas computacionais tem resultado em progressos significativos em anos recentes, tanto no desenvolvimento de modelos mecânico quânticos aproximados cada vez mais sofisticados quanto na aplicação desses modelos a problemas de importância em química. Atualmente, podemos dizer que a química computacional é suficientemente robusta para proporcionar uma abordagem independente para a química, não apenas reproduzindo muitos resultados experimentais com boa precisão, mas também possibilitando investigações difíceis e muitas vezes inacessíveis ao trabalho experimental, como o estudo de moléculas fora do equilíbrio ou arranjos moleculares hipotéticos. Não podemos esquecer de mencionar ainda sua grande utilização na indústria farmacêutica, através, por exemplo, da simulação de complicadas rotas de síntese para a obtenção da substância de interesse. Dado o elevado custo de muitos reagentes e a enorme variedade de caminhos de reação possíveis, fica claro o enorme potencial científico e mesmo econômico que esta nova ferramenta representa.

Mas a química computacional não se apóia somente na mecânica quântica. Muitas informações sobre sistemas moleculares podem ser obtidas a partir do uso das leis da física clássica, introduzindo-se um conjunto de parametrizações: são os chamados métodos de mecânica molecular. Há também a teoria do funcional de densidade (TFD), cuja contribuição rendeu a Walter Kohn o prêmio Nobel de química em 1998 (juntamente com J. A. Pople, por sua contribuição ao desenvolvimento de métodos computacionais em química quântica). Na TFD, ao invés da função de onda do sistema, considera-se a densidade eletrônica $r(\mathbf{r})$. A energia total do sistema é escrita

como um funcional de $r(\mathcal{F})$, ou seja, $E[r(\mathcal{F})]$ ¹. Concluiremos esta seção resumizando os métodos empregados na química computacional e suas principais potencialidades.

Há duas grandes áreas na química computacional voltadas à estrutura de moléculas e suas reatividades: *mecânica molecular* e *teoria de estrutura eletrônica*. Elas fazem os mesmos tipos básicos de cálculo:

- Calculam a energia de uma estrutura molecular particular (definida pelo arranjo espacial dos núcleos atômicos). Propriedades relacionadas à energia também podem ser preditas por alguns métodos.
- Realizam otimizações de geometria, localizando, nas “proximidades” da estrutura molecular inicial especificada, tanto estruturas estáveis (que correspondem a um mínimo na superfície de energia) quanto estruturas de transição (que correspondem a pontos de sela nessa superfície).
- Calculam frequências vibracionais em moléculas resultantes do movimento interatômico relativo. Frequências dependem da segunda derivada da energia com respeito à estrutura atômica, e cálculos de frequência podem também prever outras propriedades que dependem de segundas derivadas. Cálculos de frequências não são possíveis ou práticos para todos os métodos químico computacionais.

As simulações em mecânica molecular usam as leis da física clássica para prever estruturas e propriedades de moléculas. Métodos de mecânica molecular estão implementados em diversos programas computacionais, por exemplo, no HyperChem^[12]. Há muitos métodos de mecânica molecular diferentes, cada um sendo caracterizado pelo seu campo de força particular. Métodos de mecânica molecular não tratam explicitamente os elétrons em uma molécula; os cálculos são feitos baseados nas interações entre os núcleos. Efeitos eletrônicos são incluídos implicitamente em campos de força através de parametrizações. (É uma espécie de modelo “massa-mola”.) Esta aproximação torna os cálculos de mecânica molecular computacionalmente bastante rápidos, permitindo que eles sejam usados para sistemas moleculares contendo muitos milhares de átomos. Porém, esses cálculos possuem inúmeras limitações, dentre as quais destacamos a seguinte: como os efeitos eletrônicos são incluídos implicitamente, os

¹ Um funcional é uma expressão matemática onde a variável independente é uma função.

métodos de mecânica molecular não podem tratar problemas químicos onde efeitos eletrônicos predominem, tais como a formação ou a quebra de ligação.

Os métodos de estrutura eletrônica se apóiam nas leis da mecânica quântica. Segundo a mecânica quântica, a energia e outras propriedades observáveis de uma molécula podem ser obtidas resolvendo-se a equação de Schrödinger para a mesma. Soluções exatas da equação de Schrödinger, porém, só foram obtidas para um número limitadíssimo de sistemas físicos. Assim, os métodos de estrutura eletrônica são caracterizados por suas várias aproximações matemáticas para a solução desta equação. Há duas maiores classes de métodos de estrutura eletrônica: métodos semi-empíricos e métodos *ab initio*. Nos métodos semi-empíricos, parte das grandezas intermediárias a serem calculadas são substituídas por parâmetros ajustados para a reprodução de dados experimentais ou resultados teóricos obtidos por um método *ab initio* e, muitas vezes, parte da álgebra matricial é simplificada pelo desprezo de elementos de matriz considerados menos importantes para representar a interação entre elétrons do sistema. Os métodos *ab initio*, ao contrário dos métodos de mecânica molecular e dos métodos semi-empíricos, não fazem uso de parâmetros experimentais em seus cálculos. Toda a computação está baseada apenas nas leis da mecânica quântica e nos valores de um pequeno número de constantes físicas: a velocidade da luz, a massa e carga do elétron e a constante de Planck. Os métodos do funcional de densidade, baseados na TFD, citada acima, constituem uma terceira classe de métodos de estrutura eletrônica. Neste trabalho, não fizemos uso de métodos desse último tipo.

2.2 Introdução à teoria de estrutura eletrônica (tratamento *ab initio*)

Nesta seção, apresentaremos idéias básicas relativas à teoria de estrutura eletrônica *ab initio*. No Apêndice A, sugerimos alguns livros sobre o assunto para o leitor interessado.

2.2.1 A aproximação de Born-Oppenheimer

Estamos interessados em obter soluções aproximadas para a equação de Schrödinger independente do tempo

$$\hat{H}\Phi = E\Phi, \quad (2.1)$$

onde $\hat{H}$ é o operador Hamiltoniano para um sistema de M núcleos e N elétrons descritos pelos vetores posição $\mathbf{R}_A$ ($A = 1, \dots, M$) e $\mathbf{r}_i$ ($i = 1, \dots, N$), respectivamente.

Este Hamiltoniano é composto pelos seguintes termos:

- termo de energia cinética dos elétrons: $\sum_{i=1}^N -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2$,
- termo de energia cinética dos núcleos: $\sum_{A=1}^M -\frac{\hbar^2}{2m_A} \nabla_A^2$,
- termo de atração coulombiana entre elétrons e núcleos: $\sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_A e^2}{r_{iA}}$,
- termo de repulsão coulombiana entre elétrons: $\sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_{ij}}$,
- termo de repulsão coulombiana entre núcleos: $\sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_A Z_B e^2}{R_{AB}}$,

onde Z_A é o número atômico do átomo A , $r_{ij} \equiv |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$, $r_{iA} \equiv |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|$ e $R_{AB} \equiv |\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|$.

Em unidades atômicas^[13], obtemos:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{A=1}^M -\frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M -\frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}, \quad (2.2)$$

onde $M_A = m_A / m_e$.

Podemos simplificar o Hamiltoniano acima considerando o fato de que os núcleos, sendo muito mais massivos do que os elétrons, devem se mover muito mais lentamente do que estes. Assim, com boa aproximação, na maioria dos casos podemos considerar os elétrons em uma molécula movendo-se no campo gerado por núcleos

fixos. Com esta hipótese, chamada aproximação de Born-Oppenheimer, na Eq. (2.2) o termo de energia cinética dos núcleos pode ser desprezado, enquanto aquele correspondente à repulsão entre os núcleos pode ser considerado constante, de modo que podemos reescrever esta equação como

$$\hat{H} = \hat{H}_{elet} + \hat{H}', \quad (2.3)$$

onde

$$\hat{H}_{elet} = \sum_{i=1}^N -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M -\frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.3a)$$

e

$$\hat{H}' = \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} = \text{constante} \equiv E'. \quad (2.3b)$$

Como os Hamiltonianos $\hat{H}$ e $\hat{H}_{elet}$ diferem apenas por uma constante (E'), eles devem possuir os mesmo autoestados, que representaremos por Φ_{elet} . Assim, com a aproximação acima, substituímos o problema de resolver a Eq. (2.1) pelo problema de resolver a equação

$$\hat{H}_{elet} \Phi_{elet} = E_{elet} \Phi_{elet}. \quad (2.4)$$

A busca de soluções para a Eq. (2.4) constitui o chamado *problema eletrônico*, que trata do movimento elétrons no campo gerado por núcleos atômicos fixos. Uma vez resolvido este problema, é subsequente possível obter informações quanto ao movimento dos núcleos, através do seguinte procedimento. Como os elétrons se movem muito mais rapidamente do que os núcleos, é uma aproximação razoável substituir na Eq. (2.2) os termos eletrônicos por valores médios correspondentes, calculados usando a função de onda eletrônica. Obtemos assim o Hamiltoniano nuclear para o movimento dos núcleos no campo médio gerado pelos elétrons:

$$\hat{H}_{nuc} = \sum_{A=1}^M -\frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + \left\langle \sum_{i=1}^N -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M -\frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \right\rangle, \quad (2.5)$$

onde o último termo corresponde a $\langle \hat{H}_{elet} \rangle = \langle \Phi_{elet} | \hat{H}_{elet} | \Phi_{elet} \rangle = E_{elet}$. Note que na Eq. (2.5) E_{elet} depende explicitamente das coordenadas nucleares, pois a média $\langle \Phi_{elet} | \hat{H}_{elet} | \Phi_{elet} \rangle$ é calculada para uma configuração nuclear fixa, e nesta equação (ao contrário da Eq. (2.4), onde E_{elet} possui uma dependência paramétrica com relação às coordenadas dos núcleos) as coordenadas nucleares não são mantidas fixas.

Podemos escrever a energia potencial para o movimento nuclear como

$$E_{tot}(\{\mathbf{R}_A\}) = E_{elet}(\{\mathbf{R}_A\}) + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}, \quad (2.6)$$

de modo que a Eq. (2.5) pode ser reescrita como

$$\hat{H}_{nuc} = \sum_{A=1}^M -\frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + E_{tot}(\{\mathbf{R}_A\}). \quad (2.7)$$

Ou seja, a função $E_{tot}(\{\mathbf{R}_A\})$ descreve uma superfície de energia potencial para o movimento dos núcleos no campo médio gerado pelos elétrons. Pontos de mínimo local nesta superfície de energia correspondem a geometrias moleculares de equilíbrio¹. Pontos de sela correspondem a estruturas de transição entre duas geometrias de equilíbrio. Soluções para a equação nuclear

$$\hat{H}_{nuc} \Phi_{nuc} = E_{nuc} \Phi_{nuc} \quad (2.8)$$

descrevem vibração, rotação e translação da molécula. Daqui em diante, nos concentraremos apenas no problema eletrônico, e omitiremos o índice “elet”.

2.2.2 O princípio da anti-simetria

O Hamiltoniano eletrônico na Eq. (2.3a) depende apenas das coordenadas espaciais dos elétrons. Para descrever completamente o estado de um elétron é

¹ A obtenção de estruturas com geometria de equilíbrio é uma das grandes atividades na área de química quântica. Comumente, é o primeiro passo (e, em geral, o que consome mais tempo) no cálculo de propriedades moleculares.

necessário, porém, especificar seu spin. No contexto da teoria quântica não-relativística fazemos isso introduzindo duas funções de spin, α e β , correspondendo respectivamente a orientações do spin “para cima” e “para baixo”. Assim, neste formalismo, um elétron é descrito não apenas pelas três coordenadas espaciais, $\mathcal{P}$, mas também por uma coordenada de spin ω . Denotamos estas quatro coordenadas coletivamente por $\mathcal{P} = (\mathcal{P}, \omega)$. A função de onda de um sistema de N elétrons é então uma função de $\mathcal{P}_1, \mathcal{P}_2, \dots, \mathcal{P}_N$, de modo que podemos escrever $\Phi = \Phi(\mathcal{P}_1, \mathcal{P}_2, \dots, \mathcal{P}_N)$.

De acordo com o princípio da anti-simetria ou princípio de exclusão de Pauli^[14], uma função de onda de muitos elétrons deve ser anti-simétrica com respeito à permutação da coordenada $\mathcal{P}$ de dois elétrons quaisquer, ou seja,

$$\Phi(\mathcal{P}_1, \dots, \mathcal{P}_i, \dots, \mathcal{P}_j, \dots, \mathcal{P}_N) = -\Phi(\mathcal{P}_1, \dots, \mathcal{P}_j, \dots, \mathcal{P}_i, \dots, \mathcal{P}_N). \quad (2.9)$$

Assim, a função de onda exata para o problema de N elétrons deve não apenas satisfazer à equação de Schrödinger, mas também ser anti-simétrica, no sentido da Eq. (2.9). Nas subseções seguintes, discutiremos métodos para obter soluções aproximadas para este problema.

(OBS.: Se a função de onda para um sistema de partículas indistinguíveis é anti-simétrica [simétrica] com respeito à troca de duas partículas quaisquer, estas partículas são chamadas férmions [bósons]^[15]. Férmions e bósons possuem propriedades estatísticas bastante diferentes. Ocorre que todas as partículas com spin semi-inteiro [inteiro] são férmions [bósons]. Esta conexão entre spin e estatística pode ser provada na mecânica quântica relativística; na teoria não-relativística, deve ser tomada como um postulado adicional.)

2.2.3 Teoria de orbitais moleculares

A teoria de orbitais moleculares é uma abordagem para a mecânica quântica molecular que usa funções de um elétron ou *orbitais* para aproximar a função de onda total.

Um *orbital espacial* $y_i(\mathbf{r})$ é uma função do vetor posição $\mathbf{r}$ e possui interpretação estatística usual, de forma que $|y_i(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r}$ é a probabilidade de encontrar o elétron no elemento de volume $d\mathbf{r}$ em torno de $\mathbf{r}$. Porém, para descrever completamente um elétron é preciso especificar seu spin. A função de onda para um elétron que descreve tanto sua distribuição espacial quanto seu spin é chamada *orbital de spin*. Para cada orbital espacial $y(\mathbf{r})$, podemos formar dois orbitais de spin $c(\mathbf{r})$ diferentes - um correspondendo a spin “para cima” e outro a spin “para baixo” - multiplicando o orbital espacial pelas funções de spin α e β , respectivamente, ou seja,

$$c(\mathbf{r}) = \begin{cases} y(\mathbf{r})\alpha(w) \\ y(\mathbf{r})\beta(w) \end{cases} \text{ ou} \quad (2.10)$$

Assim, dado um conjunto de K orbitais espaciais $\{y_i \mid i=1,2,\dots,K\}$, podemos formar um conjunto de $2K$ orbitais de spin, $\{c_i \mid i=1,2,\dots,2K\}$, onde

$$\left. \begin{matrix} c_{2i-1}(\mathbf{r}) = y_i(\mathbf{r})\alpha(w) \\ c_{2i}(\mathbf{r}) = y_i(\mathbf{r})\beta(w) \end{matrix} \right\} i = 1, 2, \dots, K. \quad (2.11)$$

(Tais orbitais de spin são chamados orbitais de spin *restritos*, no sentido de que dois elétrons de spins opostos estão restritos a um mesmo orbital espacial. Usando orbitais espaciais diferentes para spins α e β , obtemos os chamados orbitais de spin *irrestritos*. Neste trabalho, não utilizamos orbitais de spin irrestritos. Além disso, trabalhamos apenas com “camadas fechadas”, ou seja, com cada orbital de spin duplamente ocupado por dois elétrons de spins opostos.)

Desprezando as interações entre os elétrons, num problema de N elétrons com núcleos atômicos fixos, a função de onda eletrônica total pode ser escrita como um produto de orbitais de spin (chamado produto de Hartree),

$$\Psi^{PH}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = c_{j_1}(\mathbf{r}_1) c_{k_2}(\mathbf{r}_2) \Lambda c_{l_3}(\mathbf{r}_3) \dots, \quad (2.12)$$

a menos do fato de que a função de onda para um sistema de elétrons deve ser anti-simétrica. Obtemos anti-simetria escrevendo a função de onda na forma de um determinante (chamado determinante de Slater) do tipo

$$\Psi(\rho_1, \rho_2, \dots, \rho_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det \begin{bmatrix} c_i(\rho_1) & c_j(\rho_1) & \Lambda & c_k(\rho_1) \\ c_i(\rho_2) & c_j(\rho_2) & \Lambda & c_k(\rho_2) \\ \text{M} & \text{M} & & \text{M} \\ c_i(\rho_N) & c_j(\rho_N) & \Lambda & c_k(\rho_N) \end{bmatrix}, \quad (2.13)$$

onde o fator $1/\sqrt{N!}$ se deve à de normalização. Um determinante de Slater é uma combinação linear de produtos de Hartree de forma a satisfazer a equação de Schrödinger para um sistema de N elétrons, desprezadas as interações entre eles. A propriedade de anti-simetria da função de onda Ψ na Eq. (2.13) segue das propriedades de determinantes: permutando duas colunas de um determinante (o que, na Eq. (2.13), equivale a permutar duas partículas), mudamos o sinal do mesmo. Em particular, se o determinante possui duas colunas iguais (o que corresponde a dois elétrons ocuparem o mesmo estado – o que violaria o princípio da exclusão de Pauli), ele é nulo, e a função de onda “não pode existir”.

Estamos interessados, porém, no problema (realista) de um sistema de N elétrons interagentes com núcleos atômicos fixos. Para resolvê-lo (de maneira aproximada, obviamente) escrevemos a função de onda eletrônica ainda na forma da Eq. (2.13) e usamos o princípio variacional^[14], com a flexibilidade variacional sendo a escolha dos orbitais de spin. Esta é a chamada aproximação de Hartree-Fock, que discutiremos na seção seguinte.

2.2.4 A aproximação de Hartree-Fock

A função de onda Ψ_0 anti-simétrica mais simples que pode ser usada para descrever o estado fundamental de um sistema de N elétrons é um determinante de Slater (ver Eq. (2.13)). Segundo o princípio variacional, a melhor função de onda deste tipo é aquela que resulta na menor energia $E_0 = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle$ possível, onde $\hat{H}$ é o Hamiltoniano eletrônico. Escolhendo os orbitais de spin como a flexibilidade variacional na função de onda Ψ_0 , e aplicando a técnica de variação funcional (com o vínculo de que os orbitais de spin devem permanecer ortonormais), obtemos um

conjunto de equações integro-diferenciais chamadas equações de Hartree-Fock. As equações de Hartree-Fock são equações de autovalor da forma

$$\hat{f}(i)c_a(\mathbf{r}_i) = e_a c_a(\mathbf{r}_i), \quad (2.14)$$

onde $\hat{f}(i)$ é um operador efetivo de um elétron, chamado operador de Fock, dado por

$$\hat{f}(i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + \sum_{A=1}^M -\frac{Z_A}{r_{iA}} + \hat{v}^{HF}(i), \quad (2.15)$$

onde $\hat{v}^{HF}(i)$ corresponde ao potencial médio sentido pelo i -ésimo elétron devido aos outros $(N - 1)$ elétrons. A essência da aproximação Hartree-Fock é substituir o complicado problema de muitos elétrons por problemas de um único elétron, onde a repulsão elétron-elétron é tratada de forma média.

O potencial Hartree-Fock $\hat{v}^{HF}(i)$ é dado por

$$\hat{v}^{HF}(i) = \sum_b (\hat{J}_b(i) - \hat{K}_b(i)), \quad (2.16)$$

onde $\hat{J}_b(i)$ é o chamado *operador de Coulomb*, e $\hat{K}_b(i)$ o chamado *operador de troca*¹. Eles são definidos respectivamente pelas equações

$$\hat{J}_b(i)c_a(i) = \left(\int d\mathbf{r}_j c_b^*(j) r_{ij}^{-1} c_b(j) \right) c_a(i), \quad (2.17)$$

$$\hat{K}_b(i)c_a(i) = \left(\int d\mathbf{r}_j c_b^*(j) r_{ij}^{-1} c_a(j) \right) c_b(i), \quad (2.18)$$

onde, para simplificar, escrevemos $c_a(i)$ no lugar de $c_a(\mathbf{r}_i)$. O operador de Coulomb $\hat{J}_b(i)$ representa o potencial local médio em $\mathbf{r}_i$ devido ao elétron em c_b . O operador de troca $\hat{K}_b(i)$, por sua vez, não possui interpretação clássica. A operação de $\hat{K}_b(i)$ sobre $c_a(i)$ envolve uma “troca” dos elétrons i e j à direita de r_{ij}^{-1} na Eq. (2.18), relativamente

¹ Em princípio escreveríamos, na Eq. (2.14), $\hat{f}_a(i)$ (em vez de $\hat{f}(i)$), mudando $\hat{v}^{HF}(i)$ para $\hat{v}_a^{HF}(i) \equiv \sum_{b \neq a} (\hat{J}_b(i) - \hat{K}_b(i))$. Porém, $(\hat{J}_a(i) - \hat{K}_a(i))c_a(i) = 0$ (ver Eqs. (2.17) e (2.18)), e podemos incluir o caso $b = a$ no somatório, o que permite suprimirmos o índice “a” em $\hat{v}_a^{HF}(i)$ e $\hat{f}_a(i)$.

à Eq. (2.17). Enquanto o operador de Coulomb é um operador *local*, dizemos que o operador de troca é um operador *não local*, já que não existe um potencial $\hat{K}_b(\mathbf{r}_i)$ definido no ponto $\mathbf{r}_i$.

O potencial Hartree-Fock para o elétron i , $\hat{v}^{HF}(i)$, depende dos orbitais de spin dos outros elétrons. Isto significa que o operador de Fock depende de suas autofunções. Assim, as equações de Hartree-Fock são não lineares, e devem ser resolvidas iterativamente, por um procedimento chamado *método do campo auto-consistente* (em inglês, “self-consistent-field (SCF) method”). A idéia básica do método SCF é simples. A partir de um palpite inicial para os orbitais de spin, podemos calcular o campo médio ($\hat{v}^{HF}(i)$) sentido por cada elétron e então resolver as equações de autovalor (2.14) para um novo conjunto de orbitais de spin. Usando estes novos orbitais de spin, podemos calcular novos campos e repetir o processo até que a auto-consistência seja alcançada, determinada por um dado “critério de parada”. Obtemos assim um conjunto $\{c_k\}$ de orbitais de spin Hartree-Fock ortonormais, com *energias orbitais* $\{e_k\}$. Os N orbitais de spin com menores energias são chamados orbitais de spin *ocupados*, e o determinante de Slater formado a partir desses orbitais é a chamada função de onda do estado fundamental Hartree-Fock, e é a melhor aproximação variacional para o estado fundamental do sistema, na forma de um único determinante. Usando a mesma notação do Szabo^[13], rotularemos os orbitais de spin ocupados pelos índices $a, b, c, \dots$ (ou seja, $c_a, c_b, c_c, \dots$). Chamaremos os membros remanescentes do conjunto $\{c_k\}$ de orbitais de spin *virtuais*, e os rotularemos pelos índices $r, s, t, \dots$ (ou seja, $c_r, c_s, c_t, \dots$). O estado fundamental Hartree-Fock será então representado por

$$|\Psi_0\rangle = |c_1 c_2 \wedge c_a c_b \wedge c_N\rangle. \quad (2.19)$$

2.2.5 As equações de Roothaan

As equações mostradas até aqui envolvem mais orbitais de spin (c_i) do que orbitais espaciais (y_i). O uso de orbitais de spin simplifica as manipulações algébricas e notação associadas à formulação geral de várias teorias encontradas na química

quântica. Porém, para a maioria dos propósitos computacionais, as funções de spin α e β devem ser previamente integradas, reduzindo a formulação em orbitais de spin a uma formulação que envolve apenas funções espaciais e integrais no espaço – apropriadas ao cálculo numérico. Além disso, a implementação computacional do método Hartree-Fock para um sistema molecular¹ requer o uso de um conjunto de funções de base² para as funções de onda orbitais espaciais. Se as funções de base são $f_1, f_2, \dots, f_n$, então um orbital espacial y_i pode ser expandido como

$$y_i = \sum_{m=1}^n c_{mi} f_m, \quad i = 1, 2, \dots, K. \quad (2.20)$$

Em versões qualitativamente simples da teoria de orbitais moleculares, orbitais atômicos dos átomos constituintes são usados como funções de base. Tais tratamentos são freqüentemente descritos como teorias de combinação linear de orbitais atômicos (em inglês, “linear combination of atomic orbitals” ou LCAO). Porém, qualquer conjunto de funções apropriadamente definidas pode ser usado como base. Para que uma base seja bem definida para qualquer configuração nuclear, é conveniente definir um conjunto de funções de base associadas a cada núcleo, dependendo apenas da carga daquele núcleo. Tais funções podem ter as propriedades de simetria dos orbitais atômicos, e podem ser classificadas como tipo s , p , d , f , ..., de acordo com suas propriedades angulares.

Com a introdução de uma base, o problema de obter orbitais espaciais y_i é reduzido ao problema de obter um conjunto finito de coeficientes lineares para cada orbital y_i . As equações integro-diferenciais de Hartree-Fock para um sistema molecular de camada fechada (em inglês, “closed shell”) são convertidas em um sistema de equações algébricas – as equações de Roothaan:

¹ Uma vez feita a transição de orbitais de spin para orbitais espaciais, as equações de Hartree-Fock são comumente resolvidas numericamente em cálculos atômicos, não havendo, porém, procedimento prático para obter soluções numéricas para moléculas. A contribuição de Roothaan^[16] foi mostrar que, introduzindo um conjunto de funções de base espaciais conhecidas, a equação integro-diferencial de Hartree-Fock poderia ser transformada em um conjunto de equações algébricas a serem resolvidas por técnicas padrões de álgebra linear – sendo portanto apropriada para implementação computacional.

² Os orbitais espaciais pertencem ao espaço de Hilbert, que tem dimensão infinita. Assim, na prática, não podemos ter uma base (que envolveria um número infinito de funções), mas apenas o que chamamos de um conjunto (finito) de funções de base, que, para simplificar, chamaremos impropriamente de base.

$$\sum_{n=1}^n F_{mn} c_{ni} = e_i \sum_{n=1}^n S_{mn} c_{ni} ; \quad m = 1, 2, \dots, n, \quad (2.21)$$

onde e_i é a energia de um elétron associada ao orbital molecular y_i , S_{mn} são os elementos de uma matriz $n \times n$ chamada *matriz de recobrimento* (em inglês, “overlap matrix”),

$$S_{mn} = \int d\tau f_m^*(1) f_n(1), \quad (2.22)$$

e F_{mn} são os elementos de uma outra matriz $n \times n$, a *matriz de Fock*, que é uma representação do operador de Fock na base $\{f_m\}$:

$$F_{mn} = \int d\tau f_m^*(1) \hat{f}(1) f_n(1). \quad (2.23)$$

As equações de Roothaan (2.21) podem ser escritas compactamente com uma única equação matricial, na forma

$$\mathbf{F}\mathbf{c} = \mathbf{S}\mathbf{c}\mathbf{e}, \quad (2.24)$$

onde $\mathbf{e}$ é uma matriz diagonal das energias orbitais e_i :

$$\mathbf{e} = \begin{pmatrix} e_1 & & & 0 \\ & e_2 & & \\ & & \ddots & \\ 0 & & & e_K \end{pmatrix}. \quad (2.25)$$

Neste ponto, o problema de determinar os orbitais moleculares Hartree-Fock, $\{y_i\}$, e as energias orbitais correspondentes, $\{e_i\}$, corresponde à resolução da equação matricial $\mathbf{F}\mathbf{c} = \mathbf{S}\mathbf{c}\mathbf{e}$. Uma expressão explícita para a matriz de Fock é dada pela equação

$$F_{mn} = H_{mn}^{caroço} + \sum_{l=1}^n \sum_{s=1}^n P_{ls} \left[(mn|ls) - \frac{1}{2} (ml|ns) \right]. \quad (2.26)$$

Nesta expressão, $H_{mn}^{caroço}$ são os elementos de uma matriz representando a energia de um elétron no campo dos núcleos “despidos” (sem os elétrons). Seus elementos são

$$H_{mn}^{caroço} = \int d\mathbf{r}_1 f_m^*(1) \hat{H}^{caroço}(1) f_n(1), \quad (2.27)$$

onde (ver Eq. (2.15))

$$\hat{H}^{caroço} = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 + \sum_{A=1}^M -\frac{Z_A}{r_{1A}}. \quad (2.28)$$

Por sua vez, os coeficientes

$$P_{ls} = 2 \sum_{i=1}^{N/2} c_{li} c_{si}^* \quad (2.29)$$

são os elementos da *matriz densidade*, onde a soma é feita sobre todos os orbitais moleculares ocupados, e o fator 2 resulta do fato de dois elétrons ocuparem cada orbital molecular. As quantidades $(mn|ls)$ na Eq. (2.26) são *integrais de repulsão de dois elétrons*:

$$(mn|ls) = \iint d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 f_m^*(1) f_n(1) \left(\frac{1}{r_{12}} \right) f_l^*(2) f_s(2). \quad (2.30)$$

(Obs.: Em um “ensemble” misto, no qual uma dada fração dos membros com população relativa w_1 é caracterizada pelo vetor de estado $|a_1\rangle$, alguma outra fração com população relativa w_2 é caracterizada pelo vetor de estado $|a_2\rangle$, e assim por diante, com o vínculo $\sum_i w_i = 1$ - aqui, temos o vínculo modificado

$\sum_{i=1}^{N/2} w_i = N$ - o operador densidade é definido por^[17] $\hat{P} = \sum_i w_i |a_i\rangle \langle a_i|$. Dado um

observável representado pelo operador $\hat{A}$, o valor esperado deste observável no ensemble misto é dado por $[\hat{A}] = \text{tr}(\hat{P}\hat{A})$. No caso de N elétrons em $N/2$ orbitais ocupados $|y_1\rangle, |y_2\rangle, \dots, |y_{N/2}\rangle$, o operador densidade é escrito como

$$\hat{P} = \sum_i \frac{2}{N} |y_i\rangle \langle y_i| \quad (\text{ou, usando o nosso vínculo modificado, } \hat{P} = \sum_{i=1}^{N/2} 2 |y_i\rangle \langle y_i|).$$

Com o vínculo modificado como acima, a matriz P_{ls} na representação dos

orbitais $\{f_m\}$ é dada por $P_{ls} = \langle f_l | \hat{P} | f_s \rangle = 2 \sum_{i=1}^{N/2} \langle f_l | y_i \rangle \langle y_i | f_s \rangle = 2 \sum_{i=1}^{N/2} c_{li} c_{si}^*$, em acordo com a Eq. (2.29).)

Assim como as equações de Hartree-Fock, as equações de Roothaan são não lineares, pois a matriz de Fock, F_{mn} , depende dos coeficientes c_{li} , através da expressão (2.29) para a matriz densidade. Assim, a obtenção de soluções necessariamente envolve um processo iterativo – através do método do campo auto-consistente.

2.2.6 Análise Populacional de Mulliken

Uma vez atingida a convergência no processo iterativo do campo auto-consistente, há várias formas de obter informações sobre o sistema molecular. Um método amplamente usado para analisar funções de onda auto-consistentes é a análise populacional, introduzida por Mulliken^[18]. Ele propôs um método que separa os elétrons de uma molécula de N elétrons em populações líquidas N_m nas funções de base f_m , e populações de recobrimento (em inglês, “overlap”) N_{m-n} para todos os possíveis pares de funções de base, definindo subsequentemente grandezas como carga eletrônica total em um átomo particular, entre outras.

A densidade de probabilidade associada a um elétron no orbital y_i (ver Eq. (2.20)) é dada por

$$|y_i|^2 = y_i^* y_i = \sum_{m=1}^n |c_{mi}|^2 |f_m|^2 + \sum_{m=1}^n \sum_{n>m}^n (c_{mi}^* c_{ni} f_m^* f_n + c_{mi} c_{ni}^* f_m f_n^*). \quad (2.31)$$

Integrando ambos os membros da Eq. (2.31) em todo o espaço, e considerando os orbitais y_i e f_m normalizados, obtemos

$$1 = \sum_{m=1}^n |c_{mi}|^2 + \sum_{m=1}^n \sum_{n>m}^n (c_{mi}^* c_{ni} S_{mn} + c_{mi} c_{ni}^* S_{mn}^*). \quad (2.32)$$

Assumindo os coeficientes c_{mi} reais, temos

$$1 = \sum_{m=1}^n c_{mi}^2 + \sum_{m=1}^n \sum_{n>m}^n 2c_{mi}c_{ni}S_{mn} . \quad (2.33)$$

Mulliken propôs que os termos na Eq. (2.33) fossem tratados como segue. Um elétron no orbital molecular y_i contribui com o termo c_{mi}^2 para a população líquida em f_m , e contribui com o termo $2c_{mi}c_{ni}S_{mn}$ para a população de recobrimento entre f_m e f_n ($m \neq n$).

Consideremos N_i elétrons no orbital molecular y_i ($N_i = 0, 1, 2$) e façamos $N_{m,i}$ e $N_{m-n,i}$ simbolizarem as contribuições de elétrons no orbital molecular y_i , respectivamente para a população líquida em f_m e para a população de recobrimento entre f_m e f_n . Temos então

$$N_{m,i} = N_i c_{mi}^2 \quad (2.34)$$

$$\text{e} \quad N_{m-n,i} = N_i (2c_{mi}c_{ni}S_{mn}). \quad (2.35)$$

Somando sobre os orbitais moleculares ocupados, obtemos a *população líquida* de Mulliken N_m em f_m e a *população de recobrimento* N_{m-n} para o par f_m e f_n :

$$N_m = \sum_{i=1}^K N_{m,i} , \quad (2.36)$$

$$N_{m-n} = \sum_{i=1}^K N_{m-n,i} \quad (m \neq n). \quad (2.37)$$

A soma de todas as populações líquidas e de recobrimento é igual ao número de elétrons (ou carga total, em unidades atômicas) na molécula:

$$\sum_{m=1}^n N_m + \sum_{m=1}^n \sum_{n>m}^n N_{m-n} = N . \quad (2.38)$$

É conveniente para alguns propósitos “separar” os elétrons entre funções de base, apenas, sem populações de recobrimento. Mulliken propôs que isto pode ser feito

dividindo-se cada população de recobrimento N_{m-n} igualmente entre as funções de base f_m e f_n . Para cada função de base f_m , isto resulta em uma *população bruta* N_m^b , em f_m , que é igual à população líquida N_m mais a metade da soma das populações de recobrimento entre f_m e todas as outras funções de base, ou seja,

$$N_m^b = N_m + \frac{1}{2} \sum_{\substack{n=1 \\ n \neq m}}^n N_{m-n} . \quad (2.39)$$

A soma de todas as populações brutas resulta no número total de elétrons na molécula,

$$\sum_{m=1}^n N_m^b = N . \quad (2.40)$$

A soma das populações brutas para todas as funções de base centradas num átomo A resulta na *população atômica bruta* N_A^b neste átomo,

$$N_A^b = \sum_{m \in A} N_m^b . \quad (2.41)$$

Sendo todas as funções de base átomo-centradas, a soma das populações atômicas brutas é igual ao número de elétrons na molécula.

A carga líquida q_A no átomo A com número atômico Z_A é definida como

$$q_A = Z_A - N_A^b . \quad (2.42)$$

É importante enfatizar que o esquema de partição de cargas adotado na análise populacional de Mulliken não é único^[13]. Por exemplo, a escolha de cada população de recobrimento N_{m-n} como igualmente dividida entre as funções de base f_m e f_n é totalmente arbitrária. Ainda, quantidades como população atômica bruta são fortemente dependentes da base particular adotada, sem falar que certas características importantes da distribuição eletrônica não são consideradas nesta análise (veja Pople^[19], pág 28).

Concluiremos esta seção mostrando como alguns dos resultados nela apresentados podem ser reescritos de maneira formal – usando a matriz densidade – e falaremos brevemente do cálculo do momento de dipolo molecular.

Substituindo a Eq. (2.34) na Eq. (2.36), obtemos

$$N_m = \sum_{i=1}^K N_i c_{mi}^2 = \sum_{i=1}^{N/2} 2c_{mi}^2, \quad (2.43)$$

onde usamos o fato de que $N_i = 2$ para orbitais ocupados (estamos considerando camadas fechadas) e $N_i = 0$ para orbitais desocupados. Usando a Eq. (2.29), com os coeficientes c_{li} , c_{si} reais, podemos reescrever a Eq. (2.43) como

$$N_m = P_{mm}. \quad (2.44)$$

Ou seja, as populações líquidas de Mulliken nas funções de base f_m são dadas pelos elementos diagonais da matriz densidade.

Substituindo a Eq. (2.35) na Eq. (2.37), obtemos:

$$N_{m-n} = \sum_{i=1}^K N_i (2c_{mi} c_{ni} S_{mn}) = 2 \left(\sum_{i=1}^{N/2} 2c_{mi} c_{ni} \right) S_{mn}. \quad (2.45)$$

Novamente, usando a Eq. (2.29) com os coeficientes c_{li} , c_{si} reais, podemos reescrever a Eq. (2.45) como

$$N_{m-n} = 2P_{mn} S_{mn} \quad (m \neq n). \quad (2.46)$$

Assim, as populações de recobrimento de Mulliken também podem ser escritas a partir dos elementos da matriz densidade, além dos elementos da matriz de recobrimento.

O método de Mulliken permite a análise de outras grandezas, como o momento de dipolo molecular $\vec{\mu}$. Classicamente, o momento de dipolo $\vec{\mu}$ de uma coleção de cargas puntiformes q_i com vetores posição $\vec{r}_i$ é dado pela equação

$$\vec{\mu} = \sum_i q_i \vec{r}_i. \quad (2.47)$$

A definição correspondente para um cálculo mecânico quântico em uma molécula é (considerando unidades atômicas):

$$\vec{\mu} = \langle \Psi_0 | - \sum_{i=1}^N \vec{r}_i | \Psi_0 \rangle + \sum_{A=1}^M Z_A \vec{R}_A, \quad (2.48)$$

onde o primeiro termo é a contribuição (quântica) dos elétrons (carga = -1), e o segundo termo é a contribuição (clássica) dos núcleos¹ (de carga Z_A), para o momento de dipolo.

Usando regras para elementos de matriz entre determinantes de Slater, podemos reescrever a Eq. (2.48) como

$$\vec{\mu} = - \sum_{m=1}^n \sum_{n=1}^n P_{mn} \langle n | \vec{r} | m \rangle + \sum_{A=1}^M Z_A \vec{R}_A. \quad (2.49)$$

Essa é uma equação vetorial, que pode ser separada em três equações – uma para cada componente. Note que para o cálculo do momento de dipolo precisamos, adicionalmente à matriz densidade P_{mn} , das chamadas integrais de dipolo

$$\langle n | x | m \rangle = \int d\vec{r} f_n^*(\vec{r}) x f_m(\vec{r}), \quad (2.50)$$

e analogamente para $\langle n | y | m \rangle$ e $\langle n | z | m \rangle$.

A Eq. (2.49) dá o momento de dipolo (Hartree-Fock) no estado fundamental da molécula. Cálculos de momento de dipolo para estados excitados são também possíveis.

2.2.7 Conjuntos de base poliatômicos

Nesta seção, falaremos brevemente de conjuntos de base poliatômicos, com ênfase nos conjuntos de base utilizados nos cálculos *ab initio* realizados neste trabalho.

¹ Como no problema eletrônico não consideramos funções de onda nucleares, de forma que os núcleos são tratados classicamente como cargas puntiformes, e não delocalizados como os elétrons, usamos para eles a definição clássica de momento de dipolo.

Dois tipos de funções de base atômicas têm tido vasto uso: *orbitais atômicos tipo Slater* (em inglês, “Slater-type atomic orbitals”, ou simplesmente STO’s) e *funções atômicas gaussianas*. Orbitais atômicos tipo Slater possuem, em sua parte radial, exponenciais decrescentes, como nas autofunções do átomo de hidrogênio. Eles são rotulados (como os orbitais atômicos do hidrogênio¹) por $1s$, $2s$, $2p_x$, ..., e possuem a seguinte forma normalizada:

$$f_{1s} = \left(\frac{z_1^3}{p} \right)^{1/2} \exp(-z_1 r), \quad (2.51)$$

$$f_{2s} = \left(\frac{z_2^5}{96p} \right)^{1/2} r \exp\left(-\frac{z_2 r}{2}\right), \quad (2.52)$$

$$\text{e} \quad f_{2p_x} = \left(\frac{z_2^5}{32p} \right)^{1/2} x \exp\left(-\frac{z_2 r}{2}\right), \quad (2.53)$$

onde z_1 e z_2 são constantes que determinam o “tamanho” dos orbitais. Orbitais tipo Slater proporcionam uma razoável representação de orbitais atômicos com valores de z padrões recomendados por Slater^[20]. Porém, eles não são adequados ao cálculo numérico e seu uso em cálculos práticos de orbitais moleculares tem sido limitado.

Funções atômicas gaussianas são potências de x , y , z multiplicadas pela função gaussiana propriamente dita, $C \exp(-a r^2)$, C e a constantes, a determinando a “extensão” da função. As equações seguintes mostram algumas dessas funções normalizadas:

$$\text{a)} \quad g_s(a, p) = \left(\frac{2a}{p} \right)^{3/4} \exp(-a r^2), \quad (2.54)$$

$$\text{b)} \quad g_x(a, p) = \left(\frac{128a^5}{p^3} \right)^{1/4} x \exp(-a r^2), \quad (2.55)$$

e analogamente para $g_y(a, p)$ e $g_z(a, p)$,

¹ Nota: definimos orbital como função de onda de um elétron. Naturalmente, as autofunções do átomo de hidrogênio são orbitais legítimos.

$$c) \quad g_{xx}(a, P) = \left(\frac{2048a^7}{9P^3} \right)^{1/4} x^2 \exp(-a r^2), \quad (2.56)$$

e analogamente para $g_{yy}(a, P)$ e $g_{zz}(a, P)$,

$$d) \quad g_{xy}(a, P) = \left(\frac{2048a^7}{P^3} \right)^{1/4} xy \exp(-a r^2), \quad (2.57)$$

e analogamente para $g_{xz}(a, P)$ e $g_{yz}(a, P)$.

Essas 10 funções gaussianas podem ser combinadas para gerar funções atômicas tipo s , p , d e f . Uma função atômica tipo s pode ser obtida diretamente da função g_s ou através da combinação

$$g_{rr} = 5^{-1/2} (g_{xx} + g_{yy} + g_{zz}). \quad (2.58)$$

Três funções atômicas tipo p podem ser obtidas diretamente das funções g_x , g_y e g_z , além de um conjunto adicional de outras três funções tipo p , obtidas a partir de combinações de funções gaussianas. Cinco funções atômicas tipo d podem ser obtidas diretamente das funções g_{xx} , g_{yy} e g_{zz} , e através das combinações

$$g_{3zz-rr} = \frac{1}{2} (2g_{zz} - g_{xx} - g_{yy}), \quad (2.59)$$

$$g_{xx-yy} = \left(\frac{3}{4} \right)^{1/2} (g_{xx} - g_{yy}). \quad (2.60)$$

De forma similar, sete funções atômicas tipo f podem ser obtidas a partir das dez funções gaussianas acima.

Funções atômicas gaussianas foram introduzidas em cálculos de orbitais moleculares por Boys^[21]. Elas são menos satisfatórias do que orbitais tipo Slater na representação de orbitais atômicos. No entanto, elas têm a importante vantagem de que todas as integrais que surgem no processo iterativo podem ser resolvidas explicitamente, sem recorrência a uma integração numérica.

Há ainda a possibilidade de usar combinações lineares de funções gaussianas como funções de base. Por exemplo, uma função de base tipo s , f_m , pode ser expandida em termos de funções gaussianas tipo s na forma

$$f_m = \sum_s d_{ms} g_s, \quad (2.61)$$

onde os coeficientes d_{ms} são fixos. Funções de base desse tipo são chamadas *gaussianas contraídas*, sendo as funções g_s , na Eq. (2.61), chamadas *gaussianas primitivas*.

- **Conjunto de base mínimo STO-3G**

O nível mais simples da teoria de orbitais moleculares *ab initio* envolve o uso de um *conjunto de base mínimo* de funções núcleo centradas. Um conjunto de base mínimo possui exatamente o número de funções de base necessário para acomodar todos os elétrons do átomo. Assim, com conjuntos de base mínimos, o hidrogênio e o hélio são representados por uma única função tipo s , o lítio e o berílio por um par dessas funções, e os demais elementos deste período na tabela periódica (do boro ao neônio) por duas funções s e um conjunto de três funções tipo p . Para os átomos dos demais períodos na tabela periódica, mais funções de base são necessárias, de acordo com o diagrama de Pauling^[22].

A série de conjuntos de base mínimos chamada STO-KG^[19] consiste de expansões de orbitais atômicos tipo Slater (em inglês, STO's) em termos de K funções gaussianas¹:

$$f_{nl}(z, \mathbf{r}) = \sum_{k=1}^K d_{nl,k} g_l(a_{n,k}, \mathbf{r}), \quad (2.62)$$

onde os índices n e l definem números quânticos principal e angular específicos (por exemplo, f_{2s}), e g_l são funções gaussianas normalizadas. Os valores dos expoentes gaussianos a e dos coeficientes d da expansão linear são determinados pelo método dos mínimos quadrados, minimizando o erro no ajuste da expansão gaussiana em relação ao orbital de Slater exato. (Ajustes para z arbitrário estão também tabelados^[19].)

¹ Não confundir o K aqui com o número de orbitais moleculares espaciais, nas Eqs. (2.11) e (2.20).

A base STO-3G foi eleita como aquela da série STO-KG que melhor combina tempo de computação e qualidade nos resultados obtidos (relativamente ao limite $K \gg 1$, chamado limite STO). Valores de K maiores do que 3 aumentam o tempo de computação e não modificam muito a qualidade dos resultados obtidos.

- **Conjunto de base polarizado 6-31G(d) ou 6-31G***

Conjuntos de base mínimos, como o STO-3G, possuem várias inadequações inerentes e, em geral, devem ser utilizados apenas para sistemas moleculares com um número relativamente grande de átomos, para os quais conjuntos de base maiores são ainda computacionalmente inviáveis.

Um conjunto de base pode ser tornado maior aumentando-se o número de funções de base por átomo. Conjuntos de base tipo *valência partida* (em inglês, “split valence”) possuem um número maior (do que os conjuntos de base mínimos) de funções de base para cada orbital de valência. Por exemplo, o hidrogênio e o carbono podem ser representados (dobrando-se o número de orbitais de valência) como:

H: 1s, 1s'

C: 1s, 2s, 2s', 2p_x, 2p_y, 2p_z, 2p_x', 2p_y', 2p_z'

onde os orbitais primos e não primos correspondentes diferem em “tamanho”.

No conjunto de base tipo valência partida 6-31G, especificamente, cada orbital atômico de camada interna é representado por uma única função, expandida em termos de 6 gaussianas primitivas, ou seja, a Eq. (2.63) abaixo com $K = 6$:

$$f_{nl}(r) = \sum_{k=1}^K d_{nl,k} g_l(a_{n,k}, r). \quad (2.63)$$

Os orbitais atômicos de valência são representados, cada, por duas funções, $f'_{nl}(r)$ e $f''_{nl}(r)$. As funções $f'_{nl}(r)$ são expandidas em termos de 3 gaussianas, enquanto as funções $f''_{nl}(r)$ envolvem uma única função gaussiana *difusa*. *Funções difusas* são versões de maior “tamanho” de funções tipo s e p. Elas permitem que os orbitais ocupem uma grande região do espaço, e são importantes em sistemas onde há elétrons relativamente distante do núcleo: moléculas com pares isolados, ânions, sistemas em estados excitados, etc.

Bases tipo valência partida permitem alterações no tamanho dos orbitais, mas não em sua forma. Conjuntos de base *polarizados* removem esta limitação pela adição de orbitais com diferentes simetrias angulares. O resultado são funções não núcleo centradas ou *polarizadas*. Por exemplo, conjuntos de base polarizados adicionam funções tipo *d* a átomos de carbono, e alguns também funções tipo *f* a metais de transição e/ou funções tipo *p* a átomos de hidrogênio. O conjunto de base 6-31G(d) (também representado por 6-31G*) corresponde ao conjunto de base 6-31G com funções tipo *d* adicionadas a átomos pesados (ou seja, distintos do hidrogênio ou do hélio). Esta base tem se tornado muito comum em cálculos envolvendo sistemas moleculares de tamanho médio, dando bons resultados em cálculos de frequência, por exemplo.

2.2.8 Interação de Configuração

O estado fundamental Hartree-Fock,

$$|\Psi_0\rangle = |c_1 c_2 \Lambda c_a c_b \Lambda c_N\rangle, \quad (2.64)$$

é apenas um dos muitos estados que podem ser formados a partir dos $2K$ orbitais de spin gerados pelo método do campo auto-consistente. Lembrando, no determinante Hartree-Fock acima, os orbitais $c_1, c_2, \dots, c_N$ são aqueles de menor energia no conjunto $\{c_i | i = 1, \dots, 2K\}$. Obviamente, outros determinantes $N \times N$ podem ser formados a partir do conjunto $\{c_i\}$, e os chamaremos de *determinantes excitados*, porque sempre envolverão a substituição de um ou mais orbitais ocupados c_a por um ou mais orbitais virtuais c_r . Podemos classificar esses determinantes excitados convenientemente da seguinte forma.

Um determinante *simplesmente excitado* é aquele em que um elétron que ocupava um orbital de spin c_a no estado fundamental Hartree-Fock (2.64) foi excitado a um orbital de spin c_r , resultando no estado

$$|\Psi_a^r\rangle = |c_1 c_2 \Lambda c_r c_b \Lambda c_N\rangle. \quad (2.65)$$

Um determinante *duplamente excitado* é aquele em que elétrons foram excitados dos orbitais c_a e c_b para os orbitais c_r e c_s , respectivamente, resultando no estado

$$|\Psi_{ab}^{rs}\rangle = |c_1 c_2 \Lambda c_r c_s \Lambda c_N\rangle. \quad (2.66)$$

Analogamente, podemos definir determinantes *triplamente excitados*, *quadruplamente excitados*, e assim por diante.

Embora determinantes excitados não sejam representações precisas de estados excitados do sistema, eles são importantes como funções de base de N elétrons para uma expansão do estado “exato” de N elétrons do sistema. De fato, segundo um teorema de fácil demonstração^[13], uma função anti-simétrica arbitrária de duas variáveis pode ser expandida exatamente em termos de todos os determinantes formados a partir de um conjunto *completo* de funções de uma variável. Há extensões desse teorema para mais do que duas variáveis, o que permite concluirmos que a função de onda exata para o estado fundamental e estados excitados de um sistema de N elétrons pode ser escrita como uma combinação linear de todos os possíveis determinantes de Slater de N elétrons formados a partir de um conjunto completo (que é infinito) de orbitais de spin $\{c_i\}$. Como todos esses determinantes possíveis podem ser escritos como determinantes simplesmente excitados, duplamente excitados etc., podemos escrever a função de onda *exata* para qualquer estado do sistema como

$$|\Phi\rangle = c_0 |\Psi_0\rangle + \sum_{a,r} c_a^r |\Psi_a^r\rangle + \sum_{\substack{a<b \\ r<s}} c_{ab}^{rs} |\Psi_{ab}^{rs}\rangle + \sum_{\substack{a<b<c \\ r<s<t}} c_{abc}^{rst} |\Psi_{abc}^{rst}\rangle + \Lambda. \quad (2.67)$$

Assim, o conjunto (infinito) de determinantes de N elétrons $\{|\Psi_i\rangle\} = \{|\Psi_0\rangle, |\Psi_a^r\rangle, |\Psi_{ab}^{rs}\rangle, \dots\}$ é um conjunto completo ou base para a expansão de qualquer função de onda de N elétrons. Como todo $|\Psi_i\rangle$ pode ser definido especificando-se uma “configuração” de orbitais de spin a partir dos quais ele é formado, este procedimento é chamado *interação de configuração*^[13] (em inglês, “configuration interaction”, ou CI).

Note que dissemos que a solução exata para o problema de N elétrons pode ser escrita na forma da Eq. (2.67), mas isso não significa que, dado o Hamiltoniano

eletrônico $\hat{H}$, seja atualmente possível determinar os coeficientes $c_0, c_a^r, c_{ab}^{rs}, c_{abc}^{rst}, \dots$ da expansão. No entanto, tratamentos aproximativos são possíveis, através do chamado método da configuração de interação. A idéia básica neste método é diagonalizar o Hamiltoniano de N elétrons em uma base (truncada) de funções de N elétrons (determinantes de Slater). Uma das informações obtidas (exatamente só no caso de uma base infinita) é a chamada energia de correlação¹ E_{corr} , definida como a diferença entre a energia não relativística exata do sistema (dentro da aproximação de Born-Oppenheimer), E , e a energia Hartree-Fock, E_0 , obtida no limite de uma base completa:

$$E_{corr} = E - E_0. \quad (2.68)$$

O método da interação de configuração é apenas um dos chamados métodos *pós Hartree-Fock*, que incluem efeitos de correlação eletrônica e têm o método de Hartree-Fock como ponto de partida^[13]. No entanto há alguns métodos que não fazem uso da aproximação Hartree-Fock, como o método do funcional de densidade, citado na seção 2.1.

2.3 Métodos de estrutura eletrônica semi-empíricos

Na seção anterior, consideramos a teoria de orbitais moleculares de um ponto de vista *ab initio*. Cálculos computacionais *ab initio* são, porém, bastante extensos para sistemas moleculares muito grandes (e, dependendo da base e do método escolhidos e do computador disponível, mesmo para moléculas relativamente pequenas). O mesmo ocorre também, se estamos interessados em estudar uma grande quantidade de moléculas (de uma mesma família, por exemplo), quando um cálculo *ab initio* para cada uma delas consome um tempo relativamente longo. Essa limitação é superada com a introdução das chamadas *teorias aproximadas de orbitais moleculares*, que resultam nos chamados *métodos semi-empíricos*. Muito embora em geral essas teorias se apoiem no quadro da teoria *ab initio* de orbitais moleculares, o cálculo de muitas integrais

¹ Lembre-se que no método Hartree-Fock a correlação eletrônica não é considerada.

difíceis é evitado ao se fazer uso de alguns dados experimentais, para que sejam parametrizadas. Isso torna os métodos semi-empíricos extremamente rápidos, quando comparados aos métodos *ab initio*. O preço que se paga, porém, é que métodos semi-empíricos possuem limitações inerentes à sua natureza, e devem ser usados com maior cuidado.

Nesta seção apresentaremos brevemente os métodos semi-empíricos utilizados neste trabalho, a saber: Hückel Estendido, CNDO, INDO, ZINDO/S, MNDO, AM1 e PM3. Como uma descrição detalhada de cada um desses métodos consumiria várias páginas (o que tornaria este capítulo excessivamente longo), nos limitaremos a um breve comentário sobre cada um deles. O leitor interessado poderá consultar, por exemplo, o livros *Approximate Molecular Orbital Theory*^[23] e *Quantum Chemistry*^[14].

- **Método Hückel Estendido**

O método Hückel, desenvolvido por E. Hückel para sistemas de elétrons π ^[24], não trata as interações elétron-elétron de forma explícita, embora alguns de seus efeitos sejam incluídos através de parametrizações. Mais tarde, R. Hoffmann e outros estenderam as aproximações de Hückel para sistemas arbitrários contendo tanto elétrons π quanto elétrons σ , resultando no método Hückel Estendido^[24]. Este método é extremamente rápido e, embora impreciso, fornece bons resultados qualitativos para vários sistemas moleculares.

Cálculos mais precisos são possíveis através de métodos que desprezam algumas, mas nem todas as interações elétron-elétron na molécula. Nos referimos aos chamados métodos NDO^[23] (do inglês “Neglect of Differential Overlap”, ou seja, desprezo do recobrimento diferencial) e, ao contrário do método Hückel Estendido, utilizam a aproximação de Hartree-Fock para resolver a equação de Schrödinger. Entre eles estão os métodos CNDO, INDO, ZINDO/S, MNDO, AM1 e PM3, comentados a seguir.

- **Método CNDO**

O método CNDO^[25] (do inglês “Complet Neglect of Differential Overlap”, ou seja, completo desprezo do recobrimento diferencial) é o método NDO mais simples. Neste método, apenas os elétrons de valência são tratados explicitamente, as camadas internas sendo tratadas como parte de um caroço rígido, modificando o potencial

nuclear no Hamiltoniano. O conjunto de base $\{f_m\}$ é então um conjunto de valência (por exemplo, $1s$ para o hidrogênio, $2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ para o carbono e o nitrogênio, etc.). A aproximação básica (que justifica o termo CNDO) é que a aproximação de recobrimento diferencial nulo é usada para todos os produtos $f_m f_n$ de orbitais atômicos diferentes. Na aproximação de recobrimento diferencial nulo,

$$(mn|ls) = (mm|ll)d_{mn}d_{ls}, \quad (2.69)$$

onde $(mn|ls)$ representa uma integral de repulsão de dois elétrons (definida na Eq. (2.30)) e d_{mn} , d_{ls} são deltas de Kronecker. (Esta aproximação torna a Eq. (2.26) para a matriz de Fock bem mais simples, e portanto mais simples também as equações de Roothaan, (2.21)). Uma das outras aproximações utilizadas neste método é substituir a matriz de recobrimento pela matriz unitária nas equações de Roothaan e desprezar as integrais de recobrimento S_{mn} no processo de normalização dos orbitais moleculares.

- **Método INDO**

O método INDO^[26] (do inglês “Intermediate NDO”, ou seja, desprezo intermediário do recobrimento diferencial) corrige alguns dos mais severos problemas no método CNDO. Por exemplo, as integrais de repulsão de dois elétrons em um mesmo átomo não são assumidas iguais, dependendo sim dos orbitais envolvidos. Isto introduz mais parâmetros, e um tempo adicional de computação é necessário.

- **Método ZINDO/S**

O método ZINDO/S^[27] é uma versão do método INDO desenvolvida por Michael Zerner, sendo parametrizada para reproduzir dados espectroscópicos (a inicial S vem do inglês, “Spectroscopy data”).

- **Métodos MNDO, AM1 e PM3**

A aproximação NDDO^[23] (em inglês “Neglect of Diatomic Differential Overlap”, ou seja, desprezo do recobrimento diferencial diatômico) é a base dos métodos MNDO^[28] (em inglês, “Modified NDO”, ou seja, NDO modificado), AM1^[29]

(Austin Model 1)¹ e PM3^[30] (Parametric Method 3). Em adição às integrais usadas nos métodos INDO, esses métodos possuem uma classe adicional de integrais de dois elétrons, que inclui a densidade de recobrimento entre dois orbitais centrados em um mesmo átomo interagindo com a densidade de recobrimento entre dois orbitais centrados também em um mesmo átomo (mas possivelmente distinto do átomo anterior). Este é um avanço significativo no cálculo de efeitos de interação elétron-elétron em diferentes átomos.

O método AM1 representa um avanço sobre o método MNDO. Por sua vez, o método PM3 é uma reparametrização do método AM1, de forma que os métodos AM1 e PM3 diferem apenas no valor dos parâmetros.

2.4 Cálculo de polarizabilidades estáticas

Um outro tipo de informação que pode ser obtida através de um cálculo *ab initio* ou semi-empírico em um sistema molecular corresponde às polarizabilidades moleculares, usualmente a polarizabilidade linear (α), e a primeira (β) e segunda (γ) hiperpolarizabilidades. No que diz respeito a polarizabilidades moleculares, em nosso estudo de betaínas piridínicas estivemos interessados principalmente na segunda hiperpolarizabilidade (estática²) das mesmas, por serem esses sistemas promissores para aplicações em óptica não linear de segunda ordem^[6, 31, 32]. Nesta seção, definiremos essas grandezas moleculares e discutiremos brevemente o método de cálculo para as mesmas implementado no programa MOPAC 93^[33], por nós utilizado.

A resposta de uma molécula a um campo externo $\vec{F}$ uniforme pode ser analisada em termos do momento de dipolo $\vec{\mu}$ da mesma, quando na presença deste campo. Uma vez que a relação funcional entre $\vec{\mu}$ e $\vec{F}$ depende do sistema sob

¹ Por ter sido desenvolvido na Universidade do Texas, em Austin.

² A imensa maioria das medidas experimentais de polarizabilidades moleculares (na verdade, de suscetibilidades, que são macroscópicas e incluem o efeito do solvente) é feita com o uso de campos ópticos e não campos estáticos. Porém, cálculos de polarizabilidades estáticas são mais simples e fornecem informações quanto às potencialidades da molécula para aplicações em óptica não linear.

consideração e não admite uma forma fechada, expandimos o momento de dipolo $\vec{m}$ em uma série de potências do campo elétrico. Por exemplo, para um sistema isotrópico a componente z do momento de dipolo pode ser expandida numa série de potências da componente z do campo elétrico,

$$m_z = m_{z_0} + a_{zz} F_z + \frac{1}{2!} b_{zzz} F_z^2 + \frac{1}{3!} g_{zzzz} F_z^3 + \Lambda, \quad (2.70)$$

onde m_{z_0} corresponde à componente z do momento de dipolo *permanente*¹ (que existe mesmo na ausência do campo externo, em moléculas polares) e as constantes a_{zz} , b_{zzz} , g_{zzz} , ... são definidas pelas equações

$$a_{zz} = \left(\frac{dm_z}{dF_z} \right)_0, \quad b_{zzz} = \left(\frac{d^2 m_z}{dF_z^2} \right)_0, \quad g_{zzzz} = \left(\frac{d^3 m_z}{dF_z^3} \right)_0, \dots, \quad (2.71)$$

o índice “0” indicando que as derivadas são calculadas a campo nulo. No caso geral, as componentes m_i ($i = x, y, z$) do momento de dipolo $\vec{m}$ são expressas em função das componentes F_i do campo elétrico $\vec{F}$ pela equação²

$$m_i = m_{i_0} + a_{ij} F_j + \frac{1}{2!} b_{ijk} F_j F_k + \frac{1}{3!} g_{ijkl} F_j F_k F_l + \Lambda, \quad (i = x, y, z), \quad (2.72)$$

onde usamos a notação de soma sobre índices repetidos e as constantes a_{ij} , b_{ijk} , g_{ijkl} , ... (que compõem os tensores a , b , g , ..., respectivamente polarizabilidade linear, primeira hiperpolarizabilidade, segunda hiperpolarizabilidade, ...) são definidas pelas equações

$$a_{ij} = \left(\frac{\partial m_i}{\partial F_j} \right)_0, \quad b_{ijk} = \left(\frac{\partial^2 m_i}{\partial F_j \partial F_k} \right)_0, \quad g_{ijkl} = \left(\frac{\partial^3 m_i}{\partial F_j \partial F_k \partial F_l} \right)_0, \dots \quad (2.73)$$

¹ A Eq. (2.49) fornece o momento de dipolo permanente da molécula sob consideração. Nesta seção, como estamos considerando a presença de um campo elétrico na região onde se encontra a molécula, passamos a representar o momento de dipolo permanente por m_0 .

² Que corresponde a uma generalização da série de Taylor para uma função de três variáveis (no caso, $m_i = m_i(F_j F_k)$).

As Eqs. (2.79) permitem obtermos as componentes do vetor momento de dipolo permanente $\vec{\mu}_0$ e dos tensores a , b , g , ... para uma dada molécula a partir de derivadas, com relação às componentes de um campo elétrico externo uniforme, da energia de interação da mesma com este campo. Ou ainda, elas nos possibilitam o cálculo dessas quantidades a partir de derivadas da energia total da molécula, $E = E_0 + E'$, com relação às componentes deste campo, onde E_0 é a energia Hatree-Fock do sistema molecular não perturbado pelo campo externo. Supondo $E' \ll E_0$, isso pode ser feito via teoria de perturbação, como mostrado pela primeira vez para sistemas de camada fechada por G. J. B. Hurst, M. Dupuis e E. Clementi^[34]. Este procedimento está implementado no programa MOPAC 93, por nós utilizado para o cálculo da polarizabilidade linear e da primeira hiperpolarizabilidade de betaínas piridínicas. Em um tratamento quântico, a equivalência entre as Eqs. (2.73) e (2.79) para o cálculo das polarizabilidades existe admitindo-se que o teorema de Hellmann-Feynman^[35] é obedecido.

É importante mencionar que, experimentalmente, em geral são feitas medidas ópticas em meios macroscópicos (filmes, cristais, soluções etc.), e não em moléculas isoladas, de forma que a resposta do meio a um campo externo $\vec{F}$ deve ser analisada em termos de sua polarização $\vec{P}$ (momento de dipolo elétrico por unidade de volume), na presença deste campo. Também aqui, uma vez que a relação funcional entre $\vec{P}$ e $\vec{F}$ depende do sistema sob consideração, e não existe uma forma fechada, expandimos a polarização em uma série de potências do campo elétrico:

$$\vec{P} = \vec{P}_0 + c^{(1)} \cdot \vec{F} + c^{(2)} : \vec{F}\vec{F} + c^{(3)} \mathbf{M} \vec{F}\vec{F}\vec{F} + \Lambda, \quad (2.80)$$

onde as constantes $c^{(1)}$, $c^{(2)}$, $c^{(3)}$, ... (que compõem os tensores $c^{(1)}$, $c^{(2)}$, $c^{(3)}$, ..., respectivamente suscetibilidade linear, suscetibilidade quadrática, suscetibilidade cúbica, ...) são definidas pelas equações

$$c_{ij}^{(1)} = \left(\frac{\partial P_i}{\partial F_j} \right)_0, \quad c_{ijk}^{(2)} = \left(\frac{\partial^2 P_i}{\partial F_j \partial F_k} \right)_0, \quad c_{ijkl}^{(3)} = \left(\frac{\partial^3 P_i}{\partial F_j \partial F_k \partial F_l} \right)_0, \dots \quad (2.81)$$

Em soluções, a relação entre as suscetibilidades medidas no meio e as polarizabilidades calculadas para moléculas isoladas podem ser teoricamente relacionadas pela inclusão do chamado efeito do solvente (ou simplesmente efeito solvente). Modelos relativamente simples como o de Onsager^[36], que não inclui efeitos de correlação orientacional das moléculas no líquido, são freqüentemente utilizados.

Na próxima seção introduziremos o conceito de uma *transferência de elétrons intramolecular foto-induzida* (de interesse central para este trabalho), e sua relação com a distribuição espacial dos orbitais moleculares de fronteira (HOMO e LUMO).

2.5 Transferência de elétrons intramolecular foto-induzida

A transferência de elétrons intramolecular foto-induzida (TEIF) é um fenômeno de importância crucial em processos onde o rearranjo de carga molecular desempenha um papel importante, como em fotossíntese, solvatocromismo e absorção óptica não linear^[1, 2]. No quadro da teoria de orbitais moleculares, em primeira aproximação a absorção óptica pode ser considerada como uma excitação do orbital molecular ocupado de maior energia (em inglês, “Highest Occupied Molecular Orbital” ou HOMO) para o orbital molecular desocupado de menor energia (em inglês, “Lowest Unoccupied Molecular Orbital” ou LUMO), como ilustrado na Fig. 2.1, e uma condição necessária para a ocorrência de uma TEIF efetiva é a localização espacial parcial desses orbitais moleculares de fronteira (OMFs) em partes opostas da molécula, desde que um certo grau de recobrimento (em inglês, “overlap”) entre eles seja mantido^[1, 5]. Sistemas contendo um grupo doador (D) e um grupo aceitador (A) de elétrons diretamente ligados ou conectados por pontes que não impossibilitem totalmente a interação entre o HOMO e o LUMO preenchem esses requisitos.

¹ As aplicações de materiais com propriedades ópticas não lineares incluem memórias ópticas, chaves ópticas, displays, espectroscopia de alta resolução, geração de pulsos ultra-curtos, entre outras.

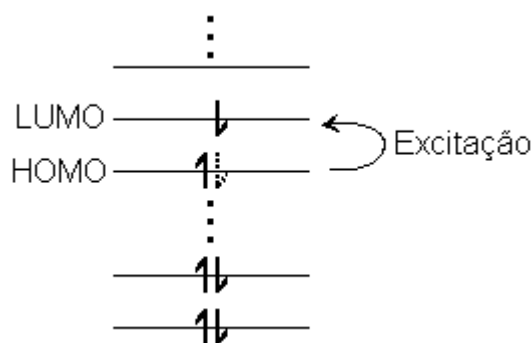


Figura 2.1: Excitação $\text{HOMO} \rightarrow \text{LUMO}$ como primeira aproximação para a absorção óptica.

O número de sistemas DA com TEIF possível é enorme, e uma grande parte desses compostos tem sido sintetizada e investigada (teórica e experimentalmente) quanto às suas propriedades óticas não lineares^[37-49]. Porém, alguns sistemas DA tipo betaínas (ver a seguir) não foram suficientemente examinados^[32, 50].

Concluiremos este capítulo falando brevemente sobre betaínas. As principais estruturas estudadas neste trabalho pertencem a esta classe de moléculas.

2.6 Betaínas

A betaína $[(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COO}^-]$, nomenclatura IUPAC: acetato de trimetilamônio] (Fig. 2.2), um derivado metílico do aminoácido glicina, ocorre naturalmente como um íon dipolar. Trata-se de um importante metabólico intermediário (por exemplo, na síntese da trimetilamina e do aminoácido metionina), amplamente distribuído em tecidos de plantas e animais^[51]. Correntemente, este nome é também genericamente aplicado a qualquer um dos vários sais quaternários de amônio análogos em estrutura à betaína original.

Devido à sua distribuição de carga dipolar peculiar no estado fundamental, em anos recentes betaínas têm sido reconhecidas como uma classe promissora de moléculas para dispositivos ópticos não lineares^[6, 31] e para a criação de novas drogas farmacêuticas e arranjos químicos supramoleculares^[52]. Em particular, betaínas

piridínicas são conhecidas^[1] como uma classe de sistemas DA bastante atrativa para a construção de dispositivos moleculares fotoativos, por exemplo via preparação de filmes de Langmuir-Blodgett com resposta óptica não linear altamente pronunciada^[53]. Investigações teóricas têm mostrado que, sob excitação, uma substancial transferência interna de carga ocorre e, como conseqüência, betaínas piridínicas de pequeno tamanho possuem primeira hiperpolarizabilidade extremamente alta^[6] quando comparada àquela de outros sistemas DA de tamanhos similares^[37]. Esses estudos têm corroborado a expectativa de que betaínas possuem grande potencial para uso em dispositivos ópticos não lineares.

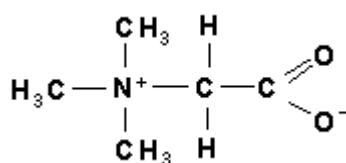


Figura 2.2: A betaína original.

Capítulo 3

Resultados e Discussão

3.1 Estudo dos OMFs e seus primeiros vizinhos em betaínas piridínicas

Como parte de uma investigação mais geral das propriedades ópticas não lineares de sistemas moleculares com transferência de carga, a proposta inicial para este trabalho centrava-se no estudo da variação da primeira hiperpolarizabilidade (β) com o tamanho da ponte conjugada em betaínas piridínicas. Com base nas estruturas moleculares investigadas por J. Abe e Y. Shirai^[6], idealizamos 6 famílias de betaínas (Fig. 3.1), cada uma das quais com as sucessivas moléculas compostas por um grupo de caráter tipicamente doador à esquerda (ciclopentadieno [famílias 1 e 2], imidazol [famílias 3 e 4] ou benzimidazol [famílias 5 e 6]) conectado por uma ponte conjugada de tamanho crescente a um grupo de caráter tipicamente aceitador à direita (piridina [famílias 1, 3 e 5] ou dihidropiridina [famílias 2, 4 e 6]). A idéia era investigar teoricamente a evolução de β com o tamanho da ponte conjugada em cada família, visto que Abe e Shirai analisaram apenas o caso $n=0$ das famílias 1 e 2, e os casos $n=0$ e $n=1$ das demais famílias, quando puderam mostrar que estas pequenas betaínas possuem valores de β extremamente altos relativamente àqueles encontrados para outros sistemas tipo doador-aceitador (DA) de tamanho similar. Nossos cálculos mostraram porém que a primeira hiperpolarizabilidade dos membros de uma dada família de início cresce rapidamente com o tamanho da ponte conjugada, tendendo em seguida a uma aparente saturação. Esse resultado, além de indicar que as moléculas com propriedades ópticas não lineares de segunda ordem mais promissoras talvez sejam as de tamanho

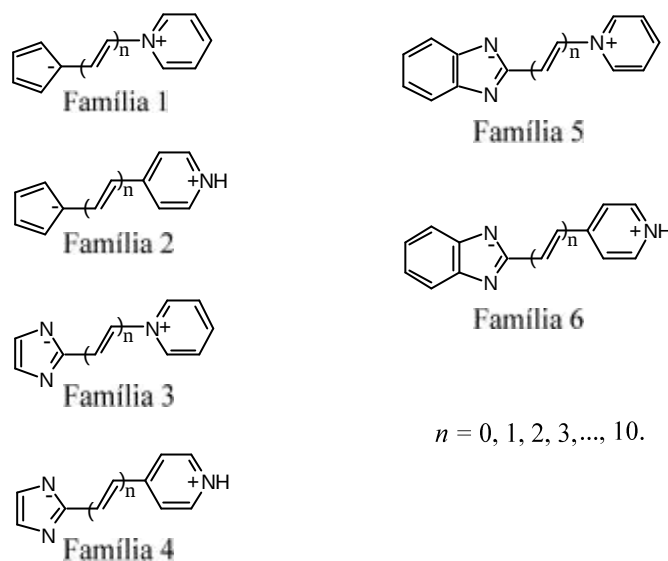


Figura 3.1: Betaínas pirídicas estudadas neste trabalho. Grupos à esquerda: ciclopentadieno (famílias 1 e 2), imidazol (famílias 3 e 4) e benzimidazol (famílias 5 e 6). À direita: piridina (famílias 1, 3 e 5) e dihidropiridina (famílias 2, 4 e 6).

intermediário (e não as menores, propostas por Abe e Shirai), mostra um comportamento diferente do usualmente observado em compostos conjugados de tamanhos crescentes, para os quais o valor absoluto das polarizabilidades não lineares segue inicialmente uma lei de potência com o comprimento de conjugação^[48, 54]. Na tentativa de explicar esse efeito, passamos a uma análise detalhada da estrutura eletrônica das moléculas da Fig. 3.1, e verificamos haver uma evolução anômala da distribuição espacial dos orbitais moleculares de fronteira (OMFs) ao passarmos dos menores para os maiores membros de uma dada família. Curiosamente, constatamos mais tarde que esta evolução anômala aparentemente não é o fator responsável pelo comportamento peculiar da primeira hiperpolarizabilidade com o tamanho da ponte conjugada nessas betaínas sendo, porém, a causa de certas propriedades não convencionais, como a ocorrência de uma transferência inversa de carga, ao melhor de nosso conhecimento nunca antes comunicadas para compostos DA. Por essa razão, decidimos iniciar este capítulo apresentando os resultados dos estudos relativos aos OMFs e orbitais vizinhos das moléculas da Fig. 3.1. Os resultados do estudo de polarizabilidades nessas betaínas serão discutidos na seção 3.4.

Utilizando o programa Gaussian 94^[55], otimizamos as geometrias de todas as 66 moléculas da Fig. 3.1 no nível semiempírico AM1. (Detalhes sobre as estruturas

otimizadas e sua comparação com as fórmulas esquemáticas da Fig. 3.1 serão apresentados na seção 3.3.) Com bases nessas geometrias otimizadas, examinamos as distribuições espaciais dos OMFs (HOMO e LUMO), além dos orbitais vizinhos¹ HOMO-1, HOMO-2, LUMO+1 e LUMO+2, nessas moléculas.

Nas Figs. 3.2 a 3.12 mostramos respectivamente as distribuições do HOMO e LUMO obtidas usando o programa HyperChem no nível AM1 para os membros $n = 0$ a $n = 10$ da família 3 de moléculas apresentadas na Fig. 3.1. Observe que nos menores membros a distribuição do HOMO [LUMO] tem maior concentração do lado esquerdo [direito] da molécula; já para os maiores membros a distribuição do HOMO [LUMO] tem maior concentração do lado direito [esquerdo], caracterizando uma nítida inversão na distribuição espacial dos OMFs ao passarmos das menores para as maiores moléculas desta família. Este comportamento anômalo, presente também nas demais famílias da Fig. 3.1, nunca havia sido antes identificado na literatura. Supondo que a transição HOMO $\rightarrow$ LUMO seja a dominante no processo de absorção de um fóton^[1] pelas moléculas da Fig. 3.1, esses resultados indicam que após absorção óptica haverá uma transferência líquida de elétrons do lado esquerdo para o lado direito nas menores moléculas e uma transferência inversa nas maiores moléculas desta figura. Isto foi confirmado pela realização de novos cálculos computacionais, os quais serão apresentados na seção 3.2.

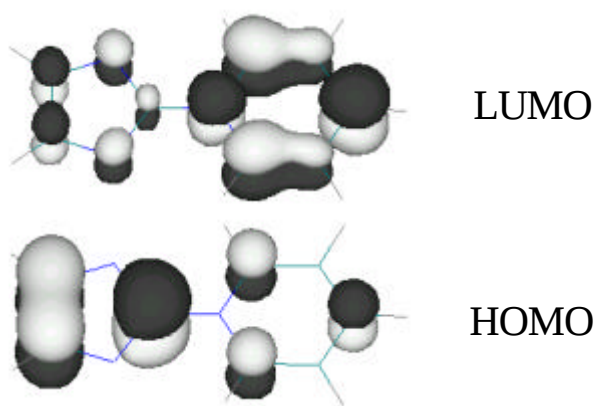


Figura 3.2: HOMO e LUMO, calculados a nível AM1, para o membro $n = 0$ da família 3.

¹ O HOMO-1 [LUMO+1] corresponde ao orbital molecular ocupado [desocupado] energeticamente mais próximo ao HOMO [LUMO], e o denotaremos por seu primeiro vizinho. O HOMO-2 [LUMO+2] corresponde ao seu segundo vizinho.

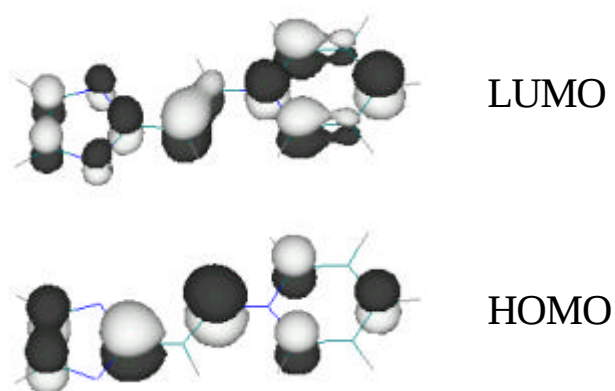


Figura 3.3: HOMO e LUMO, calculados a nível AM1, para o membro $n=1$ da família 3.

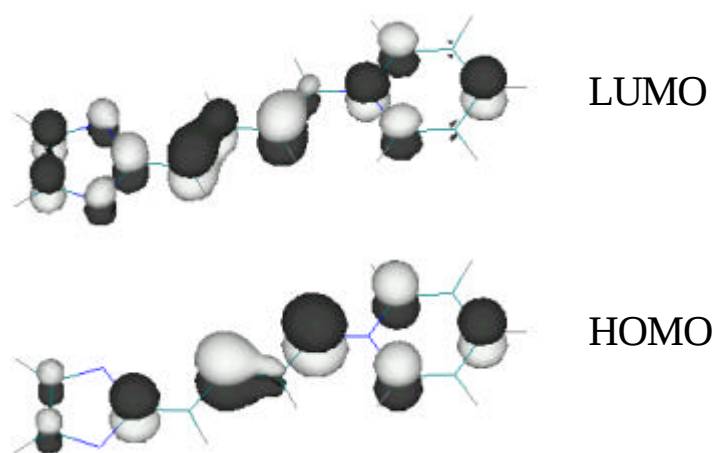


Figura 3.4: HOMO e LUMO, calculados a nível AM1, para o membro $n=2$ da família 3.

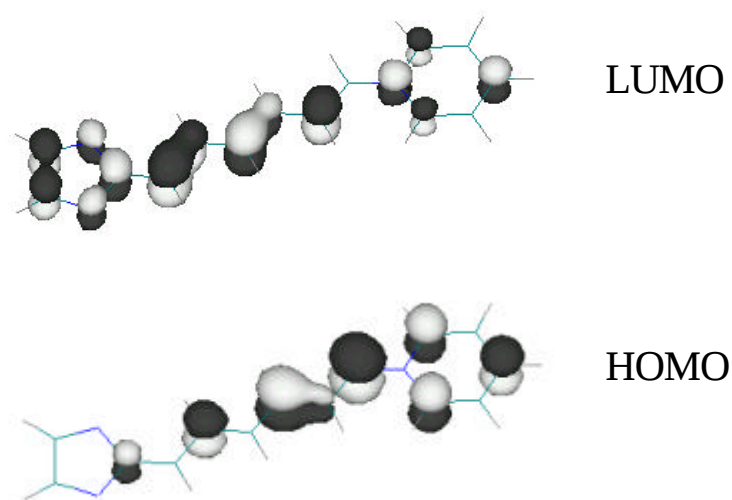


Figura 3.5: HOMO e LUMO, calculados a nível AM1, para o membro $n=3$ da família 3.

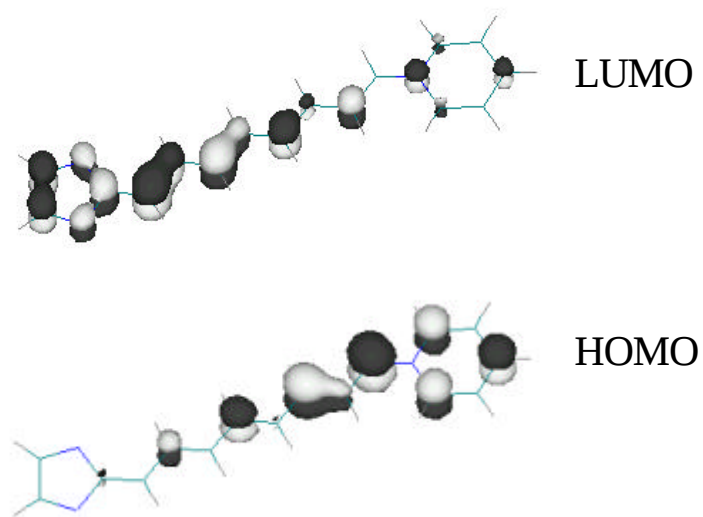


Figura 3.6: HOMO e LUMO, calculados a nível AM1, para o membro $n=4$ da família 3.

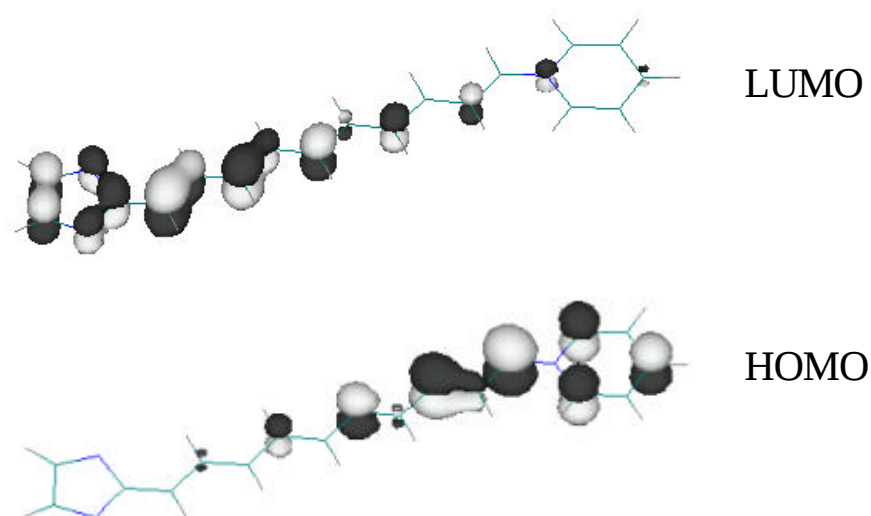


Figura 3.7: HOMO e LUMO, calculados a nível AM1, para o membro $n=5$ da família 3.

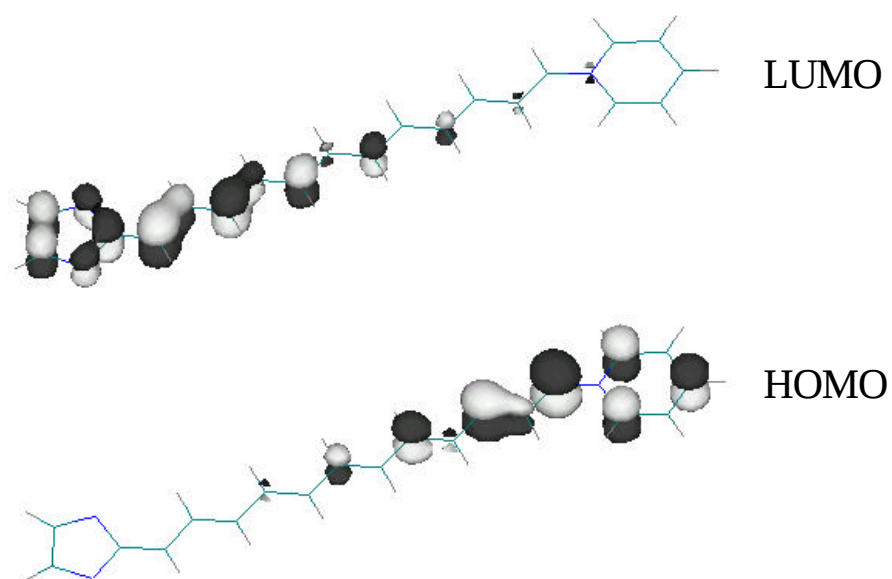


Figura 3.8: HOMO e LUMO, calculados a nível AM1, para o membro $n=6$ da família 3.

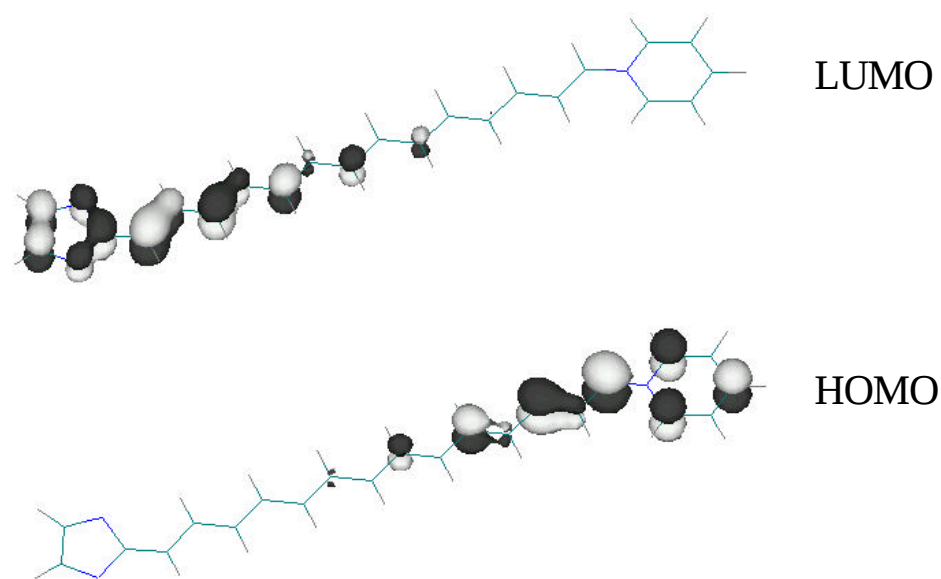


Figura 3.9: HOMO e LUMO, calculados a nível AM1, para o membro $n=7$ da família 3.

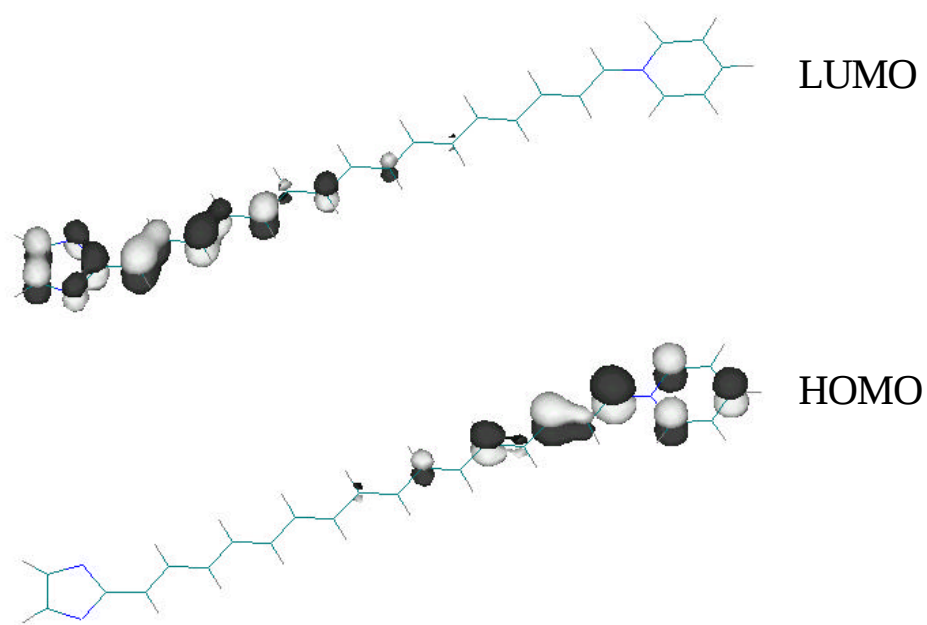


Figura 3.10: HOMO e LUMO, calculados a nível AM1, para o membro $n=8$ da família 3.

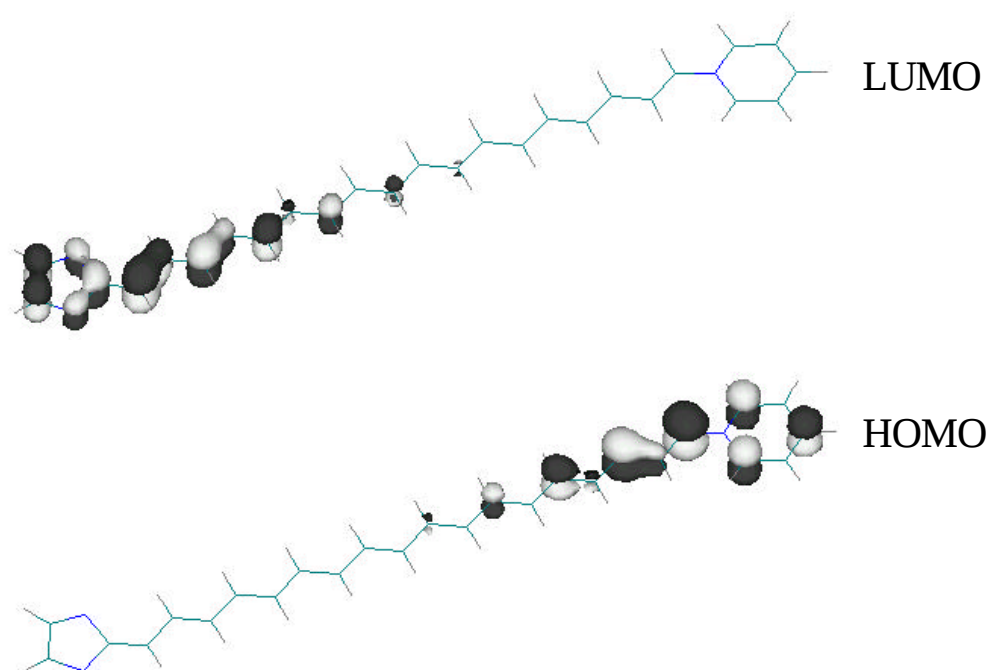


Figura 3.11: HOMO e LUMO, calculados a nível AM1, para o membro $n=9$ da família 3.

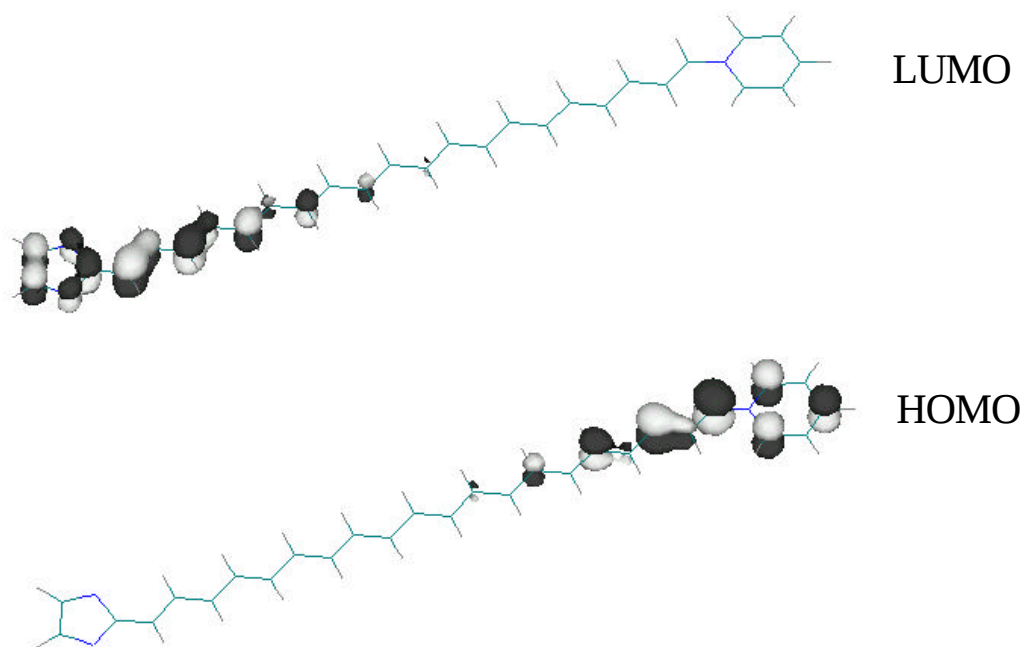


Figura 3.12: HOMO e LUMO, calculados a nível AM1, para o membro $n=10$ da família 3.

Para melhor quantificar a inversão observada na distribuição espacial dos OMFs ao passarmos dos menores para os maiores membros das famílias de moléculas apresentadas na Fig. 3.1, consideramos as quantidades

$$S_{E,HOMO[LUMO]} = \sum_m^E |c_{m,HOMO[LUMO]}|^2 \quad (3.1)$$

e

$$S_{D,HOMO[LUMO]} = \sum_m^D |c_{m,HOMO[LUMO]}|^2, \quad (3.2)$$

onde $c_{m,HOMO[LUMO]}$ são os coeficientes da expansão do HOMO [LUMO] sobre os orbitais atômicos f_m da molécula, e os índices E e D correspondem respectivamente aos lados esquerdo e direito da molécula arbitrariamente considerados relativamente ao meio da ponte conjugada (nos casos $n=0$, relativamente ao meio da ligação que conecta os grupos cíclicos). Estimamos o grau de localização do HOMO [LUMO] do lado esquerdo [direito] das moléculas da Fig. 3.1, definindo a quantidade

$$\Gamma_{E[D],HOMO[LUMO]} \equiv \frac{S_{E[D],HOMO[LUMO]}}{S_{E,HOMO[LUMO]} + S_{D,HOMO[LUMO]}}. \quad (3.3)$$

Nas Figs. 3.13 a 3.18 mostramos o comportamento de $\Gamma_{E,HOMO}$ e $\Gamma_{D,LUMO}$ obtido via análise populacional no nível AM1, utilizando o programa Gaussian 94, para cada uma das famílias da Fig. 3.1. Observe que, em cada família, enquanto para a menor molécula obtivemos $\Gamma_{E,HOMO} > 0,5$ e $\Gamma_{D,LUMO} > 0,5$, para as maiores moléculas obtivemos $\Gamma_{E,HOMO} < 0,5$ e $\Gamma_{D,LUMO} < 0,5$. Uma exceção ocorre na família 2, onde $\Gamma_{E,HOMO} \cong 0,47$ e portanto $< 0,5$ já para a menor molécula, indicando não haver inversão na distribuição espacial do HOMO ao passarmos dos menores para os maiores membros. Nesta mesma família, porém, ocorre inversão na distribuição espacial do LUMO, e o fato de termos obtido para a menor molécula da mesma $\Gamma_{D,LUMO} \cong 0,63 > (1 - \Gamma_{E,HOMO})$ indica a possibilidade de que a transferência de elétrons foto-excitada no membro $n=0$ ocorra do lado esquerdo para o lado direito da molécula.

Há portanto inversão no sentido da transferência de elétrons foto-induzida ao passarmos dos menores para os maiores membros desta família, esse sendo em nossa opinião o efeito mais importante, o que foi confirmado pela realização de novos cálculos computacionais, a serem apresentados na seção 3.2.

É preciso também certa cautela para comparar as informações numéricas presentes nas Figs. 3.13 a 3.18 com as informações gráficas presentes nas Figs. 3.2 a 3.12. Lembramos que a divisão de cada molécula em suas partes esquerda e direita, na definição das quantidades apresentadas nas Eqs. (3.1) a (3.3), foi feita relativamente ao meio da ponte conjugada. Porém, como os grupos cíclicos da esquerda e da direita não têm, em cada família, o mesmo número de átomos, a comparação entre as informações numéricas e gráficas se torna mais adequada no limite de grandes pontes, quando a diferença entre o número de átomos dos grupos terminais se torna cada vez menos importante. Para as menores moléculas, devemos tomar um certo cuidado. Por exemplo, para o membro $n = 1$ da família 3 obtivemos $\Gamma_{E,HOMO} \cong 0,38$ e $\Gamma_{D,LUMO} \cong 0,66$; porém, pela divisão adotada acima o lado esquerdo desta molécula possui 6 átomos, enquanto o lado direito da mesma possui 7 átomos. Redefinindo a divisão desta molécula em duas partes para que os lados esquerdo e direito da mesma fiquem com o mesmo número de átomos (no caso 6, excluindo um “carbono central”)¹, obtemos $\Gamma_{E,HOMO} \cong 0,57$ e $\Gamma_{D,LUMO} \cong 0,64$, um resultado que nos parece mais apropriado para quantificar a distribuição dos OMFs para o membro $n=1$ da família 3, em comparação com a informação gráfica presente na Fig. 3.3. De fato, este resultado parece estar mais de acordo com a intensidade² da transferência de elétrons foto-induzida calculada posteriormente para esta molécula, apresentada na seção 3.2. Também no membro $n=0$ da família 2 (ver discussão acima) os lados esquerdo e direito da molécula, definidos relativamente ao meio da ponte conjugada, não possuem o mesmo número de átomos. Neste caso, porém, como os grupos cíclicos estão diretamente ligados, julgamos que uma redefinição da divisão da molécula como descrito acima não seria conveniente, para que todos os átomos de um mesmo grupo pertençam a um mesmo lado da mesma. Assim, o fato de o lado esquerdo da menor molécula da família 2 possuir um átomo a

¹ Estamos excluindo, nesta contagem, os átomos de hidrogênio, que não têm papel relevante na população do HOMO e LUMO nas moléculas da Fig. 3.1.

² Por “intensidade” da transferência de elétrons nos referimos aqui à variação do momento de dipolo do estado fundamental para o estado excitado.

menos que o lado direito da mesma deve também ser levado em conta na interpretação do resultado $\Gamma_{E,HOMO} < 0,5$ para essa molécula.

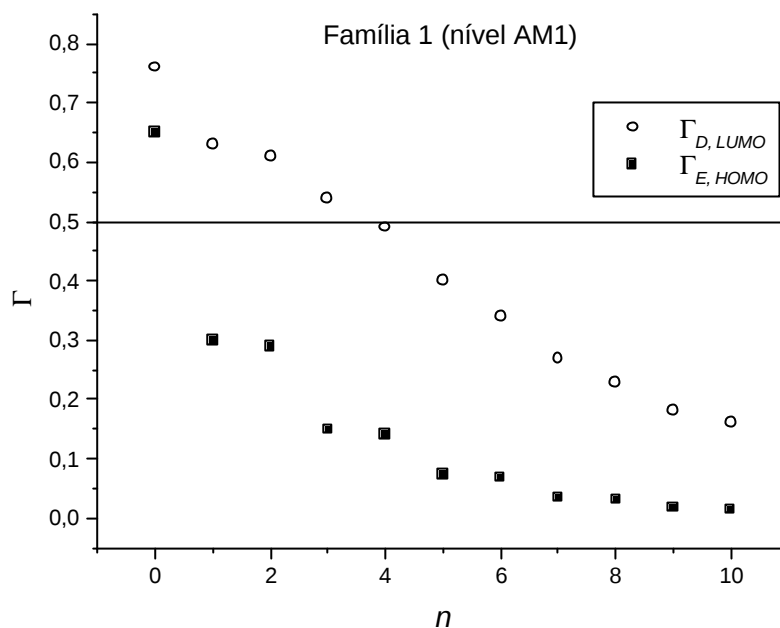


Figura 3.13: $\Gamma_{E,HOMO}$ e $\Gamma_{D,LUMO}$, calculados a nível AM1, para os membros da família 1.

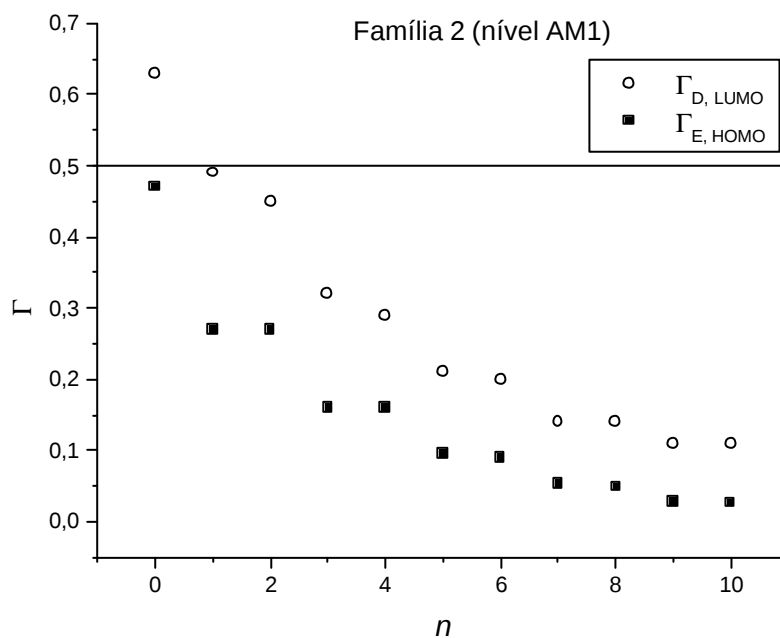


Figura 3.14: $\Gamma_{E,HOMO}$ e $\Gamma_{D,LUMO}$, calculados a nível AM1, para os membros da família 2.

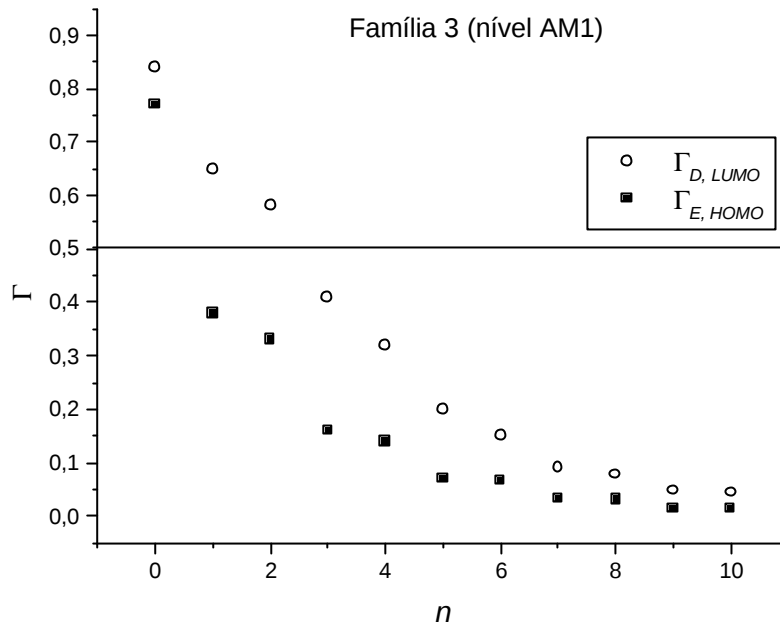


Figura 3.15: $\Gamma_{E,HOMO}$ e $\Gamma_{D,LUMO}$, calculados a nível AM1, para os membros da família 3.

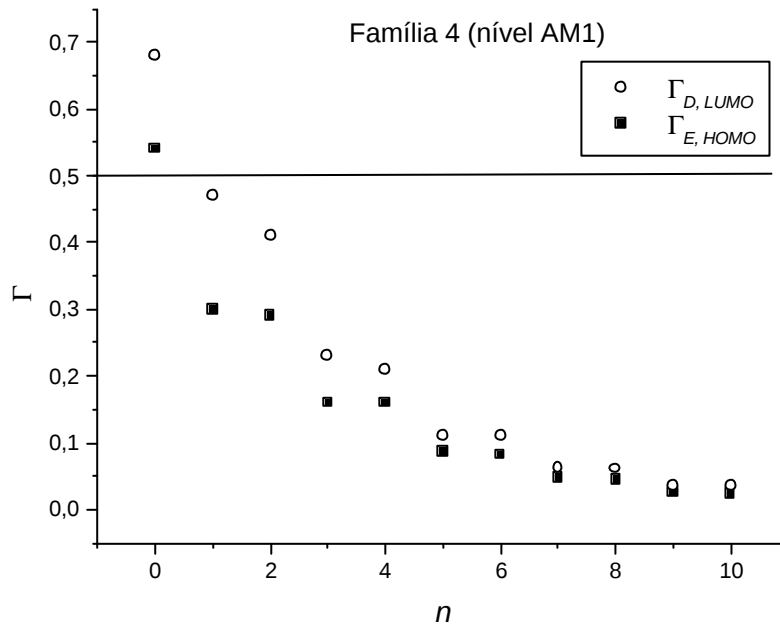


Figura 3.16: $\Gamma_{E,HOMO}$ e $\Gamma_{D,LUMO}$, calculados a nível AM1, para os membros da família 4.

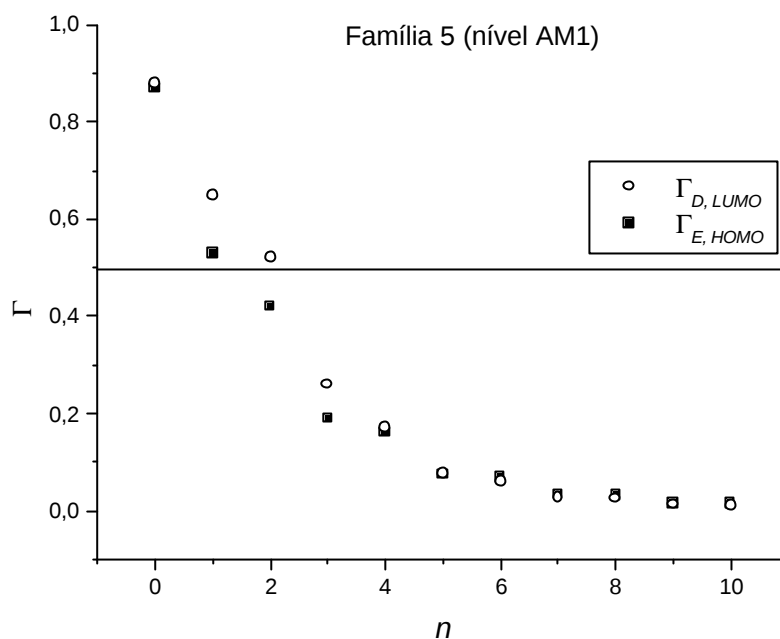


Figura 3.17: $\Gamma_{E,HOMO}$ e $\Gamma_{D,LUMO}$, calculados a nível AM1, para os membros da família 5.

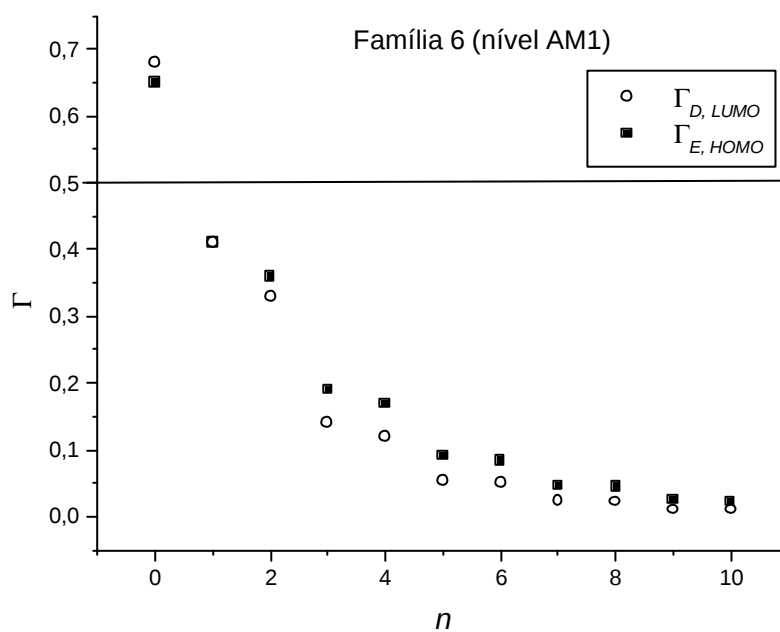


Figura 3.18: $\Gamma_{E,HOMO}$ e $\Gamma_{D,LUMO}$, calculados a nível AM1, para os membros da família 6.

Um aspecto que chama a atenção nos gráficos das Figs. 3.13 a 3.18 é a existência de “degraus” ao longo de cada curva, embora de modo menos evidente em algumas, mais claro em outras. Para destacar este efeito, separamos cada uma das curvas $\Gamma_{E,HOMO} \times n$ e $\Gamma_{D,LUMO} \times n$ levantadas para a família 2 (Fig.3.14) em duas, uma para n par e outra para n ímpar, e conseguimos um ótimo ajuste exponencial em cada uma delas, como mostra a Fig. 3.19.

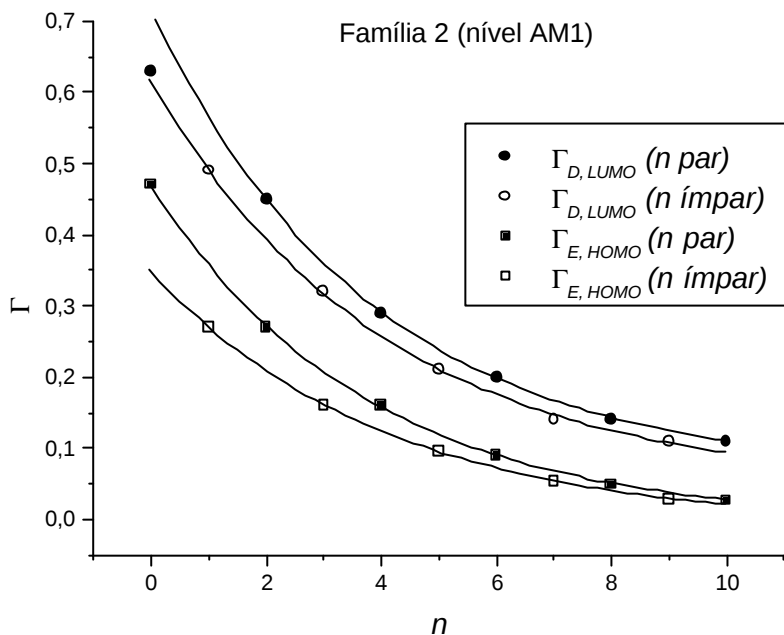


Figura 3.19: Ajuste exponencial para as curvas $\Gamma_{E,HOMO}$ (n par), $\Gamma_{E,HOMO}$ (n ímpar), $\Gamma_{D,LUMO}$ (n par) e $\Gamma_{D,LUMO}$ (n ímpar), calculados a nível AM1 para os membros da família 2.

Esses resultados sugerem que há algo de peculiar nos membros com n ímpar e naqueles com n par. Verificamos que se trata da forma ligeiramente diferente como cada uma das moléculas analisadas são divididas ao meio se tivermos um caso n par ou um caso n ímpar. Para uma molécula com n par, o ponto central da ponte conjugada corresponde ao meio de uma ligação “horizontal” (tomando como referência a disposição das fórmulas estruturais planas da Fig. 3.1, que procuramos manter nas Figs. 3.2 a 3.12), enquanto para uma molécula com n ímpar o ponto central da ponte conjugada

corresponde ao meio de uma ligação “diagonal”¹. Como nestas moléculas o HOMO [LUMO] se distribui, na ponte conjugada, sobretudo ao longo das ligações “horizontais” [“diagonais”], com maior concentração no átomo à esquerda da ligação, a divisão da molécula no caso n par [ímpar] favorece um[uma] aumento [diminuição] da grandeza $\Gamma_{E,HOMO}$ [$\Gamma_{D,LUMO}$], relativamente à divisão da molécula no caso n ímpar [par]. Por isso, o valor de $\Gamma_{E,HOMO}$ [$\Gamma_{D,LUMO}$] para n par está, na Fig. 3.19, acima do que poderíamos esperar pelo ajuste de $\Gamma_{E,HOMO}$ [$\Gamma_{D,LUMO}$] para n ímpar. Naturalmente, essa diferença vai se tornando cada vez menor à medida que a ponte aumenta, efeito revelado na Fig. 3.19 pela tendência de os ajustes de $\Gamma_{E,HOMO}$ [$\Gamma_{D,LUMO}$] para os casos n par e n ímpar coincidirem no limite de grandes pontes. No ajuste de $\Gamma_{D,LUMO}$ para n par excluímos o ponto de abscissa $n = 0$, porque na molécula correspondente os grupos cíclicos estão diretamente ligados, não havendo portanto ligação “diagonal”, devido à ausência da ponte, o que torna este ponto inadequado para a discussão realizada acima. Claramente, o mesmo foge ao excelente ajuste para os demais pontos da curva $\Gamma_{D,LUMO} \times n$, com n par.

Definimos quantidades similares às apresentadas nas Eqs. (3.1) a (3.3) também para o HOMO-2, HOMO-1, LUMO+1 e LUMO+2 de cada uma das 66 moléculas da Fig. 3.1. Na Fig. 3.20 são apresentados os gráficos de $\Gamma_{E,HOMO-2}$, $\Gamma_{E,HOMO-1}$, $\Gamma_{D,LUMO+1}$ e $\Gamma_{D,LUMO+2} \times n$, obtidos via análise populacional no nível AM1, utilizando o programa Gaussian 94, para as moléculas das famílias 1 a 6. Observe que essas quantidades possuem uma dependência bem mais complicada em relação a n do que $\Gamma_{E,HOMO}$ e $\Gamma_{D,LUMO}$, sobretudo para valores não muito grandes da abscissa. A partir de um certo valor de n essas curvas passam a ter um aspecto mais regular (curiosamente algumas delas apresentando uma mesma tendência), estando a ordenada numa faixa de valores que corresponde a uma dispersão dos orbitais ao longo de praticamente toda a molécula. (Embora geralmente com maior concentração em um dos lados da mesma, conforme verificado graficamente para alguns casos através do programa HyperChem.) Nesta

¹ Conforme dissemos no início desta seção, as fórmulas estruturais apresentadas na Fig. 3.1 são apenas esquemáticas. Detalhes relativos às estruturas otimizadas serão apresentados na seção 3.3. Desde já, porém, as Figs. 3.2 a 3.12 indicam, pela distribuição do HOMO, que as ligações que possuem caráter de ligação C-C dupla [C-C simples] são as “horizontais” [“diagonais”].

região do gráfico, $\Gamma_{E,HOMO-1}$ e $\Gamma_{D,LUMO+1}$ [$\Gamma_{E,HOMO-2}$ e $\Gamma_{D,LUMO+2}$], que são quantidades relativas aos primeiros [segundos] vizinhos dos OMFs, apresentam o mesmo comportamento nas famílias 2, 4 e 5 [em todas as famílias], chegando a uma razoável concordância na [nas] família[s] 2 [2 e 6]. Ressaltamos que essa concordância, pela forma como essas quantidades foram definidas, indicam localização desses orbitais vizinhos de mesma ordem em lados opostos da molécula. A forma ligeiramente diferente como cada uma das moléculas analisadas são divididas ao meio, se tivermos um caso n par ou um caso n ímpar, é responsável pelo aspecto em “zig-zag” das curvas nas regiões onde a ordenada possui valores inferiores a 1,0 (nestes trechos a paridade de n não é relevante para o aspecto da curva porque os orbitais em questão estão concentrados em uma das extremidades da molécula, como verificamos também graficamente com o uso do programa HyperChem). Conforme apresentaremos na seção 3.2, a diferença entre o momento de dipolo molecular do estado excitado e o momento de dipolo molecular do estado fundamental em geral é uma função relativamente suave de n para cada uma das famílias da Fig. 3.1, em concordância com a idéia de que na transferência de elétrons foto-induzida a transição predominante é a HOMO $\rightarrow$ LUMO, contribuindo portanto as oscilações abruptas presentes na Fig. 3.20 para efeitos de ordem superior neste processo.

A Tabela 3.1 contém os valores de $\Gamma_{E,HOMO}$ e $\Gamma_{D,LUMO}$ para os membros $n = 0$ e $n = 7$ da família 3 obtidos via análise populacional nos níveis AM1, PM3, HF/STO-3G e HF/6-31G(d), através do programa Gaussian 94, sobre geometrias moleculares previamente otimizadas neste mesmo programa com o uso dos métodos correspondentes¹, mostrando claramente a inversão na distribuição espacial do HOMO e do LUMO ao passarmos do membro $n = 0$ para o membro $n = 7$. A confirmação deste resultado inusitado com o uso de diferentes métodos semi-empíricos e *ab initio* nos deixa confiantes de termos um efeito físico real e não a consequência, pelo menos no nível de aproximação subjacente a esses métodos, de um artefato do método químico-quântico usado.

¹ Neste caso, os cálculos de $\Gamma_{E,HOMO}$ e $\Gamma_{D,LUMO}$ foram realizados sobre geometrias moleculares ligeiramente diferentes. Alternativamente, o cálculo destas quantidades sobre as mesmas geometrias (por exemplo, otimizadas com o uso do método HF/6-31G(d)) confirma também a existência do efeito da inversão HOMO-LUMO ao passarmos do membro $n = 0$ para o membro $n = 7$.

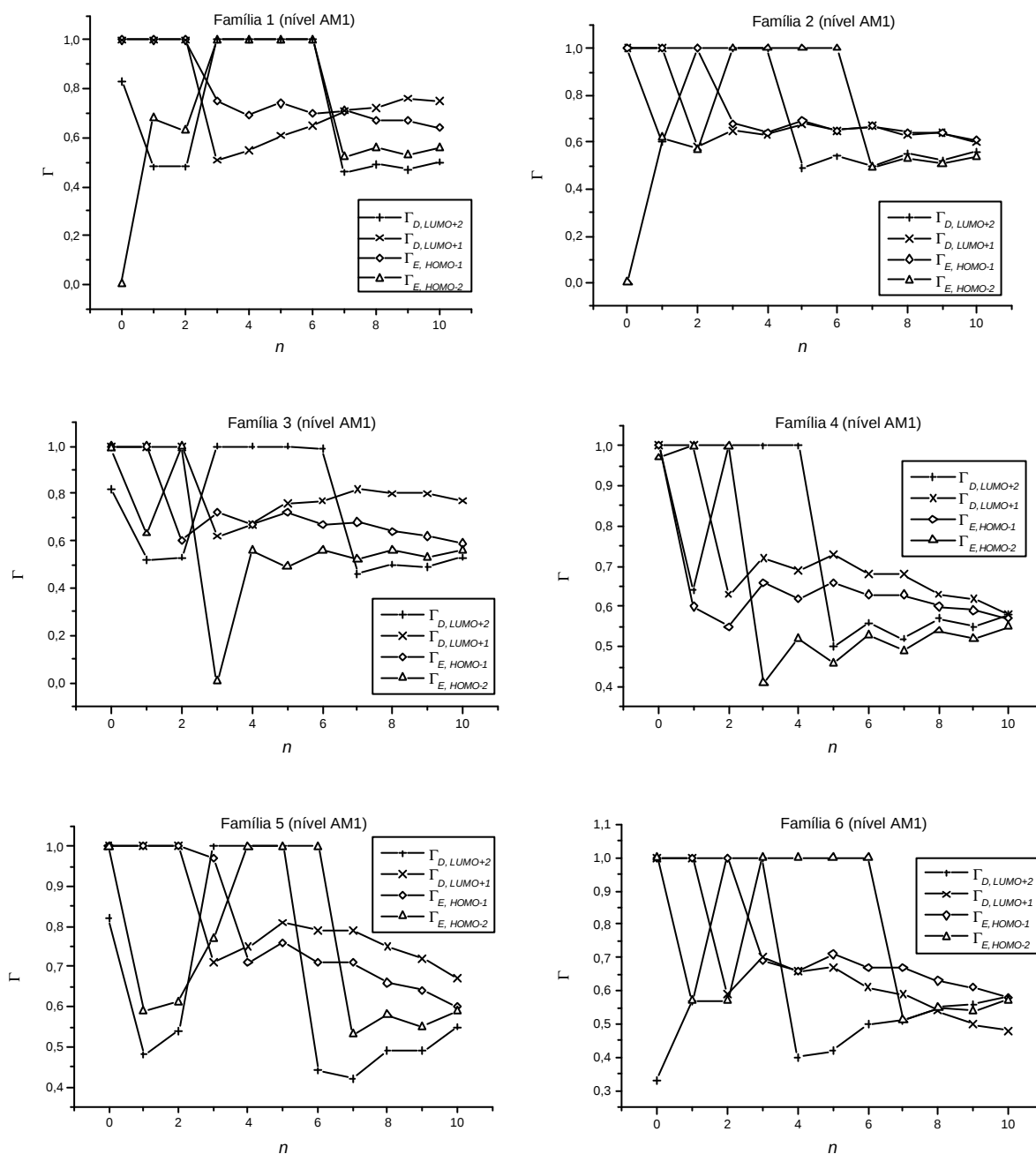


Figura 3.20: $\Gamma_{E,HOMO-2}$, $\Gamma_{E,HOMO-1}$, $\Gamma_{D,LUMO+1}$ e $\Gamma_{D,LUMO+2} \times n$, calculados a nível AM1, para os membros das famílias 1 a 6.

Através do uso do programa HyperChem, examinamos a distribuição dos OMFs ao longo das moléculas da família 3, com geometrias previamente otimizadas no nível AM1, utilizando outros métodos semi-empíricos, a saber: CNDO, INDO, MNDO e Hückel Estendido. Os resultados obtidos estão em boa concordância qualitativa com

aqueles anteriormente encontrados com o uso dos métodos (também semi-empíricos) AM1 e PM3, uma exceção porém ocorrendo quando do uso do método Hückel Estendido, que leva a um resultado marcadamente diferente: por exemplo, o HOMO [LUMO] correspondente possui maior concentração ao longo das ligações “diagonais” [“horizontais”] (apesar destas ligações possuírem comprimentos característicos de C-C simples [C-C dupla]), um resultado que é o oposto ao obtido com o uso dos demais métodos semi-empíricos¹. Além disso, os OMFs via Hückel Estendido se distribuem visivelmente ao longo de praticamente toda a molécula mesmo nos maiores membros, apesar de haver nestes uma concentração do HOMO [LUMO] ligeiramente maior do lado direito [esquerdo] da molécula (porém não caracterizando claramente uma inversão HOMO-LUMO). O estudo dessa discrepância entre os resultados obtidos via Hückel Estendido e por outros métodos semi-empíricos poderá ser de utilidade na tentativa de obter uma explicação para o fenômeno da inversão HOMO-LUMO, sendo esta uma das perspectivas de continuidade deste trabalho.

	$\Gamma_{E,HOMO} (n = 0)$	$\Gamma_{D,LUMO} (n = 0)$	$\Gamma_{E,HOMO} (n = 7)$	$\Gamma_{D,LUMO} (n = 7)$
AM1	0,77	0,84	0,033	0,091
PM3	0,74	0,82	0,042	0,056
HF/STO-3G	0,86	0,89	0,022	0,12
HF/6-31G(d)	0,89	0,93	0,10	0,22

Tabela 3.1: $\Gamma_{E,HOMO}$ e $\Gamma_{D,LUMO}$, calculados a níveis AM1, PM3, HF/STO-3G e HF/6-31G(d), para os membros $n = 0$ e $n = 7$ da família 3.

Nas Figs. 3.21 a 3.26 mostramos a variação das energias orbitais E_{HOMO} e E_{LUMO} com o tamanho da ponte conjugada para cada uma das famílias da Fig. 3.1, no nível de aproximação AM1, calculadas sobre geometrias moleculares otimizadas neste mesmo nível. Os dados necessários foram obtidos através do programa Gaussian 94. Quanto maior o tamanho da ponte conjugada, esperamos que menor seja o efeito dos grupos cíclicos terminais no valor das energias E_{HOMO} e E_{LUMO} , o que justifica o comportamento aparentemente assintótico das curvas no limite de grandes pontes. Os

¹ Deve ser notado, porém, que esta discrepância quanto à distribuição dos OMFs obtida através do método Hückel Estendido e através de outros métodos semi-empíricos não foi por nós verificada num sistema tipo doador-aceitador convencional, a saber, $(CH_3)_2 (CH_2)_{14} COH$.

gráficos de $E_{HOMO} \times n$ para as diferentes famílias são bastante semelhantes. Isto não ocorre porém para os gráficos de $E_{LUMO} \times n$, que apresentam um comportamento exponencial decrescente nas famílias 2, 4 e 6 (que possuem o mesmo grupo cíclico à direita), embora não exponencial ainda monotonicamente decrescente na família 1, e com variação no sinal da derivada discreta nas famílias 3 e 5 (que possuem também o mesmo grupo cíclico à direita). O valor de E_{LUMO} para o membro $n = 0$ não segue a tendência dos demais membros nas famílias 1, 3 e 5.

Segundo o modelo de dois níveis^[6], porém, é a diferença $\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$, e não E_{HOMO} e E_{LUMO} individualmente, que tem influência direta sobre propriedades ópticas não lineares como a primeira hiperpolarizabilidade molecular. Verificamos que, nas famílias de betaínas analisadas, ΔE diminui com o aumento da ponte conjugada (excluindo, nesta análise, o ponto com abscissa $n = 1$ na família 5), à semelhança de sistemas DA convencionais, que apresentam uma variação das energias orbitais E_{HOMO} e E_{LUMO} com o tamanho da ponte ligando os grupos D e A semelhante à apresentada pelas famílias 2, 4 e 6^[44].

Pela ausência de um comportamento comum aos gráficos de $E_{LUMO} \times n$ para todas as famílias da Fig. 3.1, não identificamos uma correlação entre a inversão HOMO-LUMO e a dependência das energias destes orbitais com o tamanho da ponte conjugada nas famílias analisadas.

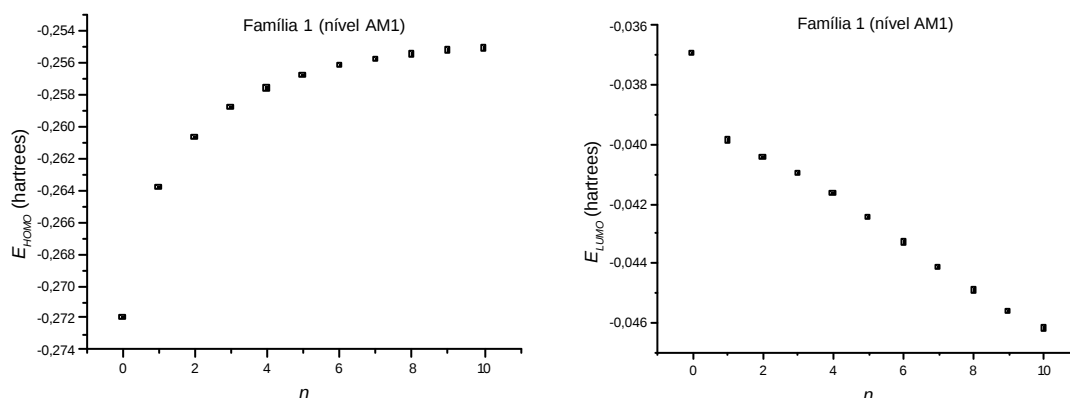


Fig. 3.21: E_{HOMO} e E_{LUMO} , calculados a nível AM1, para os membros da família 1.

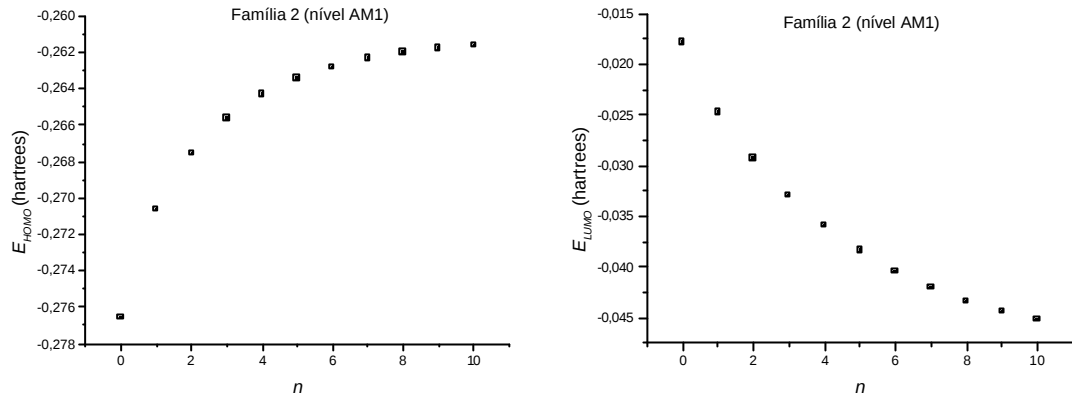


Fig. 3.22: E_{HOMO} e E_{LUMO} , calculados a nível AM1, para os membros da família 2.

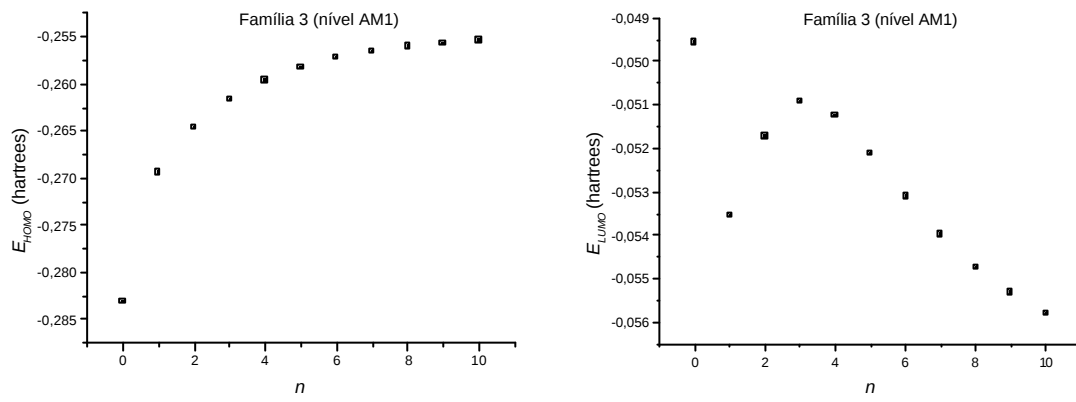


Fig. 3.23: E_{HOMO} e E_{LUMO} , calculados a nível AM1, para os membros da família 3.

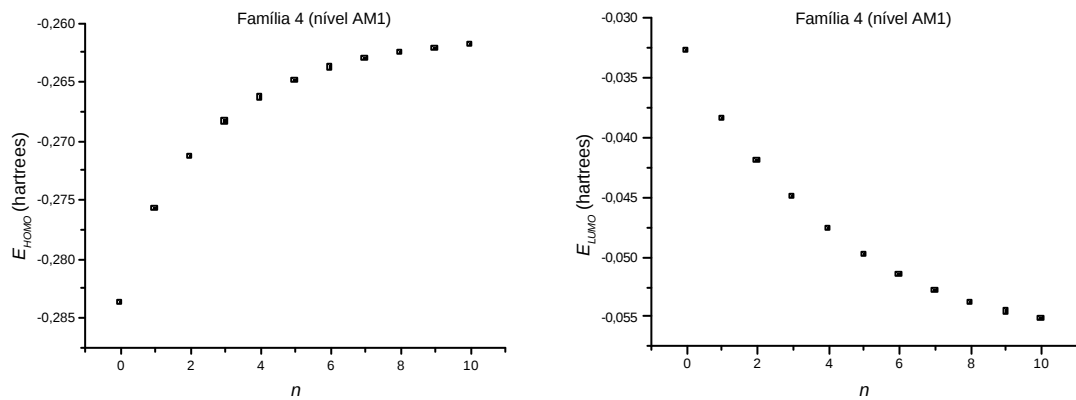


Fig. 3.24: E_{HOMO} e E_{LUMO} , calculados a nível AM1, para os membros da família 4.

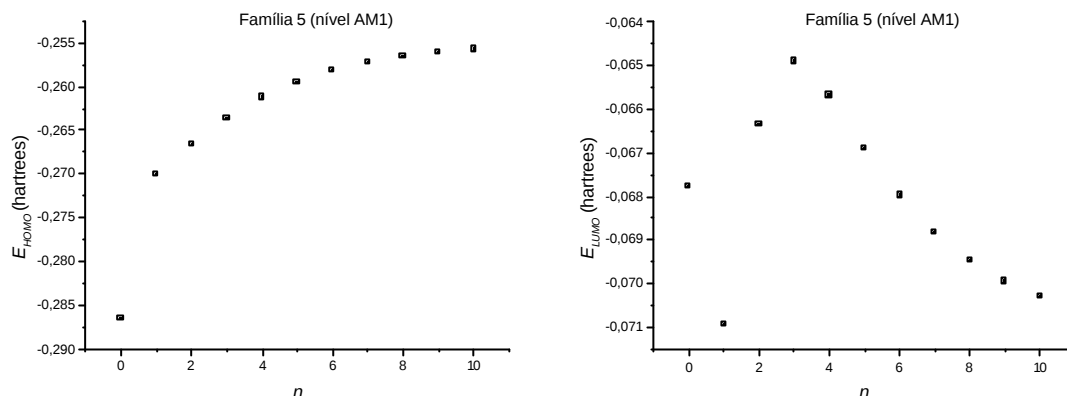


Fig. 3.25: E_{HOMO} e E_{LUMO} , calculados a nível AM1, para os membros da família 5.

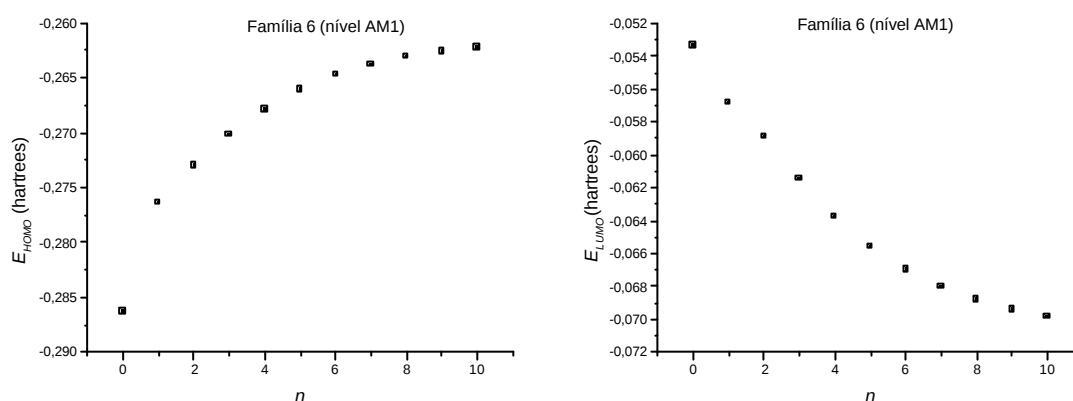


Fig. 3.26: E_{HOMO} e E_{LUMO} , calculados a nível AM1, para os membros da família 6.

3.2 TEIF nas betaínas piridínicas investigadas

Nesta seção, apresentaremos os resultados do estudo da influência da inversão HOMO-LUMO no processo de transferência de elétrons intramolecular foto-induzida (TEIF) em cada uma das famílias de betaínas piridínicas mostradas na Fig. 3.1.

Usando o método semi-empírico AM1 (e em alguns casos também os métodos semi-empíricos PM3 e ZINDO/S e *ab initio* HF/STO-3G e HF/6-31G(d)), analisamos os momentos de dipolo dessas moléculas, com geometrias previamente otimizadas no

nível correspondente. Em todos os casos, o momento de dipolo do estado fundamental, μ_f , aponta do lado esquerdo para o lado direito da molécula (ou seja, dos grupos negativamente carregados ciclopentadieno, imidazol e benzimidazol para os grupos positivamente carregados piridina e dihidropiridina), com direção aproximadamente ao longo da ponte conjugada. Com base nessas mesmas geometrias, e utilizando o programa HyperChem, realizamos cálculos AM1 e ZINDO/S para o primeiro estado excitado de cada molécula, obtendo informação quanto ao momento de dipolo μ_e da mesma após uma transição vertical¹. Verificamos que, após a foto-absorção e conseqüente rearranjo interno de carga, dois comportamentos distintos podem ser identificados para o momento de dipolo molecular do estado excitado, μ_e , cuja direção permanece aproximadamente ao longo da ponte conjugada. Para as menores moléculas de cada família, verificamos que a transferência de carga não apenas contribui para a redução do momento de dipolo, resultando em um $\Delta m \equiv m_e - m_f$ negativo (onde o sentido de μ_f foi adotado como o sentido de referência positivo), como em alguns casos (resultados via método ZINDO/S, ver adiante) mostra-se intensa o suficiente para inverter o sentido de μ_e relativamente ao sentido de μ_f . Esta transferência líquida de elétrons do lado esquerdo para o lado direito da molécula está de acordo com a observação anterior de que nos menores membros de cada família o HOMO [LUMO] é mais localizado no grupo cíclico à esquerda [à direita], o que o caracteriza como um potencial doador [aceitador] de elétrons (sempre na suposição de que a transição HOMO $\rightarrow$ LUMO seja dominante).

Verificamos, porém, que para as maiores betaínas de cada família ocorre uma transferência inversa de carga, ou seja, do lado direito para o lado esquerdo da molécula, o que leva a um aumento do momento de dipolo molecular (que neste caso continua sempre a apontar em um mesmo sentido, resultando em um Δm positivo). Esta TEIF inversa está em pleno acordo com a inversão verificada na distribuição dos OMFs ao passarmos dos menores para os maiores membros de cada família. Ou seja, a transição HOMO $\rightarrow$ LUMO resulta numa transferência de elétrons da região de maior

¹ Não otimizamos a geometria do estado excitado, pois estamos interessados apenas no efeito da excitação eletrônica, que supostamente ocorre em uma escala de tempo muito menor do que o período característico das vibrações e rotações envolvidas na relaxação a partir da conformação do estado fundamental^[56].

concentração do HOMO para a região de maior concentração do LUMO, as quais nas maiores betaínas ocorrem respectivamente nos lados direito e esquerdo da molécula. Uma representação esquemática da relação entre a distribuição espacial dos OMFs e o sentido da transferência de elétrons é apresentada nas Figs. 3.27 e 3.28, respectivamente para os membros $n = 0$ e $n = 7$ da família 3 de betaínas piridínicas da Fig. 3.1. As isosuperfícies para o HOMO e LUMO e os momentos de dipolo μ_f e μ_e foram obtidos através do programa HyperChem, no nível ZINDO/S. Claramente, a transferência líquida de elétrons na molécula, inferida a partir da diferença $\Delta m \equiv m_e - m_f$, está de acordo com a maior concentração do HOMO [LUMO] do lado esquerdo [direito] na menor molécula e do lado direito [esquerdo] na maior molécula. (Enfatizamos que tanto μ_f quanto μ_e possuem direções aproximadamente ao longo da ponte conjugada nos membros com $n > 0$, de forma que a representação desses momentos de dipolo na Fig. 3.28 com direções horizontais é apenas esquemática.)

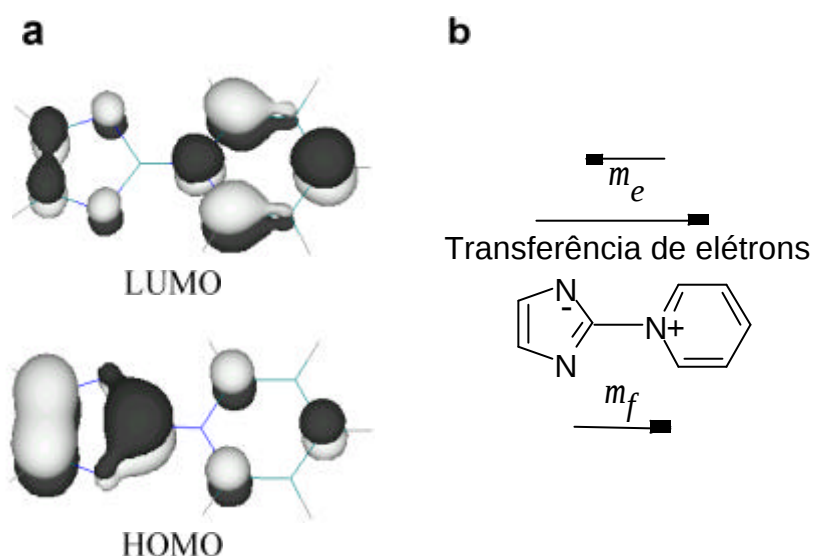


Figura 3.27: (a) OMFs para o membro $n = 0$ da família 3, calculados usando o método ZINDO/S. (Isosuperfície positiva [negativa] em cinza claro [escuro].) (b) Representação esquemática dos momentos de dipolo do estado fundamental e do primeiro estado excitado.

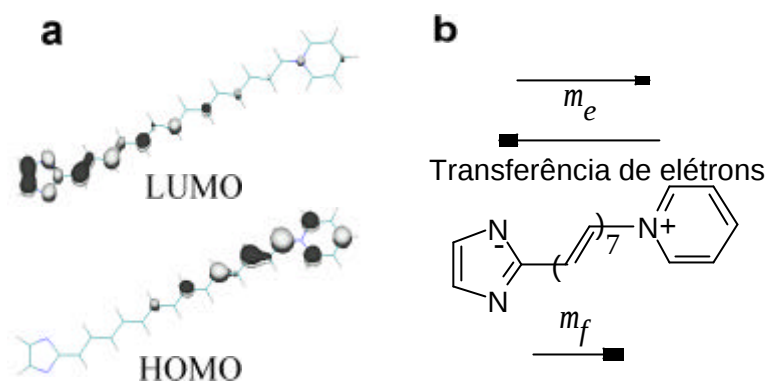


Figura 3.28: (a) OMFs para o membro $n = 7$ da família 3, calculados usando o método ZINDO/S. (Isosuperfície positiva [negativa] em cinza claro [escuro].) (b) Representação esquemática dos momentos de dipolo do estado fundamental e do primeiro estado excitado. A transferência de elétrons inversa resulta em um aumento do momento de dipolo molecular.

Nas Figs. 3.29 a 3.34 mostramos o comportamento de Δm , além de m_f e m_e , como função do tamanho da ponte conjugada respectivamente para as moléculas das famílias 1 a 6, resultados obtidos a nível AM1 para geometrias previamente otimizadas neste mesmo nível através do programa HyperChem. Embora tenhamos também obtido as mesmas curvas utilizando o método ZINDO/S (em alguns casos incluindo interação de configuração) para as mesmas estruturas, preferimos porém apresentar os resultados AM1 por permitirem eles uma melhor comparação com o estudo anterior da distribuição dos OMFs (já que na maior parte dos resultados apresentados na seção precedente utilizamos esse mesmo método).

Em todas as famílias, a mudança no sinal de Δm indica a inversão da TEIF nesses sistemas, e o valor de n além do qual esta inversão ocorre (ou seja, para o qual Δm passa a ser positivo), $n_{\text{crítico}}$, está em boa concordância com o limiar da inversão HOMO-LUMO, como podemos observar comparando as Figs. 3.13 a 3.18 respectivamente com as Figs. 3.29(a) a 3.34(a). Por exemplo, na família 1 (Fig. 3.29(a)), os membros $n = 0$ e $n = 1$ apresentam TEIF “direta”, enquanto os membros $n = 2$ em diante apresentam TEIF inversa (apresentando o membro $n = 2$ valor de Δm próximo a zero). De acordo com a Fig. 3.13, no membro $n = 0$ desta família o HOMO [LUMO] possui maior concentração do lado esquerdo [direito] da molécula, e portanto um Δm negativo é esperado; já nas moléculas com $n \geq 4$, o HOMO [LUMO] é mais localizado

no lado direito [esquerdo], sendo neste caso (supondo que a transição HOMO $\rightarrow$ LUMO seja ainda significativa para a TEIF nestes membros) esperado um Δm positivo. Nos membros $n = 1$ a $n = 3$ da família 1, o HOMO e o LUMO possuem maior localização em um mesmo lado da molécula - o lado direito, tornando a análise menos direta. Note, porém, que no caso em que $n = 3$, o HOMO está tão mais concentrado do lado direito da molécula do que o LUMO, que um Δm positivo é esperado, como confirma a Fig. 3.29(a).

Uma análise semelhante pode ser feita para as demais famílias de betaínas. Na família 2, apenas o primeiro membro apresenta Δm negativo (Fig. 3.30(a)), como esperado pela análise da Fig. 3.14, segundo a qual os membros $n = 1$ em diante apresentam inversão HOMO-LUMO. Já para a família 3, os dois primeiros membros apresentam Δm negativo, e o terceiro membro valor positivo muito próximo de zero, resultados que estão em boa concordância com a Fig. 3.15, onde pode ser observada uma inversão tanto do HOMO quanto do LUMO apenas a partir do quarto membro. Por sua vez, para a família 4, à semelhança da família 2, apenas o primeiro membro apresenta Δm negativo; este resultado está também em boa concordância com o observado da análise populacional para a distribuição dos OMFs (Fig. 3.16), onde pode ser visto que os membros $n = 1$ em diante desta família apresentam inversão HOMO-LUMO (e portanto um Δm positivo deve ser esperado). Já para a família 5, a inversão HOMO-LUMO ocorre apenas a partir do membro $n = 3$ (Fig. 3.17), e portanto um Δm positivo é esperado, como confirma a Fig. 3.33(a). Finalmente, na família 6 a inversão do HOMO e do LUMO ocorre já a partir do membro $n = 1$, porém Δm apresenta valor positivo apenas a partir do membro $n = 2$ (Fig. 3.34(a)). Este resultado chama a atenção para algo que ocorre de forma mais discreta em outras famílias: quanto mais próximo de zero for o valor de Δm , menos confiável é a comparação de seu sinal com distribuição espacial dos OMFs (através das Eqs. (3.1) a (3.3)). Note que, para todas as famílias, quando Δm apresenta um valor absoluto não próximo a zero, a distribuição do HOMO e LUMO corresponde ao que se espera (considerando o sinal de Δm).

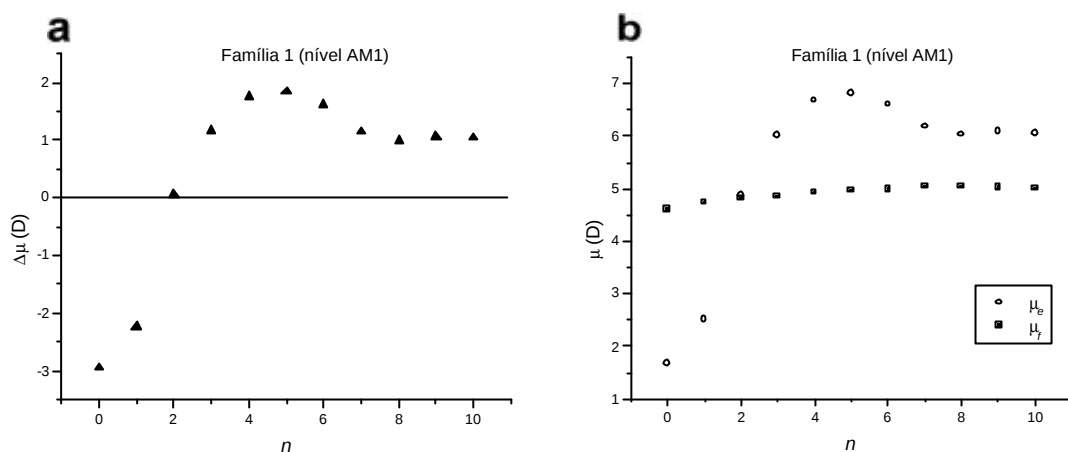


Figura 3.29: (a) Diferença, calculada a nível AM1, entre os momentos de dipolo do primeiro estado excitado e do estado fundamental, como função do tamanho da ponte conjugada para a primeira família de moléculas da Fig. 3.1. (b) Comportamento individual de m_f e m_e em função do tamanho da ponte conjugada nessa mesma família.

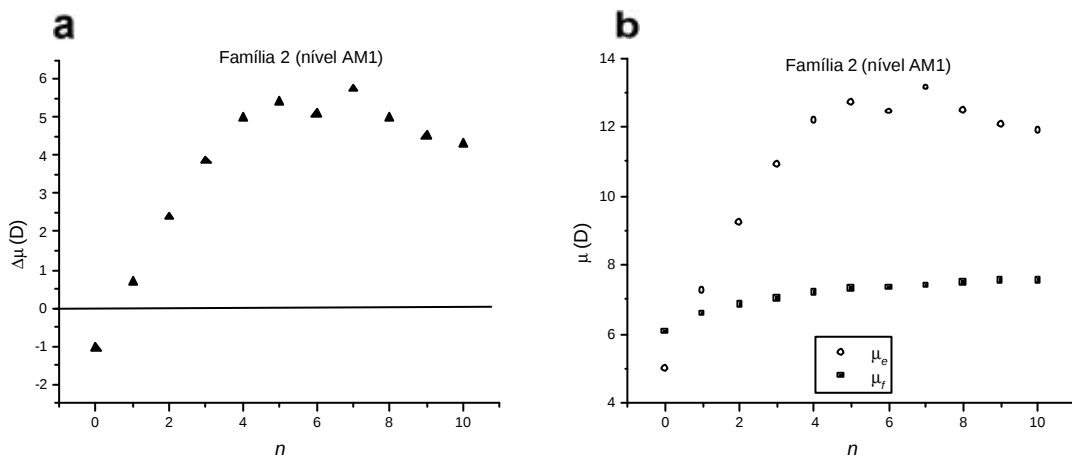


Figura 3.30: (a) Diferença, calculada a nível AM1, entre os momentos de dipolo do primeiro estado excitado e do estado fundamental como função do tamanho da ponte conjugada para a segunda família de moléculas da Fig. 3.1. (b) Comportamento individual de m_f e m_e em função do tamanho da ponte conjugada nessa mesma família.

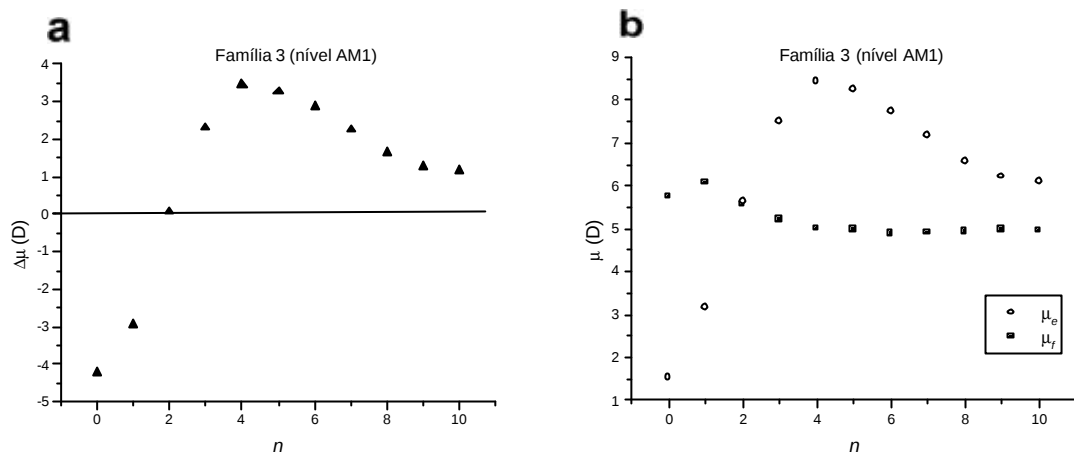


Figura 3.31: (a) Diferença, calculada a nível AM1, entre os momentos de dipolo do primeiro estado excitado e do estado fundamental como função do tamanho da ponte conjugada para a terceira família de moléculas da Fig. 3.1. (b) Comportamento individual de m_f e m_e em função do tamanho da ponte conjugada nessa mesma família.

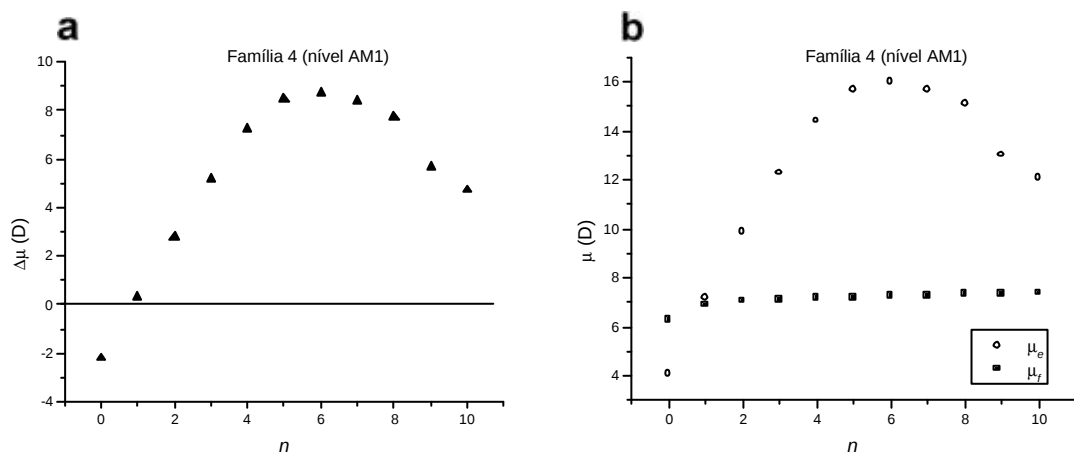


Figura 3.32: (a) Diferença, calculada a nível AM1, entre os momentos de dipolo do primeiro estado excitado e do estado fundamental como função do tamanho da ponte conjugada para a quarta família de moléculas da Fig. 3.1. (b) Comportamento individual de m_f e m_e em função do tamanho da ponte conjugada nessa mesma família.

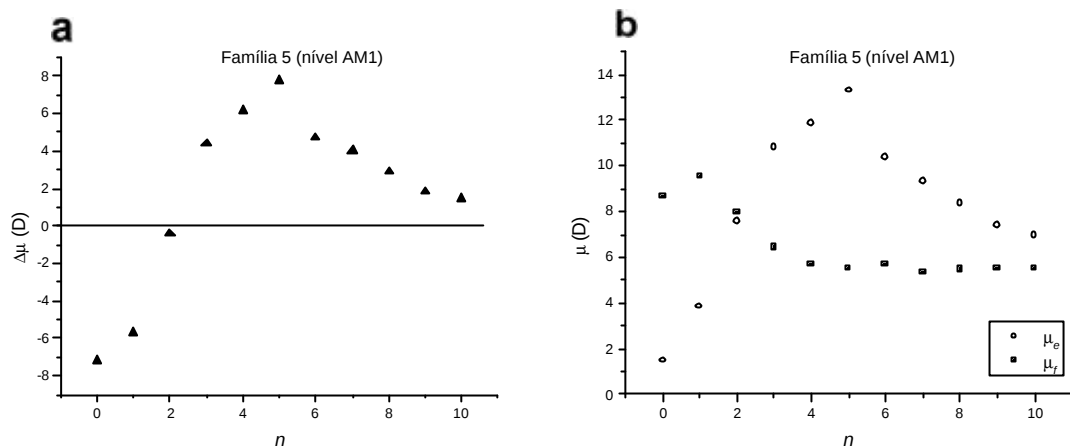


Figura 3.33: (a) Diferença, calculada a nível AM1, entre os momentos de dipolo do primeiro estado excitado e do estado fundamental como função do tamanho da ponte conjugada para a quinta família de moléculas da Fig. 3.1. (b) Comportamento individual de m_f e m_e em função do tamanho da ponte conjugada nessa mesma família.

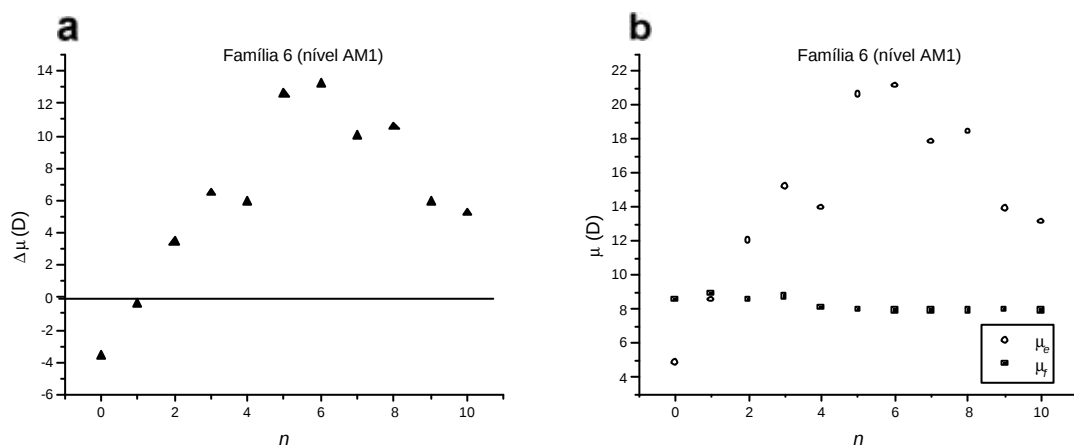


Figura 3.34: (a) Diferença, calculada a nível AM1, entre os momentos de dipolo do primeiro estado excitado e do estado fundamental como função do tamanho da ponte conjugada para a sexta família de moléculas da Fig. 3.1. (b) Comportamento individual de m_f e m_e em função do tamanho da ponte conjugada nessa mesma família.

Em algumas famílias, Δm é uma função de n mais “suave” do que em outras¹. Em todas, porém, podemos perceber a existência de um comportamento comum: a presença de um máximo global. Podemos explicar este comportamento lembrando que para uma TEIF efetiva num sistema tipo (grupo1-ponte-grupo2), é necessário não apenas existir relativa localização do HOMO e LUMO em partes opostas da molécula, mas também que ocorra um certo recobrimento (em inglês, “overlap”) entre eles. Assim, após a inversão HOMO-LUMO ($n > n_{\text{crítico}}$), aumentando o tamanho da ponte conjugada nas famílias de betaínas da Fig. 3.1 ocorre uma maior localização dos OMFs em partes opostas da molécula, o que inicialmente favorece progressivamente a transferência inversa, resultando em um Δm positivo crescente. O recobrimento entre esses orbitais diminui, porém, à medida que n aumenta, e eventualmente torna-se pequeno o suficiente para reduzir a eficiência da transferência HOMO $\rightarrow$ LUMO, do que resulta um Δm que, embora ainda positivo (transferência inversa), é decrescente. É importante ressaltar que o comportamento de Δm como função de n só pode ser inferido da evolução da distribuição espacial dos OMFs ao longo dos membros de uma dada família se a transição HOMO $\rightarrow$ LUMO tiver um papel significativo (muito embora, caso as demais transições não contribuam significativamente para uma separação de cargas na molécula, ela não necessite ser a transição dominante). Um estudo detalhado das transições principais (com o uso do programa ZINDO) para o processo de absorção de um fóton nas betaínas investigadas e a análise da distribuição espacial dos orbitais moleculares envolvidos em cada transição permitiria uma melhor compreensão da evolução de Δm como função de n em cada uma das famílias da Fig. 3.1, o que se constitui como uma das perspectivas para este trabalho.

Nas Figs. 3.29(b) a 3.34(b) nós mostramos o comportamento individual de m_f e m_e em função de n , respectivamente para as famílias 1 a 6 da Fig. 3.1. Observe que em todas as famílias, m_e possui maior variação com n do que m_f . Como consequência, os gráficos de $\Delta m \times n$ possuem aproximadamente o mesmo aspecto dos gráficos de $m_e \times n$ correspondentes. Assim, a existência de um máximo nas curvas de $\Delta m \times n$ resulta da

¹ É razoável esperar uma dependência suave de Δm com n para valores muito grandes de n , onde o acréscimo de mais uma unidade (CH=CH) não deve alterar significativamente o comportamento da molécula.

presença de um máximo para o mesmo valor de n nas curvas de $m_e \times n$ correspondentes. Por outro lado, os grupos ciclopentadieno, imidazol e benzimidazol [piridina e dihidropiridina] permanecem negativamente [positivamente] carregados ao longo das moléculas de todas as famílias, o que resulta num valor positivo de m_f em todos os gráficos apresentados. No entanto, devemos frisar que em cada uma das betaínas analisadas, as cargas dos grupos esquerdo e direito, embora com sinais opostos, não possuem o mesmo módulo, havendo um carga líquida não nula na ponte conjugada.

É importante chamarmos a atenção para o fato de que os gráficos de $\Delta m \times n$ apresentados para as seis famílias de betaínas analisadas nos dão informações quanto à transferência líquida de elétrons, não revelando, porém, detalhes concernentes ao rearranjo eletrônico na molécula após a transição vertical. Utilizando o programa HyperChem, analisamos a distribuição de cargas no estado fundamental e primeiro estado excitado de algumas moléculas da Fig. 3.1, a nível AM1. A partir dos resultados obtidos, pudemos examinar a carga líquida nos grupos cíclicos à esquerda e à direita, antes e após ocorrer a TEIF (ou seja, nos estados fundamental e excitado, respectivamente q_f e q_e). As Tabelas 3.2 e 3.3 contêm os resultados para o membro $n = 0$ das famílias 3 e 4, respectivamente. Observe que nestas duas betaínas o grupo à esquerda doou elétrons enquanto o da direita recebeu elétrons. Este resultado está em concordância com o sinal de Δm obtido anteriormente para estas moléculas após uma transição vertical, através do qual inferimos uma transferência líquida de elétrons da esquerda para a direita nas mesmas, o que caracterizou o imidazol como um grupo doador de elétrons e a piridina e dihidropiridina como grupos aceptadores de elétrons.

	q_f	q_e	$\Delta q \equiv q_e - q_f$	Papel
Imidazol	-0,551	-0,270	0,281	doador
Piridina	0,551	0,270	-0,281	aceitador

Tabela 3.2: Carga líquida (em unidades atômicas) nos grupos imidazol e piridina nos estados fundamental e excitado do membro $n = 0$ da família 3 (cálculo a nível AM1).

	q_f	q_e	$\Delta q \equiv q_e - q_f$	Papel
Imidazol	-0,420	-0,213	0,207	doador
Dihidropiridina	0,420	0,213	-0,207	aceitador

Tabela 3.3: Carga líquida (em unidades atômicas) nos grupos imidazol e dihipiridina nos estados fundamental e excitado do membro $n = 0$ da família 4 (cálculo a nível AM1).

Esta análise, simples nestes casos por estarem os grupos diretamente ligados, requer maior cuidado no caso de haver uma ponte conjugada conectando os mesmos: como a ponte participa ativamente do processo de transferência de carga, as variações de carga nos grupos não têm necessariamente o mesmo módulo, e algumas vezes chegam até a apresentar o mesmo sinal. A Tabela 3.4 contém os resultados para o membro $n = 5$ da família 4. Observe que os grupos imidazol e dihidropiridina, que atuavam respectivamente como doador e aceitador de elétrons no membro $n = 0$ desta mesma família, agora têm seus papéis invertidos, atuando respectivamente como aceitador e doador de elétrons. Novamente, este resultado está em concordância com o sinal de Δm obtido para esta molécula, através do qual inferimos que uma transição vertical levaria a uma transferência líquida de elétrons da direita para a esquerda. Ainda no nível de aproximação AM1, um comportamento qualitativamente diferente foi verificado para o membro $n = 5$ da família 3 (Tabela 3.5): tanto o imidazol quanto a piridina receberam elétrons após a TEIF, o que pode ser explicado pelo conhecimento das principais transições envolvidas. Assim, enquanto a transição HOMO $\rightarrow$ LUMO contribui para um aumento da carga negativa [positiva] no grupo imidazol [piridina], outras transições envolvidas poderão compensar parcialmente este efeito, diminuindo, por exemplo, a carga positiva inicial na piridina. São especulações que deverão ser futuramente submetidas à eventual confirmação através de novos cálculos computacionais.

	q_f	q_e	$\Delta q \equiv q_e - q_f$	Papel
Imidazol	-0,247	-0,315	-0,068	aceitador
Dihidropiridina	0,149	0,202	0,053	doador

Tabela 3.4: Carga líquida (em unidades atômicas) nos grupos imidazol e dihidropiridina nos estados fundamental e excitado do membro $n = 5$ da família 4 (cálculo a nível AM1).

	q_f	q_e	$\Delta q \equiv q_e - q_f$	Papel
Imidazol	-0,246	-0,278	-0,032	aceitador
Piridina	0,208	0,099	-0,109	aceitador

Tabela 3.5: Carga líquida (em unidades atômicas) nos grupos imidazol e piridina nos estados fundamental e excitado do membro $n = 5$ da família 3 (cálculo a nível AM1).

Esses resultados mostram que a inversão no sentido da transferência líquida de elétrons ao passarmos dos menores para os maiores membros de cada uma das famílias de betaínas piridínicas analisadas não deve ser diretamente interpretada como uma inversão correspondente no caráter doador ou aceitador dos grupos cíclicos terminais. De maneira geral, o que podemos por enquanto afirmar com certeza é que o tamanho da ponte conjugada é o fator determinante se nas betaínas consideradas os grupos ciclopentadieno, imidazol e benzimidazol [piridina e dihidropiridina] atuam de maneira padrão (tomando-se como referência as menores betaínas de cada família) de doadores [aceitadores] de elétrons ou se o fluxo líquido de carga é invertido ao longo do eixo principal da molécula. O caráter (doador ou aceitador) específico de cada um desses grupos após ter ocorrido a inversão HOMO-LUMO depende de quais são as transições dominantes no processo de absorção óptica e da distribuição espacial dos orbitais envolvidos nessas transições.

Cálculos preliminares nos permitiram verificar que a inclusão de interação de configuração nos cálculos semi-empíricos realizados acima não modifica os aspectos essenciais da discussão.

3.3 Geometria molecular e inversão HOMO-LUMO

Nesta seção, faremos uma comparação entre as geometrias moleculares otimizadas das betaínas investigadas e as fórmulas estruturais esquemáticas apresentadas na Fig. 3.1, quando mostraremos que uma modificação das geometrias otimizadas de modo a torná-las representáveis pelas fórmulas da Fig. 3.1 anula a presença da inversão HOMO-LUMO¹ nessas famílias de betaínas.

Isso ocorre devido ao fato de que as fórmulas estruturais indicadas na Fig. 3.1 não correspondem exatamente às estruturas otimizadas, no nível AM1, através do programa Gaussian 94, das betaínas analisadas. De fato, nos cálculos de otimização, foram utilizadas como geometrias de partida aquelas representadas na Fig. 3.1, do que resultaram ao final estruturas fundamentalmente diferentes. Nestas, as ligações “horizontais” da ponte apresentam caráter de C-C dupla, enquanto as ligações “diagonais” possuem caráter de G-C simples², ao inverso do que é apresentado na Fig. 3.1 e das geometrias de partida. Na seção 3.1 isto já havia sido indiretamente evidenciado pela distribuição do HOMO nas betaínas da família 3 (Figs. 3.3 a 3.12), onde pode ser visto o caráter “ π ” das ligações “horizontais” na ponte. Ao mesmo tempo, deve ser observado que nos grupos cíclicos os comprimentos de ligação são simétricos em relação ao eixo principal da molécula (simetria c_{2v})^[14] nos membros $n = 0$, e aproximadamente simétricos nos demais membros de todas as seis famílias. Dessa forma, mantivemos as fórmulas estruturais da Fig. 3.1 apenas para efeitos de referência, pois o membro $n = 0$ das famílias 1 e 2 e os membros $n = 1$ e $n = 2$ das demais famílias foram assim representados por J. Abe e Y. Shirai.

Para melhor entender a dependência dos resultados obtidos com as mudanças conformacionais, o efeito da geometria, modificamos a geometria molecular do membro $n = 7$ da família 3 ao substituir a ponte conjugada por outra de mesmo tamanho, com ângulos e comprimentos de ligação padrões, mas com alternância invertida, de modo que as ligações horizontais [diagonais] passaram a ter comprimento característico de G

¹ O HOMO [LUMO] corresponde ao orbital molecular ocupado [desocupado] de maior [menor] energia, em inglês, *Highest Occupied Molecular Orbital* [*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*].

² Os comprimentos das ligações G-C simples e G-C dupla não possuem valor absoluto, dependendo portanto da molécula considerada. Porém, numa cadeia poliênica, estas ligações possuem comprimentos característicos aproximadamente de 1,46 e 1,34 angstroms, respectivamente. Nas pontes das betaínas otimizadas de maior tamanho, estes valores mudam respectivamente para 1,44 e 1,35 angstroms, aproximadamente.

C simples [C-C dupla]. Já para os grupos imidazol e piridina adotamos a geometria otimizada do membro $n = 0$ desta mesma família. Na Fig. 3.35 apresentamos a distribuição espacial dos OMFs para esta estrutura artificialmente montada - que chamaremos de **A** - obtida no nível AM1 através do programa HyperChem. Observe que o HOMO [LUMO] possui maior concentração do lado esquerdo [direito] da molécula, não ocorrendo, portanto, a inversão HOMO-LUMO que (no mesmo nível de aproximação) surge na mesma após a otimização da geometria. Naturalmente, a molécula assim formada não está em uma estrutura de equilíbrio, de modo que neste aspecto os resultados apresentados na Fig. 3.35 podem ser considerados como meramente teóricos, sem implicações experimentais diretas. Porém, eles são de grande interesse ao nos levar a investigar uma outra estrutura, que chamaremos de **B**, também construída a partir de uma modificação do membro $n = 7$ da família 3. Para isso, seguimos um procedimento idêntico ao utilizado para a construção da molécula **A**, mas sem a inversão da alternância da ponte conjugada, de modo que as ligações horizontais [diagonais] continuam a ter comprimento característico de C-C dupla [C-C simples]. Verificamos então que a estrutura **B**, mesmo não correspondendo a uma geometria otimizada, apresenta inversão HOMO-LUMO, como mostrado na Fig. 3.36, para cálculos realizados ao nível AM1¹. Assim, esses resultados indicam que não apenas a conjugação da ponte é importante, mas também a disposição das ligações simples e duplas na mesma. Cálculos AM1 para os estados fundamental e excitado das moléculas **A** e **B** mostraram uma variação (respectivamente negativa e positiva) no momento de dipolo molecular (que em ambos os casos apontam do grupo imidazol para o grupo piridina) após uma transição vertical, como esperado pela distribuição dos OMFs nas mesmas. Enfatizamos que as estruturas **A** e **B** diferem essencialmente na localização das ligações simples e duplas na ponte conjugada, tendo os seus grupos cíclicos a mesma geometria. Dessa forma, temos mais um indicativo de que a ponte assume um papel fundamental no processo de inversão dos OMFs das betaínas piridínicas investigadas.

Na seção 3.5, mostraremos os resultados preliminares de uma investigação que deverá ser relativamente longa: a combinação de diferentes grupos e pontes na tentativa de descobrir quais as características que um sistema tipo (grupo1-ponte-grupo2) deve ter para apresentar a inversão HOMO-LUMO. Esses resultados poderão servir de base

¹ Nas Figs. 3.35 e 3.36, ao contrário das figuras anteriores, mostramos explicitamente a disposição, na molécula, das ligações duplas, simples e de caráter intermediário.

para uma explicação deste fenômeno. Ou seja, o conhecimento de precisamente quais as características que uma família de moléculas deve ter para apresentar a inversão HOMO-LUMO nos auxiliará em uma tentativa de explicação deste efeito.

Verificamos (através do programa HyperChem, no nível AM1) que a molécula **A** possui maior momento de dipolo do que aquela com geometria otimizada, o que é razoável, já que a maior concentração do HOMO no lado esquerdo da molécula **A** deve reforçar o caráter negativo do grupo imidazol, aumentando portanto o momento de dipolo da mesma. De acordo com o modelo de Onsager^[36], em um meio solvente a ação do campo de reação sobre a molécula induz um momento de dipolo na mesma, aumentando o seu momento de dipolo total. Isso indica que a molécula **A** pode corresponder a uma estrutura de equilíbrio em um meio solvente. Talvez seja possível, selecionando solventes de diferentes constantes dielétricas, induzir ou não a ocorrência da inversão HOMO-LUMO nas betaínas piridínicas estudadas.

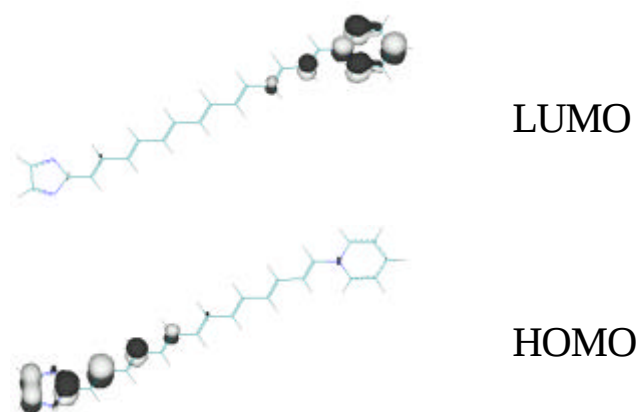


Figura 3.35: HOMO e LUMO, calculados a nível AM1, para a estrutura **A** do membro $n = 7$ da família 3.

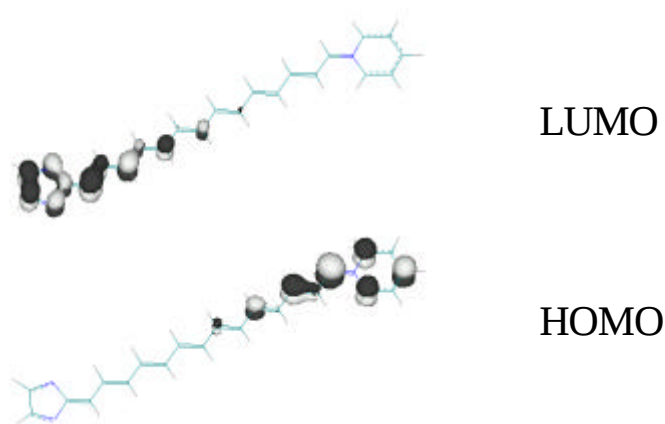


Figura 3.36: HOMO e LUMO, calculados a nível AM1, para a estrutura **B** do membro $n = 7$ da família 3.

3.4 Polarizabilidades das betaínas investigadas

Nesta seção, apresentaremos os resultados dos cálculos da polarizabilidade linear (α) e da primeira hiperpolarizabilidade (β) para as betaínas piridínicas mostradas na Fig. 3.1, realizados através do uso do programa MOPAC 93, no nível AM1, a partir de geometrias moleculares previamente otimizadas também no nível AM1 através do programa Gaussian 94. Compararemos os resultados obtidos para as betaínas com aqueles obtidos, através da mesma metodologia, não apenas para um sistema de moléculas DA padrão como também para as moléculas da família 3 com suas geometrias intencionalmente modificadas de modo a que não apresentem inversão HOMO-LUMO (ver seção 3.3). Deve ser notado desde já que esses resultados para α e β obtidos com o uso do MOPAC 93 correspondem a valores médios, calculados a partir dos tensores polarizabilidade linear e primeira hiperpolarizabilidade, respectivamente.

Nas Figs. 3.37 a 3.42 mostramos os valores de α e β em função do tamanho da ponte conjugada (n), respectivamente para as famílias 1 a 6 (Fig. 3.1). Em todas elas, α apresenta uma dependência aproximadamente linear com n , embora na família 5, e mais discretamente nas famílias 3 e 6, possamos notar a presença de uma inflexão na primeira metade da curva. (Verificamos mais claramente este comportamento através de um ajuste linear para a segunda metade da curva. Tomando a diferença entre os pontos da primeira metade da curva e os valores extrapolados a partir deste ajuste, vimos claramente a existência de uma concavidade negativa na primeira metade das Figs. 3.39, 3.41 e 3.42.) Por outro lado, as Figs. 3.37 a 3.42 mostram que a primeira hiperpolarizabilidade dos membros de qualquer uma das famílias cresce rapidamente com o tamanho da ponte conjugada e tende em seguida a uma saturação. (Observe que quanto maior a inflexão na primeira metade das curvas de α , mais pronunciada é a formação de um “joelho” na curva de β , com destaque para as famílias 5 e 6.) Esse resultado indica que um grande aumento no valor de β pode ser obtido (relativamente àqueles reportados por J. Abe e Y. Shirai^[6] para as menores betaínas da Fig. 3.1 e considerados como extremamente elevados) com apenas um pequeno aumento no tamanho da ponte conjugada nos mesmos. Por exemplo, na família 5 o valor mais elevado de β ($457 \times 10^{-30} \text{ cm}^5 \text{ esu}^{-1}$) foi obtido para a molécula com $n = 4$, que é apenas

um pouco maior do que os membros $n = 0$ e $n = 1$ investigados por J. Abe e Y. Shirai^[6], mas com bem maior hiperpolarizabilidade.

Esses resultados são de grande interesse prático, pois o desenvolvimento de materiais orgânicos para aplicações em óptica não linear tem sido alvo de intensa pesquisa nos últimos anos^[57]. Porém, uma molécula que seja considerada promissora para potenciais aplicações em óptica não linear de segunda ordem deve, além de apresentar uma elevada hiperpolarizabilidade (β), também reunir outras propriedades, como estabilidade química, formação de um filme sem centro de inversão, entre outras^[54]. Assim, supondo que as moléculas mostradas na Fig. 3.1 possuam essas propriedades desejáveis, nossos resultados mostram que as betaínas piridínicas mais promissoras para aplicações em óptica não linear de segunda ordem seriam as de tamanho intermediário e não as menores, estudadas por Abe e Shirai. Ocorre porém que, pelo melhor do nosso conhecimento, apenas as menores betaínas de cada uma dessas famílias foram sintetizadas. Dessa forma, julgamos que os resultados aqui apresentados, adicionalmente a potenciais aplicações do efeito da inversão HOMO-LUMO em eletrônica molecular (ver capítulo 4), poderão estimular o interesse pela síntese desses compostos.

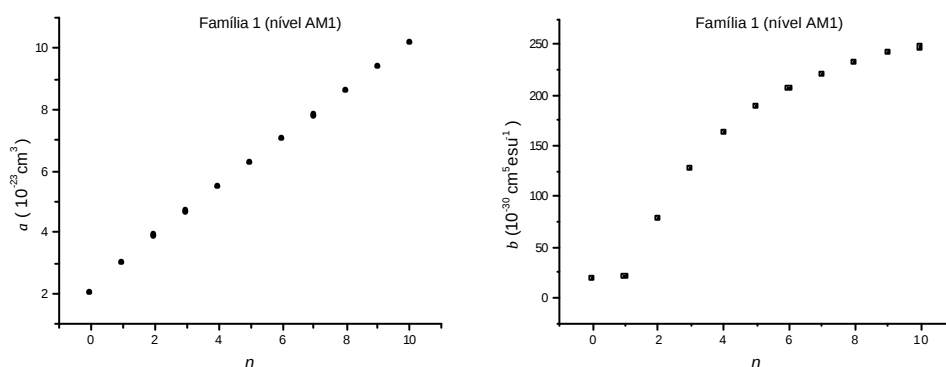


Figura 3.37: Polarizabilidade linear (α) e primeira hiperpolarizabilidade (β), calculadas a nível AM1, para os membros da família 1.

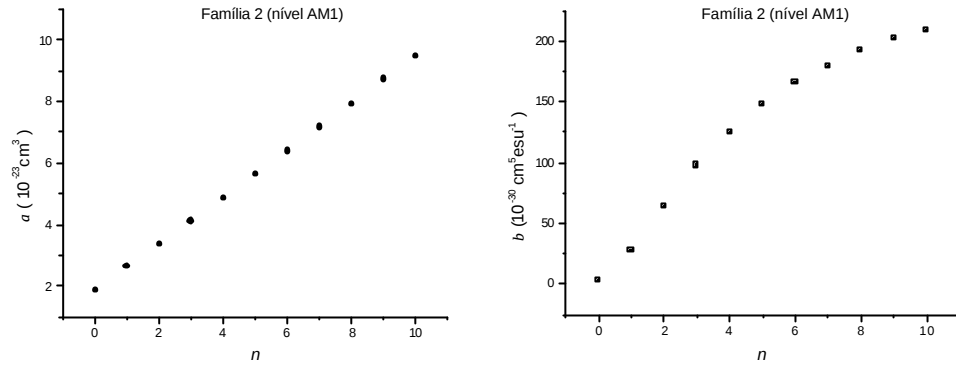


Figura 3.38: Polarizabilidade linear (α) e primeira hiperpolarizabilidade (β), calculadas a nível AM1, para os membros da família 2.

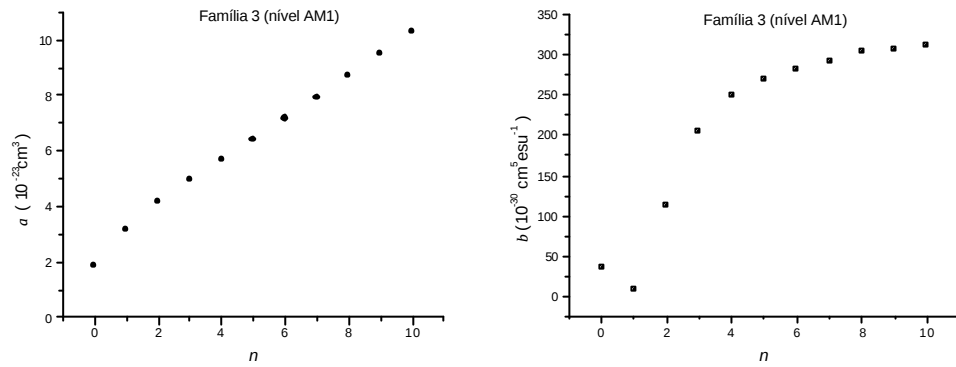


Figura 3.39: Polarizabilidade linear (α) e primeira hiperpolarizabilidade (β), calculadas a nível AM1, para os membros da família 3.

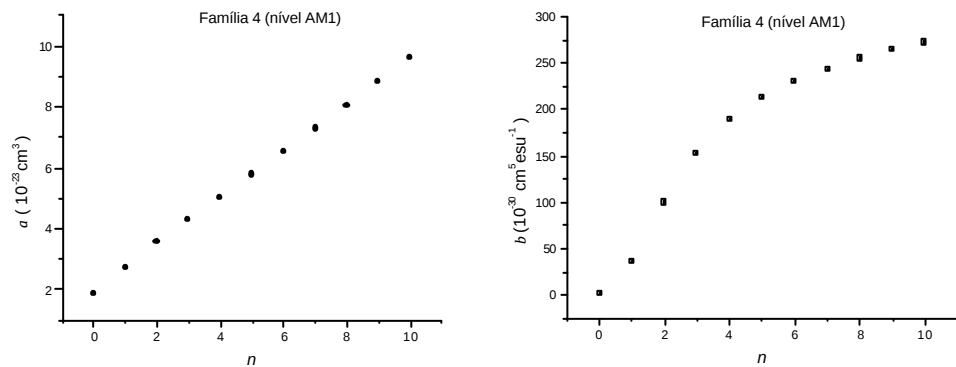


Figura 3.40: Polarizabilidade linear (α) e primeira hiperpolarizabilidade (β), calculadas a nível AM1, para os membros da família 4.

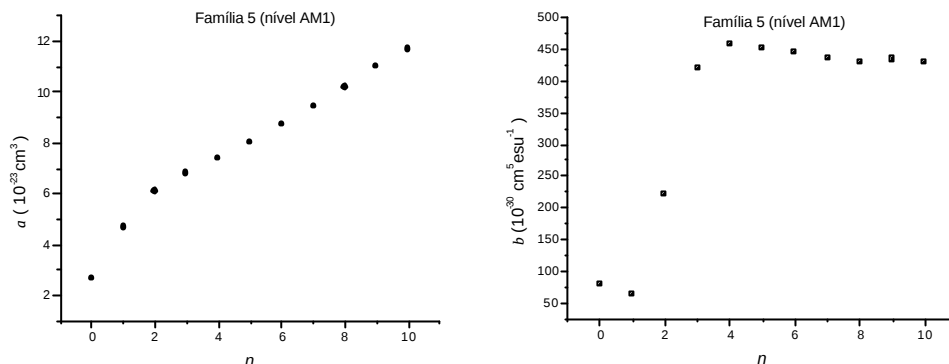


Figura 3.41: Polarizabilidade linear (α) e primeira hiperpolarizabilidade (β), calculadas a nível AM1, para os membros da família 5.

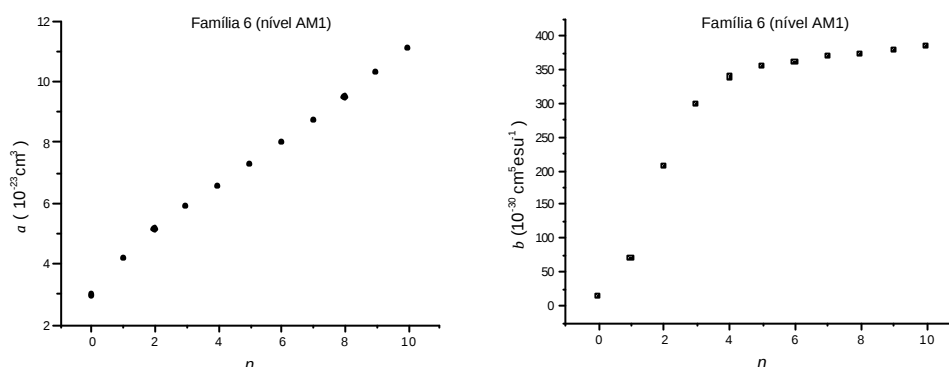


Figura 3.42: Polarizabilidade linear (α) e primeira hiperpolarizabilidade (β), calculadas a nível AM1, para os membros da família 6.

A molécula $(\text{CH}_3)_2\text{N}-(\text{CH}=\text{CH})_4-\text{CHO}$ é um exemplo de sistema DA típico, ao reunir um grupo com caráter doador, $(\text{CH}_3)_2\text{N}$, e outro com caráter aceitador, CHO . Suas polarizabilidades não lineares foram estudadas em 1995 por J. W. Perry e colaboradores^[58]. Alterando o número de unidades $(\text{CH}=\text{CH})$ de 0 a 10, montamos uma família de sistemas DA com os mesmos grupos doador e aceitador acima. Verificamos (através do programa HyperChem, no nível AM1¹) que, para todos os membros da mesma, o HOMO [LUMO] possui maior concentração no lado da molécula contendo o grupo $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ [CHO], de forma que essa família de sistemas DA não apresenta inversão HOMO-LUMO. (Nas Figs. 3.43 e 3.44 mostramos a distribuição dos OMFs

¹ Incluindo otimização de geometria.

para os membros $n = 0$ e $n = 6$ desta família. Observe que em ambos os casos o HOMO e o LUMO possuem maior concentração em um mesmo lado da molécula.) Nas Fig. 3.45 mostramos os valores de α e β em função do tamanho da ponte conjugada (n) para esta família de sistemas DA. Note que α apresenta ainda uma dependência aproximadamente linear com n , mas com a presença de uma pequena concavidade positiva na primeira metade da curva (em contraste com a concavidade negativa nas famílias 3, 5 e 6 de betaínas). Os valores de β obtidos para esses sistemas DA são em geral menores que os valores obtidos para as betaínas de tamanho (isto é, valor de n) correspondente. Assim, enquanto para essa família de sistemas DA obtivemos o maior valor da primeira hiperpolarizabilidade, $\beta_{\max}$, igual a $174 \times 10^{-30} \text{ cm}^5 \text{ esu}^{-1}$, para cada uma das famílias 1 a 6 de betaínas obtivemos $\beta_{\max}$ respectivamente iguais a 247, 208, 312, 272, 457 e 385, em unidades de $10^{-30} \text{ cm}^5 \text{ esu}^{-1}$. O maior valor de β obtido para as betaínas investigadas ocorre, portanto, na família 5 (para o membro $n = 4$ da mesma, ver Fig. 3.41), e é cerca de duas vezes e meia o maior valor obtido para a família de sistemas DA estudada, que é observado exatamente para o maior membro considerado ($n = 10$) da mesma. Por outro lado, nesta família de sistemas DA, β não apresenta o rápido crescimento inicial com n observado nas famílias de betaínas, de forma que não obtemos um grande aumento na hiperpolarizabilidade com um pequeno aumento da ponte conjugada.

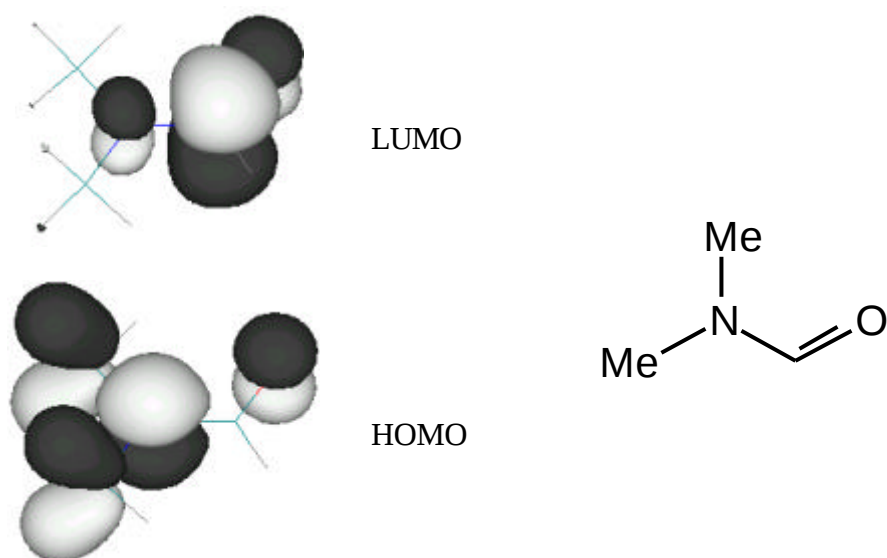


Figura 3.43: HOMO e LUMO, calculados a nível AM1, para a molécula $(\text{CH}_3)_2\text{N-CHO}$.

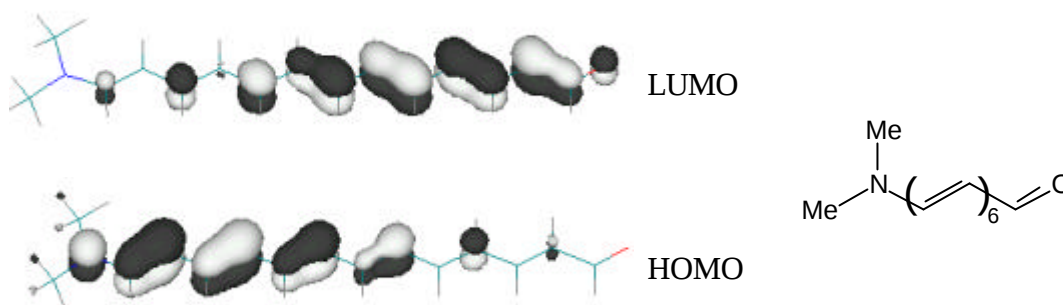


Figura 3.44: HOMO e LUMO, calculados a nível AM1, para a molécula $(\text{CH}_3)_2\text{N}-(\text{CH}=\text{CH})_6-\text{CHO}$. Observe que apesar do crescimento do tamanho da molécula, os orbitais de fronteira permanecem no mesmo lado que para o caso $n = 1$.

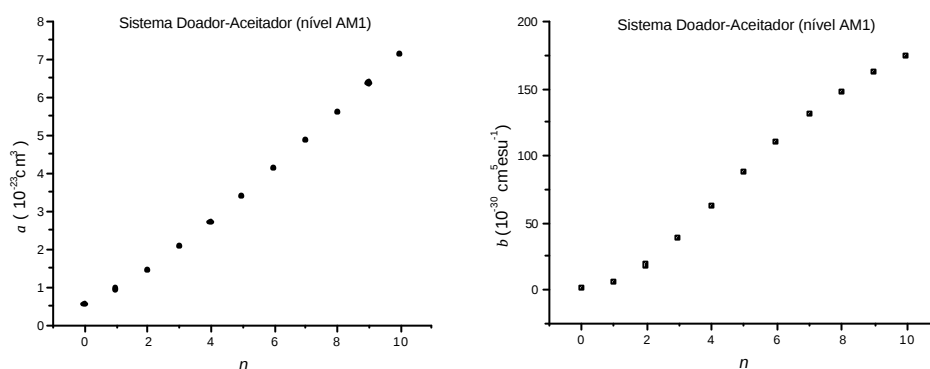


Figura 3.45: Polarizabilidade linear (α) e primeira hiperpolarizabilidade (β), calculados a nível AM1, para a família $(\text{CH}_3)_2\text{N}-(\text{CH}=\text{CH})_n-\text{CHO}$ de sistemas DA.

Moura e colaboradores realizaram cálculos AM1 de β , segundo a mesma metodologia aqui adotada, para sistemas DA, em particular compostos mesoiônicos^[45]. O maior valor por eles obtido foi de $405 \times 10^{-30} \text{ cm}^5 \text{ esu}^{-1}$, inferior ao β_{max} para a família 5 de betaínas piridínicas ($457 \times 10^{-30} \text{ cm}^5 \text{ esu}^{-1}$). É importante comentar ainda que em geral é observado que valores experimentais de β estático são maiores do que aqueles calculados teoricamente^[45], um resultado favorável à investigação teórica de moléculas com elevada primeira hiperpolarizabilidade.

Modificamos a geometria de todos os membros da família 3, essencialmente invertendo a alternância da ponte, de modo a eliminar o efeito da inversão HOMO-LUMO nesta família (ver seção 3.3). Em seguida, calculamos os valores de α e β para essas moléculas com geometrias modificadas. A Fig. 3.46 mostra a dependência de α e

β com n tanto para as moléculas da família 3 (geometrias otimizadas) quanto para os membros da família 3 com geometrias modificadas. A razoável superposição dos resultados indica não haver, essencialmente, correlação entre o perfil das curvas de α e β versus n e o fenômeno da inversão HOMO-LUMO nesses sistemas. Assim, a inversão HOMO-LUMO não é portanto a responsável pela diferença entre as curvas de α e β versus n levantadas para as famílias de betaínas e para a família construída a partir de um sistema DA típico, que não apresenta inversão HOMO-LUMO. Uma sugestão de uma possível aplicação do efeito da inversão HOMO-LUMO no desenvolvimento de retificadores moleculares mais eficientes será rapidamente descrita no capítulo 4.

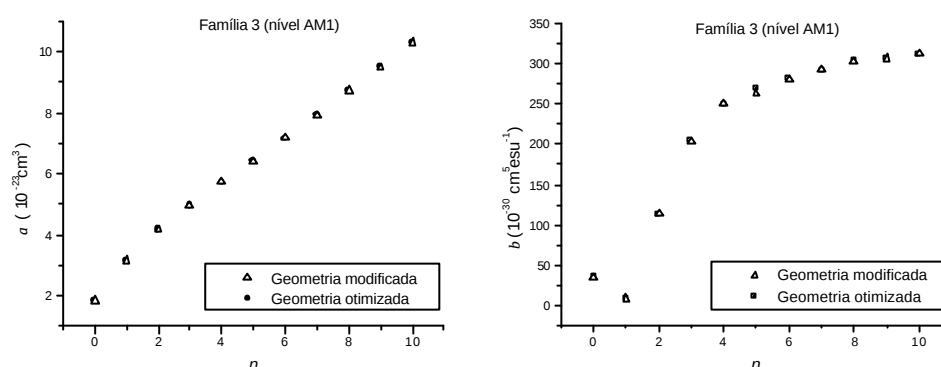


Figura 3.46: Polarizabilidade linear (α) e primeira hiperpolarizabilidade (β), nível AM1, para os membros da família 3, com geometrias otimizadas e modificadas.

3.5 Em busca de outros sistemas que apresentem inversão HOMO-LUMO

Nesta seção, apresentaremos os resultados de um estudo, em fase inicial, à procura de outros sistemas moleculares que apresentem inversão HOMO-LUMO. Nossa idéia foi combinar diferentes grupos e pontes em uma mesma família de moléculas, na tentativa de identificar as propriedades responsáveis pela inversão HOMO-LUMO ao passarmos dos menores para os maiores membros da mesma. Como ponto de partida, adotamos a terceira família de betaínas piridínicas (Fig. 3.1). Mostramos, na seção 3.1, que no membro $n = 0$ desta família o HOMO [LUMO] possui maior concentração no grupo imidazol (à esquerda) [piridina (à direita)], enquanto no membro $n = 8$, por exemplo, o HOMO [LUMO] possui maior concentração no lado da molécula contendo

o grupo piridina [imidazol], caracterizando a inversão HOMO-LUMO (ver Figs. 3.2 e 3.10). Ou seja, verificamos que a separação destes grupos por uma ponte poliênica resulta no efeito da inversão HOMO-LUMO na molécula.

A primeira investigação que fizemos consistiu em usar os mesmos grupos doador e aceitador da família 3 e substituir a ponte poliênica por outras pontes, em geral de aproximadamente o mesmo tamanho que o da betaína com $n = 8$, verificando a conseqüente modificação na distribuição espacial dos OMFs na molécula resultante. Na Fig. 3.47 mostramos as distribuições do HOMO e do LUMO obtidas (a nível AM1) usando o programa HyperChem, para o membro $n = 8$ da família 3 com a ponte poliênica substituída por $(\text{HCN-NCH})_4$, após otimização de geometria neste mesmo nível. (Salvo quando indicado, esta mesma metodologia foi usada na obtenção das demais isosuperfícies mostradas nesta seção.) Como podemos observar, o HOMO [LUMO] continua a ter maior concentração no lado direito [esquerdo] da molécula, caracterizando ainda a inversão HOMO-LUMO. Note que a ponte $(\text{HCN-NCH})_4$ também apresenta um caráter conjugado, com ligações duplas na horizontal e ligações simples na diagonal, como destacado na Fig. 3.47.

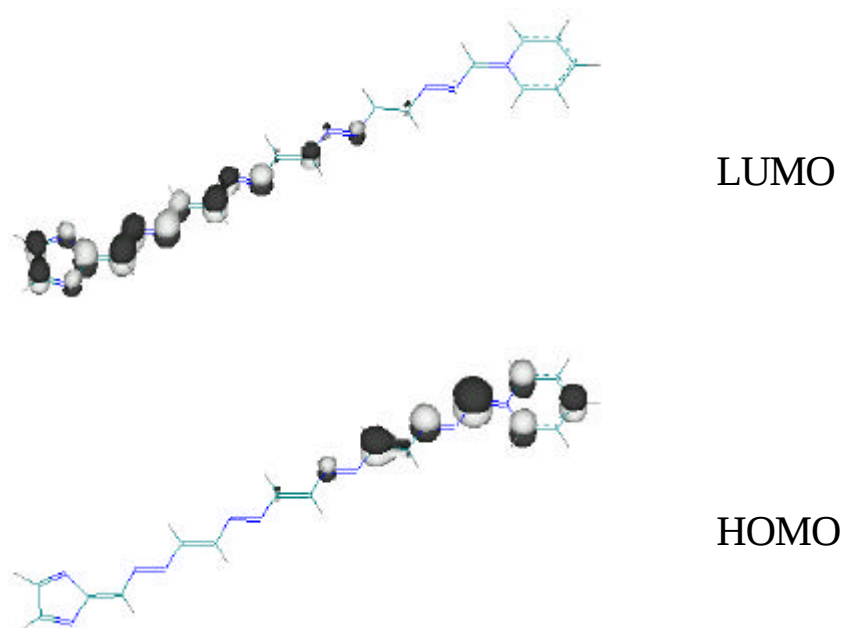


Figura 3.47: HOMO e LUMO, calculados a nível AM1, para o membro $n = 8$ da família 3 com a ponte poliênica substituída pela ponte $(\text{HCN-NCH})_4$.

Na Fig. 3.48, mostramos as distribuições do HOMO e do LUMO obtidas substituindo a ponte poliênica do membro $n = 8$ da família 3 pela ponte $(\text{HCN})_8$, que

possui caráter conjugado e apresenta um leve arqueamento. Neste caso, tanto o HOMO quanto o LUMO possuem maior concentração no lado direito da molécula, de forma que para a mesma podemos falar em uma inversão na distribuição espacial do HOMO, mas não propriamente do LUMO.

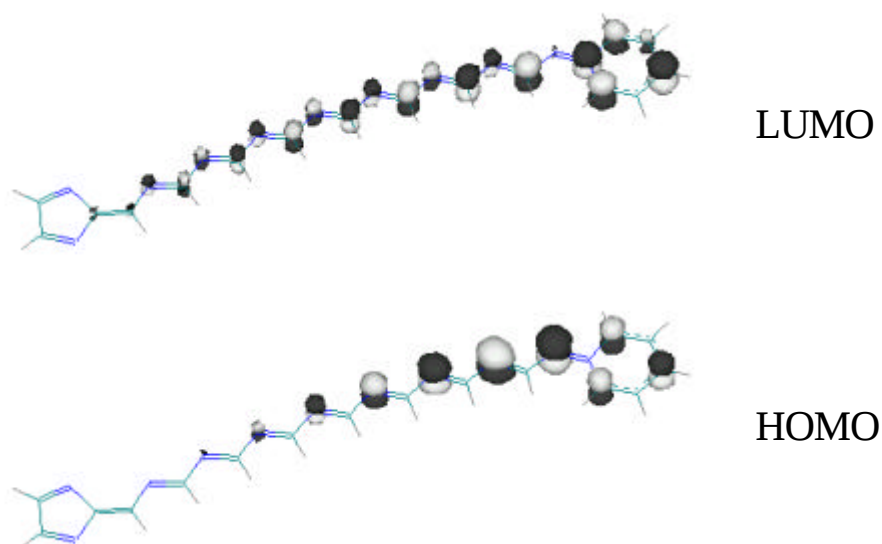


Figura 3.48: HOMO e LUMO, calculados a nível AM1, para o membro $n = 8$ da família 3 com a ponte poliênica substituída pela ponte $(HCN)_8$.

Em seguida, substituímos a ponte poliênica do membro $n = 8$ da família 3 por uma ponte cíclica, formada pela ligação de 1, 2 e até 4 anéis benzênicos. Em todos os casos, o HOMO [LUMO] possui maior concentração no lado esquerdo [direito] da molécula, e não ocorre a inversão HOMO-LUMO (como mostrado na Fig. 3.49 para o caso de dois anéis benzênicos).

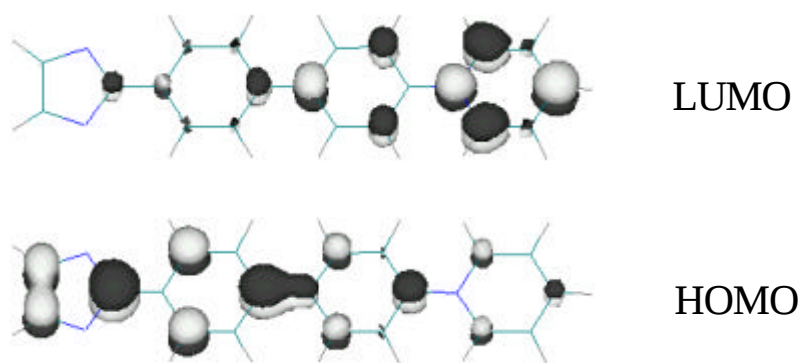


Figura 3.49: HOMO e LUMO, calculados a nível AM1, para o membro $n = 8$ da família 3 com a ponte poliênica substituída por uma ponte formada por dois anéis benzênicos.

Por fim, como último caso ilustrativo, conectamos os grupos imidazol e piridina por uma ponte saturada. Também para este caso, a inversão HOMO-LUMO não foi observada, pois o HOMO [LUMO] apresenta concentração predominante no grupo imidazol [piridina], como mostra a Fig. 3.50.

Na Fig. 3.50, mantivemos o mesmo valor de isosuperfície adotado nas demais figuras para a distribuição dos OMFs. Diminuindo este valor, podemos observar que o HOMO e o LUMO também se distribuem pelo restante da molécula, porém com concentração predominante nos grupos imidazol e piridina, respectivamente. Verificamos ainda que esta molécula, em que a ponte é de natureza saturada, apresenta um elevado momento de dipolo no estado fundamental (33 debyes, cálculo a nível AM1), cerca de cinco vezes maior do que aquele calculado no caso de ser a ponte poliênica¹ (em ambas as situações o momento de dipolo aponta do grupo negativamente carregado (imidazol) para o grupo positivamente carregado (piridina)). Porém, devido à enorme concentração do HOMO e do LUMO respectivamente nos lados esquerdo e direito da molécula, verificamos que, após absorção óptica, uma grande transferência de carga ocorre no sentido canônico, isto é, do lado esquerdo para o lado direito da mesma, o que leva à inversão do sentido do momento de dipolo da molécula.

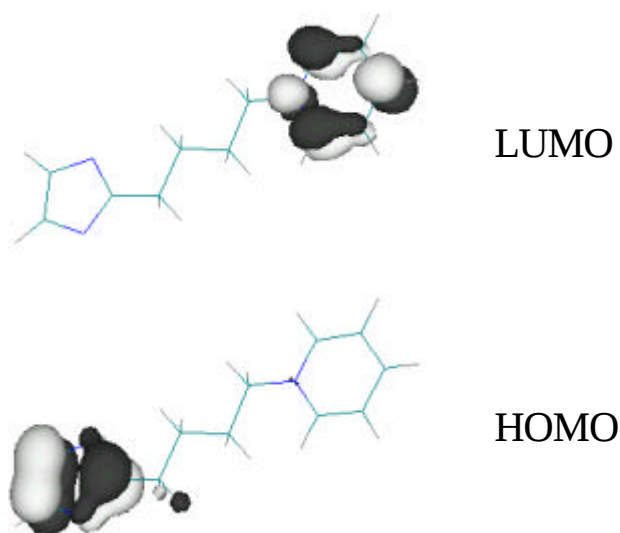


Figura 3.50: HOMO e LUMO, calculados a nível AM1, para o membro $n = 2$ da família 3 com a ponte poliênica substituída por uma ponte saturada.

¹ É esperado que a substituição da ponte poliênica por uma ponte saturada, dada a ausência da deslocalização eletrônica nesta última, aumente a separação de cargas na molécula, e conseqüentemente o valor do momento de dipolo do estado fundamental.

Os resultados apresentados acima mostram que a natureza da ponte a conectar os grupos imidazol e piridina desempenha um papel decisivo na distribuição dos OMFs na molécula correspondente. Vimos que enquanto a substituição da ponte poliênica pela ponte (HCN-NCH)₄ resultou em uma molécula que também apresenta uma inversão HOMO-LUMO bem definida (Fig. 3.47), no caso em que a substituição ocorre por uma ponte (HCN)₈, verificamos a inversão na distribuição espacial do HOMO, mas não propriamente do LUMO (Fig. 3.48). Por sua vez, as moléculas com as pontes cíclica (Fig. 3.49) e saturada (Fig. 3.50) não apresentaram inversão HOMO-LUMO. Estes resultados indicam a importância de ter a ponte um caráter conjugado para que pelo menos parcialmente ocorra essa inversão. De fato, unindo esses resultados ao obtido na seção 3.3, podemos dizer que não apenas a conjugação da ponte é importante, mas também a ordem em que as ligações simples e duplas se apresentam. Ou seja, invertendo “artificialmente” a alternância da ponte conjugada na molécula com geometria otimizada, anulamos o efeito da inversão HOMO-LUMO na mesma.

O próximo passo por nós adotado foi o de inverter a alternância da ponte poliênica na molécula (CH₃)₂N-(CH=CH)₆-CHO (ver Fig. 3.44), usando o mesmo procedimento usado para o membro $n = 7$ da família 3, na seção 3.3, de forma que os grupos terminais estejam diretamente ligados à ponte conjugada por ligações duplas, como ocorre nas betaínas com geometrias otimizadas. A estrutura molecular resultante - que não corresponde a uma geometria de equilíbrio - apresenta inversão HOMO-LUMO, como mostra a Fig. 3.51, que também exhibe explicitamente as “ligações duplas”. Ou seja, pela inversão artificial da alternância normalmente encontrada na ponte conjugada de um sistema tipo doador-aceitador convencional, de modo que ela possua a mesma sequência de ligações simples e duplas apresentadas por uma betaína com geometria otimizada, induzimos o surgimento da inversão HOMO-LUMO. O ponto crucial a ser destacado em nossa análise é o fato de que é apenas nas betaínas que a estrutura a apresentar inversão HOMO-LUMO é uma estrutura de equilíbrio, de forma que os resultados para a molécula (CH₃)₂N-(CH=CH)₆-CHO com geometria modificada são mais de interesse teórico ao demonstrar a importância da natureza da ponte considerada para a ocorrência da inversão HOMO-LUMO.

Estudamos ainda (para o membro $n = 8$ da família 3) o efeito da substituição do imidazol e/ou piridina por outro(s) grupo(s) sobre a distribuição espacial dos OMFs na

molécula. Inicialmente, substituímos o grupo imidazol pelo grupo NH, e verificamos que na molécula assim modificada o HOMO possui essencialmente a mesma distribuição espacial que na molécula original (ver Fig. 3.10), havendo, porém, uma modificação na distribuição do LUMO, que passa a apresentar concentração um pouco maior no lado direito da molécula e se estende sobre toda a ponte (como mostra a Fig. 3.52). Em seguida, substituímos novamente o grupo imidazol, agora pelo grupo CH₂, obtendo um comportamento semelhante ao anterior (Fig. 3.52), como mostra a Fig. 3.53. É razoável que a substituição do grupo imidazol por um outro grupo pequeno não modifique muito a distribuição do HOMO, já que na molécula original este possui maior concentração no grupo piridina.

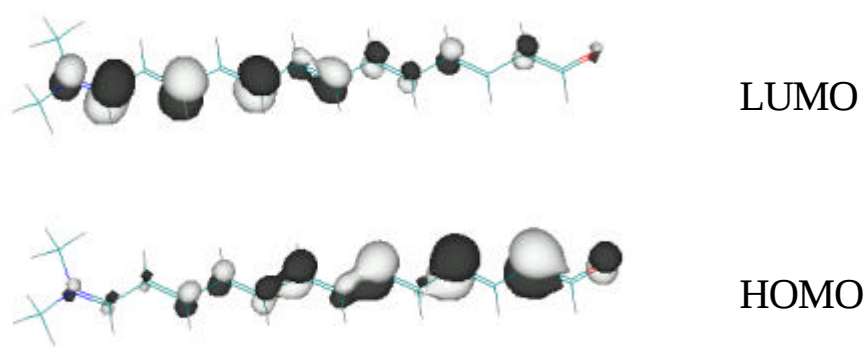


Figura 3.51: HOMO e LUMO, calculados a nível AM1, para a molécula (CH₃)₂N-(CH=CH)₆-CHO com a alternância da ponte conjugada invertida.

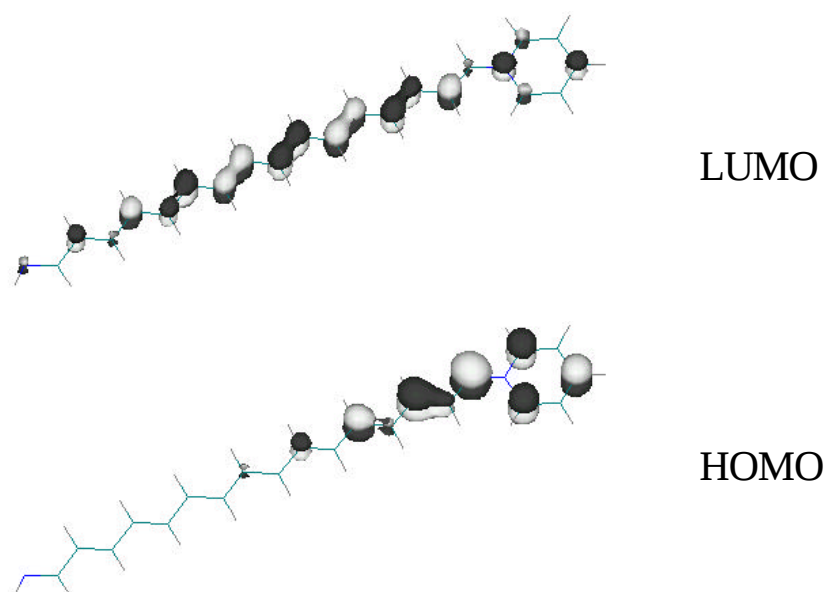


Figura 3.52: HOMO e LUMO, calculados a nível AM1, para o membro $n = 8$ da família 3 com o grupo imidazol substituído pelo grupo NH.

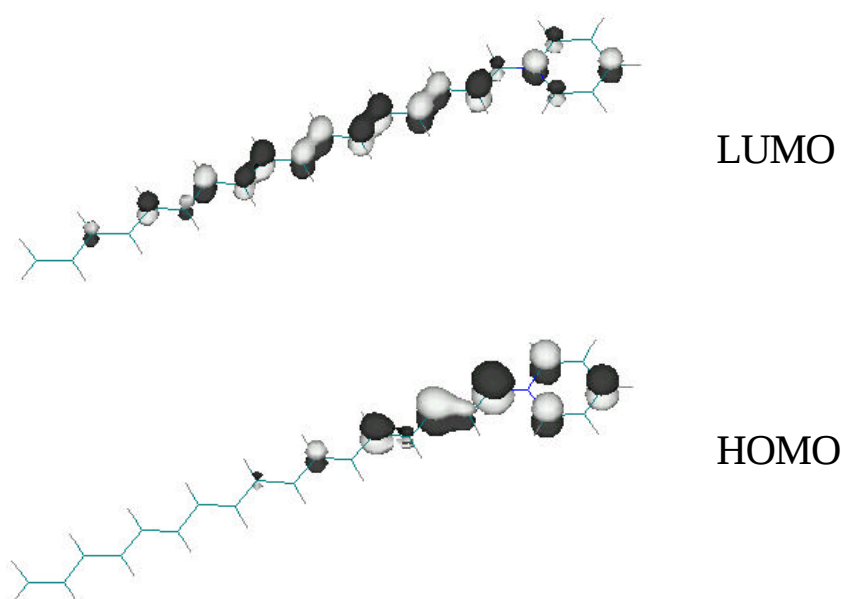


Figura 3.53: HOMO e LUMO, calculados a nível AM1, para o membro $n = 8$ da família 3 com o grupo imidazol substituído pelo grupo CH_2 .

Ainda para o membro $n = 8$ da família 3, substituímos o grupo piridina pelo grupo NOH. A molécula resultante é ainda uma betaína (observe a presença de um nitrogênio quaternário), embora não piridínica, e apresenta maior modificação apenas na distribuição espacial do HOMO, como mostra a Fig. 3.54. Isso também é razoável, já que na molécula original o LUMO possui maior concentração no grupo imidazol. Neste caso, porém, o HOMO e o LUMO possuem maior concentração em partes opostas da molécula (embora o LUMO esteja bem mais localizado do que o HOMO), em uma situação diferente daquela mostrada nas Figs. 3.52 e 3.53, onde tanto o HOMO quanto o LUMO apresentam maior concentração do lado direito da mesma. Por fim, também para o membro $n = 8$ da família 3, substituímos ambos os grupos – a piridina pelo grupo NOH e o imidazol pelo grupo NH. Na molécula resultante, também uma betaína não piridínica, porém sem nenhum grupo cíclico, tanto o HOMO quanto o LUMO possuem concentração ligeiramente maior do lado direito da molécula e se estendem por toda a ponte, como mostra a Fig. 3.55.

Comparando as Figs. 3.52 a 3.55, verificamos que, para a combinação de diferentes grupos realizada a partir do membro $n = 8$ da família 3, a presença da piridina [do imidazol] resulta numa concentração relativamente grande do HOMO [LUMO] no lado da molécula contendo este grupo, independentemente do grupo no outro lado da

mesma. Assim, no membro $n = 8$ da família 3, que contém tanto o imidazol quanto a piridina, os dois OMFs estão bem localizados em partes opostas da molécula, caracterizando bem a inversão HOMO-LUMO neste sistema. Deve ser observado que em todas essas moléculas a ponte poliênica mantém essencialmente a mesma alternância apresentada no membro $n = 8$ da família 3. Enfatizamos ainda que um mesmo grau de localização dos OMFs em partes opostas da molécula foi verificado nos maiores membros das demais famílias de betaínas analisadas (Fig. 3.1).

Concluiremos a seção apresentando na Fig. 3.56 a distribuição espacial dos OMFs obtida, no nível PM3, para o membro $n = 8$ da família 3 após a substituição dos átomos de nitrogênio por átomos de fósforo (ambos os elementos pertencem à mesma família na tabela periódica)¹. Observe que não há nenhuma modificação substancial, após essa substituição, na distribuição do HOMO e do LUMO, em comparação com aquela calculada a nível AM1 para o membro $n = 8$ da família 3 (Fig. 3.10).

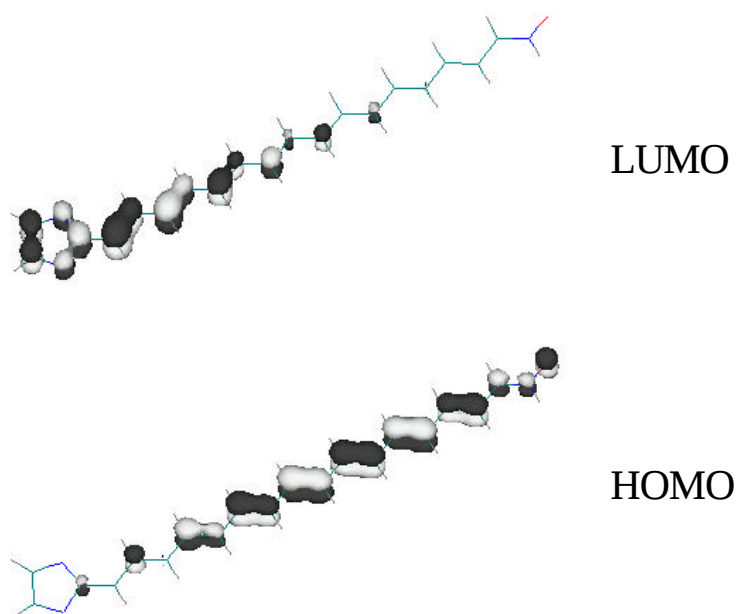


Figura 3.54: HOMO e LUMO, calculados a nível AM1, para o membro $n = 8$ da família 3 com o grupo piridina substituído pelo grupo NOH.

¹ Utilizamos o método PM3 pelo fato de o método AM1 não estar parametrizado para o fósforo^[14].

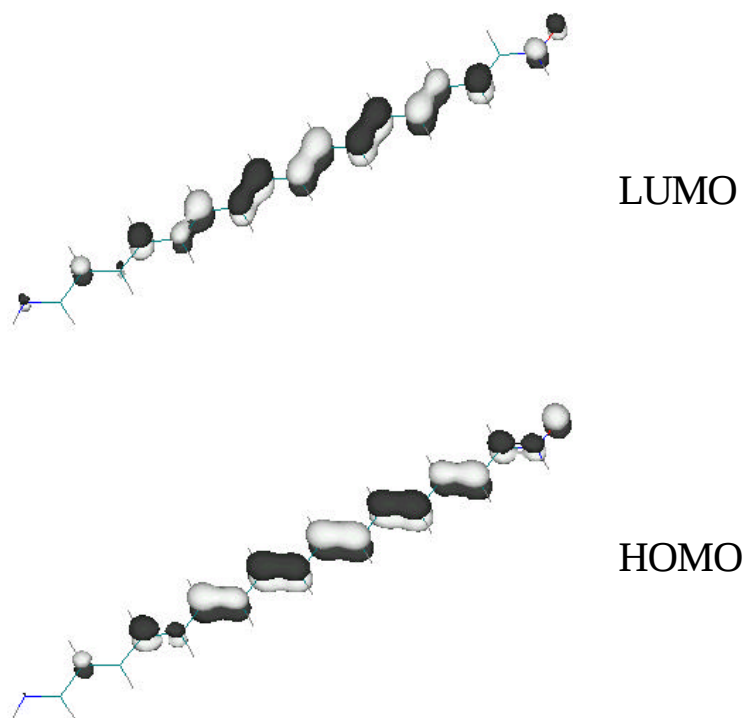


Figura 3.55: HOMO e LUMO, calculados a nível AM1, para o membro $n = 8$ da família 3 com o grupo imidazol substituído pelo grupo NH e o grupo piridina substituído pelo grupo NOH.

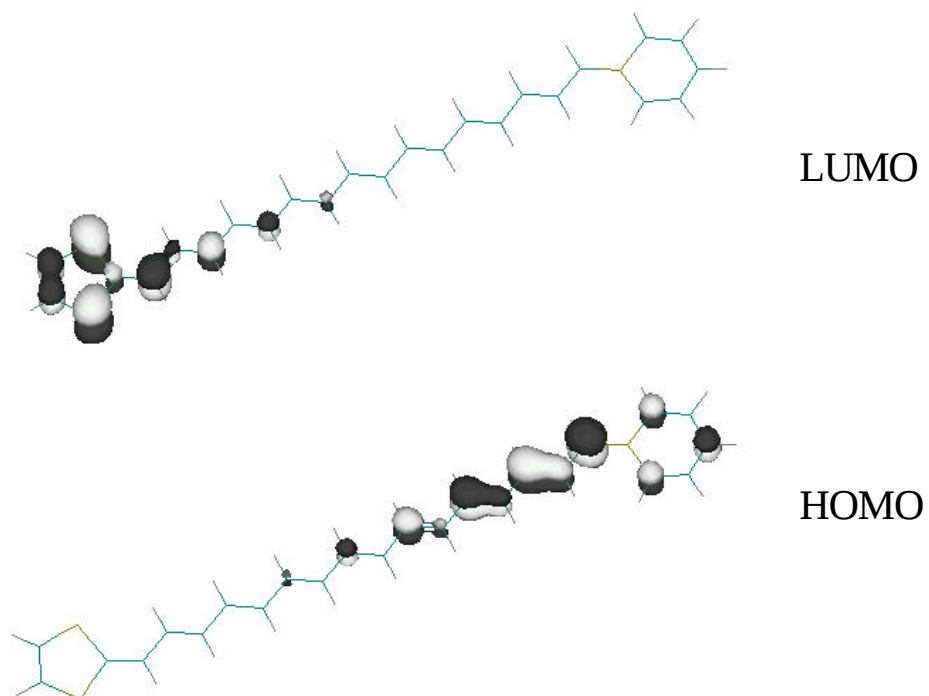


Figura 3.56: HOMO e LUMO, calculados a nível PM3, para o membro $n = 8$ da família 3 com os átomos de nitrogênio substituídos por átomos de fósforo.

Capítulo 4

Conclusões e Perspectivas

Iniciaremos este capítulo apresentando um sumário dos resultados mais importantes obtidos durante este trabalho de mestrado. Em seguida, serão mostradas as principais conclusões que podem ser tiradas desses resultados e discutidas possíveis perspectivas de continuidade deste trabalho.

A partir das moléculas investigadas por J. Abe e Y. Shirai^[6], idealizamos um conjunto de seis famílias de betaínas (Fig. 3.1), e para cada uma delas variamos o tamanho da ponte poliênica entre os grupos cíclicos localizados nas extremidades. Através de cálculos semi-empíricos realizados no nível de aproximação AM1 verificamos, por meios gráficos e via análise populacional direta (através das quantidades definidas nas Eqs. (3.1) a (3.3)) que, enquanto nos menores membros de cada uma das seis famílias o HOMO [LUMO] apresenta maior concentração do lado esquerdo [direito] da molécula, para os maiores membros o HOMO [LUMO] está mais localizado do lado direito [esquerdo], o que caracteriza a existência de uma nítida inversão na distribuição espacial dos OMFs ao passarmos das menores para as maiores moléculas em cada família. A presença deste efeito inusitado, não verificado em sistemas tipo doador-aceitador convencionais, foi a seguir confirmada com o uso de diferentes métodos semi-empíricos (CNDO, INDO, MNDO e PM3, além do AM1) e *ab initio* (HF/STO-3G e HF/6-31G(d)), o que nos deixou confiantes de que a inversão HOMO-LUMO não se trataria, em princípio, de um artefato do método químico-quântico usado. Deve ser notado, porém, que os resultados obtidos via método Hückel Estendido foram sensivelmente diferentes, não confirmando claramente a existência da inversão HOMO-LUMO nas betaínas estudadas. Acreditamos que o estudo da discrepância entre os resultados obtidos via método Hückel Estendido e por outros métodos semi-empíricos poderá auxiliar na tentativa de se obter uma explicação para o fenômeno da inversão HOMO-LUMO em betaínas.

Verificamos a seguir (seção 3.2) que o fenômeno da inversão HOMO-LUMO possui influência direta no processo de transferência de elétrons intramolecular foto-induzida (TEIF) em cada uma das seis famílias de betaínas piridínicas. Mostramos que nos menores membros de cada família, a maior concentração do HOMO [LUMO] no lado esquerdo [direito] da molécula resulta numa TEIF no sentido esquerda→direita, isto é, do lado contendo o grupo doador para o do aceitador, enquanto nos maiores membros, a maior concentração do HOMO [LUMO] no lado direito [esquerdo] da molécula leva a uma TEIF no sentido inverso. Ou seja, a inversão HOMO-LUMO tem como consequência uma inversão no sentido da TEIF nessas moléculas.

Ainda a nível semi-empírico AM1 e ZINDO/S, o sentido da transferência líquida de elétrons foi inferido a partir da análise da diferença $\Delta m = m_e - m_f$ entre os momentos de dipolo moleculares do estado excitado e do estado fundamental. Mostramos que a forma como Δm evolui com o tamanho da ponte conjugada pode ser explicada pela análise da distribuição dos OMFs para as moléculas de uma família, quando chamamos a atenção para o fato de que os gráficos de $\Delta m \times n$ (onde n representa o tamanho da ponte conjugada) apresentados para as seis famílias de betaínas dão informação quanto à transferência líquida de elétrons. Detalhes concernentes ao rearranjo eletrônico na molécula como consequência da absorção óptica pela mesma foram conseguidos através de uma análise da carga líquida dos grupos nos estados fundamental e excitado de algumas das betaínas estudadas, quando foi possível verificar que a inversão no sentido da transferência líquida de elétrons ao passarmos dos menores para os maiores membros de cada uma das famílias não deve ser interpretada como uma inversão correspondente no caráter doador ou aceitador dos grupos terminais. Na verdade, em princípio tudo o que podemos dizer é que o tamanho da ponte conjugada é o fator determinante se nas betaínas consideradas os grupos ciclopentadieno, imidazola e benamidazola [piridina e dihidropiridina] atuam em seu papel padrão (tomando-se como referência as menores betaínas de cada família) de doadores [aceitadores] de elétrons ou se o fluxo líquido de carga é invertido ao longo do eixo principal da molécula. O caráter (doador ou aceitador) específico de cada um desses grupos após a inversão HOMO-LUMO depende de quais são as transições dominantes no processo de absorção óptica e da distribuição espacial dos orbitais envolvidos nessas transições.

Em seguida (seção 3.3), mostramos, sempre no nível AM1 de aproximação, que uma modificação na geometria de um dos maiores membros da terceira família de betaínas, com a substituição da ponte conjugada por outra de mesmo tamanho, com ângulos e comprimentos de ligação padrões, mas com a alternância invertida (de modo que os grupos cíclicos passem a estar diretamente conectados à ponte por ligações de maior caráter simples – o que faz com que esta geometria resultante não seja de equilíbrio) leva a que não mais ocorra a inversão HOMO-LUMO. Com isso, o HOMO [LUMO] permanece mais concentrado no lado esquerdo [direito] da molécula, como nos menores membros da família. Posteriormente, pudemos ainda verificar que se a ponte conjugada é substituída por outra de mesmo tamanho, com mesma alternância, porém com ângulos e comprimentos de ligação padrões (de modo que os grupos cíclicos continuem a estar diretamente conectados à ponte por ligações de maior caráter duplo, embora a geometria resultante não corresponda mais a uma estrutura de equilíbrio), a inversão HOMO-LUMO é ainda observada. Além disso, mostramos (seção 3.5) que a inversão na alternância da ponte em um sistema DA convencional, de forma que os grupos terminais passassem a estar diretamente conectados à ponte poliênica por ligação duplas (assim como nas maiores betaínas com geometria otimizada), induz o aparecimento da inversão HOMO-LUMO neste sistema. Porém, como observamos, a geometria obtida por este procedimento não é de equilíbrio, e uma subsequente otimização de geometria muda mais uma vez a alternância da ponte, o que leva a não mais ocorrer a inversão HOMO-LUMO.

Por sua vez, na seção 3.4, ainda usando o método AM1, mostramos que em todas as seis famílias de betaínas a polarizabilidade α apresenta uma dependência aproximadamente linear com o tamanho da ponte conjugada. Por outro lado, mostramos que a primeira hiperpolarizabilidade (β) dos membros de cada família cresce rapidamente com o tamanho da ponte conjugada, tendendo em seguida a uma aparente saturação, e que um grande aumento no valor de β (relativamente àqueles reportados por J. Abe e Y. Shirai^[6] para as menores betaínas de cada família como extremamente elevados) pode ser obtido com apenas um pequeno aumento no tamanho da ponte conjugada. Esses resultados indicam que as moléculas com propriedades ópticas não lineares mais promissoras, em cada uma das famílias, talvez sejam aquelas de tamanho intermediário e não as menores, consideradas inicialmente por Abe e Shirai.

Verificamos ainda que a ocorrência da inversão HOMO-LUMO não tem maior influência sobre as polarizabilidades α e β nessas betaínas, de forma que uma modificação na geometria de todos os membros de uma dada família, pela inversão na alternância da ponte conjugada, não altera essencialmente os gráficos de $\alpha \times n$ e $\beta \times n$. Levantamos ainda estes gráficos também para uma família de sistemas DA convencionais, quando verificamos que para esses compostos α apresenta também uma dependência aproximadamente linear com n , enquanto o gráfico de $\beta \times n$ não revela o rápido crescimento inicial verificado nas betaínas.

Por fim, investigamos o efeito sobre a distribuição espacial do HOMO e do LUMO da combinação de diferentes grupos e pontes, partindo das moléculas da terceira família de betaínas. Os resultados obtidos (seção 3.5) revelam que a ponte conectando os grupos imidazola e piridina desempenha um papel decisivo na distribuição espacial dos OMFs na molécula resultante. A substituição da ponte poliênica pela ponte (HCN-NCH)₄ resultou em uma molécula que também apresenta uma inversão HOMO-LUMO bem definida. Já no caso da substituição da ponte poliênica pela ponte (HCN)₈, verificamos a inversão na distribuição espacial do HOMO, mas não propriamente do LUMO. As moléculas com pontes cíclica e saturada, por sua vez, não apresentaram inversão HOMO-LUMO. Estes resultados indicam a importância de ter a ponte um caráter conjugado para que pelo menos parcialmente ocorra essa inversão. De fato, unindo esses resultados àqueles apresentados anteriormente para moléculas com a alternância da ponte artificialmente invertida, podemos dizer que não apenas a conjugação da ponte é importante para a ocorrência da inversão HOMO-LUMO, mas também a ordem em que as ligações simples e duplas nela se apresentam. Examinamos também o efeito sobre a distribuição espacial do HOMO e do LUMO da substituição dos grupos piridina e imidazola por outros grupos associados com a transferência de elétrons no membro $n = 8$ da terceira família de betaínas, quando concluímos que a combinação (piridina)-(ponte conjugada)-(imidazola) é a que resulta numa maior concentração dos OMFs em partes opostas da molécula. Ao mesmo tempo, verificamos também que com a substituição, nos grupos piridina e imidazola, dos átomos de nitrogênio por átomos de fósforo, obtemos praticamente um mesmo grau de localização do HOMO e do LUMO em lados opostos da molécula. Geometrias otimizadas no nível AM1 foram sempre consideradas (exceto no caso da presença de átomos de fósforo,

quando tivemos que utilizar o método PM3 pelo fato de o método AM1 não estar parametrizado para este elemento).

4.1 Conclusões

Através do uso de diferentes métodos semi-empíricos e *ab initio*, verificamos, em um conjunto de seis famílias de betaínas pirídínicas (Fig. 3.1), a ocorrência de um fenômeno nunca antes comunicado na literatura para outros sistemas tipo doador-aceitador: uma inversão gradual na localização espacial dos orbitais moleculares de fronteira (HOMO e LUMO) ao passarmos dos menores para os maiores membros ao longo de cada família. Mostramos que, como uma consequência da inversão HOMO-LUMO, ocorre uma transferência foto-induzida de elétrons inversa nessas betaínas, modificando o caráter doador ou aceitador dos grupos nas maiores moléculas.

Verificamos também que o fenômeno da inversão HOMO-LUMO está estreitamente relacionado à geometria molecular nas betaínas consideradas, em especial à geometria da ponte, cujo caráter conjugado e a ordem em que as ligações C-C simples e C-C dupla se apresentam mostraram-se decisivos para a ocorrência deste efeito.

Mostramos ainda que a primeira hiperpolarizabilidade das betaínas analisadas inicialmente cresce rapidamente com o tamanho da ponte conjugada que separa os grupos cíclicos na molécula, tendendo em seguida a uma saturação. Os resultados obtidos sugerem que as moléculas com propriedades ópticas não lineares mais promissoras para aplicações em dispositivos talvez sejam as de tamanho intermediário e não as menores. Mostramos ainda que a inversão HOMO-LUMO não é o fator responsável por este comportamento, não verificado em outros sistemas DA.

4.2 Perspectivas

Tendo revelado um efeito ainda não discutido na literatura, este trabalho abre a possibilidade de investigação de um elenco de novos fenômenos. A reatividade das betainas analisadas e a natureza de sua interação com solventes deve ser sensivelmente diferente daquelas de compostos conjugados de tamanhos similares. Ainda, a modificação no caráter doador ou aceitador dos grupos cíclicos presentes nos membros de tamanho intermediário e nos maiores membros de cada família sugere a possível exploração de processos fotoquímicos bastante interessantes^[59, 60], envolvendo uma nova categoria de estados excitados, agora acessíveis de maneira usual. Devemos também enfatizar que moléculas orgânicas contendo grupos D e A são consideradas candidatas promissoras para o desenvolvimento de retificadores moleculares^[4, 61]. A interação peculiar dos grupos betaínicos com pontes conjugadas aqui identificada pode ser apropriadamente explorada para o desenvolvimento de foto-diodos moleculares mais eficientes. A Fig. 4.1 contém uma representação esquemática de um foto-diodo concebido para utilizar o fenômeno da inversão HOMO-LUMO na obtenção de uma melhor retificação. A idéia básica é que, para uma pequena separação dos grupos potencialmente D e A, após foto-absorção a transferência de elétrons se dá no sentido $D \rightarrow A$, enquanto que para uma maior distância entre os mesmos, esse sentido é $A \rightarrow D$. O efeito líquido seria o de uma transferência de elétrons mais eficiente do que poderíamos esperar sem a presença do efeito da inversão HOMO-LUMO. Naturalmente, esta análise é exploratória e não considera várias complicações inerentes, como possível não linearidade e interferência entre as transferências diretas e inversas de elétrons entre os pares de grupos D e A, e mesmo a não ocorrência no grau desejável da inversão HOMO-LUMO em moléculas com essa geometria. Estudos iniciais nesse sentido estão sendo atualmente realizados no grupo de Polímeros Não-Convencionais.

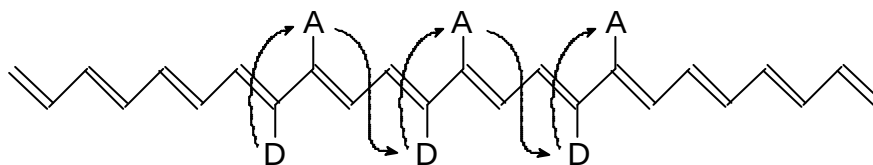


Figura 4.1: Projeto de um retificador molecular utilizando o efeito da inversão HOMO-LUMO.

Por fim, vários dos estudos aqui apresentados podem ser estendidos, por exemplo, através do uso do modelo de dois níveis^[6] para a primeira hiperpolarizabilidade (como fizeram J. Abe e Y. Shirai para as menores betaínas de cada família), ou pela análise de transições dominantes no processo de absorção óptica através do programa ZINDO (muito importante para correlacionar a transferência líquida de elétrons foto-induzida à distribuição espacial dos orbitais moleculares - ver págs. 69 e 71) . A continuidade das investigações iniciais aqui apresentadas, e que envolveram a combinação de diferentes grupos e pontes na tentativa de identificar as propriedades que uma família de sistemas DA deve apresentar para que nela ocorra o fenômeno da inversão HOMO-LUMO, é também uma das perspectivas deixadas por este trabalho. Essa linha pode ser de grande importância na busca por uma explicação fundamental para a origem física final da inversão, que representa um problema ainda em aberto. Ou seja, embora tenhamos identificado algumas características responsáveis pela inversão HOMO-LUMO em um sistema molecular, não temos ainda uma explicação completa para este fenômeno. O estudo da discrepância entre os resultados obtidos pelo uso do método Hückel Estendido e por outros métodos semi-empíricos (ver págs. 57 e 58) poderá auxiliar no entendimento deste efeito.

Referências Bibliográficas

1. M. Utinans, O. Neilands, *Adv. Mater. Opt. Elect.* **9(1)**, 19 (1999);
2. M. Jurczok, Th. Gustavsson, J.-C. Mialocq, W. Rettig, *Chem. Phys. Letters* **344**, 357 (2001);
3. M. Blanchard-Desce, R. Wortmann, S. Lebus, J.-M. Lehn, P. Krämer, *Chem. Phys. Letters* **243**, 526 (1995);
4. S. Scheib, M. P. Cava, J.W. Baldwin, R. M. Metzger, *Thin Solid Films* **327-329**, 100 (1998);
5. T. J. Marks, M. A. Ratner, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* **34**, 155 (1995);
6. J. Abe, Y. Shirai, *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 4705 (1996);
7. Veja, por exemplo, R. Eisberg, R. Resnick, *Quantum Physics of Atoms, Molecules, Solids, Nuclei, and Particles* (John Wiley & Sons, Nova York, 1985) 2^a ed.;
8. W. Heitler, F. London, *Z. f. Phys.* **44**, 455 (1927);
9. E. A. Hylleras, *Z. f. Phys.* **48**, 469 (1928); **54**, 347 (1929); **65**, 209 (1930);
10. J. A. Cranston, *The Structure of Matter* (Blackie and Son, Glasgow, 1925);
11. L. Pauling, *The Chemical Bond* (Cornel University Press, 1939);
12. *HyperChem Release 6.03 for Windows* (Hypercube, Inc. 2000);
13. Veja, por exemplo, A. Szabo, N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry – Introduction to Advanced Electronic Structure Theory* (Dover Publications, Inc., Nova York, 1996);
14. Veja, por exemplo, I. N. Levine, *Quantum Chemistry* (Prentice-Hall, Inc., Nova Jersey, 1991), 3^a ed.;
15. Veja, por exemplo, F. Reif, *Fundamentals of Statistical and Thermal Physics* (McGraw-Hill, São Paulo, 1965);
16. C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.* **23**, 69 (1951);

17. Veja, por exemplo, J. J. Sakurai, *Modern Quantum Mechanics* (Addison-Wesley, Nova York, 1994);
18. R. S. Mülliken, *J. Chem. Phys.* **23**, 1833, 1841, 2338, 2343 (1955);
19. W. J. Hehre, L. Radom, P. v.R. Schleyer, J. A. Pople, *Ab Initio Molecular Orbital Theory* (Wiley-Interscience, Nova York, 1986);
20. J. C. Slater, *Phys. Rev.* **36**, 57 (1930);
21. S. F. Boys, *Proc. Roy. Soc. (Londres)* **A200**, 542 (1950);
22. L. Pauling, P. Pauling, *Chemistry* (W. H. Freeman, São Francisco, 1975);
23. J. A. Pople, D. L. Beveridge, *Approximate Molecular Orbital Theory* (McGraw-Hill Company, Nova York, 1970);
24. Veja, por exemplo, W. T. Borden, *Modern Molecular Orbital Theory for Organic Chemists* (Prentice-Hall, Inc., Nova Jersey, 1975);
25. J. A. Pople, D. P. Santry, G. A. Segal, *J. Chem. Phys.* **43**, 136 (1965);
26. J. A. Pople, D. L. Beveridge, P. A. Dobosh, *J. Chem. Phys.* **47**, 2026 (1967);
27. J. D. Head, M. C. Zerner, *Chem. Phys. Lett.* **131 (4-5)**, 359 (1986);
28. M. S. J. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 4899, 4907 (1977);
29. M. J. S. Dewar, E. G. Zoesbisch, E. F. Healy, J. J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 3902 (1985);
30. J. J. P. Stewart, *J. Comput. Chem.* **10**, 209 (1989);
31. J. Abe, N. Nemoto, Y. Nagase, Y. Shirai, *Chem. Phys. Lett.* **261**, 185 (1996);
32. O. Dubrovich, M. Utinans, V. Zauls, O. Neilands, *Materials Science and Engineering C* **8-9**, 391 (1999);
33. J. J. P. Stewart, *MOPAC 93.00 Manual-Revision Number 2* (Fujitsu Limited, Tóquio, Japão);
34. G. J. B. Hurst, M. Dupuis, E. Clementi, *J. Chem. Phys.* **89**, 385 (1988);
35. I. J. Musher, *Am. J. Phys.* **34**, 267 (1966);
36. L. Onsager, *J. Am. Chem. Soc.* **58**, 1456 (1936);
37. S. R. Marder, D. N. Beratan, L.-T. Cheng, *Science* **252**, 103 (1991);
38. T. Tsunekawa, K. Yamaguchi, *J. Phys. Chem* **96**, 10268 (1992);
39. M. Jain, J. Chandrasekhar, *J. Phys. Chem* **97**, 4044 (1993);

40. S. R. Marder, J. W. Perry, B. G. Tiemann, C. B. Gorman, S. Gilmour, S. L. Biddle, G. Bourhill, *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 2524 (1993);
41. R. M. Metzger, *Materials Science and Engineering C* **3**, 277 (1995);
42. M. L. Dekhtyar, V. M. Rozenbaum, *J. Phys. Chem.* **99**, 11656 (1995);
43. J. O. Morley, *J. Phys. Chem.* **99**, 10166 (1995);
44. L. E. Bolívar-Marinez, M. C. dos Santos, D. S. Galvão, *J. Phys. Chem.* **100**: (26), 11029 (1996);
45. G. L. C. Moura, A. M. Simas, J. Miller, *Chem. Phys. Lett.* **257**, 639 (1996);
46. N. E. Polyakov, V. S. Bashurova, P. V. Schastnev, T. V. Leshina, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **107**, 55 (1997);
47. J. L. Rao, K. Bhanuprakash, *J. Mol. Structure (Theochem)* **458**, 269(1999);
48. W. Peng, Z. Peiwan, W. Chuanguang, Y. Cheng, *J. of Molecular Structure (Theochem)* **459**, 155 (1999);
49. K. Bhanuprakash, J. L. Rao, *Chem. Phys. Lett.* **314**, 282 (1999);
50. M. S. Payley, J. M. Harris, *J. Org. Chem.* **56**(2), 568 (1991);
51. Veja, por exemplo, T. W. G. Solomons, *Organic Chemistry* (John Wiley & Sons, Inc., Nova York, 1992), 5^a ed;
52. E. Alcalde, I. Dinarès, L. Pérez-Garcia, *Il Farmaco* **54**, 297 (1999);
53. I. Muzikante, E. Fonavs, E. Silinsh, B. Yang, F. Ciuchi, B. Dubini, D. Hönl, *Supramolecular Science* **4**, 399 (1997);
54. P. N. Prasad, D. J. Williams, *Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules & Polymers* (John Wiley & Sons, New York, 1991);
55. M. J. Frisch *et al.* *Gaussian 94, revision E.2* (Gaussian, Inc., Pittsburg, PA, 1995);
56. C. Reichardt, *Chem. Rev.* **94**, 2319 (1994);
57. G. A. Lindsay, K. D. Singer, *Polymers for Second-Order Nonlinear Optics* (ACS, Washington, 1995);
58. J. W. Perry *et al.*, em *Polymers for Second-Order Nonlinear Optics*, G. A. Lindsay, K. D. Singer, Eds. (ACS, Washington, 1995);
59. S. Jayaraman, A. S. Verkman, *Biophysical Chemistry* **85**, 49 (2000);
60. H. Lanig, T. Engel, G. Kab, F. W. Schneider, *Chem. Phys. Lett.* **235**, 58 (1995);

61. A. Aviram, M.A. Ratner, *Chem. Phys. Lett.* **29**, 277 (1974).

Apêndice A

Alguns Livros de Interesse

Este apêndice tem por objetivo fornecer informações sobre alguns dos livros de física molecular ou química quântica estudados e consultados durante o desenvolvimento deste trabalho de mestrado, e que poderão servir de guias úteis para o leitor não especializado interessado na área.

I. N. Levine, *Quantum Chemistry* (Prentice-Hall, Inc., Nova Jersey, 1991), 3ª ed. Um livro didático, voltado principalmente para o estudante de graduação. Nenhum conhecimento prévio de mecânica quântica é requerido, sendo este assunto introduzido nos 10 primeiros capítulos (que representam um pouco menos que a primeira metade do livro). Nele são discutidos átomos de muitos elétrons, simetria molecular, estrutura eletrônica de moléculas diatômicas, o teorema do virial e o teorema de Hellmann-Feynman, tratamento *ab initio* e semi-empírico de moléculas poliatômicas, e uma breve comparação entre diferentes métodos da química quântica.

A. Szabo, N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry – Introduction to Advanced Electronic Structure Theory* (Dover Publications, Inc., Nova York, 1996). Um excelente livro sobre teoria *ab initio* de estrutura eletrônica. É admitido que o leitor possui uma formação básica em mecânica quântica (a nível de graduação), porém não sendo exigido nenhum conhecimento prévio de química quântica (embora, segundo os autores, uma exposição anterior ao tema no nível do Levine possa aumentar muito a apreciação do livro). No primeiro capítulo é feita uma revisão de álgebra linear. O segundo capítulo trata de funções de onda e operadores de muitos elétrons. Trata-se de um capítulo preparatório para os seguintes, e deve ser muito bem entendido. (Uma rápida introdução às idéias

básicas da teoria *ab initio* de estrutura eletrônica pode ser obtida a partir do estudo das duas primeiras seções do capítulo 2.) O capítulo 3 discute detalhadamente o método Hartree-Fock, enquanto o capítulo 4 discute o método de interação de configuração (para estados não excitados). Os três capítulos finais discutem outros métodos pós Hartree-Fock, e podem ser considerados opcionais. Neste livro, a notação de Dirac não é rigorosamente utilizada; porém, o leitor com alguma experiência no uso dessa notação poderá facilmente contornar esse problema.

J. A. Pople, D. L. Beveridge, *Approximate Molecular Orbital Theory* (McGraw-Hill Company, Nova York, 1970). Um livro voltado para a discussão de alguns métodos semi-empíricos de estrutura eletrônica (CNDO, INDO e NDDO), além de aplicações, como estudo de geometrias moleculares e distribuição da carga eletrônica na molécula. Um conhecimento prévio de mecânica quântica (a nível de graduação) é necessário para uma boa apreciação do mesmo, embora uma base teórica seja fornecida no capítulo inicial.

W. J. Hehre, L. Radom, P. v.R. Schleyer, J. A. Pople, *Ab Initio Molecular Orbital Theory* (Wiley-Interscience, Nova York, 1986). Este excelente livro possui um caráter extremamente prático, fazendo referência a programas da série Gaussian. Após uma breve introdução teórica (suficiente para o leitor que quer se beneficiar da teoria sem penetrar em seus detalhes), são discutidos o problema de implementação computacional de métodos *ab initio* de estrutura eletrônica, seleção e performance de um modelo, considerações práticas de entrada e saída de dados, além de várias aplicações da teoria *ab initio* de orbitais moleculares.

O estudo desses livros, juntamente com o estudo de um ou mais programas computacionais de química quântica, permite uma boa formação básica necessária à realização de pesquisa em física molecular, complementada pela leitura de livros mais especializados e principalmente de artigos científicos da área de interesse.