



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
Centro de Ciências Exatas e da Natureza
Departamento de Química Fundamental
Programa de Pós-Graduação em Química

Dissertação de Mestrado

**Acoplamento eletrônico através das ligações em
derivados do 2,2-paraciclofano.**

Mozart Pimentel Montenegro de Barros.

Recife-PE Brasil

Julho / 2005



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FUNDAMENTAL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Acoplamento eletrônico através das ligações em derivados do 2,2-paraciclofano

Mozart Pimentel Montenegro de Barros*

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em
Química da UFPE como parte
dos requisitos para a obtenção
do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Alfredo Arnóbio de Souza da Gama.

***Bolsista CNPq**

Recife-PE Brasil

Julho / 2005

Dissertação submetida ao Corpo Docente do Programa de Pós-Graduação em Química do Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco como parte dos requisitos necessários para a obtenção do Grau de Mestre em Química.

Aprovada:

Prof. Dr. Alfredo Arnóbio de Souza da Gama
Departamento de Química Fundamental da UFPE
(Orientador)

Prof. Dr. Alfredo Mayall Simas
Departamento de Química Fundamental da UFPE

Prof. Dr. Hélio Anderson Duarte
Departamento de Química da UFMG

**"Acoplamento eletrônico através das ligações em
derivados do 2,2-paraciclofano"**

por

MOZART PIMENTEL MONTENEGRO DE BARROS

Departamento de Química Fundamental
Centro de Ciências Exatas e da Natureza
Universidade Federal de Pernambuco
Recife-PE-Brasil
08 de julho de 2005

*“O quantum é essencialmente a ciência além do sentido.
Não é possível ter qualquer imagem da realidade final.”*
Heisenberg.

*“Qualquer um que declare que a teoria quântica é clara,
na realidade não a compreende.”*
Niels Bohr.

*“(...)Segundo Bell, quaisquer partículas que tenham sido parte de um mesmo sistema
permanecerão sempre ligadas por essa realidade não-local(...)que estabelece
um vínculo que não passa através do espaço.
Não é a primeira vez que esse modo de comunicação é reivindicado,
A transmissão de pensamento(...) funciona do mesmo modo.
O mesmo ocorre com o vudu(...).
No entanto chama-se o teorema da desigualdade de Bell de Ciência.”*
Paul Strathern.

*À minha mãe, a meu pai, a Magali, a meu irmão
e a meu sobrinho.*

Agradecimentos

Em primeiro lugar, agradeço a Deus, pela vida e pela oportunidade de estar aqui e poder fazer alguma coisa por mim e pelo meu semelhante.

Agradeço a meus pais por todo o apoio, suporte e incentivo que me deram e ainda me dão, especialmente à minha mãe. Agradeço pelo amor que me dedicaram e ainda dedicam e pela educação e exemplo de retidão que sempre me deram, me dão e me inspiram.

À minha companheira de jornada, Magali, por todo o amor que me dedica e me permite dedicar, por todos os dias, tristes e alegres, que vivemos juntos nos apoiando, e em especial pela paciência de me suportar neste período tão atribulado em nossas vidas, que é a pós-graduação.

Ao meu orientador, Professor Arnóbio, não apenas pelos conhecimentos transmitidos e apoio nesta empreitada que foi o mestrado, mas também pelo exemplo de dedicação, retidão de caráter e ética como cientista, professor e administrador, bem como a pessoa humana que é, sempre disposto a ajudar a quem o procura.

A meus familiares, que me apóiam e aconselham, incentivam e acreditam em mim, por vezes mais do que eu mesmo.

A todos os meus amigos, que são muitos, alguns dos quais colegas de curso e de departamento, que muito me ajudaram e me ensinaram, entre os quais citarei alguns, mesmo sabendo que estarei comentando injustiças imperdoáveis ao esquecer de citar outros, mas preciso correr este risco: Antenor, Wallace, Silmar e Elizete, Célio, Airam, Cristiano, Jean, Alexandre, Ailton, Carlão, Alex, Sidney, Rogério, Hécio, Jayme, Paulo, Ricardo, Maurílio, entre outros.

A todos os colegas de curso e de departamento, a todos os professores, em especial ao professores Ricardo Longo, Benício e Walter, e a todos os demais funcionários deste departamento, que sempre foram pacientes, prestativos e atenciosos comigo.

Ao pessoal da Pacific Northwest National Laboratory, em especial ao Sr. Edoardo Apra, pela atenção a mim dispensada, e pela presteza e rapidez na correção e reenvio do código do programa NWCHEM[®] 4.1, sem as quais, este trabalho não teria sido realizado.

A todos, enfim, que colaboraram direta ou indiretamente para que este trabalho pudesse ser realizado.

Resumo

Foram calculados os elementos de matriz de acoplamento eletrônico entre sítios doadores e aceitadores de elétrons em compostos derivados do 2,2-paraciclofano. Estes elementos de matriz, também chamados de interação efetiva entre os referidos sítios, de acordo com a teoria das transferências de elétrons são proporcionais à intensidade da transição eletrônica associada à uma banda de transferência de carga.

Os espectros eletrônicos destes compostos foram determinados experimentalmente por Bartholomew, G. P. e Bazan, G. C., no trabalho intitulado *Synthesis, Characterization, and Spectroscopy of 4,7,12,15-[2.2]Paracyclophane Containing Donor and Acceptor Groups: Impact of Substitution Patterns on Through-Space Charge Transfer*, publicado no JACS, em 2002, vol. 124, pág. 5183.

Utilizando a técnica de particionamento de Löwdin para a obtenção dos elementos de matriz de acoplamento eletrônico, obteve-se um ordenamento entre os compostos estudados quanto à sua eficiência para a transferência de elétrons. Estes resultados não puderam ser confrontados com os espectros obtidos no citado trabalho, uma vez que esses foram medidos sem que as concentrações dos compostos fossem determinadas.

As interações diretas, ou através do espaço, entre os sítios doadores e aceitadores de elétrons destes compostos foram obtidas a partir de cálculos de química quântica em nível *ab initio*, utilizando os conjuntos de funções de base: mínimo, 6-31G e 6-31G* e são praticamente nulas, indicando que o acoplamento eletrônico entre os sítios depende muito mais das ligações entre os mesmos do que do *overlap* direto entre os elétrons destes sítios.

Em outro trabalho, intitulado *Three-Dimensional Nonlinear Optical Chromophores Based on Through-Space Delocalization*, publicado no JACS, em 2002, vol. 124, pág. 13480, os referidos autores determinaram às hiperpolarizabilidades quadráticas destes compostos.

O ordenamento dos compostos de acordo com as hiperpolarizabilidades determinadas no trabalho acima foi, com algumas inversões, similar ao ordenamento dos compostos de acordo com as interações efetivas, calculadas na presente dissertação, o que leva a crer que a eficiência da reação de transferência de elétrons em compostos que apresentam bandas de transferência de carga está associada à intensidade de suas propriedades óticas não-lineares.

Abstract

Electronic coupling matrix elements between electron donors and acceptors sites in 2,2-paracyclophanes derivatives were calculated. These matrix elements, also called effective interaction between the refereed sites, according to the electrons transfer theory, are proportional to the electronic transition intensity of a charge transfer band.

The electronic spectra of these compounds were experimentally determined by Bartholomew, G. P. and Bazan, G. C., in the work entitled *Synthesis, Characterization, and Spectroscopy of 4,7,12,15-[2.2]Paracyclophane Containing Donor and Acceptor Groups: Impact of Substitution Patterns on Through-Space Charge Transfer*, published at JACS, in 2002, vol. 124, page 5183.

Using the Löwdin partitioning, the electronic coupling matrix elements were obtained, and then an order between the electronic transfer efficiency of the compounds was achieved. These results could not be confronted with the spectra of the cited work, as those spectra were measured without knowing the concentration of the compounds.

The direct interactions, or through space, between the electron donors and acceptors sites were obtained from quantum chemical calculations, at *ab initio* level, using the basis functions sets: minimal, 6-31G and 6-31G*, and are almost zero, which indicates that the electronic coupling between the sites depends much more on the bands between them, then on the direct overlap of the electrons on these sites.

In another work, entitled *Three-Dimensional Nonlinear Optical Chromophores Based on Through-Space Delocalization*, published at JACS, in 2002, vol. 124, page 13480, the refereed authors determined the quadratic hyperpolarizabilities of these compounds.

The ordering of the compounds according to the hyperpolarizabilities determined in the above work was, with some inversions, similar to the ordering of the compounds according to the effective interactions, calculated in this dissertation, what leads to the conclusion that the efficiency of the electron transfer reaction in compounds that show charge transfer bands is associated to its non-linear optical properties.

Índice Analítico

Capítulo 1 – Introdução	1
1.1 – Teoria das Transferências de Elétrons	1
1.2 – Hiperpolarizabilidades e Ótica Não-Linear	5
Capítulo 2 – Objetivos	15
Capítulo 3 – Metodologia	16
3.1 – Otimização de Geometria	16
3.2 – Estrutura Eletrônica	16
3.3 – Interação Efetiva	17
3.4 – Interação entre configurações (CI)	19
Capítulo 4 – Resultados	20
4.1 – Otimização de Geometria	20
4.2 – Estrutura Eletrônica	21
4.3 – Energia de Tunelamento e Interação Efetiva	21
4.4 – Interação entre Configurações (CI)	22
4.5 – Momento de dipolo	22
Capítulo 5 – Discussões	23
5.1 – Sobre os resultados experimentais	23
5.2 – Sobre os cálculos realizados	24
Capítulo 6 – Conclusões	31
Capítulo 7 – Perspectivas	33
Apêndice A – Geometria em coordenadas cartesianas das moléculas	A.I
Apêndice B – Exemplo de arquivo de entrada do NWCHEM[®]	B.I
Apêndice C – Algoritmo em Octave[®] para o cálculo da Interação Efetiva	C.I
Apêndice D – Estimativa da Interação Efetiva em Função da Energia de Tunelamento e escolha dos Orbitais Doadores e Aceitadores de elétrons	D.I

Índice de Figuras

Figura 1.1: Representação esquemática de uma transição Adiabática.....	2
Figura 1.2: Representação esquemática de uma transição Não-adiabática (Diabática).....	3
Figura 2.1: Representação esquemática dos compostos derivados do 2,2-paraciclofano.....	15
Figura 4.1: Geometria da molécula 1.....	20
Figura 4.2: Geometria da molécula 2.....	20
Figura 4.3: Geometria da molécula 3.....	20
Figura 4.4: Geometria da molécula 4.....	20
Figura 4.5: Geometria da molécula 5.....	20
Figura B.1: Exemplo de arquivo de entrada do NWCHEM [®]	B.II
Figura D.1: Localização dos sítios doador e aceitador de elétrons sobre a molécula 4....	D.III

Índice de Gráficos

Gráfico 5.1: Interação efetiva relativa na base STO-3G.....	25
Gráfico 5.2: Interação efetiva relativa na base 6-31G.....	25
Gráfico 5.3: Interação efetiva relativa na base 6-31G*.....	25
Gráfico 5.4: Hiperpolarizabilidades (normas) relativas – Experimental.....	25
Gráfico 5.5: Dipolos (norma) na base STO-3G (em D).....	27
Gráfico 5.6: Dipolos (norma) na base 6-31G (em D).....	27
Gráfico 5.7: Dipolos (norma) na base 6-31G* (em D).....	28
Gráfico 5.8: Dipolos (norma) – Experimental (em D).....	28
Gráfico 5.9: Forças do Oscilador estimadas via ZINDO/S das transições mais intensas das moléculas.....	29
Gráfico 5.10: Comprimentos de onda calculados via ZINDO/S.....	29
Gráfico 5.11: Comprimentos de onda observados experimentalmente.....	29
Gráfico D.1: Interação Efetiva versus Energia de Tunelamento.....	D.I

Gráfico D.2: Derivada da Interação Efetiva versus Energia de Tunelamento.....	D.I
Gráfico D.3: Gráfico D.2 ampliado.....	D.II
Gráfico D.4: Ampliação do Gráfico D.3.....	D.II
Gráfico D.5: Determinação do ponto de convergência.....	D.II

Índice de Tabelas

Tabela 4.1: Valores de energia dos orbitais HOMO, LUMO, Gap e Energia total da molécula.....	21
Tabela 4.2: Valores de energia de tunelamento E. T. e Interação Efetiva I. E.....	21
Tabela 4.3: Comprimento de onda de maior força do oscilador $\lambda_{\text{Máx}}$ e respectiva força do oscilador.....	22
Tabela 4.4: Momento de dipolo μ nas direções X, Y, Z, e a respectiva norma.....	22
Tabela 5.1: Medidas de comprimento de onda de absorção máxima $\lambda_{\text{Máx}}$, momento de dipolo μ e norma da hiperpolarizabilidade de segunda ordem β	23

Capítulo 1 – Introdução

1.1 – Teoria das Transferências de Elétrons.

A transferência de elétrons tem um papel chave em muitos processos, físicos, químicos e biológicos.

Em várias áreas como semicondutores, fenômenos óticos, eletroquímicos, processos biológicos, entre outras, ocorrem transferências de elétrons.

Apesar de muitos destes processos já serem razoavelmente bem entendidos, a maioria permanece apenas superficialmente descrito, e sua compreensão poderia impulsionar o desenvolvimento de novas tecnologias, cujo objetivo final é melhorar a qualidade de vida do ser humano. No campo das propriedades óticas dos materiais, existe precisão em prever se uma certa substância tem ou não atividade ótica, um pouco menos de poder de previsão em determinar a intensidade desta atividade, e ainda menos precisão na determinação da intensidade das propriedades óticas de segunda ordem.

Os fenômenos descritos acima são exemplos em que ocorrem transferências de elétrons intramoleculares.

Transferências de elétrons intermoleculares e intramoleculares foram exaustivamente estudadas por vários pesquisadores, como Marcus¹, Jortner², Newton³, entre muitos outros, levando a uma teoria geral da transferência de elétrons.

Para transferências de elétrons intermoleculares, as equações de taxa dependem principalmente da difusão das moléculas, e os modelos têm boa concordância com os experimentos, que são principalmente processos eletroquímicos.

¹ Marcus, R. A. *Biochim. Biophys. Acta.* **811** (1985) 265.

² Jortner, J. *Biochim. Biophys. Acta.* **594** (1980) 193.

³ Newton, M. D. *Adv. Chem. Phys.* **106** (1999) 303.

Para transferências de elétrons intramoleculares existem dois casos limites, que são a transferência de elétrons pode ser, dependendo da simetria dos estados vibrônicos (mistura de estados vibracionais e eletrônicos), adiabática ou não-adiabática (diabática).

Na transferência de elétrons adiabática os estados vibrônicos têm a mesma simetria ocorrendo então uma superposição de estados.

Neste caso a taxa de transferência depende principalmente dos estados vibracionais da molécula, e a mesma ocorre na região de cruzamento evitado, seguindo um novo modo normal (coordenada de reação) resultante da combinação dos estados.

Isto ocorre numa geometria específica e depende principalmente das coordenadas nucleares e das intensidades das vibrações.

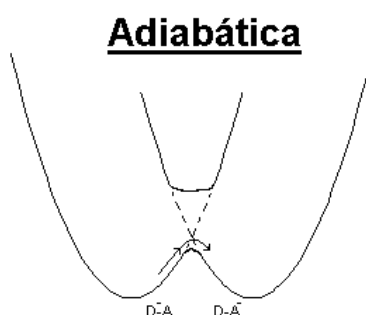
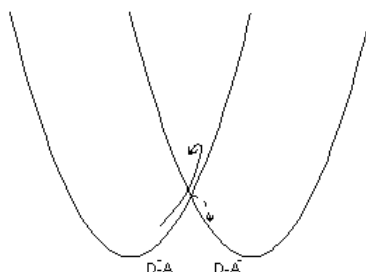


Figura 1.1: Representação esquemática de uma transição Adiabática.

Na transferência de elétrons não-adiabática, os estados vibrônicos têm diferentes simetrias e não pode haver superposição de estados, neste caso a transferência pode ocorrer em qualquer geometria, por tunelamento, do estado vibrônico doador para o estado vibrônico receptor.

A taxa de transferência de elétrons, neste caso, depende principalmente do acoplamento eletrônico entre os estados doador e receptor.

Não-Adiabática**Figura 1.2: Representação esquemática de uma transição Não-adiabática (Diabática).**

No primeiro caso as curvas de potencial interagem e ocorre um desdobramento. A transferência ocorre através da coordenada de reação resultante da interação entre os estados.

Já no segundo caso as curvas de potencial não interagem, e a transferência pode dar-se termicamente, quando a excitação ocorre por um caminho, e a relaxação por outro (decaimento não-radioativo), ou por tunelamento.

A teoria de transferência de elétrons para processos não-adiabáticos é baseada na Regra de Ouro de Fermi para transições eletrônicas, e conduz à seguinte expressão de taxa de transferência eletrônica:

$$\kappa_{ET} = \frac{2\pi}{\hbar} H_{DA}^2 FC \quad (1)$$

Onde κ_{ET} é a constante de taxa da transferência de elétrons, H_{DA}^2 é o elemento de matriz de acoplamento eletrônico entre os sítios doador e receptor de elétrons, e FC é o fator vibracional de Franck-Condon.

Nos processos onde a diferença entre os tempos de relaxação eletrônico e nuclear é grande, a partir da aproximação de Born-Oppenheimer⁴, que desconsidera a correlação entre o movimento nuclear e o eletrônico, é possível obter-se a equação 1, se for suposto, adicionalmente, que é possível separar a constante de velocidade da transferência eletrônica

⁴ Born, M., Oppenheimer, J. R. *Ann. Physik.* **84** (1927) 458.

em dois fatores, um termo de dependência eletrônica e um termo de dependência vibracional, que é a aproximação de Franck-Condon.

A partir daí, se o tempo de relaxação nuclear do processo for muito menor que o tempo de relaxação eletrônico, pode-se afirmar que a contribuição eletrônica para o cálculo da constante de velocidade da reação predomina sobre a contribuição da transição vibracional.

A partir destas aproximações, da Gama⁵ desenvolveu um método, baseado no formalismo das funções de Green, para o cálculo da interação eletrônica efetiva, que reduz o sistema a dois níveis energéticos representantes do todo, e calcula a interação efetiva em termos das soluções das equações de Dyson.

Posteriormente, Beratan, Onuchic e Hopfield⁶ introduziram o conceito de *Pathways* ou caminhos de propagação eletrônica. Este modelo é condizente com o fato de que em sistemas biológicos, tais como proteínas, existem interações direcionais entre os átomos (ligações covalentes, pontes de hidrogênio, pontes dissulfeto) e interações não direcionais, ou espaciais, tais como interações dipolo-dipolo, dipolo-dipolo induzido, de Van-der Waals e as dispersivas de London.

Vale salientar que o modelo de da Gama também leva tais conceitos em consideração, uma vez que a técnica de renormalizações hierárquicas reduz o problema a dois níveis energéticos, porém conservando todas as informações acerca das interações entre os átomos do sistema.

Desta forma a propagação deve ocorrer pelos "caminhos mais curtos", que são os caminhos de maior probabilidade de propagação. Assim, a componente eletrônica da

⁵ da Gama, A.A.S. *Theor. Chim. Acta.* **68** (1985) 159.

⁶ Beratan, D. N., Onuchic, J. N., Hopfield, J. J. *J. Chem. Phys.*, **86** (1987) 4488.

constante de velocidade da reação de transferência de elétrons é definida como sendo a interação direta entre os orbitais dos estados doadores e aceptadores de elétrons, corrigida em termos das interações direcionais, de onde é obtida, então, a interação efetiva.

1.2 – Hiperpolarizabilidades e Ótica Não-Linear.

Um dos interesses em se estudar propriedades óticas e/ou elétricas de ordem superior reside nas perspectivas de aplicação destes efeitos no desenvolvimento de novas tecnologias.

Substâncias com propriedades óticas não-lineares podem ser utilizadas como guias de onda, amplificadores de sinal ótico, interfaces de conversão optoeletrônicas, dobradores de frequência e na, ainda incipiente, fotônica.

Propriedades elétricas de ordens superiores podem ter ainda outras aplicações, como tecnologias orgânicas de OLED'S (*Organic Light Emission Diodes*), OFET'S (*Organic Field-Effect Transistors*), entre outras.

Estas tecnologias requerem um conhecimento tanto da eletrônica (no sentido tecnológico) quanto de técnicas de fabricação avançadas, como nanofabricação.

Materiais com aplicações em ótica não-linear exibem susceptibilidades elétricas e/ou magnéticas de segunda ordem, ou de ordens superiores, como propriedades de corpo ou coletivas (*bulk properties*).

Essas propriedades derivam das propriedades moleculares ou individuais, que no caso são as hiperpolarizabilidades.

Para melhor compreender esses fenômenos em escala individual, deve-se apreciar estes efeitos primeiramente em átomos, e gradualmente chegar às moléculas e à determinação experimental dos parâmetros macroscópicos e suas correlações com os parâmetros atômicos e moleculares.

Um átomo é eletricamente neutro, do contrário seria um íon, e, devido à sua simetria esférica, não possui momento de dipolo permanente.

Os elétrons das suas últimas camadas, ou na linguagem da química, os elétrons de valência, porém, têm uma interação com o núcleo atômico menor do que os elétrons mais internos.

Isto possibilita que, sob a influência de um campo elétrico, ocorra um realinhamento dos elétrons mais externos do átomo, dando origem a um momento de dipolo induzido, ou, em outras palavras, o campo externo quebra a simetria esférica do átomo, deformando-o.

A medida do quanto um mesmo campo externo consegue deformar um átomo depende do quanto os elétrons de valência estejam mais ou menos ligados ao núcleo, isto é o que chamamos de polarizabilidade.

Apesar de o momento de dipolo induzido em átomos ser de fácil detecção, a polarizabilidade, por ser uma grandeza derivada do dipolo induzido em relação ao campo externo, nem sempre é facilmente mensurada.

Assim, dependendo do átomo em questão, são necessários campos externos mais fortes, para uma melhor mensuração da polarizabilidade, que podem quebrar ainda mais a simetria do átomo, distorcendo ainda mais a nuvem eletrônica, inclusive os elétrons mais internos, o que, ocasionalmente, pode permitir não apenas a mensuração da primeira derivada do momento de dipolo induzido em relação ao campo externo, mas de derivadas de ordens superior, desde que seja o campo externo forte o bastante.

Assim, para um átomo, em primeira aproximação, temos que:

$$\mu_i = \alpha F \quad (2);$$

onde μ_i é o vetor momento de dipolo induzido, α é a polarizabilidade e \mathbf{F} é vetor campo elétrico externo, aplicado. A energia associada à indução deste momento de dipolo é a integral escalar, definida de E_0 a E de μ_i em relação a \mathbf{F} , o que nos dá:

$$\Delta E = -\frac{1}{2}\alpha F^2 \quad (3);$$

Em campos externos muito altos, da ordem de 10^7 V/cm, os átomos geralmente ionizam, mas antes disto, à medida em que o campo aumenta, observam-se os desvios de linearidade em relação à equação 2.

No trabalho de Coulson *et al*⁷ foram considerados estes efeitos pela primeira vez, conduzindo à seguinte expressão fenomenológica:

$$\mu = \alpha F + \frac{1}{6}\gamma F^3 \quad (4);$$

onde μ é o módulo do momento de dipolo induzido, F é o módulo do campo elétrico externo, e α e γ , são as constantes de proporcionalidade obtidas fenomenologicamente.

Isto leva a uma nova expressão para à energia associada à indução deste momento de dipolo:

$$\Delta E = -\frac{1}{2}\alpha F^2 - \frac{1}{24}\gamma F^4 \quad (5);$$

Deve-se atentar para o fato da equação 4 não possuir um termo quadrático em F , e, portanto, em 5 não há um termo cúbico em F , por serem estas expressões derivadas de experimentos onde estes termos não existem, devido às questões de simetria.

No entanto, Buckingham⁸ propôs a seguinte expressão geral para a energia total de um sistema submetido a um campo externo, como uma expansão em série de potências do campo:

⁷ Coulson, C. A., Maccoll, A., Sutton, L. E. *Trans. Faraday Soc.* **81** (1952) 106.

⁸ Buckingham, A. D. *Quart. Rev. Chem. Soc.* **13** (1959) 183.

$$E = E_0 - p_i F_i - (2!)^{-1} \alpha_{ij} F_i F_j - (3!)^{-1} \beta_{ijk} F_i F_j F_k - (4!)^{-1} \gamma_{ijkl} F_i F_j F_k F_l - \dots (6);$$

onde E_0 é a energia do sistema sem a influência do campo, p_i é o momento de dipolo permanente do sistema, α_{ij} , β_{ijk} e γ_{ijkl} são, respectivamente, o tensor polarizabilidade, o tensor primeira hiperpolarizabilidade e o tensor segunda hiperpolarizabilidade.

Considerando a expressão geral para a i -ésima componente do momento de dipolo total de um sistema submetido a um campo externo:

$$\mu_i = - \left(\frac{\partial E}{\partial F_i} \right) (7);$$

obtém-se da equação 6:

$$\mu_i = p_i + \alpha_{ij} F_j + (2!)^{-1} \beta_{ijk} F_j F_k + (3!)^{-1} \gamma_{ijkl} F_j F_k F_l + \dots (8);$$

Sabemos que um sistema centro-simétrico não possui dipolo permanente, assim sendo o termo p_i igual a zero no caso de um átomo ou uma molécula centro-simétrica. Devido à simetria esférica do átomo, β_{ijk} é zero, mas no caso de moléculas centro-simétricas β_{ijk} não é necessariamente zero, porém só foi possível determinar seu valor neste caso com o experimento de espalhamento Hiper-Rayleigh, conforme será mostrado mais adiante.

Assim, a expressão geral para o momento de dipolo reduz-se a:

$$\mu_i = \alpha_{ij} F_j + (3!)^{-1} \gamma_{ijkl} F_j F_k F_l + \dots (9);$$

que é equivalente à expressão fenomenológica 4, bem como a expressão 6 reduz-se à expressão fenomenológica 5 para a energia de indução, no caso de um átomo submetido a um campo elétrico externo uniforme.

Resultados experimentais semelhantes para as expressões fenomenológicas foram obtidos por Coulson *et al*⁷ para a molécula de benzeno, que também possui um centro de inversão.

No caso de átomos, que possuem simetria esférica, e campos externos uniformes, os tensores α , β e γ são reduzidos a números, e as componentes do campo elétrico combinam-se, reduzindo a equação 9 à equação 4, como já foi dito.

Já para o caso de moléculas, os tensores não são reduzidos a números, mas considerações de simetria resultam em relações entre os elementos de matriz constituintes dos citados tensores, simplificando as equações.

As hiperpolarizabilidades, porém, não são diretamente observáveis nos experimentos. Ao invés disso, são medidas indiretamente a partir de outros experimentos.

Para átomos em fase gasosa podem ser medidas por experimentos em que o gás, submetido a um campo elétrico uniforme, apresenta dois índices de refração para um mesmo feixe luminoso, fenômeno conhecido como birrefringência.

Este efeito de induzir a birrefringência em gases por meio de um campo elétrico externo é conhecido como efeito Kerr⁹, e Buckingham e Pople¹⁰ propuseram a seguinte expressão para sistemas com simetria esférica submetidos a um campo externo:

$${}_mK = \frac{4\pi N\gamma}{81}(10);$$

onde ${}_mK$ é a constante de Kerr molecular, N é o número de Avogadro, e γ é a hiperpolarizabilidade.

A constante de Kerr molecular foi definida por Otterbein¹¹ como sendo:

⁹ Kerr, J. *Phil. Mag.* **50** (1875) 337, 446.

¹⁰ Buckingham, A. D., Pople, J. A. *Proc. Phys. Soc. A* **68** (1955) 905.

¹¹ Otterbein, G. *Phys. Z.* **35** (1934) 249.

$${}_m K = \lim_{F \rightarrow 0} \frac{2(n_{\parallel} - n_{\perp})V_m}{27F^2} \quad (11);$$

onde n_{\parallel} é o índice de refração paralelo ao campo aplicado, n_{\perp} é o índice de refração perpendicular ao campo aplicado, V_m é o volume molar e F é a intensidade do campo aplicado.

Para moléculas com centro de inversão Buckingham e Pople¹⁰ propuseram a expressão seguinte:

$${}_m K = \frac{2\pi N}{405} \left\{ 2\gamma_{xyxy} + \frac{3}{kT} (\alpha_{xy} a_{xy} - 3aa) \right\} \quad (12);$$

onde a é chamada de polarizabilidade de alta frequência, ou seja, que depende da frequência da luz incidente.

Observa-se que o termo dependente de frequência está acoplado ao termo dependente de temperatura. Em vários casos este termo é o dominante para moléculas, mas ocorrem casos em que o termo de distorção também é apreciável.

Estas expressões, porém, não consideram a dependência das polarizabilidades de ordem superior com a frequência da luz incidente, na equação 12 o termo a surge como um parâmetro fenomenológico.

É necessária a utilização de métodos perturbativos dependentes do tempo para a estimativa de como as hiperpolarizabilidades variam com a frequência do feixe incidente.

A aplicação destes métodos para estimativa da dependência das hiperpolarizabilidades com a frequência foi introduzida por Sitz e Yaris¹², e depende das funções de onda iniciais, ou tentativa, dos sistemas.

¹² Sitz, P., Yaris, R. *J. Chem. Phys* **49** (1968) 3546.

Além do efeito Kerr, já mencionado, existem outros métodos experimentais para a medição e/ou estimativa das hiperpolarizabilidades, dos quais enumeramos o *EFISH* ou *EFISHG* (*Electric Field Induced Second Harmonic Generation*) e o *HLS* (*Harmonic Light Scattering*) ou *HRS* (*Hyper-Rayleigh Scattering*), por serem os mais utilizados atualmente.

Terhune, Maker e Savage¹³ demonstraram, em sólidos, que a aplicação de um campo elétrico d.c. à uma amostra submetida a um feixe luminoso, possibilita a geração de segundo harmônico em sistemas centro-simétricos.

A partir daí, Ward e Finn¹⁴ demonstraram que a focalização de um feixe *LASER* (*Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*) numa amostra gasosa, no ponto onde um campo d.c. é aplicado à mesma produz um aumento na resposta não linear, em outras palavras, aumenta a geração de segundo harmônico em sistemas centro-simétricos, de maneira que pode-se relacionar a amplitude da polarização (macroscópica) à susceptibilidade $\chi^{(3)}$, ou seguindo a notação anterior, χ_{ijkl} , que é uma grandeza macroscópica proporcional a γ_{ijkl} , porém que depende da frequência do feixe *LASER* incidente.

Levine e Bethea¹⁵ utilizaram o método anterior para geração de segundo harmônicos em líquidos, e posteriormente¹⁶ refinaram o método para determinação do sinal absoluto (+ ou -) da hiperpolarizabilidade em líquidos, utilizando uma referência de sinal absoluto conhecida.

Para a determinação de $\chi^{(2)}$, ou χ_{ijk} , susceptibilidade macroscópica proporcional à primeira hiperpolarizabilidade β_{ijk} em moléculas orgânicas (não centro-simétricas) o

¹³ Terhune, R. W., Maker, P. D., Savage, C. M. *Phys. Rev. Lett.* **8** (1962) 404.

¹⁴ Finn, R. S., Ward, J. F. *Phys. Rev. Lett.* **26** (1971) 285.

¹⁵ Levine, B. F., Vetea, C. G. *Appl. Phys. Lett.* **24** (1974) 445.

¹⁶ Levine, B. F., Vetea, C. G. *J. Chem. Phys.* **60** (1974) 3856.

método *EFISH* anterior tem o problema de que se a geração de segundo harmônico pela mesma for pequena em relação à geração de segundo harmônico devida a $\chi^{(3)}$, não havia como se distinguir o sinal proveniente de $\chi^{(2)}$ do de $\chi^{(3)}$.

Este problema foi resolvido por Uemiya e Uenishi¹⁷, que introduziram uma modificação no método, utilizando uma fonte *LASER* pulsada e um campo elétrico igualmente pulsado, de modo que só havia interferência construtiva do feixe do segundo harmônico quando o mesmo era gerado por $\chi^{(2)}$.

O método *EFISH* então pode determinar a quantidade $\gamma + \frac{\mu\beta}{5kT}$, desde que aplicadas as correções de campo local às susceptibilidades macroscópicas, para obtenção das grandezas microscópicas.

Ainda assim, o método exige o conhecimento prévio do momento de dipolo permanente e, sem a modificação introduzida por Uemiya e Uenishi¹⁷, também da hiperpolarizabilidade γ para a determinação de β . Além disso, moléculas centro-simétricas não possuem $\chi^{(2)}$, uma propriedade coletiva, mas podem possuir a hiperpolarizabilidade β individualmente, e isto não pode ser detectado pelos métodos de efeito Kerr ou *EFISH*.

Clays e Persoons¹⁸ introduziram, ainda antes da última modificação do método *EFISH*¹⁷, o método do espalhamento Hiper-Rayleigh (*HLS* ou *HRS*) para estimativa de β de moléculas centro-simétricas em solução.

Cabe aqui algumas considerações sobre o referido método:

1- A geração de segundos harmônicos em soluções é proibida por simetria, dada a natureza isotrópica das soluções, o método *EFISH* em soluções só funciona porque o

¹⁷ Uemiya, T., Uenishi, N. *J. Appl. Phys.* **73** (1993) 12.

¹⁸ Clays, K., Persoons, A. *Phys. Ver. Lett.* **66** (1991) 2980.

campo elétrico d.c. quebra a isotropia, mas não resolve o problema da determinação de β em moléculas centro-simétricas;

2- O efeito só é detectável se a fonte de luz incidente for uma fonte *LASER*;

3- Terhune, Maker e Savage¹⁹ já haviam observado espalhamento de luz de segunda ordem e Buckingham e Orr²⁰, assim como Kielich, Lalane e Martin²¹ já haviam observado tal espalhamento em moléculas centro-simétricas, porém não haviam relacionado tais espalhamentos à hiperpolarizabilidade β .

O método relaciona a intensidade do espalhamento de segunda ordem à susceptibilidade de segunda ordem $\chi^{(2)}$, ou \mathbf{B} de acordo com a notação do autor. É necessário observar que para moléculas centro-simétricas, a propriedade coletiva \mathbf{B} é zero na média, e não localmente, por isso é detectável no espalhamento Hiper-Rayleigh.

A relação entre a intensidade da luz espalhada em segunda ordem e \mathbf{B} é dada pela seguinte expressão:

$$I_{2\omega} = g\mathbf{B}^2 I_0^2 \quad (13);$$

onde $I_{2\omega}$ é a intensidade da luz espalhada em segunda ordem, \mathbf{B} é a susceptibilidade de segunda ordem macroscópica, I_0 é a intensidade do feixe incidente e g é um parâmetro dependente da geometria do espalhamento e contém as correções de campo local e a média dos produtos dos cossenos diretores.

Relaciona-se \mathbf{B}^2 com β^2 por meio da expressão:

$$\mathbf{B}^2 = \sum_s N_s \beta_s^2 \quad (14);$$

¹⁹ Terhune, R. W., Marker, P.D., Savage, C. M. *Phys. Rev. Lett.* **14** (1965) 681.

²⁰ Buckingham, A. D., Orr, B. J. *Q. Rev. Chem. Soc.* **21** (1967) 195.

²¹ Kielich, S., Lalanne, J. R., Martin, F. B. *Phys. Rev. Lett.* **26** (1971) 1295.

onde o N_S é a densidade numérica da espécie S, em solução, com polarizabilidade de segunda ordem $\beta_S = \beta_{zzz}$.

Devido à relação quadrática observada em 13 e 14, apenas valores absolutos de β podem ser determinados utilizando o espalhamento Hiper-Rayleigh.

Bartholomew *et al*²² realizou medidas de espalhamento Hiper-Rayleigh e de *EFISH* em derivados do 2,2-paraciclofano.

No trabalho exposto nesta dissertação, foram realizados cálculos das interações efetivas entre sítios doadores e aceptadores de elétrons presentes nessas moléculas, utilizando a metodologia desenvolvida por da Gama⁵, e comparou-se as mesmas com as primeiras hiperpolarizabilidades destes compostos determinadas por Bartholomew.

²² Bartholomew, G. P., Ledoux, I., Mukamel, S., Bazan, G. C., Zyss, J. *J. Am. Chem. Soc.* **124** (2002) 13480.

Capítulo 2 – Objetivos

Este trabalho tem como objetivo os seguintes itens:

- 2.1** Verificar, nos compostos caracterizados experimentalmente por Bartholomew *et al*²², representados pela figura abaixo, por qual mecanismo, se através do espaço e/ou através das ligações, ocorre a propagação eletrônica nos processos de transferência de elétrons associados às bandas de transferências de carga presentes nesses compostos, utilizando o modelo de transferência de elétrons desenvolvido por da Gama⁵.
- 2.2** Estimar quais dos compostos em tela são mais eficientes para transferência de elétrons, comparando-se, relativamente entre si, os acoplamentos eletrônicos de cada composto, calculados com a metodologia descrita no próximo capítulo.
- 2.3** Comparar o acoplamento eletrônico calculado para cada composto com suas respectivas hiperpolarizabilidades β , determinadas experimentalmente na referência 22.
- 2.4** Comparar os resultados calculados da força do oscilador da transição eletrônica calculada via método CI atribuída à banda de transferência de carga observada de cada composto com sua respectivas hiperpolarizabilidades β .

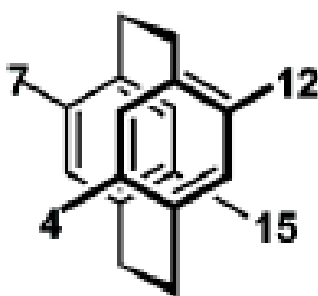


Figura 2.1: Representação esquemática dos compostos derivados do 2,2-paraciclofano, onde os números 7, 15, 4 e 12 representam as diferentes posições substituídas pelos grupos doadores e aceptores de elétrons.

Capítulo 3 – Metodologia

3.1 – Otimização de Geometria:

As otimizações de geometria das cinco moléculas foram realizadas utilizando-se o software *Gaussian 98W*²³, no método semi-empírico AM1²⁴, adotando os critérios padrões do programa.

Os referidos cálculos foram realizados em um computador do tipo PC (do inglês *Personal Computer*), utilizando processador AMD[®] Athlon[®], arquitetura SISC, palavra de 32 bits, operando numa frequência de 1.4 GHz, em um sistema operacional *Microsoft[®] Windows XP[®]*, versão *Professional[®]*.

3.2 – Estrutura Eletrônica:

Os cálculos de estrutura eletrônica foram realizados utilizando-se as geometrias obtidas nos cálculos anteriores no nível *ab initio*, com o método Hartree-Fock-Roothan, implementado no programa NWChem 4.1²⁵, utilizando as funções de base STO-3G, 6-31G e 6-31G* (ou 6-31G(d)).

Todos os cálculos foram efetuados utilizando-se os critérios padrões do programa, e em todos os cálculos foram realizadas análises de orbitais naturais, NBO²⁶, implementada no software, porém com modificações de maneira a possibilitar a realização desta análise nas moléculas em questão.

Estas alterações foram realizadas pela própria equipe do *Pacific Northwest National Laboratory*, a nosso pedido, e foram incorporadas à versão 4.5 do referido programa.

Ainda assim, foi necessário, além das alterações realizadas, aumentar a quantidade de memória alocada pela sub-rotina NBO para que a análise fosse efetuada na molécula 5, alterando-se a linha de número 42310 de ‘mem = 2000000’ para ‘mem = 36000000’, ou seja, um aumento de 18 vezes na quantidade de memória alocada pela sub-rotina.

²³ *Gaussian 98W*, revisão A.7, M. J. Frisch *et al*, Gaussian Inc., Pittsburgh PA, EUA (1998).

²⁴ Dewar, M. J. S. Stewart, J. J. P., Zebisch, E. G., Healy, E. F. *J. Amer. Chem. Soc.* **107** (1985) 3902.

²⁵ Harrison, R. J. *et al*, "NWChem, A Computational Chemistry Package for Parallel Computers, Version 4.1", Pacific Northwest National Laboratory, Richland, Washington 99352-0999, EUA (2002).

²⁶ Weinhold, F. Foster, J. P., *J. Am. Chem. Soc.* **102**, (1980) 7211.

Estes cálculos foram realizados em computadores do tipo PC, utilizando processadores AMD[®] Athlon[®], arquitetura SISC, palavra de 32 bits, operando numa frequência de 1.4 GHz, no sistema operacional LINUX *Red Hat*[®], versão 9.0, baseado no sistema operacional UNIX (compatível com padrão POSIX), sendo necessário para a realização de todos os cálculos definir explicitamente que o programa alocasse 2 Gigabytes de memória, utilizando a palavra-chave ‘memory 2000GB’ no arquivo de entrada.

Para a obtenção da matriz de Fock na base de Orbitais Naturais Híbridos (NHO) foi necessário utilizar a palavra-chave NHO na seção referente à execução da análise NBO.

Maiores detalhes da preparação do arquivo de entrada para o NWCHEM 4.1[®] podem ser encontrados no apêndice B desta dissertação.

3.3 – Interação Efetiva:

De posse da matriz de Fock na base de Orbitais Naturais Híbridos (NHO), calculada pelo NBO 5.0[®] implementado no NWCHEM 4.1[®] nas condições descritas no item anterior, foi tomado como orbital doador de elétrons o orbital híbrido referente ao par isolado de um átomo de nitrogênio não ligado a átomos de oxigênio, em todas as moléculas.

Como orbital receptor de elétrons foi tomado o orbital híbrido referente à ligação N-C (nitrogênio na direção do carbono) de um átomo de nitrogênio de um grupo nitro (nitrogênio ligado a dois átomos de oxigênio), em todas as moléculas.

Calculou-se a interação efetiva entre estes dois sítios (Doador e Receptor de elétrons), utilizando-se o particionamento de Löwdin²⁷, que é equivalente ao método das renormalizações hierárquicas utilizando funções de Green⁵.

Para isto, adaptou-se um algoritmo desenvolvido por Parnaíba-daSilva²⁸, que funcionava no programa MAPLE[®], de maneira a realizar o cálculo no programa Octave^{®29}, possibilitando assim a

²⁷ Löwdin, P. O., *J. Math. Phys.* **3** (1962) 969.

²⁸ Parnaíba-daSilva, A. J. Dissertação de Mestrado (2000)

realização dos cálculos para as moléculas em questão, que devido ao tamanho das matrizes, era impraticável no programa MAPLE[©] dado o elevado tempo que o programa leva para realizar inversões de matrizes, que são cruciais para o cálculo da interação efetiva. Por exemplo, na base 6-31G*, para cada ponto da energia de tunelamento, o cálculo da inversão da matriz durava 6 horas no programa MAPLE[©]. Já no Octave[©], o mesmo cálculo dura 3 minutos.

Posteriormente este algoritmo foi transformado num programa em linguagem C, que compilado utilizando o *Microsoft[©] Visual C++[©]*, versão 6.0, realiza o mesmo cálculo em aproximadamente 15 segundos.

A versão do algoritmo para Octave[©] pode ser encontrada no apêndice C desta dissertação.

A numeração dos orbitais doadores e receptores de elétrons de cada molécula consta do apêndice D desta dissertação.

Realizado o cálculo da interação efetiva em função da energia de tunelamento, definiu-se à qual energia de tunelamento corresponde o valor que representa interação efetiva entre os sítios doador e receptor de elétrons de cada molécula, para isto foi utilizado o critério de que tal valor situa-se na região em que a interação efetiva tem menor dependência com a energia de tunelamento, ou seja, onde a derivada da interação efetiva em relação à energia de tunelamento tende (suavemente) a zero.

Para tanto foram feitos gráficos das interações efetivas versus as energias de tunelamento de cada molécula, e tomadas as suas derivadas numéricas utilizando para isto o programa Origin[©], versão 6.0, observando nos gráficos das derivadas que regiões em cada molécula obedeciam aos critérios anteriormente descritos.

O detalhamento deste procedimento pode ser visto no apêndice D desta dissertação.

²⁹ Murphy, M., *Linux Journal* **39** (1997) online.

3.4 – Interação entre configurações (CI):

Os cálculos de interação entre configurações foram realizados, para todas as moléculas, utilizando-se o software *Gaussian 98W*³⁰, com a palavra-chave ZINDO, que realiza este cálculo no nível semi-empírico ZINDO/S³⁰, no computador descrito no item 3.1, adotando os critérios padrões do programa.

³⁰Zerner, M. C. Hehenberger, M., Corrêa De Mello, P., *Int. J. Quant. Chem.* 21, (1982) 251.

Capítulo 4 – Resultados

4.1 – Otimização de Geometria:

As otimizações de geometria das cinco moléculas, utilizando-se o método AM1, resultaram nas geometrias representadas pelas figuras seguintes:

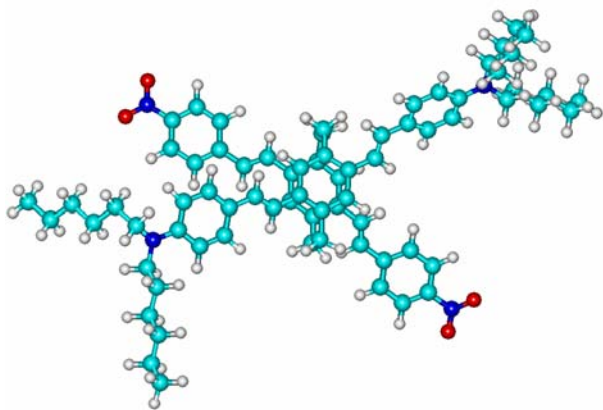


Figura 4.1: Geometria da molécula 1

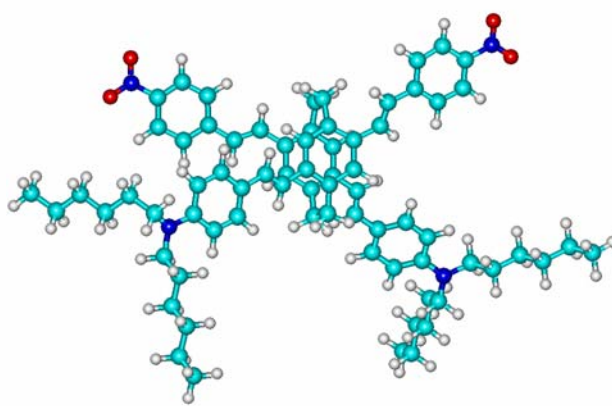


Figura 4.2: Geometria da molécula 2

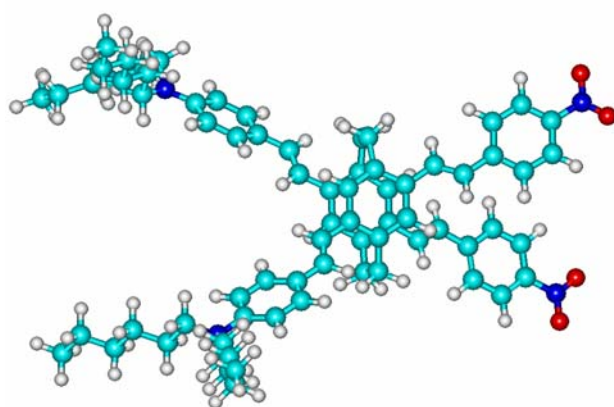


Figura 4.3: Geometria da molécula 3

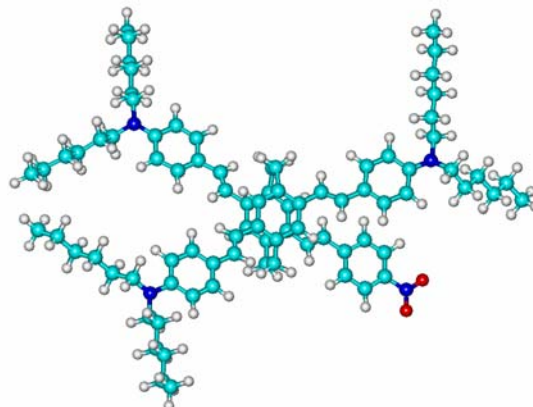


Figura 4.4: Geometria da molécula 4

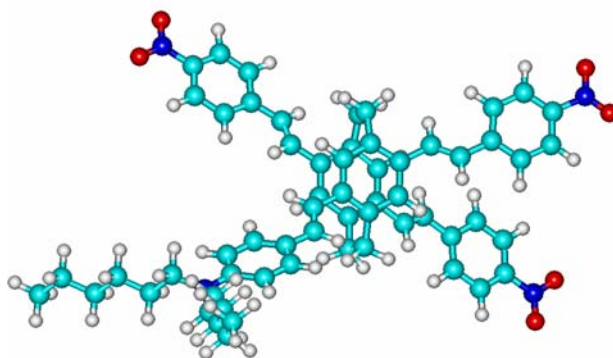


Figura 4.5: Geometria da molécula 5

No apêndice A estão as tabelas referentes às cinco estruturas, em coordenadas cartesianas.

4.2 – Estrutura Eletrônica:

Os cálculos de orbitais moleculares realizados para as cinco moléculas, no nível *ab initio*, resultaram nos seguintes valores de energia:

Tabela 4. 1: Valores de energia dos orbitais HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital* ou Orbital Molecular Ocupado mais Alto), LUMO (*Lowest unoccupied Molecular Orbital* ou Orbital Molecular Desocupado mais Baixo), *Gap* (iato) diferença de energia entre os orbitais HOMO e LUMO e Energia total da molécula, todos em eV.

Base	Molécula	HOMO	LUMO	Gap	Energia Total
STO-3G	1	-4,72670181420	4,077410598800	8,804112413000	-88555,4982676109
	2	-4,91852313622	4,269221036260	9,187744172480	-88555,5029834780
	3	-5,00798605600	4,234336021460	9,242322077460	-88555,5046799453
	4	-4,62222636504	4,448867977920	9,071094342960	-97169,2253076831
	5	-5,14480497520	3,928629548160	9,073434523360	-79941,7465495347
6-31G	1	-6,54477436126	0,635884974962	7,180659336222	-89613,9071250279
	2	-6,73575212988	0,803244881066	7,538997010946	-89613,9188066479
	3	-6,86251643678	0,813432284998	7,675948721778	-89613,9484148024
	4	-6,35650412694	1,070610491766	7,427114618706	-98316,8181285616
	5	-7,08244985614	0,439196077710	7,521645933850	-80910,9653077561
6-31G* ou 6-31G(d)	1	-6,48046021736	0,833512665514	7,313972882874	-89650,2451787465
	2	-6,66603652308	1,008995174518	7,675031697598	-89650,2558612604
	3	-6,79168788372	1,004722984718	7,796410868438	-89650,2832943442
	4	-6,29960781068	1,278452253422	7,578060064102	-98355,9437176665
	5	-7,00960493834	0,633144242754	7,642749181094	-80944,5261559105

1 eV = 1,602192E-19 J

4.3 – Energia de Tunelamento e Interação Efetiva:

Os cálculos de Interação Efetiva, realizados para as cinco moléculas, resultaram nos seguintes valores e suas respectivas energias de tunelamento:

Tabela 4. 2: Valores de energia de tunelamento E. T. (eV) e Interação Efetiva I. E.

Base	Molécula	E. T.	I. E.
STO-3G	1	-2,14	0,001102997
	2	-2,57	-0,010374739
	3	-2,53	0,010879800
	4	-2,43	-0,009077335
	5	-2,68	-0,011016100
6-31G	1	-4,15	0,002060625
	2	-4,93	-0,014383955
	3	-4,87	0,015049716
	4	-4,72	-0,013545600
	5	-5,06	-0,015897600
6-31G* ou 6-31G(d)	1	-3,94	0,001140562
	2	-4,84	-0,012844242
	3	-4,76	0,012994544
	4	-4,62	-0,011683700
	5	-4,94	-0,014068000

4.4 – Interação entre Configurações (CI):

Os cálculos CI realizados nas cinco moléculas, utilizando o método semi-empírico ZINDO/S, resultaram nos valores constantes da tabela abaixo:

Tabela 4. 3: Comprimento de onda de maior força do oscilador $\lambda_{\text{Máx}}$ (nm) e respectiva força do oscilador.

Método	Molécula	$\lambda_{\text{Máx}}$	f
ZINDO/S	1	411,24	0,4927
	2	422,42	0,6599
	3	420,82	0,6482
	4	413,33	0,5044
	5	418,04	0,6316

1 nm = 1E-9 m

4.5 – Momento de dipolo:

Os cálculos de química quântica realizados nas cinco moléculas, no nível *ab initio*, resultaram nos seguintes valores de momento de dipolo:

Tabela 4. 4: Momento de dipolo μ (u. a.) nas direções X, Y, Z, e a respectiva norma. (Obs: não é suscetível de comparação o valor de uma componente do momento de dipolo de uma molécula com o valor da mesma componente (ou outra qualquer) do momento de dipolo de outra molécula, uma vez que as moléculas não foram orientadas segundo o mesmo eixo principal)

Base	Molécula	μ_x	μ_y	μ_z	μ
STO-3G	1	-0,553830	0,315510	1,026820	1,208567
	2	2,608506	-0,430930	-0,776950	2,755660
	6	0,101179	5,018670	-0,308760	5,029177
	4	1,215952	-2,227470	-1,292910	2,848116
	5	-0,500390	3,079272	-0,232320	3,128303
6-31G	1	-0,852950	0,498245	1,453160	1,757111
	2	3,685897	-0,653200	-1,099410	3,901435
	3	0,175656	7,124017	-0,343250	7,134444
	4	1,687040	-3,218280	-1,822090	4,064902
	5	-0,744540	4,407658	-0,327990	4,482116
6-31G* ou 6-31G(d)	1	-0,815890	0,472491	1,320811	1,622793
	2	3,487085	-0,615810	-1,038950	3,690312
	3	0,165096	6,749187	-0,262160	6,756294
	4	1,592370	-3,051030	-1,694500	3,836111
	5	-0,704280	4,176545	-0,333680	4,248633

1 u. a. = 2.541766 D

Capítulo 5 – Discussões**5.1 – Sobre os resultados experimentais:**

As medidas realizadas por Bartholomew *et al*²² foram de Geração de Segundo Harmônico Induzida por Campo Elétrico – EFISH, do inglês *Electric Field Induced Second Harmonic Generation* e de Espalhamento Harmônico de Luz, ou Espalhamento Hyper-Rayleigh – HLS, do inglês *Harmonic Light Scattering*, além de medidas de absorção no UV - Visível e de momento de dipolo elétrico entre outras.

Os sistemas moleculares, objetos desta dissertação, estavam dissolvidos em clorofórmio para a realização das mencionadas medidas.

A tabela seguinte é um resumo dos resultados obtidos no referido trabalho, no que tange aos sistemas moleculares utilizados nesta dissertação:

Tabela 5. 1: Medidas de comprimento de onda de absorção máxima $\lambda_{\text{Máx}}$ (nm), momento de dipolo μ (D) e norma da hiperpolarizabilidade de segunda ordem β (10^{-30} u. e. s.) determinada por HLS.

Molécula	$\lambda_{\text{Máx}}$	μ	$\sqrt{\langle \beta_{\text{HLS}}^2 \rangle}$
1	433	3,4	50
2	479	7,0	160
3	491	13,8	220
4	441	6,6	170
5	444	5,7	220

Os referidos autores associam a transição observada no UV – Visível à uma banda de transferência de carga intramolecular, e supõem um mecanismo de transferência de carga através do espaço para esta transição no caso da molécula 1, uma vez que o caminho que liga o grupo doador de elétrons ao grupo aceitador de elétrons não é completamente conjugado (não é formado apenas de ligações simples e duplas alternadas), pois que a passagem de um anel benzênico para o outro ocorre através de pelo menos três ligações simples seguidas.

Os autores também afirmam que a diferença entre o valor de β da molécula 1 e o valor de β das outras moléculas (de três a quatro vezes menor) reforça a indicação de que o mecanismo de transferência de carga da molécula 1 é através do espaço.

5.2 – Sobre os cálculos realizados:

Analisando os resultados dos cálculos realizados nesta dissertação, podemos verificar que a interação efetiva entre o sítio doador e o sítio aceitador de elétrons da molécula é a menor dentre as interações efetivas das cinco moléculas em tela, em todos os níveis de cálculo.

A interação direta entre os sítios doador e aceitador de elétrons, porém, não é significativa, na verdade o valor numérico é zero em todas as moléculas para os conjuntos de base utilizados nos cálculos Hartree-Fock, devido à grande distância que separa estes sítios.

Assim a interação efetiva representa uma interação de segunda ordem que sobre-existe, apesar da interação de primeira ordem (a direta) ser insignificante, portanto um mecanismo de transferência de carga puramente através do espaço não deve ser completamente satisfatório.

A propagação eletrônica, de acordo com estes resultados, deve dar-se majoritariamente através das ligações, embora, eventualmente, saltos através do espaço no meio do caminho de propagação sejam possíveis, sobretudo onde o caminho através das ligações seja menos favorável.

Por exemplo, na passagem de um anel benzênico para o outro, no caso da molécula 1, é possível que um salto através do espaço seja o caminho pelo qual ocorre a transferência de carga, não obstante as três ligações simples que separam os anéis possam ser suficientemente polarizáveis para que a passagem entre os anéis ocorra através das ligações, ou ainda, que uma combinação entre caminhos através do espaço e através das ligações seja o mecanismo “real” de propagação eletrônica neste caso.

Os gráficos abaixo mostram o comportamento relativo da interação efetiva entre as cinco moléculas:

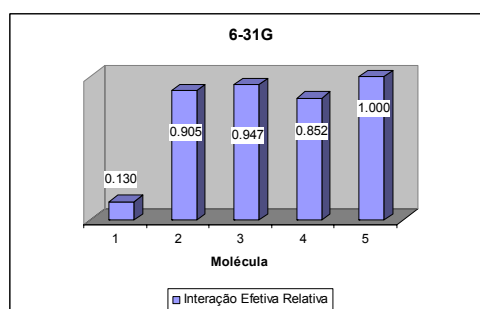
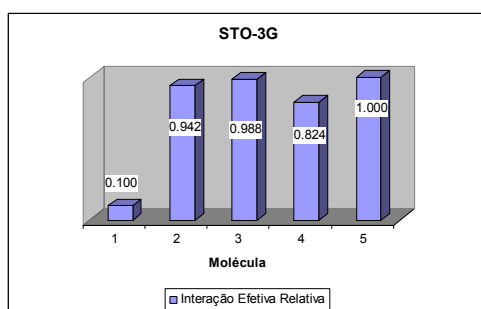


Gráfico 5. 1: Interação efetiva relativa na base STO-3G. Gráfico 5. 2: Interação efetiva relativa na base 6-31G.

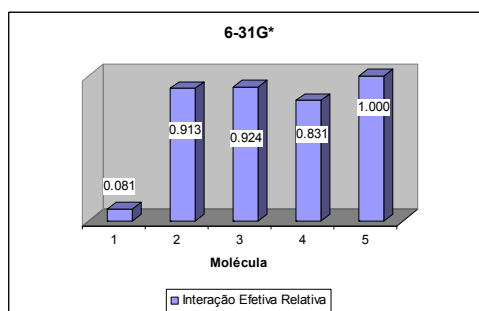


Gráfico 5. 3: Interação efetiva relativa na base 6-31G*.

Podemos então compará-los com o gráfico do comportamento relativo de β experimental:

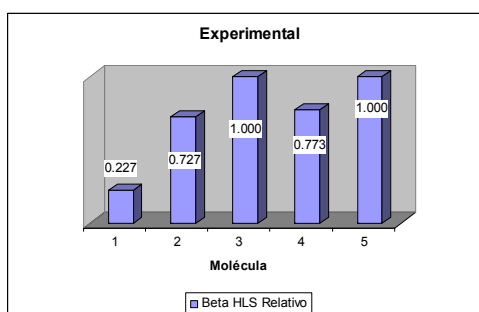


Gráfico 5. 4: Hiperpolarizabilidades (normas) relativas – Experimental.

Percebemos que a molécula 1 tem a menor interação efetiva e o menor β , bem como as moléculas 5 e 3 têm os maiores β 's e as maiores interações efetivas (apesar destas não terem exatamente o mesmo valor) e as moléculas 2 e 4 têm β 's e interações efetivas de valores intermediários, porém de ordem invertida ($\beta_4 > \beta_2$, I.E.₄ < I.E.₂).

A relação de intensidades entre as interações efetivas e a relação de intensidades entre os β 's não é exatamente a mesma, porém a ordem é similar, o que demonstra que estas grandezas são relacionadas, porém não de maneira direta.

Na teoria de transferência de elétrons, o quadrado da interação efetiva deve ter uma relação direta com a constante de velocidade da reação de transferência de elétrons, que por sua vez se relaciona com a taxa da transição radioativa da banda de transferência de carga, por outro lado, a relação entre a intensidade da banda de transferência de carga não necessariamente está diretamente relacionada à propriedade β , uma vez que nem todos os compostos que exibem bandas de transferência de carga, possuem hiperpolarizabilidade de primeira ordem.

Propostas fenomenológicas e também formais, do ponto de vista da mecânica quântica, relacionam a hiperpolarizabilidade β com bandas de transferência de carga. O fato de um modelo aditivo para a hiperpolarizabilidade não funcionar em casos de compostos que exibem fortes bandas de transferência de carga demonstra esta relação, como no exemplo dos isômeros da nitroanilina, cuja simples soma das hiperpolarizabilidades do nitrobenzeno e da anilina não pode diferenciar os isômeros orto, meta, e para, que têm, respectivamente, os valores $10,2 \times 10^{-30} \text{ cm}^5 \text{ esu}^{-1}$, $6 \times 10^{-30} \text{ cm}^5 \text{ esu}^{-1}$ e $34,52 \times 10^{-30} \text{ cm}^5 \text{ esu}^{-1}$, de acordo com Oudar e Chemla³¹.

Neste mesmo trabalho os autores assumem um modelo aditivo que leva em conta as hiperpolarizabilidades do nitrobenzeno e da anilina e uma hiperpolarizabilidade devida à transferência de carga, e propõem uma expressão fenomenológica para estimativa dessa hiperpolarizabilidade, que leva em conta a diferença de energia HOMO-LUMO, e o momento de dipolo mesomérico, que é a diferença entre os valores do momento de dipolo do estado fundamental e do primeiro estado excitado.

Os valores experimentais dos coeficientes de absorção molar máximos não foram publicados, não sendo possível uma comparação entre estas grandezas e o quadrado da interação efetiva,

³¹ Oudar, J. L., Chemla, D. S. *J. Chem. Phys.*, **66** (1977) 2664.

entretanto, medidos à temperatura ambiente, a relação de intensidades destes valores também não necessariamente seria igual à relação de intensidades dos quadrados das interações efetivas, uma vez que nesta temperatura pode haver um aumento na importância da parte vibracional, que não é estimada na metodologia empregada.

Além disso o modelo não leva em consideração quaisquer efeitos de solvente, que possivelmente também alteram a relação de intensidades entre os coeficientes de absorção.

Podemos observar, também, que o valor absoluto e as relações de intensidades das interações efetivas têm pouca dependência com os conjuntos de funções de base utilizados nos cálculos Hartree-Fock, porém, é possível que existam problemas com relação às funções de onda finais de algumas moléculas ou que os conjuntos de base não descrevam suficientemente bem algumas propriedades, de forma a alterar a relação de intensidades.

Os próximos gráficos exibem as normas dos momentos de dipolo calculadas para as cinco moléculas, bem como seus valores determinados experimentalmente no referido artigo:

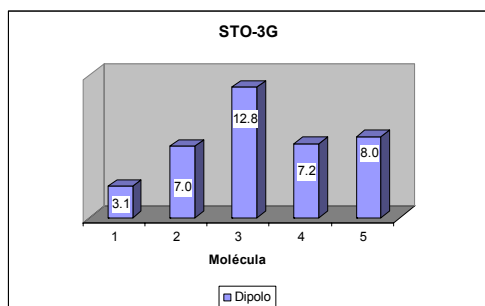


Gráfico 5. 5: Dipolos (norma) na base STO-3G (em D).

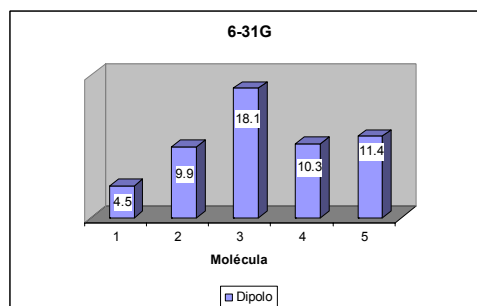


Gráfico 5. 6: Dipolos (norma) na base 6-31G (em D).

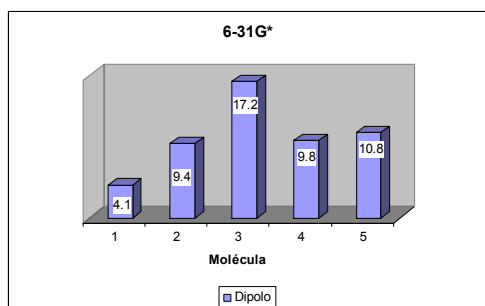


Gráfico 5. 7: Dipolos (norma) na base 6-31G* (em D).

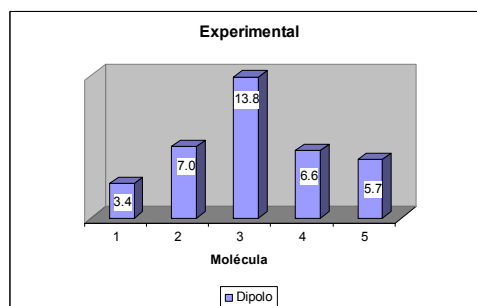


Gráfico 5. 8: Dipolos (norma) – Experimental (em D).

Observamos que a maior norma do momento de dipolo foi a da molécula 3, o que está de acordo com os resultados experimentais, e a menor foi a da molécula 1, o que também concorda com

o observado experimentalmente. Nos valores intermediários, porém, a ordem das normas calculadas difere da ordem dos valores observados experimentalmente.

As moléculas 2, 4 e 5 têm a seguinte ordem decrescente dos valores das normas dos momentos de dipolo calculadas: $D_5 > D_4 > D_2$, e os valores determinados experimentalmente têm a seguinte ordem decrescente: $D_2 > D_4 > D_5$, ou seja uma ordem inversa.

Os valores D_4 e D_2 , porém, são bastante próximos entre si, tanto os medidos quanto os calculados, já o valor de D_5 é, aparentemente, superestimado em relação ao determinado experimentalmente.

É necessário, porém, considerar-se algumas questões. Em primeiro lugar, o fato de que os cálculos de geometria são realizados considerando-se as moléculas em estado gasoso e sem efeitos de solvatação ou de temperatura, o que não corresponde à realidade das medidas experimentais. Em segundo lugar, também existem erros experimentais, já na primeira casa decimal, onde ocorrem as diferenças entre as moléculas 2 e 4. Por último, o fato do método Hartree-Fock ser um método aproximado, e que as otimizações de geometria foram realizadas por um método diferente (semi-empírico) do que o utilizado para os cálculos de estrutura eletrônica, pode afetar a relação de intensidades das propriedades estimadas com estas funções de onda.

Os gráficos a seguir mostram os resultados dos cálculos CI realizados com o método semi-empírico ZINDO/S:

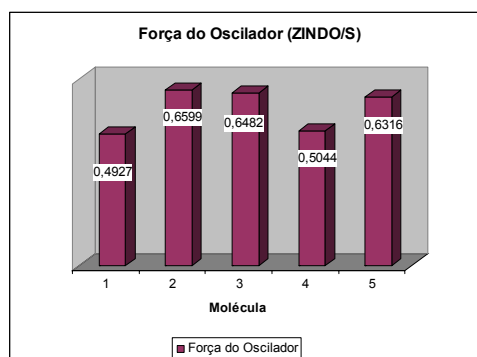
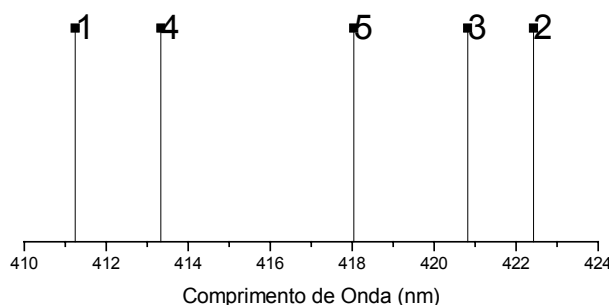
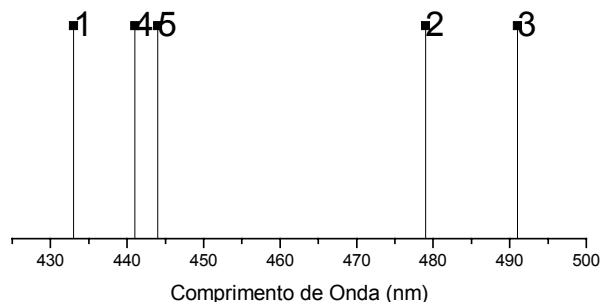


Gráfico 5. 9: Forças do Oscilador estimadas via ZINDO/S das transições mais intensas das moléculas.

Comprimentos de Onda das Transições Calculadas (ZINDO/S)

**Gráfico 5.10: Comprimentos de onda calculados via ZINDO/S.**Comprimentos de Onda das Transições Observadas
Experimentalmente**Gráfico 5.11: Comprimentos de onda observados experimentalmente.**

Observa-se pelo gráfico 5.9 que as forças do oscilador de cada transição calculada guardam entre si uma relação de intensidades que difere da relação de intensidades observada no gráfico 5.4, porém conservando a molécula 1 como a menos eficiente na transição eletrônica, e superestimando a eficiência da molécula 2.

Observando o gráfico 5.10, nota-se que o referido cálculo estima a energia da transição eletrônica da molécula 2 menor que a energia da transição eletrônica da molécula 3, o que não ocorre experimentalmente, uma vez que, de acordo com o gráfico 5.11, a transição eletrônica da molécula 2 é mais energética que a da molécula 3.

Também é observada uma distância relativa entre a energia das transições das moléculas 4 e 5 maior, de acordo com os cálculos, do que a distância relativa entre a energia das transições destas moléculas observada experimentalmente.

Isto pode ser atribuído a efeitos de solvente, já que bandas de transferência de carga são mais afetadas pelo ambiente químico em torno das moléculas.

Assim, como todos os cálculos são realizados considerando-se as moléculas isoladas, e no estado gasoso, é possível que as diferenças observadas entre os cálculos e os resultados experimentais sejam devidas a não consideração de efeitos de solvente nos mesmos.

Também pode ser notado que é sistemático o maior valor do elemento de matriz de acoplamento eletrônico da molécula 2 em relação a molécula 4, propagando-se por todas as bases utilizadas, o que pode ser entendido também como resultado de não se utilizar nos cálculos os efeitos de solvente.

A despeito das diferenças observadas entre os cálculos e os resultados experimentais, nota-se que os elementos de matriz de acoplamento eletrônico guardam uma relação, ainda que apenas qualitativa, com as propriedades de hiperpolarizabilidade observadas experimentalmente.

Assim, observa-se uma relação entre os elementos de matriz de acoplamento eletrônico e as propriedades elétricas de segunda ordem da matéria, o que pode vir a ser útil para o desenvolvimento de novos materiais com características elétricas e/ou óticas não-lineares.

Capítulo 6 – Conclusões

Os resultados obtidos no presente trabalho, e suas comparações com resultados experimentais, levam às conclusões enumeradas a seguir:

6.1 De acordo com os resultados para o acoplamento eletrônico direto e para o acoplamento eletrônico através das ligações, conclui-se que as bandas de transferência de carga observadas experimentalmente devem ocorrer por um mecanismo através das ligações, dado o valor numérico igual a zero, obtido em todos os níveis de cálculo, para o acoplamento direto ou através do espaço.

6.2 Comparando-se o valor obtido para o acoplamento eletrônico entre os compostos, temos as seguintes ordens de eficiência no processo de transferência de elétrons:

Molécula 5 > Molécula 3 > Molécula 2 > Molécula 4 > Molécula 1, em todos os níveis de cálculo.

6.3 A seguinte ordem decrescente é observada para o valor experimental da hiperpolarizabilidade β , obtido via espalhamento hiper-Rayleigh:

Molécula 5 = Molécula 3 > Molécula 4 > Molécula 2 > Molécula 1, observa-se então que a molécula estimada como sendo a mais eficiente na transferência de elétrons é também a de maior β , apesar do fato de que a medida indica a molécula 3 como tendo o mesmo valor de β , ainda assim, os valores obtidos do acoplamento eletrônico da molécula 3, mesmo sendo menores que os da molécula 5, são muito próximos entre si. A ordem de eficiência de transferência de elétrons calculada não se reflete na ordem de valor das hiperpolarizabilidades β observadas, porém, o valor de suas respectivas hiperpolarizabilidades são muito próximos, e seus respectivos valores para o acoplamento eletrônico, embora tenham uma pequena diferença significativa, aliado ao fato de que o modelo não leva em consideração efeitos de solvente, que afetam as bandas de transferências de carga, acreditamos que a relação entre as hiperpolarizabilidades β e o acoplamento eletrônico é consistente.

6.4 A ordem calculada para a força do oscilador das transições associadas às bandas de transferência de carga dos compostos em tela foi a seguinte: Molécula 2 > Molécula 3 > Molécula 5 > Molécula 4 > Molécula 1.

Comparando-se com a ordem das hiperpolarizabilidades β , apenas ocorre coincidência o fato de a molécula 1 ter o menor valor em ambos os casos, nos demais, os valores da força do oscilador são muito próximos entre si, de modo que não se pode extrair informações relevantes para a estimativa da hiperpolarizabilidade β a partir das força do oscilador calculadas.

6.6 Finalmente, concluímos que o método de avaliação da eficiência na transferência de elétrons relaciona-se à hiperpolarizabilidade β , e pode ser útil para estimativas desta propriedade, ao menos neste tipo de compostos.

Capítulo 7 – Perspectivas

Os seguintes itens enumeram as perspectivas de averiguação, refinamento e aplicações do presente trabalho:

- 7.1 Calcular as hiperpolarizabilidades β dos compostos em tela utilizando métodos de Química computacional tais como TDHF e TDDFT, de modo a comparar os valores de acoplamento eletrônico com os valores calculados de β , desta maneira tendo uma comparação de resultados sem influência de efeitos de solvente.
- 7.2 Elaborar um modelo quimiométrico, utilizando métodos de ajuste tais como PCR e PLS, que relacione de maneira quantitativa o acoplamento eletrônico à hiperpolarizabilidade β .
- 7.3 Averiguar a consistência do modelo quimiométrico aplicando o modelo obtido a outros compostos, não utilizados para a confecção do modelo, e comparando o resultado aos valores experimentais do referido composto.
- 7.5 Introduzir efeitos de solvente para o cálculo da geometria e das funções de onda nos níveis *ab initio* já utilizados, utilizando modelos contínuos para o solvente, como o PCM e o COSMO, e posteriormente, utilizando modelos discretos para o solvente, do tipo dinâmica MQ/MM.
- 7.6 Realizar os cálculos do tipo CI diretamente com o programa ZINDO[®], de modo a obter a composição de estado envolvidos nas transições eletrônicas calculadas, de modo a realizar um assinalamento das bandas de transferência de carga mais consistentes.

Apêndice A – Geometria em coordenadas cartesianas das moléculas**A.1 – Molécula 1:**

O	-3.60479952	-7.80056811	-5.93359813
N	-3.88330021	-6.63095404	-5.94954009
O	-4.90982798	-6.22768740	-6.42884247
C	-2.93241251	-5.65568524	-5.35905993
C	-1.73185076	-6.11253006	-4.78966920
C	-3.24117874	-4.28615101	-5.37683475
C	-0.84878731	-5.19164034	-4.23887772
C	-2.34629611	-3.38004352	-4.81747854
H	-1.49546362	-7.19045416	-4.78032112
H	-4.18330707	-3.93414121	-5.83099925
C	-1.14531135	-3.81755423	-4.23838526
H	0.09244028	-5.54621345	-3.79035157
H	-2.58555171	-2.30561710	-4.84099655
C	-0.19451070	-2.89151898	-3.64791547
C	-0.51823698	-1.68119144	-3.16094842
H	0.84834778	-3.25410115	-3.60743489
C	0.44393302	-0.76728649	-2.56766329
H	-1.56254250	-1.32169735	-3.18699746
C	0.23810489	0.62939563	-2.59486601
C	1.54900970	-1.26082017	-1.85963581
C	-1.11075607	1.23968925	-2.77047797
C	1.31854834	1.46165312	-2.27793528
C	2.45642232	-0.39476266	-1.23537242
H	1.64838046	-2.34670090	-1.70352991
C	-1.95330023	1.19784285	-1.47824666
H	-0.99427185	2.31254382	-3.08244257
H	-1.67782408	0.72563135	-3.58961051
C	2.45410974	0.95986414	-1.62427706
H	1.24412125	2.54263011	-2.47381483
C	3.22296884	-0.88487376	-0.05379186
H	-2.79219152	0.46598487	-1.62224696
H	-2.41325318	2.20952210	-1.32587410
C	-1.14880960	0.80614463	-0.28540044
C	2.49604281	-0.60472739	1.27831337
C	3.53087515	1.88640852	-1.30385229
H	4.23331080	-0.39980542	-0.01367158
H	3.38611561	-1.99170238	-0.14643345
C	-0.31892170	1.71974721	0.39572754
C	-1.05681240	-0.55046601	0.05129741
C	1.08874429	-0.15558053	1.07969449
H	2.53300939	-1.52979835	1.91081954
H	3.06517312	0.18967790	1.83202185
C	4.83249071	1.60733494	-1.48152244
H	3.19976823	2.87061586	-0.92635888
C	-0.53229024	3.15936733	0.38308198
C	0.81588161	1.21719459	1.05034926
C	0.04718084	-1.05208950	0.75569308
H	-1.81601956	-1.25193281	-0.32834378
C	5.92315015	2.52452941	-1.19902855
H	5.14073393	0.61723375	-1.86485511
C	-1.72685239	3.73947116	0.58426899
C	0.15556608	-2.47305720	1.04133289
H	0.38024405	3.76405580	0.24296697
H	1.54057323	1.92316169	1.48443965
C	7.22476695	2.00981383	-1.06392740
C	5.72321388	3.90719556	-1.06845868
C	-1.96713598	5.16931147	0.60941058
C	-0.90192330	-3.26743163	1.28125965
H	-2.61964568	3.11264562	0.76621158
H	1.18170745	-2.87859477	1.05153200
C	8.30061986	2.84666700	-0.79349285
C	6.78771680	4.76149432	-0.79964885
H	7.39663360	0.92738951	-1.17174472
H	4.71466924	4.33246105	-1.18696946
C	-3.16610092	5.65618378	1.15317014
C	-1.05049095	6.10003441	0.10251000
C	-0.82740256	-4.68740048	1.56502736
H	-1.92509599	-2.84897939	1.26462774
C	8.07839241	4.22750398	-0.65962348
H	9.31854927	2.43426931	-0.68531138
H	6.62115806	5.84779406	-0.69859836
C	-3.43783247	7.01476618	1.20622781
C	-1.30954987	7.46222270	0.13688593
C	-1.97957226	-5.47830369	1.42753293

C	0.35292767	-5.31520389	1.98218650
H	-3.90482556	4.94571221	1.55695328
H	-0.10680995	5.75033382	-0.34415632
N	9.22062318	5.13108623	-0.37001118
C	-2.51446311	7.96245456	0.69518635
C	-1.95451550	-6.84119462	1.67565096
C	0.39407919	-6.67721179	2.24698216
H	-4.38527971	7.34326729	1.65902129
H	-0.56858762	8.15254923	-0.29432766
H	-2.92326370	-5.00855865	1.10800814
H	1.26914882	-4.72012509	2.12028129
O	9.01679642	6.31090936	-0.25963264
O	10.32075486	4.66064879	-0.25245173
N	-2.78906805	9.33187235	0.68226911
C	-0.75936215	-7.48601315	2.09174033
H	-2.87822248	-7.42173590	1.52961592
H	1.34448680	-7.11407073	2.58787302
C	-4.07994906	9.82861824	1.08826486
C	-1.69679772	10.27998317	0.70226453
N	-0.72655461	-8.87095386	2.28001553
C	-4.29988264	9.99096860	2.59459199
C	-1.38926169	10.89764076	-0.66478313
C	-1.94521574	-9.56504557	2.63962412
C	0.51064024	-9.53359678	2.61346971
H	-4.87491745	9.14535259	0.67298309
H	-4.21518907	10.83743778	0.59872169
H	-0.76193179	9.78517330	1.09443512
H	-1.95230532	11.11601569	1.41749497
C	-5.69672119	10.50767596	2.86168614
C	-0.25528809	11.89183689	-0.53853074
C	-2.67053107	-10.22986037	1.46742636
C	0.94469851	-9.46207182	4.07960377
H	-4.15288329	9.00850885	3.11482972
H	-3.54603587	10.70556237	3.01725401
H	-1.11146407	10.09437368	-1.39594735
H	-2.30174340	11.41111688	-1.06582299
H	-2.66268448	-8.84744460	3.13443422
H	-1.69941317	-10.36308689	3.39989431
H	1.33036192	-9.10959241	1.96593506
H	0.38946230	-10.62084085	2.33034997
C	-5.93823105	10.68833380	4.34504069
C	0.07176298	12.51892248	-1.87686029
C	-1.90518968	-11.40691134	0.90602944
C	2.25816852	-10.18905396	4.26820850
H	-5.84484721	11.48741566	2.33504684
H	-6.45117121	9.79005562	2.44322746
H	-0.53505644	12.69491495	0.19358247
H	0.65566909	11.37754189	-0.13247067
H	-3.66833388	-10.57703141	1.84672394
H	-2.86070190	-9.48337060	0.65282678
H	1.05373977	-8.39247602	4.39849726
H	0.15990761	-9.92453746	4.73374011
C	-7.33619961	11.20247417	1.61626597
C	1.20674319	13.51362477	-1.75594804
C	-2.71032876	-12.12564461	-0.15596357
C	2.70566076	-10.14324510	5.71352429
H	-5.78908860	9.70950769	4.87267916
H	-5.18587138	11.40738765	4.76414496
H	0.35165224	11.71704255	-2.60992159
H	-0.83801456	13.03466760	-2.28312186
H	-0.93659459	-11.05232158	0.46422808
H	-1.65063323	-12.12234501	1.73239435
H	2.14952725	-11.25734285	3.94242190
H	3.04433503	-9.72319966	3.61690717
C	-7.58115052	11.38429383	6.09186076
C	1.53586366	14.14052393	-3.08602905
C	-1.94362813	-13.29900403	-0.72822073
C	4.02139243	-10.86726914	5.90541395
H	-7.48401831	12.18048305	4.08624874
H	-8.08721038	10.48266859	4.19537773
H	0.92549346	14.31392740	-1.02131420
H	2.11517540	12.99630760	-1.34799292
H	-3.67687292	-12.48801089	0.28362150
H	-2.96980269	-11.40932965	-0.97959698

H	2.81328244	-9.07545840	6.04064284
H	1.92131892	-10.61079539	6.36540310
C	-2.74101092	-14.01677239	-1.78628447
C	4.47077384	-10.82456984	7.34301486
H	-7.46253391	10.41494670	6.63388035
H	-6.85806374	12.11741047	6.52448207
H	-8.61644733	11.76330773	6.26951055
H	1.84242706	13.36080328	-3.82463274
H	0.64975302	14.68215418	-3.49702432
H	2.37435237	14.86958244	-2.97444953
H	-0.97709167	-12.93501569	3.11670827
H	-1.68283874	-14.01330844	0.09699781
H	3.91210865	-11.93447339	5.57614769
H	4.80424814	-10.39920309	5.25171786
H	-3.69687147	-14.40875336	-1.36187480
H	-2.98962898	-13.32672826	-2.62865898
H	-2.15784506	-14.87682805	-2.19520508
H	4.60884940	-9.76936442	7.68207681
H	3.71473813	-11.30901093	8.00725250
H	5.44167162	-11.36324989	7.46223462

Apêndice A – Geometria em coordenadas cartesianas das moléculas.

A.2 – Molécula 2:

C	-4.50770033	0.15717168	0.66402817
H	-4.92247399	1.19427580	0.77621615
H	-5.36225337	-0.51658769	0.39268267
C	-3.94681033	-0.29878284	2.02759596
C	-3.47431680	0.14799328	-0.41112013
C	-3.08714112	-1.03394910	-1.07453837
C	-2.71766809	1.30596626	-0.63092630
C	-2.45940100	-0.39837691	2.03266669
H	-4.38618828	-1.30300342	2.27342737
H	-4.30252595	0.41027051	2.81981663
C	-3.94577515	-2.20243186	-1.20007073
C	-1.77684699	-1.11663955	-1.56915163
C	-1.42952910	1.24006696	-1.18215897
H	-3.09865848	2.27469535	-0.27157743
C	-1.62192006	0.73395914	2.13126697
C	-1.86537847	-1.63801532	1.76678056
C	-5.23745606	-2.14652695	-1.56437088
C	-0.89398648	-0.03469396	-1.46794965
C	-0.63665563	2.44749979	-1.34542086
H	-3.44678979	-3.16924897	-1.00666685
H	-1.41493531	-2.07297746	-1.97759930
C	-2.10550305	1.98295420	2.69445097
C	-0.33671302	0.65535800	1.57554436
C	-0.55644241	-1.72607607	1.26876083
H	-2.45988544	-2.55811489	1.87700525
C	0.57268433	-0.29956278	-1.49083138
C	-6.10184147	-3.30278565	-1.72570800
C	-1.16299764	3.64751227	-1.64494309
H	-5.71809508	-1.17079890	-1.76131467
H	0.45092997	2.32381355	-1.20605540
C	-1.31199794	2.88947626	3.29126609
C	0.12619536	-0.52598798	0.98207721
C	-0.00573472	-3.04560800	0.99532637
H	-3.19203293	2.15919653	2.60107605
H	0.28002190	1.56585791	1.51316398
H	1.11474249	0.51665138	-2.03597386
H	0.76975773	-1.25183882	-2.05294503
C	-7.49562508	-3.11738569	-1.70675308
C	-5.59187979	-4.59677983	-1.91136522
C	-0.40106451	4.86959845	-1.81280096
H	-2.25528056	3.75765125	-1.77570253
C	1.17324576	-0.43712559	-0.07591332
C	-1.77970482	4.14463029	3.85250816
C	1.24710026	-3.40940102	1.31539350
H	-0.22374049	2.71722694	3.37262699
H	-0.71402813	-3.75739634	0.53859309
C	-8.36256034	-4.19292956	-1.85568706
C	-6.44346640	-5.68601913	-2.06396618
C	-1.05791528	6.10793347	-1.73192782
C	0.97699173	4.87269596	-2.06294423
H	-7.90849931	-2.10573201	-1.56950742
H	-4.50376012	-4.76055688	-1.94605783
H	1.82638996	-1.34883565	-0.05784173
H	1.83101921	0.45098744	0.12102028
C	-0.87379511	5.21169135	3.98510267
C	-3.10579588	4.32193984	4.27577195
C	1.83006204	-4.71759771	1.09524437
H	1.91977072	-2.67626764	1.80002908
C	-7.83212047	-5.48199783	-2.03308436
C	-0.36935793	7.30168982	-1.87525344
C	1.68112680	6.05822724	-2.22143574
H	-9.45532217	-4.03953665	-1.83632210
H	-6.03356218	-6.70020403	-2.21040656
H	-2.14265538	6.13387387	-1.54234728
H	1.51830328	3.91776545	-2.15164671
C	-1.27898019	6.43159322	4.51240516
C	-3.52958299	5.53456089	4.80921154
C	3.12922383	-4.97460034	1.56319045
C	1.15808229	-5.75214195	0.43072953
H	0.17037805	5.08282977	3.65978654
H	-3.82365853	3.49099471	4.19655038
N	-8.74900456	-6.63867226	-2.19235113
C	1.02928205	7.31312545	-2.12267399
H	-0.92517204	8.24673632	-1.77751587
H	2.75934786	6.00059163	-2.43230023
C	-2.61304227	6.59194288	4.92409418
C	3.73334802	-6.20941715	1.38583954
C	1.74908991	-6.99173110	0.23609386

H	-0.56363021	7.26653524	4.60782798
H	-4.57424582	5.66567260	5.13983396
H	3.68095339	-4.18054661	2.09128976
H	0.14029933	-5.58694916	0.04465616
N	1.72760600	8.52081225	-2.20667293
N	-3.05720433	7.89185977	5.48628864
C	3.05916314	-7.25958835	0.71114034
H	4.74741412	-6.36028664	1.78526255
H	1.18769703	-7.76479755	-0.31061204
O	-9.93604161	-6.44961998	-2.16945018
O	-8.28180217	-7.73675235	-2.33962198
C	1.02679919	9.71741400	-2.62287006
C	3.16070220	8.52683526	-2.37172835
N	3.66568218	-8.49341002	0.46780259
O	-4.20690255	8.02493523	5.81318267
O	-2.25653692	8.78168354	5.60132930
C	0.56351431	10.61755434	-1.47512659
C	3.68011147	8.28425338	-3.79092565
H	0.12164823	9.43684637	-3.23648049
H	1.70518828	10.32202857	-3.29331587
H	3.60470121	7.75514086	-1.68001238
H	3.52911582	9.53724906	-2.02489926
C	5.05269113	-8.71076999	0.79519820
C	2.84622654	-9.67493122	0.30986124
C	1.71812445	11.27964130	-0.75741468
C	5.19288655	8.30957921	-3.80161548
H	-0.10479351	11.40385757	-1.91682246
H	-0.04718545	10.03015157	-0.74095364
H	3.31440616	7.29508766	-4.17237023
H	3.28431431	9.07313313	-4.48281266
C	5.35647587	-9.06476754	2.25324647
C	2.65884144	-10.10728144	-1.14714457
H	5.63771962	-7.78957259	0.51150055
H	5.41872145	-9.55543193	0.14079470
H	1.83058491	-9.50573771	0.77077493
H	3.32578073	-10.52890741	0.87242427
C	1.22353824	12.26729731	0.27819287
C	5.73344661	8.08268693	-5.19719834
H	2.35023427	10.49896613	-0.25732084
H	2.37194962	11.81002148	-1.49955045
H	5.55753520	9.29735046	-3.41368818
H	5.58855996	7.51727116	-3.11241511
C	6.84619092	-9.25098196	2.44179403
C	1.81371241	-11.36120164	-1.20852485
H	4.98644511	-8.25360960	2.93341211
H	4.81931356	-10.00684773	2.53882654
H	2.16573337	-9.28716462	-1.73129048
C	3.65730057	-10.29849827	-1.61998915
C	2.37618585	12.91857250	1.01264881
C	7.24722137	8.10453220	-5.21124161
H	0.60223261	13.05738318	-0.22032140
H	0.56024971	11.74028080	-1.01378405
H	5.36836004	7.09580895	-5.58649708
H	5.34011667	8.87552267	-5.88671545
C	7.17472691	-9.61232783	3.87456445
C	1.61582901	-11.81600474	-2.63867192
H	7.21620793	-10.05881931	1.75649711
H	7.38335290	-8.30680442	2.16023893
C	2.30621362	-12.17958243	-0.61955644
H	0.81512419	-11.16806302	-0.73441087
C	1.88852814	13.90855386	2.03866690
C	7.78996053	7.87916129	-6.59872326
H	2.99269960	12.12738894	1.51580203
H	3.04380672	13.43784671	0.27519072
H	7.61030049	9.09169108	-4.82015399
H	7.63878060	7.31197055	-4.51999814
C	8.66497324	-9.79714471	4.06746660
C	0.76498614	-13.06651262	-2.70579201
H	6.80434161	-8.80559248	4.56068195
H	6.63960587	-10.55718504	1.5673989
H	1.12721199	-10.99720812	-3.22993219
H	2.61355558	-12.01455415	-3.11178139
H	1.29491834	14.72031507	1.55274341
H	1.23867657	13.40501716	2.79479975
H	2.75305734	14.37404392	2.57053181
H	7.45868347	6.88926541	-6.99602704
H	7.43092959	8.67379091	-7.29669066
H	8.90642927	7.89864026	-6.58655206

C	8.99698574	-10.15633663	5.49267793
C	0.56773331	-13.52470225	-4.12761743
H	9.03357639	-10.60364127	3.37975733
H	9.19863855	-8.85189527	3.78288741
H	1.25337018	-13.88309389	-2.11085670
H	-0.23259611	-12.86558213	-2.23274689
H	8.65926261	-9.35276688	6.19102850
H	8.49400471	-11.10919725	5.78685105
H	10.09939578	-10.28776534	5.61293326
H	0.06076225	-12.73292746	-4.73055840
H	1.54949831	-13.75489685	-4.60785225
H	-0.06264234	-14.44609182	-4.15438909

Apêndice A – Geometria em coordenadas cartesianas das moléculas.

A.3 – Molécula 3:

N	0.80540400	-11.11083674	4.76293311
O	1.85960791	-11.17770551	5.33767934
O	0.08915414	-12.06753930	4.63262382
C	0.37628695	-9.80715907	4.19674733
C	-0.84666645	-9.71493415	3.51113119
C	1.19498247	-8.67767449	4.35498996
C	-1.23900001	-8.48976124	2.98578586
C	0.78602093	-7.46061891	3.82019831
H	-1.48650517	-10.60643575	3.39321060
H	2.15130264	-8.75603011	4.90014937
C	-0.42879121	-7.34916434	3.12628058
H	-2.19796039	-8.41404059	2.44974479
H	1.42502502	-6.57462348	3.95710787
C	-0.88198787	-6.09012286	2.56230637
C	-0.07912565	-5.05099231	2.27393199
H	-1.96824492	-6.02778660	2.36938315
C	-0.55638773	-3.79600426	1.71832949
H	1.00929145	-5.10749231	2.45405213
C	-1.63582671	-3.77786458	0.82396341
C	0.10844236	-2.57935931	1.98560380
C	-2.07701108	-2.58071755	0.24542231
C	-0.55740188	-1.38439397	1.68779708
H	-2.08219372	-4.73031594	0.49826829
C	1.53818415	-2.52046903	2.40380998
C	-2.76688643	-2.62780254	-1.07559375
C	-1.67565286	-1.36700626	0.84009435
H	-0.15133629	-0.43057951	2.05896979
H	1.75847990	-3.29326058	3.18546363
H	1.74683391	-1.52006748	2.87029205
C	2.50968126	-2.71754660	1.22125505
H	-3.29684671	-3.61095778	-1.18767573
H	-3.54207809	-1.81955681	-1.14078775
C	-1.78944824	-2.45818657	-2.25751685
C	-2.30566936	-0.08754387	0.54825227
C	1.82183462	-2.64323720	-0.09958998
H	3.31080389	-1.93523958	1.28950658
H	3.00731222	-3.71785767	1.32973740
C	-0.36236724	-2.56477105	-1.83966372
H	-1.96555658	-1.44995344	-2.72049646
H	-2.03459033	-3.22073093	-3.04183146
C	-3.63507925	0.10288847	0.53292338
H	-1.60477910	0.74857573	0.38113585
C	1.34220718	-3.82331265	-0.68259994
C	1.45997993	-1.41498661	-0.68979269
C	0.26280847	-3.80323993	-1.57698237
C	0.34171388	-1.39309240	-1.53736196
C	-4.29306069	1.36936503	0.27653150
H	-4.31571220	-0.74254378	0.74509595
C	2.13109698	-0.15769546	-0.39327013
H	1.75747665	-4.79092145	-0.36045024
C	-0.25470278	-5.04006606	-2.13726005
H	-0.03349931	-0.42525011	-1.90460492
C	-5.64274193	1.52819275	0.62985720
C	-3.63956701	2.45347926	-0.32279954
C	3.46602808	-0.01090002	-0.37647327
H	1.45758379	0.69997662	-0.22296451
C	0.51422302	-6.10342470	-2.42979789
H	-1.34439782	-5.06082670	-2.31730868
C	-6.31237614	2.72052621	0.40707329
C	-4.29715769	3.65178904	-0.56373536
H	-6.18046986	0.69090482	1.10237361
H	-2.58459436	2.35753405	-0.62377947
C	4.16562022	1.23187883	-0.11451429
H	4.11850347	-0.87775380	-0.59088132
C	0.02057802	-7.34488352	-2.99875782
H	1.60190607	-6.07699705	-2.23667450
C	-5.65554039	3.82517034	-0.19773590
H	-7.36336368	2.80326888	0.72339501
H	-3.73883349	4.46468270	-1.05146684
C	5.52225970	1.34353133	-0.45681274
C	3.54497916	2.33808863	0.48114270
N	-6.32023741	5.04293687	-0.36669223
C	0.79304512	-8.51184327	-2.86227382
C	-1.19676582	-7.41393312	-3.69375860
C	6.23175627	2.51307152	-0.23099882
C	4.24132673	3.51247995	0.72519464
H	6.03455868	0.48786442	-0.92469566
H	2.48550347	2.27791173	0.77541940

C	-7.76169076	5.05157907	-0.49767999
C	-5.62086832	6.19191353	-0.88768470
C	0.36136187	-9.72148036	-3.39277306
C	-1.64477314	-8.61486849	-4.23368570
H	1.75352264	-8.46958338	-2.32524857
H	-1.80649552	-6.50706248	-3.82736214
C	5.61029912	3.63658938	0.37218604
H	7.28849822	2.55312369	-0.53473819
H	3.71643068	4.34575554	1.21680027
C	-8.51907520	5.37164610	0.79313349
C	-5.44128331	6.24416814	-2.40695744
H	-8.11742487	4.04797081	-0.87289308
H	-8.05199970	5.81716979	-1.27545137
H	-4.60836859	6.24945940	-0.39510982
H	-6.20177492	7.10626911	-0.56604090
C	-0.86339055	-9.77103778	-4.07957507
H	0.97170504	-10.63383333	-3.27796414
H	-2.60277565	-8.65986155	-4.77964866
N	6.31694870	4.80494477	0.66338511
C	-8.33023837	6.80547345	1.23452739
C	-4.68512125	7.49519247	-2.79741391
H	-9.60743687	5.17912040	0.59714142
H	-8.19703413	4.68077987	1.61532015
H	-4.88407011	5.33785984	-2.76149712
H	-6.44300122	6.23564212	-2.91107350
N	-1.33427878	-11.05768513	-4.65151042
C	7.74414049	4.87193774	0.47319545
C	5.61485727	6.06648631	0.74485016
C	-9.20522665	7.12981009	2.42694441
C	-4.50259365	7.57765828	-4.29781311
H	-7.25456404	6.98021550	1.50202129
H	-8.57848854	7.49864935	0.38752751
H	-5.24028272	8.40104797	-2.43633317
H	-3.68110281	7.50125435	-2.29623495
O	-2.38957176	-11.08770757	-5.22737178
O	-0.64972414	-12.03775504	-4.52471592
C	8.22275928	5.17327134	-0.94945923
C	5.34115372	6.53173324	2.17788384
H	8.19903347	3.89841948	0.81475387
H	8.13223515	5.68215330	1.15773473
H	4.63355179	5.99885506	0.19252515
H	6.23068386	6.85978448	0.22787181
C	-9.01078662	8.56147991	2.87927718
C	-3.74396776	8.82719781	-4.69197812
H	-10.28252484	6.96368926	2.16119324
H	-8.96181023	6.43290785	3.27181057
H	-3.94839901	6.67186888	-4.65997929
H	-5.50590376	7.57356559	-4.79989481
C	9.73496644	5.20321067	-0.99198814
C	4.63107391	7.86802448	2.15991994
H	7.83858250	4.39493184	-1.65944559
H	7.81603101	6.16146300	-1.28946275
H	4.71280406	5.77408528	2.71471942
H	6.30649254	6.62214144	2.74099153
C	-9.88126248	8.88974999	4.06458652
C	-3.56000502	8.91371066	-6.18499779
H	-7.93320778	8.72554774	3.14611598
H	-9.25022255	9.25688731	2.03172751
H	-4.29894682	9.73184980	-4.32745933
H	-2.74141024	8.83021836	-4.18784568
C	10.23648935	5.50969032	-2.38692435
C	4.34607708	8.35298873	3.56524373
H	10.11835347	5.97793233	-0.27645470
H	10.14181167	4.21279936	-0.65603527
H	5.26140363	8.62500315	1.62247131
H	3.66767425	7.77709780	1.59175141
H	-10.96064373	8.75606991	3.81057325
H	-9.64012101	8.22302508	4.92761898
H	-9.72216688	9.94858553	4.38173898
H	-2.98739676	8.03271018	-6.56372183
H	-4.54889343	8.93705810	-6.70368573
H	-2.99888619	9.84105653	-6.45371589
C	11.74951872	5.53757859	-2.43383632
C	3.63545896	9.68979274	3.55269983
H	9.85272908	4.73622936	-3.10334224
H	9.83211962	6.50074482	-2.72311646
H	3.71522986	7.59730276	4.10349903
H	5.30874673	8.44472643	4.13409237

C	12.25353955	5.84268892	-3.82066665
C	3.34943301	10.17637645	4.94980538
H	12.13145355	6.31038241	-1.71538114
H	12.15210630	4.54603599	-2.09612697
H	4.26735486	10.44383752	3.01289502
H	2.67386493	9.59643057	2.98183575
H	11.90349707	5.06947605	-4.54667648
H	11.88311242	6.83855947	-4.16492973
H	13.37007131	5.85821884	-3.83300127
H	2.70015799	9.44964344	5.49549758
H	4.29791371	10.29926891	5.52666949
H	2.82585679	11.16221192	4.91783869

Apêndice A – Geometria em coordenadas cartesianas das moléculas.

A.4 – Molécula 4:

C	-3.31843370	0.41324228	1.36598558
H	-3.99293005	1.30350576	1.48141627
H	-3.97212805	-0.48593051	1.21697420
C	-2.52750023	0.22327514	2.67747531
C	-2.42954071	0.61131358	0.18532781
C	-1.80250376	-0.46413242	-0.47500284
C	-2.04367928	1.91400456	-0.15726592
C	-1.07345743	0.51103307	2.51764421
H	-2.65901377	-0.83901020	3.01855872
H	-2.97935256	0.87418577	3.47037626
C	-2.30542185	-1.82972486	-0.45492899
C	-0.57704234	-0.22079149	-1.11475291
C	-0.84700308	2.16195344	-0.84465869
H	-2.64054984	2.76494560	0.20617945
C	-0.55415079	1.82380745	2.48450281
C	-0.20742482	-0.54834856	2.22328786
C	-3.58891666	-2.16687618	-0.65886209
C	-0.01639580	1.06117515	-1.14797635
C	-0.43292633	3.52507298	-1.13344999
H	-1.53346867	-2.60384938	-0.29750916
H	-0.01046395	-1.06979928	-1.52773986
C	-1.28829338	2.93888514	3.05766523
C	0.64443284	2.04330891	1.79085006
C	1.02140421	-0.32852997	1.58100541
H	-0.52991256	-1.58210135	2.42306761
C	1.45734908	1.19394733	-1.32740121
C	-4.08716901	-3.52974837	-0.69025796
C	-1.29196324	4.52260825	-1.40458601
H	-4.35272396	-1.38416685	-0.18232092
H	0.65576055	3.70433837	-1.11653128
C	-0.70420266	4.05340694	3.53157582
C	1.33738405	0.98671913	1.18516621
C	1.85287061	-1.48487103	1.28080521
H	-2.38685397	2.82439310	3.08072923
H	0.99377213	3.07560284	1.63143730
H	1.70355135	2.10003631	-1.93998839
H	1.84387028	0.30449480	-1.89416055
C	-5.44911729	-3.77602988	-0.46225985
C	-3.25573700	-4.62557612	-0.95758221
C	-0.91084884	5.89196037	-1.69218137
H	-2.38053916	4.33045821	-1.41294434
C	2.21379010	1.28006441	0.01494846
C	-1.42543554	5.17748350	4.10146946
C	3.18477757	-1.52187596	1.44634508
H	0.39351435	4.17188800	3.49471302
H	1.29798069	-2.37502990	0.93501328
C	-5.96567757	-5.06330506	-0.48924384
C	-3.75451951	-5.91955044	-0.98755431
C	-1.87002439	6.91149991	-1.58196202
C	0.38430910	6.24991300	-2.08660823
H	-6.12546710	-2.93076537	-0.25954085
H	-2.18449850	-4.46297467	-1.15465198
H	3.07379736	0.56091399	-0.01869535
H	2.64300756	2.31221679	0.11751072
C	-0.82163666	6.44729525	4.09950638
C	-2.70310804	5.03333221	4.66420235
C	4.01340499	-2.68748119	1.19951096
H	3.72871027	-0.62451568	1.79347387
C	-5.12900168	-6.17754776	-0.74958207
C	-1.54962150	8.23564049	-1.83524433
C	0.72035940	7.56970570	-2.35614222
H	-7.04236128	-5.20034439	-0.30923978
H	-3.05942049	-6.74957275	-1.18634805
H	-2.89811886	6.65659826	-1.27986320
H	1.15505602	5.47187376	-2.20188038
C	-1.47681102	7.55103893	4.63148569
C	-3.37353578	6.12548913	5.20444050
C	5.38854628	-2.52585043	0.97452458
C	3.49330530	-3.98868285	1.19083520
H	0.18195809	6.57203072	3.66360460
H	-3.18328728	4.04291218	4.68977957
N	-5.60785491	-7.49226526	-0.72112748
C	-0.23666156	8.60680260	-2.22873950
H	-2.33057745	9.00122778	-1.71057655
H	1.74895952	7.79079898	-2.67765544
C	-2.75821420	7.38746591	5.18462847
C	6.21587155	-3.61446183	0.74047728
C	4.30516820	-5.08884660	0.95772571

H	-0.99899807	8.54562113	4.61999736
H	-4.37760063	6.00325773	5.64542404
H	5.82358937	-1.51409010	0.98543496
H	2.41990482	-4.14918940	1.37769692
C	-6.96598131	-7.76762123	-0.32349752
C	-4.96315590	-8.49362417	-1.54391303
N	0.09452644	9.95245682	-2.42088541
C	5.69529635	-4.93298691	0.72097305
H	7.28830657	-3.43255654	0.57546846
H	3.84785738	-6.09000272	0.94500459
N	-3.46727210	8.55959584	5.75504762
C	-8.04220305	-7.57987552	-1.39599455
C	-4.01911161	-9.41555776	-0.76661167
C	-0.94046527	10.88312602	-2.81983769
C	1.45080999	10.33176708	-2.73285594
H	-7.21655374	-7.11998749	0.56473394
H	-6.99561574	-8.84162232	0.02463011
H	-4.38075350	-7.99783422	-2.37346592
H	-5.75469934	-9.13326073	-2.03351896
N	6.49252672	-6.04418942	0.42687066
O	-4.56626683	8.40800216	6.21969734
O	-2.92721440	9.62340384	5.73901616
C	-9.40717952	-7.88826258	-0.82052716
C	-3.40563804	-10.43270015	-1.70445141
C	-1.53551054	11.70397219	-1.67334498
C	1.88863595	10.15329568	-4.18876208
H	-8.02284477	-6.52771818	-1.78340269
H	-7.83839930	-8.25675221	-2.26654416
H	-3.21031754	-8.81339236	-0.27643388
H	-4.58250112	-9.94049371	0.04814443
H	-1.78227058	10.32651118	-3.32590140
H	-0.51384425	11.59979841	-3.58120950
H	2.14807309	9.74961871	-2.06507828
H	1.55918484	11.42288205	-2.45960871
C	7.86703013	-5.87466652	0.02665442
C	6.13694105	-7.33369903	0.97954704
C	-10.49070350	-7.72317813	-1.86457311
C	-2.42683553	-11.32823251	-0.97550566
C	-0.55115925	12.70043596	-1.10371059
C	3.33111551	10.57927962	-4.35315646
H	-9.42282845	-8.93856402	-0.42584777
H	-9.61417773	-7.20629651	0.04628993
H	-4.21479578	-11.05806078	-2.16625081
H	-2.87735725	-9.90499486	-2.54426886
H	-2.42790919	12.24884621	-2.08163581
H	-1.89841399	11.02684621	-0.85675240
H	1.77166603	9.08191296	-4.49873203
H	1.23479843	10.76647025	-4.86267266
C	8.88315446	-5.66439813	1.15229208
C	5.44256343	-8.26342756	-0.01982132
H	7.92680557	-5.00505488	-0.68847951
H	8.15993755	-6.80231833	-0.54711110
H	5.46359840	-7.19912192	1.87490163
H	7.07361301	-7.84756707	1.34558230
C	-11.85841443	-8.02766432	-1.29110206
C	-1.82571525	-12.35866184	-1.90780617
C	-1.20980337	13.58882665	-0.06951341
C	3.78692672	10.42382042	-5.78820011
H	-10.47475907	-6.67368884	-2.26089253
H	-10.28617320	-8.40634782	-2.73069798
H	-1.60901570	-10.70490626	-0.52676114
H	-2.94915269	-11.84680394	-0.12880920
H	0.30972503	12.15521852	-0.63390427
H	-0.13169449	13.33350422	-1.93001760
H	3.44819438	11.64918699	-4.03574760
H	3.98566888	9.96201763	-3.68245287
C	10.26962823	-5.48726607	0.57286265
C	5.12295627	-9.58549445	0.64387862
H	8.60742337	-4.76232387	1.75869467
H	8.87427666	-6.54509785	1.84644982
H	4.49915622	-7.78853183	-0.39600829
H	6.10550616	-8.43387281	-0.90765513
C	-12.94042617	-7.86506545	-2.32708653
C	-0.82530283	-13.23240948	-1.19649715
C	-0.22521068	14.58172087	0.51086292
C	5.23109268	10.84635815	-5.95575378
H	-11.87174168	-9.07695988	-0.89352764
H	-12.06069010	-7.34420237	-0.42436356

H	-2.64400623	-12.99532082	-2.33724084
H	-1.32696467	-11.83873204	-2.76819015
H	-2.06735332	14.14094865	-0.53698269
H	-1.63383250	12.95580420	0.75408085
H	3.66898888	9.35457180	-6.10685690
H	3.13451799	11.04227613	-6.45946366
C	11.29786649	-5.28972712	1.66601663
C	4.38838989	-10.50961032	-0.30363685
H	10.54127124	-6.38710078	-0.04007227
H	10.28023539	-4.60208948	-0.11681838
H	6.07208824	-10.07609397	0.98669330
H	4.49421186	-9.40879608	1.55653286
C	-0.87626441	15.46718223	1.54168566
C	5.68924995	10.69366809	-7.38307006
H	-12.95884355	-6.81874531	-2.71742757
H	-12.76974451	-8.55620024	-3.18771850
H	-13.93955979	-8.09378899	-1.88387687
H	0.02684779	-12.62268594	-0.80802944
H	-1.30235212	-13.75666816	-0.33337668
H	-0.41696840	-14.00223901	-1.89490156
H	0.63205707	14.02791268	0.97742848
H	0.19963663	15.21259971	-0.31418174
H	5.34726727	11.91536374	-5.63482974
H	5.88187050	10.22762503	-5.28274058
C	12.68607510	-5.10880889	1.08951574
C	4.08377949	-11.83978524	0.35226876
H	11.02624158	-4.39108107	2.28034331
H	11.28988934	-6.17526127	2.35485905
H	3.43169105	-10.02594387	-0.63459705
H	5.00890672	-10.67733011	-1.22310881
H	-1.71782814	16.04594642	1.08974350
H	-1.28405750	14.85758457	2.38411849
H	-0.13371740	16.19053502	1.95667404
H	5.60391740	9.63006869	-7.71316457
H	5.06835096	11.32247576	-8.06612272
C	6.75541900	11.00996876	-7.48438030
C	13.71331665	-4.91221784	2.17423358
C	3.32244878	-12.75243933	-0.57383245
H	12.95509815	-6.00769069	0.47395854
H	12.69179868	-4.22346074	0.40002488
H	5.04395199	-12.33181312	0.66101159
H	3.48640560	-11.66794052	1.28658398
H	13.47562198	-4.00662713	2.78324179
H	13.73995077	-5.79558006	2.85719866
H	14.72851396	-4.78066923	1.72803372
H	2.33716461	-12.30329687	-0.85003786
H	3.89991260	-12.93329076	-1.51256292
H	3.13415435	-13.73638608	-0.08033897

Apêndice A – Geometria em coordenadas cartesianas das moléculas.

A.5 – Molécula 5:

O	-2.78357877	-10.28080657	-4.95290863
N	-3.10438939	-9.12662781	-5.05119281
O	-4.09473902	-8.78740087	-5.64258111
C	-2.25141257	-8.08622082	-4.42170595
C	-1.09752591	-8.46611804	-3.71600391
C	-2.60468422	-6.73284763	-4.54126983
C	-0.30613289	-7.48448444	-3.13139756
C	-1.80124177	-5.76509205	-3.94715401
H	-0.82447600	-9.53205343	-3.62905529
H	-3.50911063	-6.44152499	-5.10273785
C	-0.64849677	-6.12478710	-3.23247797
H	0.60014313	-7.77916429	-2.57955932
H	-2.07473068	-4.70394707	-4.05333703
C	0.21002960	-5.13401737	-2.60672415
C	-0.17934733	-3.89197769	-2.27173186
H	1.24401682	-5.46949561	-2.40762505
C	0.70179289	-2.91367543	-1.65512116
H	-1.21332163	-3.55019421	-2.45663081
C	0.53030597	-1.53097686	-1.88328079
C	1.68409744	-3.31843612	-0.74052497
C	-0.76650417	-0.94484007	-2.32717337
C	1.57232077	-0.66876897	-1.52089218
C	2.50971299	-2.38291801	-0.10304437
H	1.74329620	-4.37811445	-0.44669678
C	-1.78063820	-0.80804555	-1.17216117
H	-0.58353234	0.07525954	-2.76056623
H	-1.22609664	-1.56368370	-3.14122306
C	2.59221840	-1.08806150	-0.65347702
H	1.55030945	0.37879180	-1.85961956
C	3.09052428	-2.72051355	1.22816221
H	-2.60799293	-1.54947681	-1.33287041
H	-2.23447730	0.21666453	-1.22221019
C	-1.15796887	-1.03673921	-0.16321022
C	2.19764403	-2.25343457	2.39688789
C	3.63297913	-0.13293028	-0.29910981
H	4.10093561	-2.24797538	1.34566729
H	3.22971571	-3.83173252	1.30562344
C	-0.39962225	-0.04541845	0.81926531
C	-1.15723060	-2.33157665	0.69811210
C	0.84451630	-1.81997835	1.94590740
H	2.12225025	-3.08290634	3.14734831
H	2.70874004	-1.39645900	2.91289296
C	4.94059049	-0.43583541	-0.25916158
H	3.27291021	0.89098753	-0.09244605
C	-0.56494396	1.38006591	0.57666752
C	0.62125183	-0.46239005	1.68751262
C	-0.17559152	-2.73760892	1.61291108
H	-1.88320318	-3.06985670	0.32322165
C	5.99969538	0.50651483	0.05987387
H	5.27959361	-1.46589160	-0.47452987
C	-1.75792170	1.99602044	0.53327541
C	-0.16098518	-4.09759226	2.12485053
H	0.37634086	1.94723362	0.47658718
H	1.30399174	0.28984438	2.11216131
C	7.25608992	0.00941425	0.44865997
C	5.81332599	1.89484343	-0.01922796
C	-1.95817745	3.41683089	0.32707255
C	-1.27285773	-4.81754358	2.35408467
H	-2.68493670	1.41049248	0.67959424
H	0.83975606	-4.52042596	2.32420299
C	8.29973985	0.87118955	0.76418764
C	6.84639527	2.77362945	0.29065630
H	7.41820042	-1.07833958	0.50637191
H	4.84249668	2.30404833	-0.33868206
C	-3.20999399	3.98371071	0.61449375
C	-0.95108166	4.26137812	-0.15899869
C	-1.28247724	-6.17391428	2.87342349
H	-2.26986832	-4.38986150	2.14372453
C	8.09080593	2.25825321	0.68591682
H	9.28210092	0.47322353	1.07207510
H	6.69125344	3.86441915	0.22554803
C	-3.44840653	5.33803332	0.44069306
C	-1.17376341	5.61673711	-0.34984071
C	-2.41537893	-6.97810971	2.65808876
C	-0.20171165	-6.70198445	3.59617108
H	-4.01974534	3.34201711	0.99682484
H	0.03801004	3.84636053	-0.40767494
N	9.19884037	3.18875124	1.02182092

C	-2.43347117	6.19917988	-0.05140691
C	-2.46867894	-8.28134635	3.13780949
C	-0.23717410	-8.00324816	4.08633016
H	-4.44205578	5.73393951	0.69884428
H	-0.35813732	6.23463499	-0.75538063
H	-3.27352849	-6.57261095	2.09962582
H	0.68552921	-6.08048936	3.79243907
O	9.00623721	4.37326152	0.94941898
O	10.25945331	2.73398232	1.35831627
N	-2.66495946	7.55431889	-0.28652821
C	-1.37324547	-8.79415172	3.85264495
H	-3.36009038	-8.90786782	2.96143375
H	0.61655884	-8.41042035	4.65496701
C	-3.98818054	8.11238057	-0.16150495
C	-1.56194041	8.48893702	-0.26204727
N	-1.41884401	-10.18558246	4.36986471
C	-4.42680199	8.49499882	1.25440577
C	-1.05516220	8.88818672	-1.65074671
H	-4.73066313	7.38021392	-0.59048626
H	-4.02006613	9.03910892	-0.80637790
H	-0.70268088	8.05594856	0.32682826
H	-1.89231774	9.42546175	0.27610966
O	-0.46895952	-10.61510362	4.96902647
O	-2.40319105	-10.84753198	4.17570012
C	-5.83076477	9.05865458	1.22719895
C	0.07632145	9.88465190	-1.52022330
H	-4.39117433	7.59756392	1.92581861
H	-3.72259553	9.25629584	1.68116731
H	-0.70116575	7.98114305	-2.20657487
H	-1.89089392	9.33854446	-2.24733789
C	-6.28734148	9.45491960	2.61494090
C	0.59863016	10.29780817	-2.87958974
H	-5.86635571	9.95309996	0.55052160
H	-6.53601158	8.29542676	0.80366142
H	-0.27977235	10.79169798	-0.96375781
H	0.90991328	9.43438409	-0.91889306
C	-7.69301503	10.01690242	2.59201668
C	1.73192547	11.29387373	-2.75416935
H	-6.25102783	8.56154629	3.29267686
H	-5.58415613	10.21962551	3.03859520
H	0.95488942	9.39183823	-3.43728797
H	-0.23370515	10.74963937	-3.48109274
C	-8.15183480	10.41315128	3.97148143
C	2.25517723	11.70811233	-4.10512689
H	-7.72765303	10.90919579	1.91239435
H	-8.39464036	9.25124994	2.16682976
H	1.37403472	12.19857047	-2.19496852
H	2.56266275	10.84084178	-2.15091131
H	-8.14762182	9.53150564	4.65715828
H	-7.47915151	11.19397390	4.40195013
H	-9.18935293	10.82428894	3.93202748
H	2.63927626	10.82308393	-4.66785821
H	1.44758840	12.18461563	-4.71193351
H	3.08918531	12.44171677	-3.98980725

Apêndice B – Exemplo de arquivo de entrada do NWChem®**B.1 – Seção inicial:**

```
start <'Nome do arquivo'>
memory <'Memória a ser alocada'> mb
title <'Opcional'>
```

A seção inicial é opcional, porém para pré-definir a quantidade de memória a ser alocada pelo programa, deve ser utilizada.

B.2 – Seção de geometria:

```
geometry <'Lista de argumentos e instruções'> → (OPCIONAL)
C      0.00000      0.00000      0.00000
H      1.12251      0.00000      0.00000
H     -0.33530      1.07033      0.00000
.
.
.
end
```

A lista de argumentos pode ser:

<units angstroms> - Define as coordenadas em angstrom, o padrão do programa é em u. a. (Bohr).

<print xyz> - Manda o programa imprimir as coordenadas XYZ (em angstrom) no arquivo de saída do cálculo.

<autosym> - Manda o programa determinar a simetria da molécula (se houver).

<(no)autoz> - (Não)Gera a matriz Z da molécula para efetuar o cálculo.

A seção de geometria deve terminar com a palavra-chave 'end'.

B.3 Seção de definição das funções de base:

```
basis
<' Símbolo do átomo'> library <' Nome da base'>
end
```

A seção inicia com a palavra chave `basis` e em cada linha subsequente deve ser especificado o elemento, e atribuída uma função de base para o mesmo através da palavra chave `library` seguida do nome da base (STO-3G, 6-31G, etc...). Pode-se atribuir a mesma base para todos os elementos utilizando o caractere `*` como símbolo do elemento.

A seção deve terminar com a palavra-chave `end`.

B.4 Seção de execução:

```
task <'Nível de cálculo'> <'Tipo de cálculo'>
```

A seção inicia com a palavra-chave `task` seguida do nível de cálculo (SCF, CIS, DFT, etc...) e do tipo de cálculo (*energy*, *geometry*).

B.5 Seção NBO:

```
nbo
$NBO <'lista de argumentos'> $END
end
```

A seção inicia com a palavra-chave `nbo` e a lista de palavras chaves padrão do NBO 5.0[©] (maiores detalhes podem ser encontrados no manual do NBO 5.0[©]).

Em todos os cálculos desta dissertação foi utilizada a seguinte lista de palavras-chaves do NBO 5.0:

```
$NBO FIXDM FNHO $END
```

A palavra chave `FIXDM` corrige a matriz densidade se houverem valores não-físicos (complexos) na mesma. A palavra chave `FNHO` faz com que seja impressa matriz de Fock na base de orbitais naturais híbridos (NHO) no arquivo de saída do cálculo.

B.6 Seção de execução do NBO:

```
task nbo
```

Executa o NBO 5.0[©] seguindo as instruções definidas na seção NBO.

B.7 Exemplo de arquivo de entrada:

O exemplo abaixo foi retirado de um dos cálculos desta dissertação, porém a seção geometria foi truncada devido à grande quantidade de elementos da molécula em tela:

```
start cromoe6sto3g.nw
memory 700 mb
title cromoe6sto3g

geometry units angstroms print xyz autosym noautoz
C      0.00000      0.00000      0.00000
H      1.12251      0.00000      0.00000
H      -0.33530      1.07033      0.00000
C      -0.49098      -0.65986      1.30583
C      -0.49852      -0.70108      -1.21790
C      -1.79570      -0.49500      -1.72844
.
.
.
end
basis
* library STO-3G
end
task SCF energy
nbo
$NBO FIXDM FNHO $END
end
task nbo
```

Figura B.1: Exemplo de arquivo de entrada do NWChem®.

Este algoritmo é armazenado num arquivo de texto denominado Vefetivo.m, que é salvo em uma pasta que esteja definida no ‘caminho’ (PATH) do Octave[®], e, do *prompt* de comando do programa digita-se ‘Vefetivo+enter’, e o programa requisitará as informações necessárias para a execução do cálculo.

Apêndice D – Estimativa da Interação Efetiva em Função da Energia de Tunelamento e escolha dos Orbitais Doadores e Aceitadores de elétrons

O procedimento a seguir é utilizado para a estimativa do valor da Interação Efetiva em função da energia de tunelamento.

De acordo com apêndice C, temos que o programa nos retorna uma coleção de valores da interação efetiva em função da energia de tunelamento. Para a escolha apropriada do valor da interação efetiva que melhor representa o sistema real, devemos tomá-la numa região onde a dependência desta grandeza com a energia de tunelamento seja pequena e o comportamento da função seja suave.

O gráfico seguinte é um exemplo desta estimativa em uma das moléculas utilizadas neste trabalho (molécula 4, base 6-31G*):

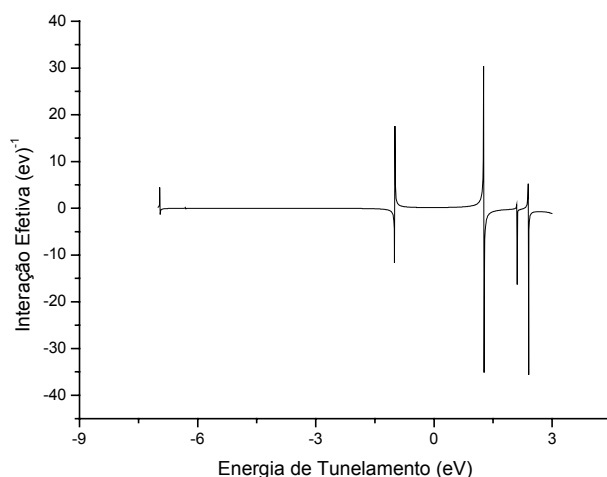


Gráfico D. 1: Interação Efetiva versus Energia de Tunelamento.

Calcula-se então a primeira derivada deste gráfico, obtendo-se o gráfico seguinte:

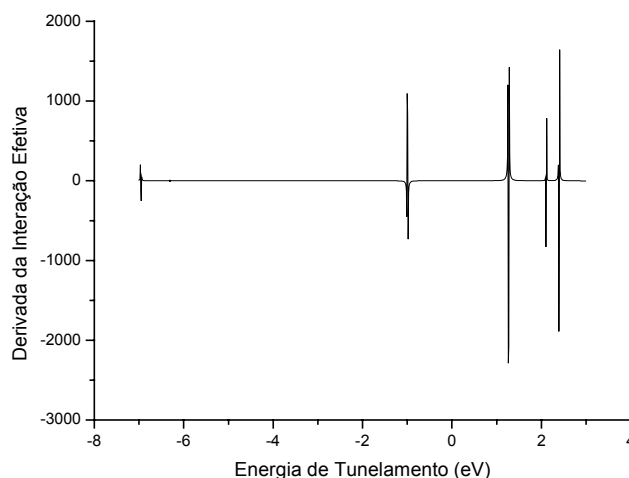


Gráfico D. 2: Derivada da Interação Efetiva versus Energia de Tunelamento.

Amplia-se o gráfico anterior, de maneira a melhor visualizar o comportamento da função, obtendo-se o gráfico seguinte:

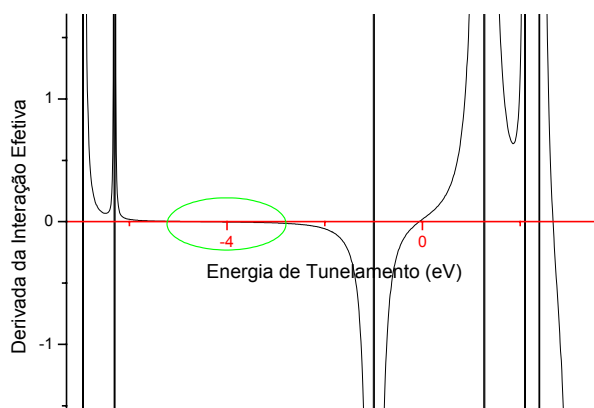


Gráfico D. 3: Gráfico D.2 ampliado.

Neste gráfico foi traçado o eixo das ordenadas a partir do valor zero do eixo das abscissas e em vermelho, para facilitar a identificação dos pontos onde a derivada toca o zero. A região circulada mostra a região de variação mais suave entre a derivada da função e a Energia de tunelamento.

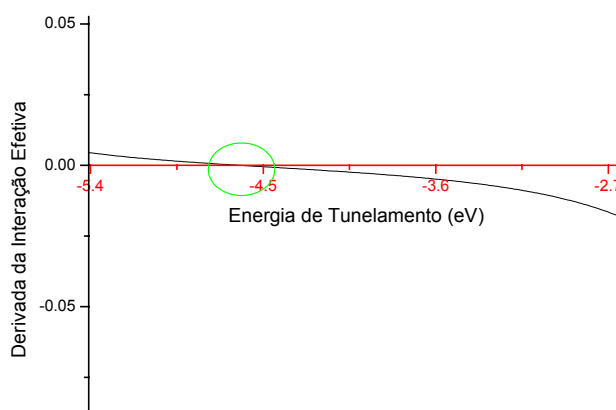


Gráfico D. 4: Ampliação do Gráfico D.3.

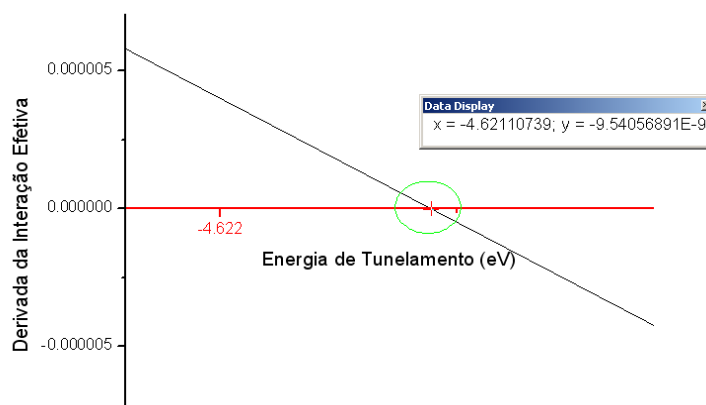


Gráfico D. 5: Determinação do ponto de convergência.

Voltando ao gráfico primitivo, o valor da interação efetiva no ponto de energia de tunelamento igual a -4,62 eV é de -0,0116837, conforme pode ser visto na linha 14 da tabela 4.2.

Para a escolha dos orbitais doadores e aceitadores de elétrons é necessária uma análise da molécula para determinação dos sítios potencialmente doadores de elétrons (átomos com pares eletrônicos isolados, grupos de baixa afinidade eletrônica, grupos ativadores do anel benzênico, em geral) e dos sítios potencialmente aceitadores de elétrons (átomos ou grupos desativadores do anel benzênico, em geral, átomos ou grupos de alta eletronegatividade, átomos ou íons metálicos coordenados).

Definidos os sítios, utiliza-se a matriz de Fock, na base de orbitais naturais híbridos NHO, para a escolha dos orbitais representativos dos mesmos, uma vez que os orbitais moleculares são bastante deslocalizados, enquanto que os orbitais naturais são mais localizados sobre os sítios, inclusive destacando os pares isolados porventura existentes, e também sobre as ligações entre átomos de um grupo e o restante da molécula.

Utiliza-se então o particionamento de Löwdin, conforme demonstrado no apêndice anterior, de modo a reduzir todo o sistema a dois níveis, e uma interação efetiva entre os mesmos, ou seja, um supra-orbital doador e outro supra-orbital aceitador interagindo entre si.

Na molécula em questão procedeu-se da seguinte maneira:

Considerando o orbital doador como sendo o par isolado sobre o átomo de nitrogênio numerado como 98, localizou-se na matriz de Fock, na base de orbitais naturais híbridos, o orbital correspondente, cuja numeração encontrada para o mesmo foi 559. Considerando o orbital de ligação do nitrogênio numerado como 89 ao carbono numerado como 76 como o orbital aceitador de elétrons, localizou-se na matriz de Fock, na base de orbitais naturais híbridos, o orbital correspondente, cuja numeração encontrada para o mesmo foi 224.

A figura seguinte mostra os sítios doador e aceitador de elétrons, escolhidos acima, na molécula 4:

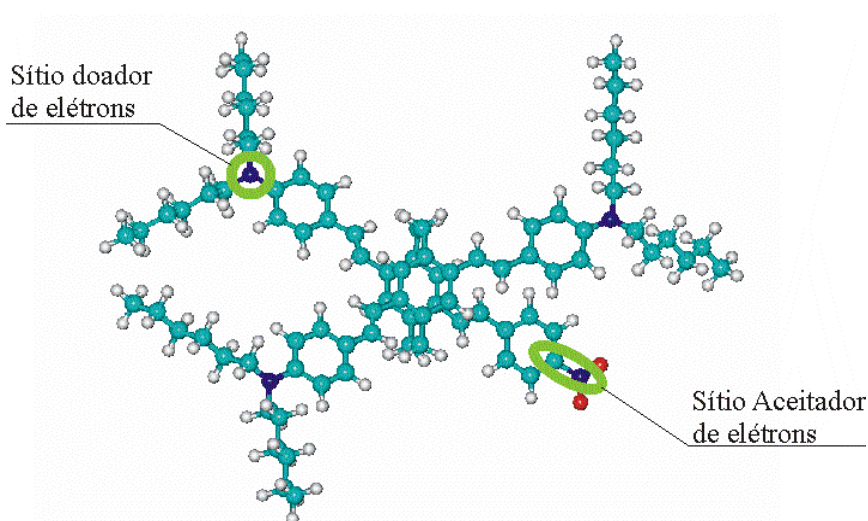


Figura D.1: Localização dos sítios doador e aceitador de elétrons sobre a molécula 4.