

Universidade Federal do Paraná
Programa de Pós-Graduação em
Física
Tese de Doutorado

Raphael Matozo Tromer

Energia de Polarização de Sistemas Orgânicos
Desordenados

Tese apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Doutor, pelo programa de Pós-Graduação em Física, do Setor de Ciências Exatas da Universidade Federal do Paraná

Orientador: *José Arruda de Oliveira Freire*

Curitiba - PR

2014

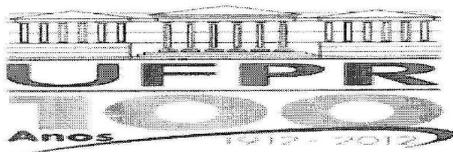
T849e Tromer, Raphael Matozo
Energia de polarização de sistemas orgânicos desordenados / Raphael
Matozo Tromer. – Curitiba, 2014.
80f. : il. color. ; 30 cm.

Tese (doutorado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências
Exatas, Programa de Pós-graduação em Física, 2014.

Orientador: José Arruda de Oliveira Freire.
Bibliografia: p. 75-78.

1. Polarização (Eletrecidade). 2. Química quântica. 3. Compostos
aromáticos. I. Universidade Federal do Paraná. II. Freire, José Arruda de
Oliveira. III. Título.

CDD: 541.28



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA
Fone: (41) 3361-3096 Fax: (41) 3361-3418
E-mail: posgrad@fisica.ufpr.br

PARECER

Os abaixo-assinados membros da banca examinadora de Defesa de Tese de Doutorado do aluno RAPHAEL MATOZO TROMER, consideram aprovada a redação final da tese, cujo título é: ENERGIA DE POLARIZAÇÃO DE SISTEMAS ORGÂNICOS DESORDENADOS.

Curitiba, 26 de fevereiro de 2014.

Banca Examinadora

Assinatura

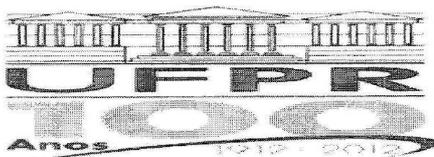
Prof. Dr. José Arruda de Oliveira Freire
(UFPR)

Prof. Dr. Márcio Henrique Franco Bettega
(UFPR)

Prof. Dr. Sergio d'Almeida Sanchez
(UFPR)

Prof. Dr. Luis Guilherme de Carvalho Rego
(UFSC)

Profa. Dra. Jacqueline F. Leite Santos
(UFRGS)



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA
Fone: (41) 3361-3096 Fax: (41) 3361-3418
E-mail: posgrad@fisica.ufpr.br

DEFESA DE TESE DE DOUTORADO

ENERGIA DE POLARIZAÇÃO DE SISTEMAS ORGÂNICOS DESORDENADOS.

ALUNO

RAPHAEL MATOZO TROMER

Em sessão pública iniciada às quatorze horas do dia 26 de fevereiro de 2014, após um seminário sob o título acima e posterior arguição, esta banca examinadora decidiu APROVAR o candidato com o conceito global A.

Banca Examinadora	Assinatura	Conceito
Prof. Dr. José Arruda de Oliveira Freire (UFPR)		<u>A</u>
Prof. Dr. Márcio Henrique Franco Bettge (UFPR)		<u>A</u>
Prof. Dr. Sergio d'Almeida Sanchez (UFPR)		<u>A</u>
Prof. Dr. Luis Guilherme de Carvalho Rego (UFSC)		<u>A</u>
Profa. Dra. Jacqueline F. Leite Santos (UFRGS)		<u>A</u>

Dedico ao meu pai Emílio Tromer.

*Aprender é a única coisa de que a mente nunca se cansa,
nunca tem medo e nunca se arrepende.*

Leonardo da Vinci

Agradecimentos

- Ao meu orientador José Freire pelos valiosos ensinamentos que obtive ao longo desses 4 anos;
- À Cristiano Woellner e Thiago Corrêa de Freitas pelas discussões e auxílios na parte computacional;
- Aos integrantes do nosso grupo de pesquisa: Guilherme, Jhenifer, Joniel, Douglas e Tiago, pelas valiosas discussões;
- Aos professores da pós-graduação que contribuíram de forma direta na minha formação;
- Aos amigos da pós-graduação por suas amizades, por sempre me ajudarem e pelos seus valiosos conselhos: Natasha*, Jonas, Irineu, Fabiano, Crislaine, Carlos J., Carlos B., Ana, Marina, Lucas, Daniel, Rudinei, Raíla, Fabiane, Helga, Bruno, Marcos, Fábio, Thiago, Marcelo, Cléber, Guedes, Diego, Paulo, Taline, Diana, Pé quentinho, Amanda, César, Cristiane, Samyr, Emanuele, Clarice, Ana P e Alessandra;
- Aos membros da banca de pré-defesa: Wilson Marques, Márcio Bettega e Rodrigo Mossanek, que contribuíram de maneira significativa com suas correções e valiosas sugestões;
- Ao CNPq pelo suporte financeiro;
- Aos meus familiares e amigos;
- À tia Ester Pontes e ao tio Léo Pontes por suas orações e pelos auxílios prestados ao longo desses 4 anos;

Resumo

Nós adaptamos o método de Hückel Estendido para um sistema molecular interagente e usamos essa aproximação para calcular a afinidade eletrônica e o potencial de ionização de um dímero de benzeno. Nós restringimos a carga adicionada a uma das moléculas e argumentamos que a energia do dímero calculada dessa maneira é a energia relevante em qualquer expressão de taxa de hopping termicamente ativado. A afinidade eletrônica e o potencial de ionização do dímero diferem da quantidade correspondente para a molécula isolada cuja diferença é chamada de energia de polarização. A energia de polarização normalmente estabiliza o ânion e isso é particularmente relevante para o benzeno, dado que o ânion isolado é instável com respeito ao desprendimento de carga. Nós encontramos que o dímero de benzeno aniônico é estável somente para certas conformações, sugerindo que a estabilização de um ânion de benzeno num ambiente amorfo é muito improvável. O modesto custo computacional do método faz com que seja uma alternativa viável para calcular a energia de moléculas carregadas em filmes moleculares amorfos, uma questão central no problema do transporte de cargas em eletrônica orgânica.

palavras chave : Energia de Polarização, Método de Hückel Estendido, Oligoacenos

Abstract

We adapted Hoffmann's extended Hückel method to an interacting molecular system and use this approach to compute the electron affinity and ionization potential of benzene dimers. We restrict the added charge to one of the molecules and argue that the dimer energy computed in this manner is the relevant energy in any meaningful thermally activated hopping rate expression. The dimer electron affinity and ionization potential differs from the isolated molecule corresponding quantity by what is called polarization energy. The polarization energy normally stabilizes the anion and this is particularly relevant for benzene, given that its isolated anion is unstable with respect to charge detachment. We found that the anionic benzene dimer is only stabilized in certain conformations, suggesting that the stabilization of a benzene anion in an amorphous environment is very unlikely. The modest computational cost of the method makes it a viable alternative to compute the energy of charged molecules in amorphous molecular films, a central issue in the problem of charge transport in organic electronics.

Sumário

Agradecimentos	vii
Resumo	viii
Abstract	ix
Sumário	x
1 Sistemas Orgânicos Desordenados	1
2 Mecânica Quântica Molecular: do <i>Ab Initio</i> ao Semi-Empírico	7
2.1 Método de Hartree-Fock	9
2.2 Métodos Semi-empíricos	13
2.2.1 Método de Hückel Estendido (EHM)	21
2.3 Teoria do Funcional de Densidade - DFT	25
3 Modelos Eletrostáticos Empregados ao Cálculo da Energia de Polarização: Electrostatic Surface Potential (ESP) e Método de Thole	30
3.1 Electrostatic Surface Potential (ESP)	31
3.2 Método de Thole	33
4 Resultados e Discussões	38
4.1 Interpretação de Mulliken para a Carga Eletrônica	39

4.2	Momento de Dipolo Elétrico Molecular	40
4.3	Polarizabilidades dos Oligoacenos	42
4.3.1	Afinidade Eletrônica e Potencial de Ionização	50
4.4	Energia de Polarização de um Dímero de Benzeno	54
5	Resultados Preliminares	67
6	Considerações Finais e Conclusões	73
	Referências Bibliográficas	75

Sistemas Orgânicos Desordenados

A possibilidade de substituir a eletrônica convencional baseada em semicondutores de silício, por uma eletrônica mais barata e menos agressiva à natureza baseada em filmes amorfos constituídos de moléculas orgânicas (plásticos flexíveis condutores de eletricidade), faz com que cada vez mais se busque um entendimento dos mecanismos associados ao processo de transferência de carga dos dispositivos constituídos desses tipos de filmes, tais como: transistor orgânicos por efeito de campo [1], diodos emissores de luz [2], dispositivos de memórias [3], além de várias outras aplicações.

Há algumas décadas, criou-se uma expectativa de que no futuro esses dispositivos estivessem no mercado fazendo parte do dia a dia das pessoas. Seja num display de um celular ou numa TV de tecnologia avançada, os dispositivos constituídos de sistemas orgânicos fariam parte dos aparelhos eletrônicos de uso comum das pessoas. Pode-se dizer que a investigação dos sistemas orgânicos constitui o “estado da arte” da nanotecnologia (sistemas com escala entre 10-100 bilionésimo de metro). Alguns protótipos desses dispositivos já foram patenteados por grandes empresas de eletrônicos, ver por exemplo um display de led flexível anunciado pela empresa Samsung [4].

Em sistemas orgânicos, o acoplamento eletrônico entre as moléculas é geralmente muito fraco, o que leva a uma localização dos estados eletrônicos na molécula. Para um sistema orgânico desordenado, experimentos mostram que as separações inter-molecular (escala de um bilionésimo do metro) estão sujeitas a flutuações estatísticas e que a desordem diagonal é mais relevante que a desordem não-diagonal. Ou seja, o fato do elétron permanecer localizado na molécula é mais importante que o acoplamento entre as moléculas na descrição da densidade de estados desses tipos de sistemas.

Quando um elétron/buraco encontra-se confinado na molécula portadora de carga, o

transporte de carga da molécula carregada para a molécula neutra ocorre via hopping termicamente ativado, o elétron/buraco absorve ou emite energia vibracional para se transferir da molécula carregada para a molécula neutra.

Dentre as teorias estabelecidas para o estudo do transporte de carga por hopping [5], a teoria de Marcus é a que descreve de forma mais precisa o transporte de carga, pois leva em conta os efeitos de polarização do solvente. A expressão de Marcus¹ para a taxa de hopping é [6],

$$W_{i \rightarrow f} = |J_{if}^{ef}|^2 \sqrt{\frac{\pi}{\hbar^2 \lambda kT}} \exp \left[-\frac{(E_i - E_f + \lambda)^2}{4\lambda kT} \right], \quad (1.1)$$

onde J_{if}^{ef} é o elemento de matriz da parte eletrônica do acoplamento elétron-fônon entre os estados quânticos inicial e final, λ é a energia de reorganização que leva em conta os efeitos de polarização inter e intra-molecular, E_i é a energia da molécula i e E_f a energia da molécula f , k é a constante de Boltzmann e T é a temperatura. Quando a molécula i carregada e a molécula f neutra correspondem ao estado quântico inicial, o estado quântico final é dado pela situação reversa.

A maior dificuldade em se utilizar a expressão (1.1), consiste em se determinar as energias E_i e E_f . Pois essas energias devem ser calculadas de modo a representarem a energia interna da molécula carregada levando em conta o potencial eletrostático gerado pelas moléculas neutras vizinhas, assim como, a energia eletrostática devido a interação das cargas da molécula carregada com as cargas das moléculas neutras vizinhas. Quando um elétron (buraco) é adicionado à molécula isolada, em geral, a energia da molécula carregada é menor (maior) que a energia da molécula no estado fundamental. A diferença entre as energias da molécula isolada e da molécula carregada é conhecida como afinidade eletrônica $A = E(0) - E(-)$ (potencial de ionização $I = E(+) - E(0)$). Quando a molécula carregada encontra-se na fase cristalina, geralmente a afinidade eletrônica (potencial de ionização) tem seu valor aumentado (diminuído) com relação ao estado gasoso. A diferença entre as afinidades eletrônica (potenciais de ionização) é chamada de energia de polarização e está associada com a interação entre a molécula carregada com o ambiente formado pelas moléculas neutras vizinhas, ver figura (1.1). Da figura (1.1), extraímos que a expressão para a energia de polarização para o portador de carga negativo é dada por:

$$E_p^- = A_g - A_c = E_c(-) - E_c(0) + A_g, \quad (1.2)$$

onde A_g e A_c são respectivamente as afinidades eletrônica do estado gasoso e cristalino,

¹Rudolph Marcus foi agraciado com o prêmio Nobel de Química em 1992.

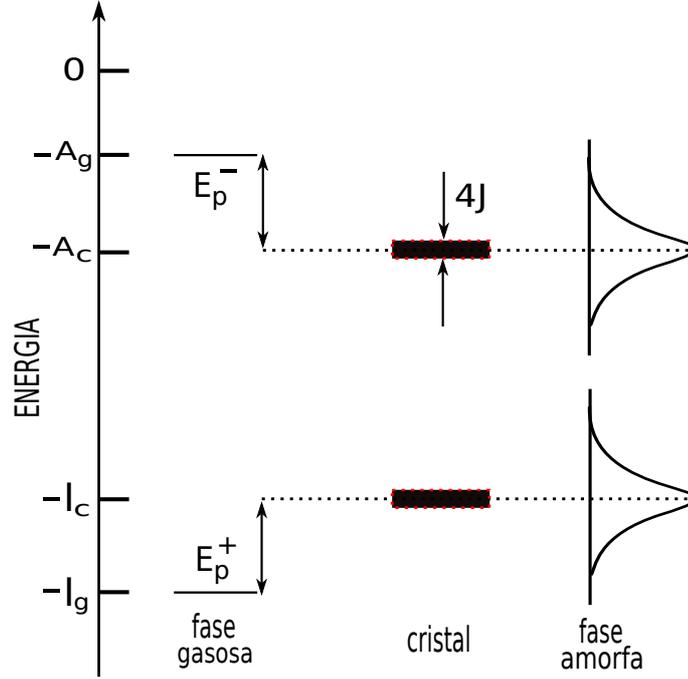


Figura 1.1: Ilustração do efeito de polarização em sistemas orgânicos desordenados: A afinidade eletrônica e o potencial de ionização da fase gasosa são aumentados e diminuídos respectivamente quando a molécula encontra-se no estado cristalino. Na fase cristalina ocorre a formação de uma banda de energia proporcional a $4J$ (J é o acoplamento quântico eletrônico), no estado amorfo a dispersão das energias de polarização passa a ser significativa.

$E_c(-)$ é a energia do ânion no estado cristalino e $E_c(0)$ é a energia da molécula neutra no estado cristalino. Para o portador de carga positivo, a energia de polarização é representada pela seguinte expressão:

$$E_p^+ = I_g - I_c = E_c(0) - E_c(+) + I_g, \quad (1.3)$$

I_g e I_c são respectivamente o potencial de ionização das fase gasosa e cristalina.

Tipicamente a energia de polarização é da ordem de 1,5 eV em filmes orgânicos amorfos [7].

Na fase cristalina, a dispersão das energias de polarização é extremamente pequena ou praticamente nula, já que num cristal, todas as moléculas carregadas polarizam um mesmo ambiente. No caso de um filme amorfo, cada molécula polariza um ambiente diferente, como consequência disso, a estrutura de bandas do caso cristalino dá lugar a uma distribuição gaussiana com dispersão típica de 100 meV [8, 9].

Um trabalho recente do nosso grupo [10], investigou a conexão entre a desordem posicional e a desordem energética considerando um modelo de esferas rígidas. Conclui-

se que a energia de polarização é um mecanismo físico essencial para a correlação na distribuição das energias moleculares. Mostrou-se que essa é a principal causa por trás do comportamento característico da dependência da mobilidade com a raiz quadrada do campo aplicado para uma variedade de sistemas orgânicos desordenados que foram observados em medidas de tempo de voo [11–13].

A mobilidade de sistemas orgânicos desordenados pode ser determinada a partir da expressão da taxa de hopping de Marcus, o que exige que a afinidade eletrônica e o potencial de ionização de cada molécula do sistema sejam calculados de forma a incluir o efeito de polarização. Para isso, é necessário uma descrição atomística para calcular a energia da molécula carregada levando em conta o ambiente formado pelas moléculas neutras. Devido a impossibilidade de serem realizados cálculos atomísticos de Mecânica Quântica para sistemas muito grandes, o que se faz é realizar cálculos de Mecânica Quântica para descrever a energia molecular dentro de um raio onde a polarização é relevante, e usa-se a aproximação de um meio contínuo polarizável PCM (polarizable continuum model) para calcular a energia a grandes distâncias [14, 15].

Nessa tese, usamos uma nova proposta baseada num modelo atomístico usando o método de Hückel Estendido para extrair as energias moleculares que determinam a afinidade eletrônica e o potencial de ionização adiabáticos. Em comparação com os trabalhos anteriores, os quais modelos eletrostáticos foram estabelecidos para tratar a energia de polarização [16, 17], o método de Hückel Estendido, por exigir menos recursos computacionais, possibilita o tratamento de sistemas bem maiores.

Dentre os vários tipos de sistemas orgânicos de interesse, tem-se que o sistema formado por moléculas conjugadas de pentaceno apresentam propriedades de transporte interessantes. O pentaceno é um oligoaceno formado por cinco monômeros de benzeno. Quando se pretende investigar as propriedades moleculares de sistemas formados por moléculas muito grandes, tal como o pentaceno, geralmente usa-se a molécula de benzeno como um protótipo, pois o benzeno apresenta características moleculares idênticas ao pentaceno, que estabelecem uma classe de sistemas moleculares π de moléculas planares aromáticas.

Para estabelecer o método de Hückel Estendido no cálculo da energia de polarização, iremos calcular a afinidade eletrônica adiabática e o potencial de ionização adiabático para um dímero de benzeno. A molécula isolada de benzeno tem afinidade eletrônica negativa, com um valor de $A_g = -1,12$ eV, segundo a referência [18], o que indica que o ânion de benzeno é instável. Recentemente, mostrou-se que o ambiente eletrostático representado por um eletrodo é capaz de estabilizar o ânion de benzeno, isto é, a afinidade eletrônica tornar-se positiva nas vizinhanças do eletrodo carregado [19].

Nessa tese, investigaremos a possibilidade do ambiente formado pelas moléculas neutras estabilizar a molécula carregada (ânion). Assumiremos que a carga será totalmente confinada na molécula carregada. A justificativa pela qual assumimos que a carga é inteiramente confinada na molécula é que de fato existem duas escalas de tempo no processo de transferência de carga por hopping termicamente ativado: W^{-1} a escala de tempo devido ao processo de ativação térmica, e \hbar/J , devido ao acoplamento quântico residual entre as duas moléculas (Esse J está relacionado com a parte puramente eletrônica do Hamiltoniano do sistema, e não é igual a J^{ef} da equação (1.1)). As energias calculadas nessa tese se referem a sistemas onde o processo de ativação térmica ocorre numa escala de tempo menor que a escala de tempo devido ao acoplamento quântico residual, isto é, $W^{-1} < \hbar/J$. Caso contrário, o dímero deve ser tratado como uma única entidade.

Mostramos que o método de Hückel estendido pode representar as energias moleculares levando em conta o efeito da polarização do ambiente [20]. Uma vez que o método de Hückel estendido foi estabelecido, o próximo passo consiste em investigar qual o impacto da energia de polarização quanto à desordem orientacional, isso não foi tratado no trabalho [10] devido a limitações do modelo, pois nesse trabalho as moléculas eram representadas por esferas rígidas com polarizabilidade isotrópica. O que torna inviável o estudo da correlação orientacional devido a simetria esférica das esferas que representavam as moléculas.

No Capítulo 2, veremos os métodos que são utilizados para o tratamento de sistemas moleculares. Mostraremos os métodos *ab initio* de Hartree-Fock, que leva em conta a interação eletrônica, e o método DFT, que leva em conta a interação e a correlação eletrônica. Veremos ainda os métodos semi-empíricos, que surgiram baseados em considerações diferentes das impostas pelo método de Hartree-Fock para construir o hamiltoniano de um sistema de muito corpos.

No Capítulo 3, mostraremos dois métodos baseados em modelos eletrostáticos para descrever a energia molecular do sistema, tais métodos são: ESP (Electrostatic Surface Potential) e método de Thole [16, 17]. Nós compararemos a energia de polarização obtida por esses dois métodos para o caso de um dímero de benzeno e compararemos com os resultados obtidos via método de Hückel estendido.

No capítulo 4 discutiremos os nossos resultados, mostraremos os procedimentos utilizados para validar o método de Hückel estendido e os resultados obtidos para o cálculo da energia de polarização de um dímero de benzeno.

No capítulo 5 expomos os comentários finais e as conclusões.

Prosseguiremos nossa discussão introduzindo o método de Hartree-Fock, o primeiro dos métodos desenvolvido para o tratamento de sistemas moleculares.

Mecânica Quântica Molecular: do *Ab Initio* ao Semi-Empírico

Assim que a Física Quântica foi estabelecida de forma independente por Erwin Schrödinger e Werner Heisenberg no ano de 1927, surgiram as primeiras propostas para tratar os problemas moleculares desse novo ponto de vista. O que emergiu disso foi uma nova área de estudo que passou a ser conhecida como Física Molecular. O objetivo central da Física Molecular consiste em obter soluções da equação de Schrödinger molecular, ou seja, soluções de uma equação que envolve muitos átomos e elétrons. Um dos primeiros métodos baseado em primeiros princípios *ab initio* para obter soluções aproximadas da equação de Schrödinger de muitos elétrons foi o método de **Hartree-Fock** [21]. O método foi proposto no início da década de 30 reunindo alguns trabalhos publicados de forma independente por Douglas R. Hartree, Vladimir A. Fock e John Slater [22–24]. O método de Hartree-Fock permitiu descrever, com grande precisão, quantidades de muitos sistemas moleculares de interesse.

O primeiro trabalho envolvendo cálculos de propriedades moleculares usando o método de Hartree-Fock foi publicado em 1933 por Coolidge e James [25]. Nesse trabalho, calculou-se a energia de ligação da molécula de H_2 com uma concordância de 98% com o resultado experimental, o que confirmou as suspeitas de que o método descrevia satisfatoriamente as propriedades moleculares. O tempo gasto que o cálculo levou para ser realizado, foi de cerca de um ano!

Buscando uma maneira na qual fosse viável naquela época investigar um determinado sistema molecular, Erich Hückel, propôs em 1930, um método para tratar sistemas moleculares aromáticos constituídos de elétrons π . O método não levava em conta de modo explícito a interação elétron-elétron. Esse método ficou conhecido como **Método de**

Hückel Simples [26]. O método de Hückel simples foi classificado como sendo um método **semi-empírico**, pois ajustava parâmetros teóricos com resultados experimentais. Embora o método de Hückel simples, em comparação com o método de Hartree-Fock, não possuísse todos os ingredientes essenciais para descrever corretamente um sistema molecular, ele possibilitou explicar, ao menos de forma qualitativa, alguns problemas de físico-química daquela época, como por exemplo o problema de ressonância da molécula de benzeno.

Mesmo que o método de Hückel simples tenha possibilitado tratar de sistemas bem maiores do que aqueles que o método de Hartree-Fock permitia tratar, ele foi pouco utilizado com o passar dos anos, porque apresentava inúmeras falhas.

Passadas duas décadas, em 1951, Clemens C. Roothaan e George G. Hall [27, 28], desenvolveram uma maneira mais simples de tratar um problema molecular utilizando o método de Hartree-Fock, assumindo que a função de onda poderia ser expressa em termos de um conjunto de bases atômicas. Anteriormente, o método de Hartree-Fock consistia num conjunto de equações íntegro-diferenciais a serem solucionadas. Com a simplificação proposta por Roothaan e Hall, o conjunto de equações passou a ser escrito na forma matricial, o que permitiu o uso de técnicas padrões para encontrar as soluções do conjunto de equações, que passou a ser chamado de **Equações de Roothaan**.

Em 1953 e ainda sem dispor de recursos computacionais, Robert Parr, Rudolph Pariser e John Pople, considerando apenas elétrons de valência, propuseram algumas aproximações que permitiram reduzir consideravelmente a quantidade de cálculos necessárias no método de Hartree-Fock-Roothaan [29, 30]. Como veremos em detalhes neste capítulo, a maior dificuldade do método de Hartree-Fock consiste no cálculo das quantidades denominadas “integrais de dois elétrons”. Analisando uma grande classe de sistemas moleculares, Parr, Pariser e Pople, puderam evidenciar que não era necessário calcular todos os termos das integrais de dois elétrons para produzir resultados satisfatórios, sendo assim, eles negligenciaram os termos que pouco contribuía. Além disso, eles verificaram que ajustar as integrais que foram mantidas a valores experimentais produziriam resultados mais satisfatórios.

Portanto, essa aproximação consiste na versão semi-empírica do método de Hartree-Fock. Essa aproximação foi denominada de **NDO**, sendo estendida em várias outras ao longo do tempo, dentre elas podemos mencionar: **CNDO**, **NDDO** e **INDO**. Essas aproximações permitiram o tratamento não só de elétrons π mas também os residentes nos orbitais σ [31]

No início da década de 60, os computadores conhecidos como “computadores de segunda geração” se estabeleciam cada vez mais nos grandes centros de pesquisa do mundo afora. A crescente utilização de recursos computacionais para desenvolver cálculos numéricos, impulsionou Roald Hoffmann a propor algumas implementações no método de Hückel simples de modo a sofisticá-lo. Com as implementações realizadas por Hoffmann, foi possível não restringir o uso do método de Hückel simples apenas para sistemas de elétrons π e sim para qualquer tipo de sistemas. Então o método de Hückel simples passou a ser chamado de **Método de Hückel estendido**¹ [32, 33]. O método de Hückel estendido desempenhará um papel central nessa tese.

Nesse capítulo, discutiremos com mais detalhes os métodos comentados até aqui. Iniciaremos nossa discussão apresentando o método que serviu como o ponto de partida para o tratamento de sistemas moleculares: o método de Hartree-Fock.

2.1 Método de Hartree-Fock

Quando estamos interessados em investigar as propriedades estacionárias de um determinado sistema molecular, estamos na verdade lidando com um problema de muitos corpos, pois a maioria dos sistemas moleculares de interesse são constituídos por um número considerável de elétrons. Sendo assim, resolver a equação de Schrödinger molecular de forma “exata” torna-se não factível. A única alternativa é resolver a equação de Schrödinger de modo aproximado baseado em algum método de aproximação. Um dos métodos que é bastante utilizado é conhecido como método de Hartree-Fock.

Para ilustrar o método de Hartree-Fock, iremos admitir a aproximação de Bohr Oppenheimer, na qual os núcleos são considerados como sendo fixos (ignora a dinâmica nuclear), e desconsideraremos qualquer tipo de efeito relativístico. De modo que o problema molecular passa então a ser um problema puramente eletrônico descrito pela equação de Schrödinger eletrônica:

$$\hat{H}_{ele}\psi = E\psi, \quad (2.1)$$

onde \hat{H}_{ele} é a parte eletrônica do operador hamiltoniano molecular, E é a energia e ψ é a função de onda eletrônica. Em unidades atômicas, as distâncias são dadas em função do raio de Bohr e a energia em Hartree, e o operador Hamiltoniano eletrônico assume a

¹Roald Hoffmann e Kenichi Fukui foram laureados com o prêmio Nobel de Química em 1981, por seus trabalhos de forma independente que permitiram investigar os mecanismos de reações químicas. Acredita-se que Erich Hückel, falecido no ano anterior, também seria agraciado com o prêmio se ainda estivesse vivo.

forma:

$$\hat{H}_{ele} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{i<j}^N \frac{1}{r_{ij}}, \quad (2.2)$$

onde Z_A é o número atômico do núcleo A , r_{ij} é a distância entre os elétrons i e j , r_{iA} a distância entre o elétron i e o núcleo A , N e M indicam o número de elétrons e núcleos respectivamente. O primeiro termo corresponde à energia cinética dos elétrons e o segundo termo corresponde à energia devido à atração dos elétrons com os núcleos. Esses dois termos formam o operador de um elétron $\hat{O}_1 = \sum_{i=1}^N \hat{h}_i$. O último termo representa a repulsão eletrônica entre os elétrons representado pelo operador de dois elétrons, \hat{O}_2 . Logo, o operador hamiltoniano eletrônico pode ser escrito como:

$$\hat{H}_{ele} = \hat{O}_1 + \hat{O}_2. \quad (2.3)$$

Para um sistema formado por muitos elétrons (férmions), o princípio da indistinguibilidade exige que a função de onda que representa esse sistema seja anti-simétrica perante a troca de coordenadas de dois desses elétrons. Para respeitar essa imposição, no método de Hartree-Fock, se escreve a função de onda eletrônica em termos de um único determinante de Slater escolhido de forma ótima,

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \xi_1(x_1) & \xi_2(x_1) & \dots & \xi_N(x_1) \\ \xi_1(x_2) & \xi_2(x_2) & \dots & \xi_N(x_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \xi_1(x_N) & \xi_2(x_N) & \dots & \xi_N(x_N) \end{vmatrix},$$

os ξ 's são funções das coordenadas espaciais e de spin, $x = \vec{r}, \sigma$, de um único elétron, chamadas de spin-orbitais moleculares. As equações de Hartree-Fock determinam os determinantes de Slater, isto é, os orbitais ξ 's, que melhor representam os auto-estados do operador Hamiltoniano eletrônico \hat{H}_{ele} .

Pode-se mostrar que o valor médio do operador Hamiltoniano eletrônico em um determinante de Slater, é dado por:

$$E = \langle \psi | \hat{H}_{ele} | \psi \rangle = \sum_{a=1}^N \langle \xi_a | \hat{h} | \xi_a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N [\langle \xi_a \xi_b | \xi_a \xi_b \rangle - \langle \xi_a \xi_b | \xi_b \xi_a \rangle], \quad (2.4)$$

ξ_a e ξ_b correspondem aos spin-orbitais moleculares. A integral que representa $\langle \xi_a \xi_b | \xi_c \xi_d \rangle$

é expressa por:

$$\langle \xi_a \xi_c | \xi_b \xi_d \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} d\vec{r} d\vec{r}' \frac{\phi_a^*(\vec{r}) \phi_b^*(\vec{r}') \phi_c(\vec{r}) \phi_d(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \langle \chi_a | \chi_c \rangle \langle \chi_b | \chi_d \rangle, \quad (2.5)$$

onde $|\xi\rangle = |\phi\rangle|\chi\rangle$ é representado pelo produto direto entre a parte orbital $|\phi\rangle$ e de spin $|\chi\rangle$. O método de Hartree-Fock é um método variacional que se baseia na desigualdade:

$$\langle \psi | \hat{H}_{ele} | \psi \rangle \geq E_G, \quad (2.6)$$

onde E_G é a energia do estado fundamental exata de \hat{H}_{ele} .

Sendo assim, a função de onda que minimiza o valor esperado do operador Hamiltoniano eletrônico é a que melhor representa o estado fundamental exato. Podemos minimizar (2.4) através do funcional:

$$E[\xi] = \sum_{a=1}^N \langle \xi_a | \hat{h} | \xi_a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N [\langle \xi_a \xi_b | \xi_a \xi_b \rangle - \langle \xi_a \xi_b | \xi_b \xi_a \rangle], \quad (2.7)$$

impondo a restrição de que os spin's orbitais permaneçam ortonormais:

$$\langle \xi_a | \xi_b \rangle - \delta_{ab} = 0. \quad (2.8)$$

Utilizando a técnica dos multiplicadores indeterminados de Lagrange, pode-se mostrar que os orbitais que extremizam (2.7) e (2.8), satisfazem:

$$\hat{F}[\xi] \xi_a = E_a \xi_a, \quad (2.9)$$

onde o operador $\hat{F}[\xi]$ é chamado de operador de Fock que depende dos spin-orbitais moleculares (trata-se de um problema de autovalor não-linear).

A energia eletrônica total do estado ótimo é:

$$E = \sum_{a=1}^N E_a + \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N [\langle \xi_a \xi_b | \xi_a \xi_b \rangle - \langle \xi_a \xi_b | \xi_b \xi_a \rangle], \quad (2.10)$$

E_a é a energia orbital que é autovalor da equação de Hartree-Fock (2.9). Note que a energia eletrônica total dada por (2.10), não é dada apenas pela soma das energias orbitais, mas também leva em conta a energia devido a repulsão de um determinado elétron com todos os demais.

Roothaan e Hall consideraram que os orbitais moleculares poderiam ser expressos

como uma combinação linear de orbitais atômicos:

$$\xi_a = \sum_{\mu=1}^{N_{at}} c_{\mu a} \chi_{\mu}, \quad (2.11)$$

onde o $c_{\mu a}$ é o coeficiente que representa o peso do orbital atômico χ_{μ} no orbital molecular ξ_a e N_{at} é a dimensão da base. Com isso, eles obtiveram a forma matricial da equação de Hartree-Fock (2.9), que passou a ser chamada de equação Hartree-Fock-Roothaan:

$$\sum_{\mu} c_{\mu a} (F_{\mu\nu} - S_{\mu\nu} E_a) = 0, \quad (2.12)$$

onde $S_{\mu\nu} = \langle \chi_{\mu} | \chi_{\nu} \rangle$ é a matriz de sobreposição entre os orbitais atômicos χ_{μ} e χ_{ν} . Os elementos de matriz do operador de Fock derivado por eles, tem a forma:

$$F_{\mu\nu}[c] = \langle \mu | \hat{h} | \nu \rangle + \sum_{\rho=1}^{N_{at}} \sum_{\sigma=1}^{N_{at}} P_{\rho\sigma} [(\mu\nu | \rho\sigma) - \frac{1}{2}(\mu\rho | \nu\sigma)], \quad (2.13)$$

onde o segundo membro representa o termo de Coulomb e troca, a quantidade

$$(\mu\nu | \rho\sigma) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \chi_{\mu}^1 \chi_{\nu}^1 r_{12}^{-1} \chi_{\rho}^2 \chi_{\sigma}^2, \quad (2.14)$$

é interpretada fisicamente como a repulsão entre um elétron 1 distribuído no espaço de acordo com $\chi_{\mu}^1 \chi_{\nu}^1$, com um elétron 2, cuja distribuição é dada por $\chi_{\rho}^2 \chi_{\sigma}^2$. E o termo $P_{\rho\sigma}$ é a matriz de recobrimento para um sistema de camada fechada (densidade $N/2$) e tem a forma:

$$P_{\rho\sigma} = 2 \sum_{l=1}^{N/2} c_{\rho l} c_{\sigma l}, \quad (2.15)$$

sendo que a soma se estende sobre todos os orbitais moleculares ocupados.

Para resolver a equação de Hartree-Fock-Roothaan (2.12) faz-se uso de um método iterativo chamado de campo auto-consistente (Self-Consistent Field -SCF). Nota-se da equação (2.13), que o operador de Fock \hat{F} depende dos orbitais atômicos a se determinar. O método é realizado na seguinte ordem: i) escolhe-se um conjunto de c 's inicial inicial; ii) a equação (2.12) é então resolvida; iii) com os coeficientes c 's encontrados constrói-se um novo operador de Fock \hat{F} e iv) repete-se o processo iterativo até obter-se uma auto-consistência entre o valor de entrada e o valor de saída da matriz de população ou para o valor da energia(2.1), como exemplificado na figura (2.1).

Fica evidente que a maior dificuldade do método consiste no cálculo das integrais de

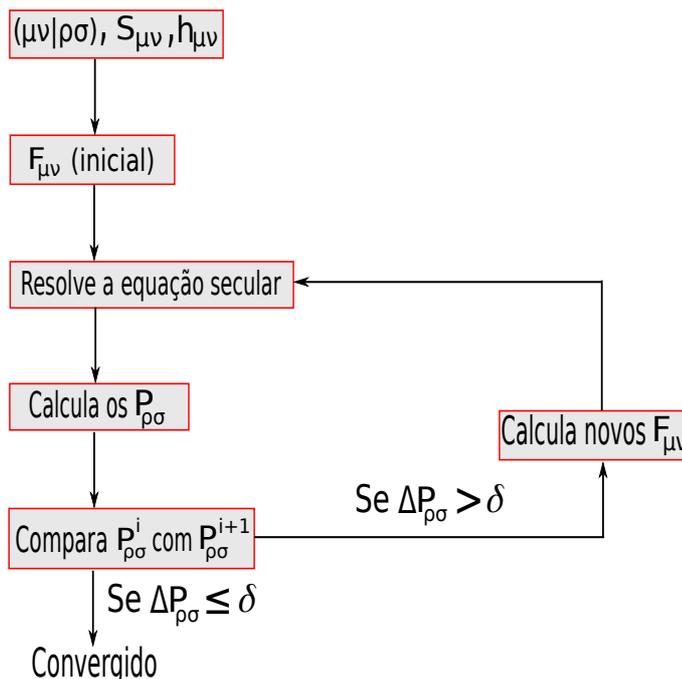


Figura 2.1: Fluxograma do para o cálculo auto-consistente do método de Hartree-Fock.

dois elétrons, $(\mu\nu|\rho\sigma)$. Isso motivou, desde que o método de Hartree-Fock foi proposto inicialmente, a serem realizadas algumas aproximações com o propósito de atribuir uma certa praticidade aos cálculos perdendo o mínimo possível de eficácia. Com isto surgiram algumas aproximações que deram origem aos métodos semi-empíricos.

2.2 Métodos Semi-empíricos

Na seção anterior, vimos que a integral de dois elétrons é um complicador do método de Hartree-Fock, se resolvida numericamente, ela exige um tempo de simulação considerável para sistemas grandes formados por algumas dezenas de átomos². Além disso, no início da década de 30 não existia nenhum tipo de auxílio computacional que pudesse realizar os cálculos numéricos, o que tornava inviável a utilização do método de Hartree-Fock (o tempo de simulação escala com o número de bases atômicas elevado a quarta potência).

Em vista de tornar possível investigar as propriedades de um sistema molecular naquela época, Erich Hückel, baseado em algumas considerações, desenvolveu um método que permitiu obter as energias moleculares de um tipo específico de sistema molecular, os

²Na verdade as integrais de dois elétrons podem ser facilmente resolvidas se considerarmos bases gaussianas, no entanto, o elevado número dessas integrais a serem resolvidas é o que faz com que o método seja computacionalmente custoso.

sistemas formados por elétrons π de hidrocarbonetos conjugados³. O método foi denominado de método de Hückel simples. Embora o método, da maneira que Hückel propôs, não ser utilizado nessa tese, ele apresenta a base do método de Hückel estendido que desempenhará o papel fundamental nessa tese. Veremos que o método de Hückel Estendido é obtido a partir do método de Hückel simples mediante algumas considerações propostas por Hoffmann.

Quando Hückel introduziu o seu método, já se conhecia na época que os átomos de Carbono possuem uma característica peculiar, pois seus orbitais atômicos $2s$ e $2p$ têm a liberdade de se misturar para formar orbitais híbridos com energias compreendidas entre as energias dos orbitais que se misturaram; esse fenômeno é conhecido como **hibridização**, ver figura (2.2).

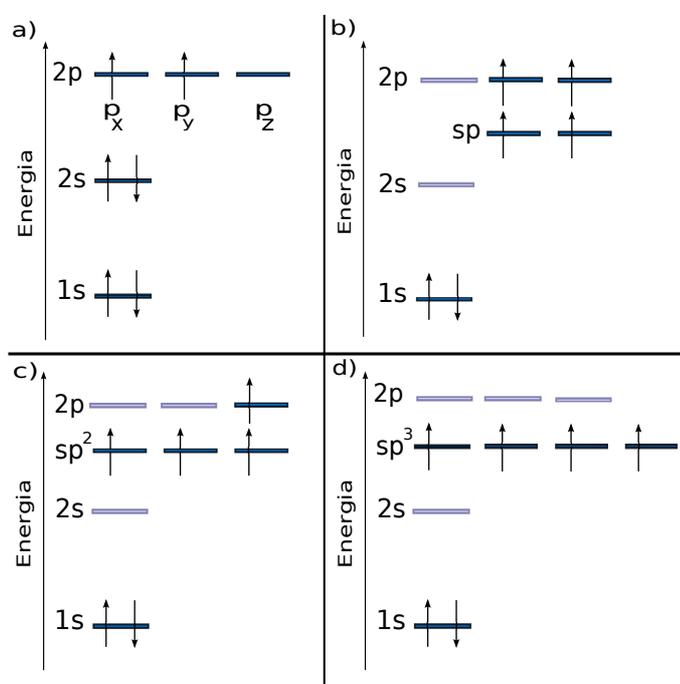


Figura 2.2: Na figura a) temos a distribuição eletrônica para o átomo de carbono no estado fundamental. Os orbitais atômicos $2s$ e $2p$ podem se misturar produzindo estados de energias híbridos formados pelas hibridizações sp (figura b) exemplo: acetileno C_2H_2 , sp^2 (figura c) exemplo etano C_2H_4 ou sp^3 (figura d) exemplo metano CH_4 .

Na molécula de benzeno, cada carbono no estado hibridizado sp^2 se liga a dois outros carbonos e um hidrogênio formando uma ligação simples com um dos carbonos ($sp^2 - sp^2$), uma ligação dupla com o outro carbono ($sp^2 - sp^2$ e $2p_z - 2p_z$) e uma ligação simples com o hidrogênio ($sp^2 - 1s$). As ligações envolvendo os orbitais hibridizados são ligações σ e situam-se no plano da molécula. Os 6 elétrons localizados nos orbitais atômicos $2p_z$

³São moléculas constituídas apenas de átomos de Carbono e Hidrogênio que apresentam ligações duplas e simples alternadas, como por exemplo, a molécula de benzeno C_6H_6 .

do carbono se ligam aos pares formando 3 ligações π formadas ao longo da cadeia de carbonos, ver figura 2.3. As ligações π ligam-se entre si formando uma espécie de canal que permite que os elétrons se desloquem pela molécula. Quando isso ocorre, pode-se tratar de forma aproximada o sistema de elétrons dos orbitais moleculares π de forma independente dos elétrons dos orbitais moleculares σ , essa aproximação é conhecida como separabilidade $\sigma - \pi$.

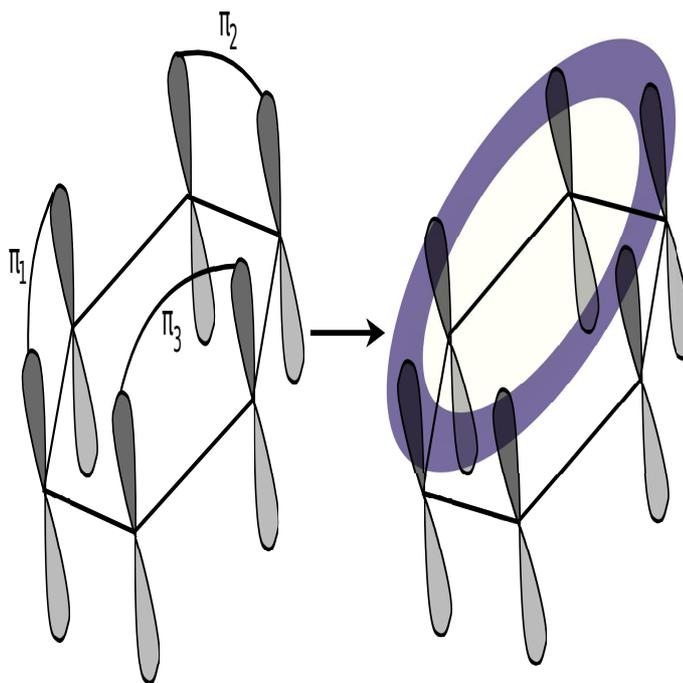


Figura 2.3: Na figura da esquerda temos a representação dos orbitais atômicos $2p_z$ (os positivos situam-se acima do plano da molécula e os negativos abaixo) formando os 3 pares de ligações π . Na figura da direita, temos a representação do canal formado devido às interações entre as ligações π . Os elétrons compreendidos nos orbitais $2p_z$ têm a liberdade de se deslocar pelo canal ao longo de toda a molécula.

Na molécula de benzeno, as ligações duplas entre os carbonos formadas entre os orbitais atômicos hibridizados sp^2 e os orbitais não hibridizados $2p_z$, produzem 4 orbitais moleculares, σ (ligante), σ^* (anti-ligante), π (ligante) e π^* (anti-ligante). No diagrama de energias da figura (2.4), ilustramos o que ocorre em geral nesse tipo de sistema, onde a separação energética entre os orbitais moleculares σ e σ^* é muito maior que a separação entre os orbitais moleculares π e π^* . O que indica que a interação σ entre os orbitais hibridizados é mais acentuada que a interação π entre os orbitais atômicos $2p_z$, o que justifica a separabilidade $\sigma - \pi$.

Os orbitais moleculares π e π^* constituem o HOMO (orbital mais alto ocupado) e o LUMO (orbital mais baixo desocupado) da molécula conjugada e controlam as propriedades ópticas e de transporte.

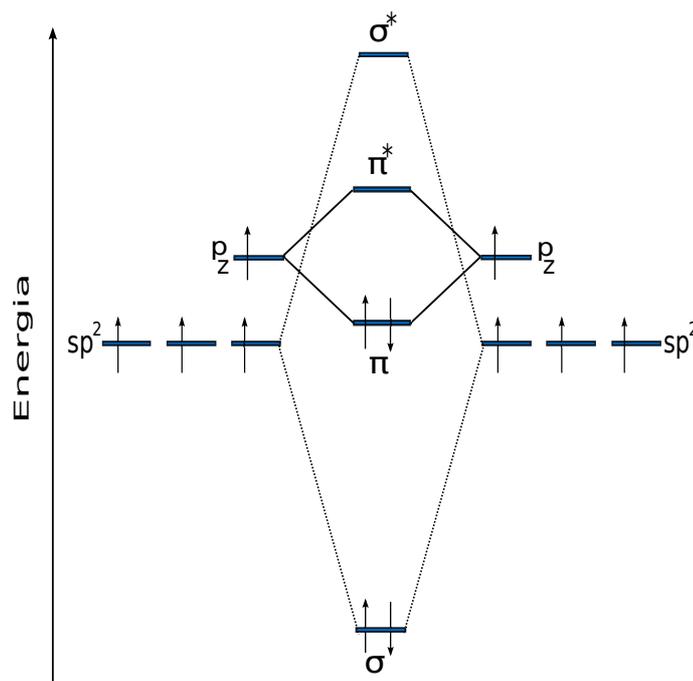


Figura 2.4: Diagrama de energias para os orbitais moleculares π e σ . A interação entre os orbitais p_z causa um “split” de energia muito menor que o causado devido a interação entre os orbitais hibridizados sp^2 .

Com este argumento de separabilidade $\sigma - \pi$, Erich Hückel propôs um modelo para descrever um sistema de elétrons π , tal como o benzeno, se baseando na hipótese de que os elétrons residentes nos orbitais atômicos $2p_z$, denominados elétrons de valência, são os que mais contribuem para a alteração da densidade eletrônica do átomo sob alguma influência externa. Portanto, são os maiores responsáveis pelos mecanismos envolvidos nas ligações químicas. Hückel assumiu que o conjunto de base atômica podia ser representado exclusivamente pelos orbitais atômicos $2p_z$ dos carbonos (um orbital atômico por átomo). Além disso, assumiu também que cada elétron de valência interage com um potencial efetivo gerado pelos outros elétrons e núcleos fixos. Ou seja, Hückel não incluiu de forma explícita a interação devido à repulsão entre os elétrons. Essa aproximação é conhecida como **aproximação do elétron independente**, sendo que o **hamiltoniano efetivo** que leva em conta a interação do elétron de valência i com o potencial devido aos outros elétrons e núcleos, é dado por:

$$\hat{H}_{ef}(i) = \hat{T}_i + \hat{V}_i, \quad (2.16)$$

onde \hat{T}_i é o operador energia cinética do elétron i e \hat{V}_i o operador que exprime a energia potencial média. Com esta hipótese, os elétrons tornam-se independentes e o hamiltoniano

eletrônico assume a forma:

$$\hat{H}(1, 2, \dots, N) = \sum_{i=1}^N \hat{H}_{ef}(i). \quad (2.17)$$

Nesse caso, a função de onda eletrônica passa a ser representada pelo produto de funções de um elétron, conhecido como produto de Hartree: (a antisimetriação dos estados só se faz presente na ocupação dos níveis de acordo com o princípio de Pauli)

$$|\psi\rangle = |\psi_1\rangle|\psi_2\rangle\dots|\psi_N\rangle. \quad (2.18)$$

Cada função de onda de um elétron representa um determinado orbital molecular, cuja equação de autovalor é

$$\hat{H}_{ef}(i)|\psi_i\rangle = E_i|\psi_i\rangle. \quad (2.19)$$

Na hipótese de Hückel estes são formados através de uma combinação linear de orbitais atômicos de valência $2p_z$:

$$|\psi_i\rangle = \sum_{\mu=1}^{N_{at}} c_{\mu i} |\chi_{\mu}\rangle, \quad (2.20)$$

onde o coeficiente $c_{\mu i}$ estabelece o peso com que o orbital atômico χ_{μ} contribui no orbital molecular ψ_i e N_{at} é o número de orbitais atômicos usados como base (que é igual ao número de carbonos hibridizados sp^2). A equação (2.19), com a hipótese (2.20), se transforma numa equação algébrica de autovalores de dimensão de N_{at} , conhecida como equação secular.

$$\sum_{\mu=1}^{N_{at}} c_{\mu i} (H_{\mu\nu} - S_{\mu\nu} E_i) = 0. \quad (2.21)$$

O número de auto-estados e autovalores deste problema é exatamente igual a N_{at} , o número de orbitais atômicos escolhidos como base.

Este conjunto de equações pode ser representado na forma matricial da seguinte forma:

$$\mathbf{H} \cdot \mathbf{c}_i = E_i \mathbf{S} \cdot \mathbf{c}_i, \quad (i = 1, \dots, N_{at}). \quad (2.22)$$

Os autovetores dessa equação de autovalores generalizada podem ser normalizados de modo a satisfazer a relação de ortogonalidade:

$$\mathbf{c}_j \cdot \mathbf{S} \cdot \mathbf{c}_i = \delta_{ij}. \quad (2.23)$$

Fica evidente que, com a escolha da base atômica, o problema de determinar o hamiltoniano de um corpo \hat{H}_{ef} se reduz a determinar seus elementos de matriz $H_{\mu\nu}$.

Hückel assumiu que os elementos de matriz $H_{\mu\nu}$ pudessem ser representados por parâmetros teóricos que ajustavam os valores experimentais. Ele definiu que os elementos diagonais eram iguais a α .

Para os elementos de matriz não-diagonais, $H_{\mu\nu}$, que representam a energia de ligação entre os átomos e, por esse motivo, são chamados de integral de ligação, Hückel denominou de β (< 0), considerando que eles seriam nulos para elementos que correspondessem a orbitais atômicos que não fossem diretamente ligados (primeiros vizinhos).

Por fim, Hückel ignorou orbitais atômicos $2p_z$ vizinhos, $\langle \chi_\mu | \chi_\nu \rangle = S_{\mu\nu} = \delta_{\mu\nu}$. As energias são obtidas resolvendo a equação secular (2.21) para o conjunto de base atômica escolhido. A solução desta equação é dada pelo seguinte determinante secular:

$$|H_{\mu\nu} - S_{\mu\nu}E_i| = 0. \quad (2.24)$$

A molécula de benzeno C_6H_6 , tem seis orbitais atômicos $2p_z$ correspondente aos seis átomos de carbono. Considerando as hipóteses assumidas por Hückel para escrever os elementos do determinante secular, a solução do determinante 6x6 fornece os valores das energias mostradas no diagrama da figura (2.5).

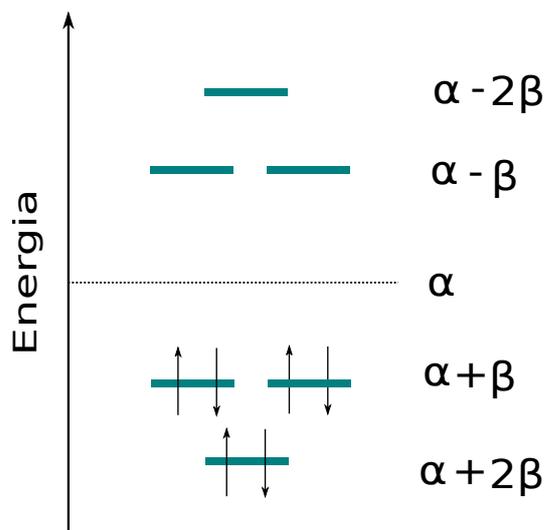


Figura 2.5: Diagrama de energias obtido pelo método de Hückel Simples. Note que os níveis HOMO e LUMO são 2 vezes degenerados.

Nota-se da figura (2.5) que existem dois níveis de energias degenerados: $\alpha \pm \beta$, que correspondem aos níveis HOMO e LUMO 2 vezes degenerados. A energia molecular é

obtida através da relação:

$$E_{mol} = 2 \sum_{i=1}^{i_{occ}} E_i, \quad (2.25)$$

onde a soma se compreende entre todos os orbitais moleculares ocupados. Através do diagrama de energias da figura (2.5), foi possível explicar o porque da fórmula molecular do benzeno indicar característica insaturada, sendo que a molécula se comportava como saturada. Ou seja, a molécula de benzeno não reage por adição de átomos mas sim, por substituição de átomos, reação característica de molécula saturada. A explicação é que a molécula de benzeno, por apresentar degenerescência, possui uma estabilidade maior que as outras moléculas cíclicas insaturadas. Isso levou Hückel a formular uma regra conhecida como regra de Hückel para moléculas aromáticas ($4n + 2$): uma molécula só é considerada uma molécula planar cíclica aromática, se conter $4n + 2$ elétrons π .

Embora o método de Hückel simples tenha possibilitado o tratamento de sistemas moleculares de elétrons π de moléculas conjugadas, a não universalidade dos parâmetros ajustáveis α e β e a impossibilidade de aplicar o método para sistemas de hetero-átomos fez com que o método de Hückel simples fosse pouco utilizado na investigação de problemas moleculares.

O primeiro dos métodos semi-empíricos que recebeu grande destaque por viabilizar a investigação de problemas moleculares produzindo resultados mais satisfatórios do que o método de Hückel simples surgiu em 1953, com o trabalho de Rudolph Pariser e Robert Parr. Eles evidenciaram que os termos $\chi_\mu \chi_\nu$ para $\mu \neq \nu$ pouco contribuíam para a integral de dois elétrons (2.14). Eles assumiram que:

$$\chi_\mu^{*1} \chi_\nu^1 dr^1 \equiv 0, \quad (2.26)$$

para $\mu \neq \nu$, que implica em $S_{\mu\nu} = \delta_{\mu\nu}$. Para as integrais de dois elétrons, eles assumiram que:

$$(\mu\rho|\nu\sigma) = (\mu\rho|\mu\rho)\delta_{\mu\nu}\delta_{\rho\sigma}, \quad (2.27)$$

ou seja a teoria *NDO* considera apenas as integrais de um e de dois centros. A aproximação *NDO* não é invariante sob uma rotação de sistemas de coordenadas, o que levou Pople et al [31] a desenvolverem outras aproximações que supriram as falhas apresentadas pela teoria *NDO*. Foi estabelecido o método *CNDO*, que essencialmente assume que a integral de dois elétrons é nula, exceto se $\mu = \nu$ e $\rho = \sigma$,

$$(\mu\rho|\nu\sigma) = (\mu\rho|\mu\rho) = \gamma_{AB}, \quad (2.28)$$

onde γ_{AB} depende apenas dos átomos A e B dos quais os orbitais atômicos χ_μ e χ_ν pertencem, e não do tipo de orbital. Fica claro que o método *CNDO* não considera as integrais de troca de um centro. Um invariante do método *CNDO*, que é estabelecido de uma forma "menos" aproximada, é o método *NDDO*. Nesse método, a integral de dois elétrons, assim como no método *CNDO*, depende apenas dos átomos em que os orbitais atômicos estão centrados, no entanto, considera as integrais de troca de um centro, de maneira geral, tem-se que:

$$(\mu\rho|\nu\sigma) \neq 0, \quad (2.29)$$

se $\mu, \nu \in A$ e $\rho, \sigma \in B$, sendo que A pode ser igual a B . Existe ainda o método *INDO*, um método intermediário entre os métodos *CNDO* e *NDDO*. Nesse método considera-se que o produto $\chi_\mu^* \chi_\nu^1 dr^1$ envolvendo orbitais atômicos diferentes são calculados apenas para integrais de um centro.

Com essas aproximações, os valores para as integrais de sobreposição, de dois elétrons e os elementos de matriz dos operadores de Fock são determinados segundo algum tipo de parametrização realizada de forma independente.

- As integrais de sobreposição $S_{\mu\nu}$ são determinadas por meio da fórmula de Mulliken-Rieke-Orloff [34].
- Os parâmetros de repulsão γ_{AB} são obtidas das integrais de Coulomb de dois centros, considerando apenas orbitais atômicos de valência $1s$,

$$\gamma_{AB} = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \chi_A^2(\vec{r}_1) \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \chi_B^2(\vec{r}_2) \quad (2.30)$$

onde $\chi_{A,B}$ é interpretado como o orbital $1s$ de Slater centrado no átomo A(B).

- Os elementos de matriz dos operadores de Fock, são determinados a partir de considerações realizadas tendo-se o conhecimento dos valores experimentais dos níveis de energia atômico.

Apesar dos métodos que acabamos de descrever possibilitar o tratamento de sistemas grandes levando em conta a interação eletrônica, nessa tese usaremos um outro tipo de método semi-empírico, o método de Hückel Estendido.

2.2.1 Método de Hückel Estendido (EHM)

Na seção anterior, vimos que o método de Hückel simples era aplicado apenas em sistemas moleculares constituídos de elétrons π . Roald Hoffmann em 1962, ampliou o alcance do método de Hückel simples de forma considerável, sendo que o método passou a ser chamado de Método de Hückel estendido. Hoffmann, baseado em alguns trabalhos anteriores [35, 36], redefiniu os parâmetros teóricos definidos anteriormente por Hückel atribuindo a esses uma certa dose de realidade e possibilitando o tratamento não só de elétrons π mas também de elétrons σ .

Uma das mudanças significativas diz respeito ao cálculo da integral de sobreposição, $S_{\mu\nu}$, onde Hoffmann usou orbitais atômicos de Slater para representá-la

$$R_{nl}(r) = (2\zeta)^{n+1/2}[(2n)!]^{-1/2}r^{n-1}e^{-\zeta r}, \quad (2.31)$$

onde ζ é o expoente orbital ajustado para cada átomo e para cada orbital atômico. Com essas considerações e com auxílio de métodos numéricos, Hoffmann calculou numericamente com grande precisão a sobreposição entre dois orbitais atômicos centrados em dois átomos quaisquer (A e B) em termos da separação e orientação relativa entre os orbitais atômicos:

$$S_{\mu\nu} = \langle \chi_\mu | \chi_\nu \rangle. \quad (2.32)$$

As outras alterações propostas por Hoffmann, dizem respeito aos elementos de matriz do operador hamiltoniano (na ausência de campo elétrico) de um elétron $H_{\mu\nu}^0 = \langle \chi_\mu | H_{ef} | \chi_\nu \rangle$. Quanto aos elementos diagonais $H_{\mu\mu}^0 = -IP_\mu$, estes são tomados como sendo o negativo do potencial de ionização associado aos orbitais atômicos de cada átomo. Hoffmann atribui valores experimentais do potencial de ionização para representar os elementos diagonais, cujos valores para os átomos de Hidrogênio e Carbono são: $H_{1s} = 13,6$ eV, $C_{2s} = 21,4$ eV e $C_{2p} = 11,4$ eV.

Para os elementos não-diagonais, considerando dois orbitais atômicos χ_μ e χ_ν centrados nas posições nucleares, Hoffmann tomou a integral de ligação para esses dois orbitais atômicos como sendo a relação de Wolfsberg-Helmholtz [37]:

$$H_{\mu\nu}^0 = -K \left(\frac{H_{\mu\mu}^0 + H_{\nu\nu}^0}{2} \right) S_{\mu\nu}. \quad (2.33)$$

O parâmetro K é escolhido de tal forma a melhor representar a propriedade molecular a ser investigada. Por exemplo, se estamos interessados em investigar como a distribuição

de carga numa molécula é alterada na presença de um campo elétrico externo, devemos ajustar o valor de K que melhor reproduza a polarizabilidade molecular experimental ou calculada *ab initio*. Portanto, escolhe-se um intervalo dos K 's para os quais a polarizabilidade molecular será calculada, o valor de K que produzir o resultado mais próximo do *ab initio* ou medido experimentalmente, será o valor de K usado para o cálculo das propriedades de interesse usando o método de Hückel estendido. Veremos no capítulo 4 quais os procedimentos que usamos para encontrar os valores dos K 's que melhor ajustaram a polarizabilidade, a afinidade eletrônica e potencial de ionização das moléculas de oligoacenos.

Em 1974, Hoffmann et al [38], realizaram um trabalho usando o método de Hückel estendido considerando um sistema interagente, ou seja, as energias moleculares de uma determinada molécula é obtida levando em consideração um campo elétrico externo. Quando um molécula encontra-se na presença de um campo externo, os níveis de vácuo da molécula na ausência do campo externo são alterados de modo a incluírem a energia eletrostática $-e\phi$ (ϕ é o potencial eletrostático) ocasionada pelo campo externo, ou seja, $\hat{H} = \hat{H}^0 - e\phi$, de modo que os elementos de matriz na presença do campo, tornam-se:

$$H_{\mu\mu} = H_{\mu\mu}^0 - e\phi_i, \quad (2.34)$$

para $\mu \in$ ao átomo i e ϕ_i é o potencial eletrostático gerado no átomo i .

$$H_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^0 + eE_i \langle \mu | \delta \hat{R}_i | \nu \rangle, \quad (2.35)$$

para $\mu, \nu \in$ ao átomo i , $\delta \hat{R}_i$ é a posição do operador do átomo centrado em i . O segundo termo corresponde ao termo de hibridização conforme discutido em [38].

$$H_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^0 - e\phi_{\langle ij \rangle} S_{\mu\nu}, \quad (2.36)$$

para $\mu \in$ ao átomo i e $\nu \in$ ao átomo j , $\phi_{\langle ij \rangle}$ é o potencial eletrostático gerado na posição média entre os átomos i e j .

Em 1970, foi realizado um estudo comparativo entre os métodos de Hartree-Fock e o método de Hückel estendido calculando a energia eletrônica para vários tipos de sistemas moleculares [39]. Foi possível evidenciar a validade do método de Hückel Estendido para sistemas covalentes quando as eletronegatividades dos átomos que compõe o sistema não são muito diferentes. Na escala de Pauling, uma molécula é dita covalente se as diferenças entre as eletronegatividades atômicas for menor que 1,7 eV. A molécula de benzeno/oligoacenos se enquadra entre as moléculas que apresentam ligações covalentes,

pois a diferença entre as eletronegatividades do Hidrogênio $E_H = 2,20$ e do Carbono $E_C = 2,55$ é de apenas $0,35$ eV, o que torna viável a utilização do método de Hückel Estendido para sistemas formados por moléculas de benzeno.

Em 1978, Ammeter e colaboradores, estabeleceram uma fórmula modificada que proporcionou a obtenção de resultados mais satisfatórios para sistemas não-covalentes [40]. A fórmula proposta por Ammeter é dada por:

$$H_{\mu\nu}^0 = -(K + \Delta^2 + 0,75\Delta^4) \left(\frac{H_{\mu\mu}^0 + H_{\nu\nu}^0}{2} \right) S_{\mu\nu}, \quad (2.37)$$

onde $\Delta = \frac{(H_{\mu\mu}^0 - H_{\nu\nu}^0)}{(H_{\mu\mu}^0 + H_{\nu\nu}^0)}$. Devido às modificações, a fórmula passou a ser chamada de fórmula de Wolfsberg-Helmholtz modificada. Em todos os cálculos realizados nessa tese com o método de Hückel estendido, usaremos a fórmula modificada de Wolfsberg-Helmholtz para encontrar os elementos não diagonais do hamiltoniano de um elétron. Por conta do fato de que a fórmula de Wolfsberg-Helmholtz modificada ter apresentado resultados mais satisfatórios que as outras fórmulas na investigação de uma determinada propriedade molecular usando o método de Hückel estendido [40], adotaremos nessa tese a fórmula de Wolfsberg-Helmholtz modificada para realizarmos todos os cálculos usando o método de Hückel estendido.

Para realizar os cálculos a fim de obter as energias moleculares descritas no capítulo 1, deve se proceder da seguinte forma:

1. estabelecer o conjunto de orbitais atômicos tomados como base;
2. encontrar os elementos de matriz da integral de sobreposição $S_{\mu\nu}$ (2.32);
3. montar os termos diagonais de \hat{H}^0 tendo o conhecimento dos potenciais de ionização;
4. encontrar os elementos não diagonais de \hat{H}^0 pela fórmula de Wolfsberg-Helmholtz modificada;
5. resolver a equação secular (2.22), para encontrar as energias e os coeficientes que representam os orbitais moleculares.

Quando as moléculas interagem por meio do potencial eletrostático gerado pelas cargas líquidas atômicas, as energias que correspondem aos elementos de matriz do operador hamiltoniano na presença do campo gerado, são dadas pelas relações (2.34), (2.35) e (2.36). As energias e os coeficientes que representam os orbitais moleculares são obtidos resolvendo

a equação secular (2.22), o processo é repetido até que seja alcançada a convergência do potencial eletrostático.

Referente as falhas do método de Hückel Estendido, podemos mencionar o processo de distribuição de cargas na molécula. Em alguns sistemas moleculares, quando calcula-se a carga eletrônica (veremos no capítulo 4 como calcular as cargas eletrônicas de Mulliken usando o método de Hückel estendido) residente num determinado orbital atômico, observa-se que o valor encontrado para a carga eletrônica em cada orbital sobre-estima o valor da carga que se esperaria obter. Em outras palavras, não existe uma consistência entre a carga eletrônica em cada orbital atômico com o valor do potencial de ionização atribuído a este orbital. Uma tentativa de corrigir essa inconsistência foi proposta no trabalho [41], onde foi proposto um cálculo auto-consistente realizando um ajuste quadrático o qual estabelece o potencial de ionização em função da carga residente em cada orbital atômico, esse procedimento ficou conhecido como **Iteração de Carga**. Com esse artifício, os potenciais de ionização que definem os termos diagonais são redefinidos em termos dos valores que melhor representam as cargas distribuídas em cada orbital atômico obtidos pelo cálculo auto-consistente.

Passados mais de 50 anos desde que o método de Hückel estendido foi proposto, varias modificações foram propostas a fim de estendê-lo possibilitando com que ele seja aplicado em sistemas cada vez mais diversos. A justificativa em se utilizar o método de Hückel estendido, é que além dele ser computacionalmente mais viável, ele captura muito bem os efeitos da geometria e simetrias moleculares. Recentemente, mostrou-se que o método de Hückel estendido se parametrizado de forma conveniente, produz os mesmos resultados que os obtidos via cálculos ab initio (DFT) para sistemas formados por nanotubos de carbono [42]. A vantagem de utilizar o método de Hückel estendido em comparação com os métodos ab initio é manifestada no tempo de cálculo. O método de Hückel estendido permite tratar de sistemas bem maiores que os permitidos por um método ab initio.

Com base no que foi discutido nesse capítulo, ficou claro que o método de Hückel estendido tem algumas limitações, isso se deve porque o método de Hückel estendido é baseado na hipótese de elétrons independentes. Os efeitos que são bem descritos quando se leva em conta interação eletrônica não podem ser reproduzido de maneira satisfatória nem pelo método de Hückel estendido e nem por qualquer outro método baseado na aproximação do elétron independente.

Por outro lado, com base nas investigações realizadas dos diversos tipos de sistemas moleculares usando o método de Hückel estendido, podemos afirmar que o método exprime resultados confiáveis para sistemas conjugados covalente, tal como o benzeno/oligoacenos.

O que indica que, para esse tipo de sistema, o método de Hückel estendido descreve a relação geometria/orbitais corretamente produzindo resultados satisfatórios.

Até agora, discutimos dois tipos de métodos utilizados para calcular as propriedades moleculares de um determinado sistema molecular. Iniciamos nossa discussão apresentando o método *ab initio* de Hartree-Fock o qual considera a interação entre os elétrons por meio da energia de troca. Discutimos também o método semi-empírico de Hückel estendido que desconsidera de forma explícita a interação eletrônica. Existe ainda um outro método *ab initio* conhecido como DFT (Density Functional Theory) que, além de levar em conta a interação eletrônica, leva em conta também a correlação eletrônica.

2.3 Teoria do Funcional de Densidade - DFT

Vimos que para um sistema de muitos elétrons, mediante algumas aproximações, o método de Hartree-Fock permite transformar o problema de N corpos, em N problemas de um corpo. No método de Hartree-Fock, é a função de onda eletrônica total ψ que desempenha um papel fundamental. Existe uma outra maneira de resolver o problema de muitos corpos considerando, no entanto, que quem desempenha o papel fundamental não é a função de onda ψ , e sim a densidade eletrônica total $\rho(r)$. Isso implica que a equação de Schrödinger de N elétrons com a função de onda com $3N$ variáveis (desconsiderando o spin) pode ser escrita como uma equação da densidade eletrônica com somente três variáveis. A solução exata dessa equação foi estabelecida por Hohenberg e Kohn em 1964 e é conhecida como Teoria do Funcional de Densidade⁴. Em 1965, Kohn e Sham estabeleceram considerações que resultaram num avanço do método DFT. As bases do método DFT são estabelecidas por meio de dois teoremas:

i) O potencial externo $v(\mathbf{r})$ sentido pelos elétrons é um funcional único da densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$. Sendo ψ o estado fundamental de um sistema denotado pelo hamiltoniano total \hat{H} com um potencial externo $v(\mathbf{r})$, onde $\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}$, correspondente aos termos de energia cinética + energia de interação elétron-elétron + energia potencial. Um observável físico qualquer descrito pelo operador \hat{O} é determinado através da relação:

$$O = \langle \psi | \hat{O} | \psi \rangle = O[\rho(\mathbf{r})], \quad (2.38)$$

⁴Por esse trabalho Walter Kohn foi agraciado com o prêmio Nobel de Química em 1998.

que é um funcional único da densidade.

ii) A energia do estado fundamental $E_0[\rho]$ é mínima quando a densidade $\rho(\mathbf{r})$ é exata,

$$E[\rho] = \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} | \psi \rangle. \quad (2.39)$$

Que pode ser reescrita como:

$$E[\rho] = F[\rho] + \langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle, \quad (2.40)$$

onde $F[\rho] \equiv \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} | \psi \rangle$ é um funcional universal válido para qualquer sistema Coulombiano e o termo $\langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle$ depende do sistema que está sendo investigado. Uma vez que as interações de Coulomb são interações de longo alcance, por questão de conveniência, pode-se separar o termo coulombiano clássico na expressão do funcional universal $F[\rho]$:

$$F[\rho] = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + G[\rho], \quad (2.41)$$

onde $G[\rho]$, assim como $F[\rho]$, é um funcional universal. Sendo assim, podemos escrever o funcional da energia como:

$$E[\rho] = \int_{-\infty}^{\infty} v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + G[\rho]. \quad (2.42)$$

Em 1965, Kohn e Sham foram os primeiros que usaram a expressão do funcional $E[\rho]$ para resolver um sistema de muitos corpos. O funcional universal $G[\rho]$ pode ser definido como:

$$G[\rho] \equiv T_0[\rho] + E_{xc}[\rho], \quad (2.43)$$

onde $T_0[\rho]$ é a energia cinética de um sistema de elétrons não interagentes com densidade $\rho(\mathbf{r})$ e $E_{xc}[\rho]$ representa a energia de troca e energia de correlação considerando um sistema interagente com densidade $\rho(\mathbf{r})$. O termo $E_{xc}[\rho]$ leva em conta também a correção da energia cinética. Como pode-se imaginar, a fórmula funcional exata para a expressão de $E_{xc}[\rho]$ não é simples e nem mesmo conhecida. Considere que o funcional de energia (2.42) pode ser escrito como:

$$E[\rho] = \int_{-\infty}^{\infty} v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + T_0[\rho] + \int_{-\infty}^{\infty} \rho(\mathbf{r})E_{xc}(\rho(\mathbf{r}))d\mathbf{r}. \quad (2.44)$$

Usando o teorema variacional, para a variação de $E[\rho]$, estabelecendo como vínculo

que a carga eletrônica total seja fixa

$$\int_{-\infty}^{\infty} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N. \quad (2.45)$$

Considerando esse vínculo, ou seja,

$$\delta \left(E[\rho] - \lambda \left[\int_{-\infty}^{\infty} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - N \right] \right) = 0, \quad (2.46)$$

a condição de extremo fornece que

$$\int_{-\infty}^{\infty} \delta\rho(\mathbf{r}) \left\{ \frac{\delta T_0}{\delta\rho} + v(\mathbf{r}) + \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}[\rho] - \lambda \right\} d\mathbf{r} = 0, \quad (2.47)$$

onde $\delta T_0/\delta\rho$ é a derivada funcional e v_{xc} é o potencial de troca-correlação, expresso por:

$$v_{xc}[\rho] = \frac{\delta E_{xc}}{\delta\rho}. \quad (2.48)$$

Usando a expressão para o funcional da energia cinética como $T_0[\rho] = -1/2 \sum_{i=1}^N \int_{-\infty}^{\infty} \psi_i^* \nabla^2 \psi_i d\mathbf{r}$ e a densidade de carga auxiliar:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (2.49)$$

A solução da equação (2.47) que satisfaz (2.45) e (2.49) é obtida resolvendo a equação de Schrödinger de uma partícula

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + v^{KS}[\rho] \right) \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}), \quad (2.50)$$

que podemos reescrever como:

$$\hat{h}^{KS} \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}), \quad (2.51)$$

que é conhecida como equação de Kohn-Sham, e $v^{KS}[\rho]$ é o potencial efetivo de Kohn-Sham, expresso por:

$$v^{KS}[\rho] = v(\mathbf{r}) + \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}(\rho). \quad (2.52)$$

Note que v^{KS} depende de ρ que depende de v^{KS} , portanto, a solução de (2.51) é obtida através de um cálculo auto-consistente. O ciclo de auto-consistência é ilustrado no

fluxograma da figura (2.6). Note que, para ter acesso ao funcional $v^{KS}[\rho]$ é necessário pré-estabelecer o funcional de troca-correlação $E_{xc}[\rho]$. Existem várias aproximações para os termos de troca-correlação, dentre as mais conhecidos podemos mencionar a aproximação de densidade local (LDA) [43] e aproximação de gradiente generalizada (GGA) [44]. Na aproximação LDA, a energia de troca-correlação para um sistema de gás de elétrons homogêneo de densidade $\rho(\mathbf{r})$ no ponto \mathbf{r} , é tomada como sendo igual à energia de troca-correlação de um gás de elétrons homogêneo com a mesma densidade. A expressão para a energia de troca-correlação é dada por:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int_{-\infty}^{\infty} \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r}, \quad (2.53)$$

onde $\epsilon_{xc}(\rho)$ é a energia de troca-correlação por elétron de um gás de elétrons homogêneo de densidade $\rho = \rho(\mathbf{r})$. A aproximação GGA inclui uma dependência com o gradiente da densidade eletrônica, sendo que a energia de troca-correlação é expressa por:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int_{-\infty}^{\infty} \epsilon_{xc}(\rho, \nabla\rho) d\mathbf{r}. \quad (2.54)$$

Para a classe de funcionais LDA, podemos citar os funcionais de Slater S para o termo de troca e o funcional de Vosko-Wilk-Nusair para o termo de correlação (SVWN). Dentre os funcionais da classe GGA, podemos citar os funcionais BLYP, o qual é uma combinação dos funcionais de Becke-88 usado para o termo de troca e Lee-Yang-Paar para o termo de correlação e o funcional B3LYP que difere do funcional BLYP porque usa o funcional de Hartree-Fock para o termo de troca, por isso é chamado de funcional híbrido. Na figura (2.6), ilustramos o processo auto-consistente envolvido no método DFT.

No próximo capítulo, discutiremos dois métodos que foram propostos para calcular a energia molecular levando em conta os efeitos de polarização. Tais métodos são conhecidos como: ESP (Electrostatic Surface Potential) [16] que consiste num ajuste quadrático para determinar as cargas atômicas que melhor reproduzem o potencial molecular da molécula, e o método de Thole, que considera que os átomos são vistos como pontos polarizáveis [17].

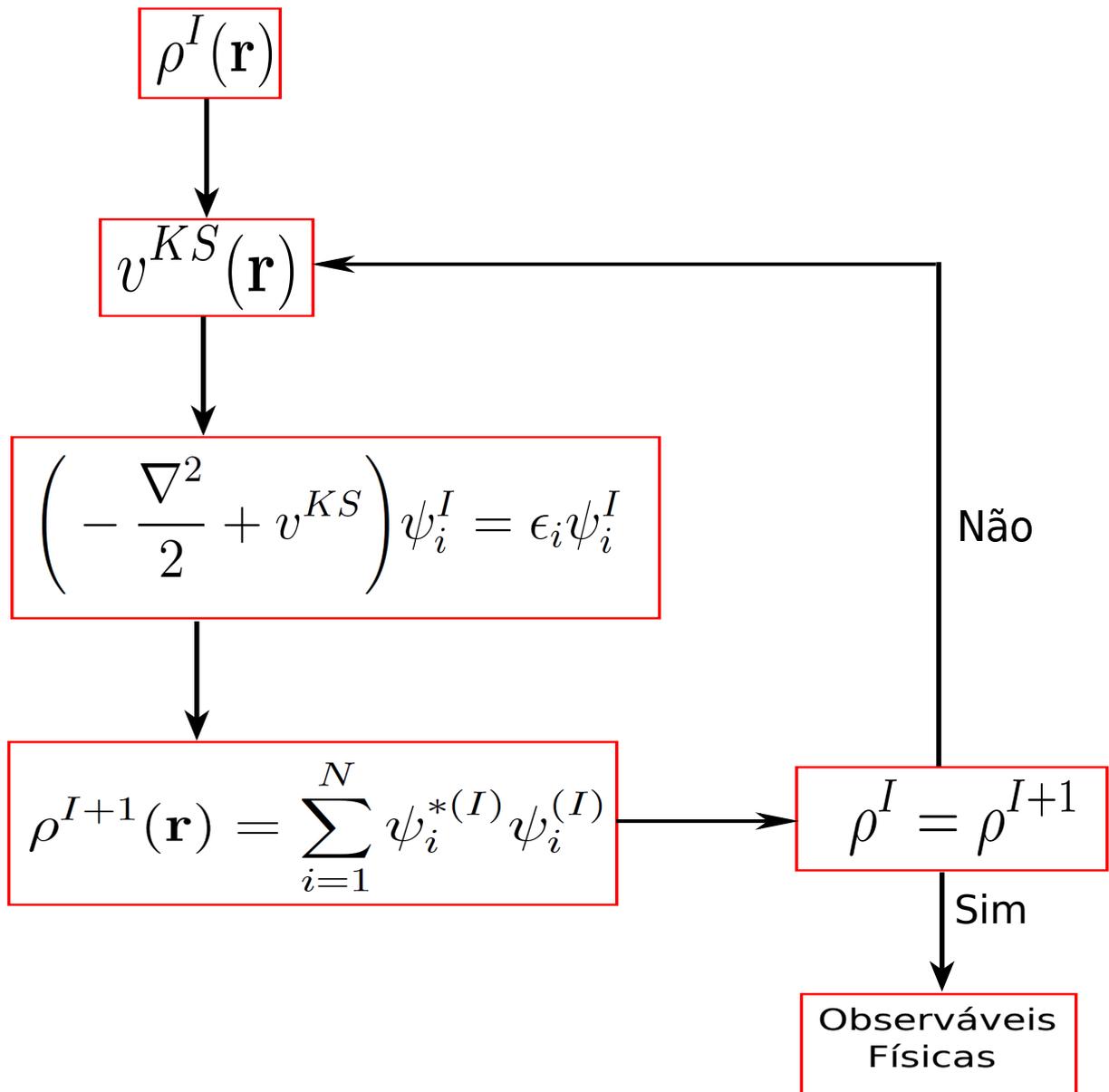


Figura 2.6: Fluxograma que ilustra as operações realizadas no método DFT.

Modelos Eletrostáticos Empregados ao Cálculo da Energia de Polarização: Electrostatic Surface Potential (ESP) e Método de Thole

Para entender as propriedades eletrônicas de um determinado sistema molecular, é necessário o conhecimento de uma quantidade essencial: a carga líquida concentrada nos átomos. Existem vários métodos que consistem de aproximações que permitem que a carga líquida nos átomos seja determinada. Nessa tese nós usaremos a proposta estabelecida por Mulliken para representar as cargas líquidas atômicas. Embora a carga de Mulliken apresente resultados razoáveis para uma grande classe de sistemas moleculares de interesse, em muitos deles observa-se que a carga líquida não produz o potencial eletrostático molecular de forma correta.

Em vista de obter uma descrição melhor para a carga líquida dos átomos, no começo da década de 80 foi proposto um método conhecido como ESP (electrostatic surface potential) [45]. A ideia básica desse método se baseia em montar um algoritmo de otimização que possibilita determinar a carga líquida nos átomos que melhor reproduzem o potencial eletrostático molecular.

3.1 Electrostatic Surface Potential (ESP)

O método ESP para determinar a carga líquida dos átomos encontra-se entre os métodos mais precisos usados na investigação de problemas moleculares. Verificou-se ao longo dos anos que o método permite descrever corretamente o potencial eletrostático molecular representando muito bem o momento de dipolo molecular de uma grande classe de sistemas.

O método ESP assume que o potencial molecular do sistema pode ser representado por uma soma do potencial Coulombiano gerado pelas cargas ESP situadas em cada sítio atômico:

$$V^{ESP}(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N_a} \frac{Q_i}{|\vec{r} - \vec{r}_i|}, \quad (3.1)$$

onde V^{ESP} é o potencial molecular que ajusta o potencial molecular calculado *ab initio*, N_a é o número de átomos e Q_i é a carga líquida ESP atômica na posição \vec{r}_i .

As cargas Q_i são determinadas por meio de um ajuste de mínimos quadrados usando o método de multiplicadores de Lagrange impondo a restrição:

$$\sum_{i=1}^{N_a} Q_i = Q_{tot}, \quad (3.2)$$

onde Q_{tot} é a carga total do sistema. O método de multiplicador de Lagrange consiste num problema de minimização da função Γ , através da relação:

$$\Gamma = \sum_{p=1}^{N_p} \left(V^{DFT}(\vec{r}_p) - V^{ESP}(\vec{r}_p) \right)^2 - \lambda \left(Q_{tot} - \sum_{i=1}^{N_a} Q_i \right), \quad (3.3)$$

onde $V^{DFT}(\vec{r}_p)$ é o potencial molecular calculado com um método *ab initio* no ponto \vec{r}_p e N_p é o número de pontos que formam uma malha de pontos envolvendo a molécula para os quais o potencial molecular é calculado. A referência [45] discute as técnicas que determinam os pontos ótimos que formam a “melhor” malha de pontos no qual o potencial *ab initio* é calculado.

Impondo que

$$\frac{\partial \Gamma}{\partial Q_i} = 0 \quad e \quad \frac{\partial \Gamma}{\partial \lambda} = 0,$$

obtem-se:

$$\begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & \dots & a_{1N_a} & 1 \\ a_{21} & a_{22} & \dots & a_{2N_a} & 1 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ a_{N_a 1} & a_{N_a 2} & \dots & a_{N_a N_a} & 1 \\ 1 & 1 & 1 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} Q_1 \\ Q_2 \\ \vdots \\ Q_{N_a} \\ -1/2\lambda \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \\ \vdots \\ b_{N_a} \\ Q_{tot} \end{pmatrix}, \quad (3.4)$$

onde

$$a_{ij} = \sum_{p=1}^{N_p} \frac{1}{|\vec{r}_p - \vec{r}_i| |\vec{r}_p - \vec{r}_j|}$$

e

$$b_i = \sum_{p=1}^{N_p} \frac{V^{DFT}(\vec{r}_p)}{|\vec{r}_p - \vec{r}_i|}.$$

Resolvendo o sistema de equações lineares dado por (3.4), encontra-se as cargas líquidas Q 's que melhor representam o potencial molecular real. Note que os Q 's que designam as cargas líquidas ESP são determinados levando em conta a carga nuclear.

As cargas ESP são associadas a uma particular molécula em um dado ambiente eletrostático. Para descrever corretamente o efeito de polarização considerando a energia eletrostática devido as cargas ESP das moléculas que constituem um sistema molecular, é necessário calcular as cargas ESP da molécula carregada e das moléculas neutras que representam o ambiente. Se um sistema tem N_{mol} moléculas, deve-se otimizar as cargas ESP das moléculas que formam o sistema N_{mol} vezes, sendo que cada otimização corresponde a uma molécula carregada distinta. Por conta do elevado gasto computacional que isso exige, é inviável o uso das cargas ESP para representar a energia eletrostática do sistema levando em conta o efeito da polarização. No trabalho [16], assumiu-se que a energia eletrostática do sistema consistia das cargas ESP das moléculas isoladas. Embora os autores tenham argumentado que o efeito de polarização estaria bem descrito porque eles usaram bases polarizáveis para determinar as cargas ESP, o efeito devido à formação de dipolos induzidos não foi levado em conta, pois a distribuição das cargas ESP eram fixas e não se alteravam devido a interação com as outras moléculas.

Na próxima seção discutiremos um modelo que leva em conta a redistribuição de carga assumindo que cada sítio atômico é representado por um ponto polarizável.

3.2 Método de Thole

Para descrever corretamente o efeito da redistribuição de carga numa determinada molécula devido a interação com as moléculas vizinhas, é necessário descrever corretamente a polarizabilidade molecular. Vimos no capítulo anterior que a polarizabilidade molecular pode ser obtida diretamente através da expressão do dipolo elétrico molecular considerando uma situação em que a molécula encontra-se numa região de campo elétrico uniforme. Um método alternativo ao descrito no capítulo anterior para o cálculo da polarizabilidade molecular, que faz suposições diferentes, foi desenvolvido na década de 70 [46, 47]. O método se baseia na suposição de que a molécula é formada por um arranjo de átomos N_a , considerando que cada átomo é representado por um ponto polarizável com uma distribuição de carga pontual associada. Para representar as polarizabilidades atômicas, são atribuídos valores universais que são determinados através de ajustes que melhor reproduzem a polarizabilidade molecular experimental de um grupo de moléculas.

O momento de dipolo elétrico induzido num determinado sítio atômico p devido ao campo elétrico gerado pelos outros átomos, é dado por:

$$\vec{\mu}_p = \alpha_p \vec{E}_p, \quad (3.5)$$

onde α_p é a polarizabilidade atômica do átomo p , $\vec{\mu}_p$ e \vec{E}_p representam respectivamente o dipolo induzido e o campo elétrico em p . O campo elétrico no ponto p é expresso por duas contribuições: uma permanente que envolve o campo elétrico gerado pelas cargas permanentes dos outros átomos e a outra corresponde ao campo elétrico de dipolos elétricos induzidos. Portanto:

$$\vec{E}_p = \vec{E}_p^{per} + \sum_{q \neq p}^{N_a} \mathbf{T}_{pq} \vec{\mu}_q, \quad (3.6)$$

onde \mathbf{T}_{pq} é o tensor de dipolo elétrico. O tensor de dipolo elétrico é definido diretamente da expressão que fornece a componente do campo elétrico gerado por um dipolo elétrico $\vec{\mu}$

$$E_j = \left[\frac{\delta_{ij}}{r^3} - \frac{3r_i r_j}{r^5} \right] (\mu_i), \quad (3.7)$$

da seguinte forma:

$$\mathbf{T}_{pq} = \frac{\delta_{ij}}{r_{pq}^3} - \frac{3r_i r_j}{r_{pq}^5}. \quad (3.8)$$

Substituindo (3.6) em (3.5), obtemos a expressão do dipolo induzido no átomo p

$$\vec{\mu}_p = \alpha_p \left[\vec{E}_p^{per} + \sum_{p \neq q}^{N_a} \mathbf{T}_{pq} \vec{\mu}_q \right]. \quad (3.9)$$

Para obter os dipolos induzidos em cada sítio, realiza-se um cálculo auto-consistente tendo como entrada o conhecimento do campo elétrico gerado pelas cargas permanentes, o tensor de dipolo elétrico e os valores das polarizabilidades atômicas. Assumindo que o tensor de dipolo elétrico pode ser expresso como uma super-matriz simétrica de dimensão $3N_a \times 3N_a$ para representar as interações entre todos os sítios, podemos agrupar as expressões para os dipolos induzidos em cada sítio na forma matricial e rearranjar a expressão (3.9) da seguinte forma:

$$(\alpha^{-1} - \mathbf{T}) \cdot \vec{\mu} = \vec{E}. \quad (3.10)$$

onde o tensor de polarizabilidade atômica α é definido por uma super-matriz de dimensão $3N_a \times 3N_a$, $\vec{\mu}$ e \vec{E} são definidos como super-vetores de dimensão $3N_a$.

Para se obter a polarizabilidade molecular de uma molécula isolada se usa \vec{E}^{ext} no lugar de \vec{E}_p^{per} em (3.6). Definindo a matriz inversa $\mathbf{B} = (\alpha^{-1} - \mathbf{T})^{-1}$, a polarizabilidade molecular em resposta a um campo elétrico uniforme externo \vec{E}^{ext} é obtida fazendo a contração de \mathbf{B} da seguinte forma:

$$\vec{\mu}_{mol} = \left[\sum_{p=1}^{N_a} \sum_{q=1}^{N_a} \mathbf{B}_{pq} \right] \vec{E}^{ext} = \alpha_{mol} \vec{E}^{ext}, \quad (3.11)$$

a diagonalização de α_{mol} produz as 3 componentes da polarizabilidade molecular. Embora o método seja capaz de reproduzir as polarizabilidades moleculares experimentais de um grande número de moléculas, para alguns tipos de moléculas observou-se resultados inconsistentes que apresentavam divergências para as polarizabilidades moleculares.

Considerando uma molécula diatômica formada pelo átomos A e B , as polarizabilidades paralela e perpendicular ao eixo de ligação entre os átomos fornecem os seguintes resultados:

$$\alpha_{0^\circ} = \frac{\alpha_A + \alpha_B + 4\alpha_A\alpha_B/r^3}{(1 - 4\alpha_A\alpha_B/r^6)}, \quad (3.12)$$

$$\alpha_{90^\circ} = \frac{\alpha_A + \alpha_B - 2\alpha_A\alpha_B/r^3}{(1 - \alpha_A\alpha_B/r^6)}. \quad (3.13)$$

Note que, quando r se aproxima de $(4\alpha_A\alpha_B)^{1/6}$, a componente associada a polarizabilidade paralela tende ao infinito produzindo polarizabilidade infinita.

Motivado a resolver essa inconsistência Thole, em 1981 [48], propôs uma modificação que foi capaz de remover a divergência observada anteriormente. Thole assumiu que os

átomos mais próximos tratados como pontos polarizáveis, podiam ser redefinidos como pontos difusos. Basicamente o que Thole fez foi trocar o potencial eletrostático associado a uma carga pontual $\varphi_{pontual}$ por um potencial φ_{difuso} que representa o potencial gerado por uma determinada distribuição de carga associada ao átomo. Em seu artigo [48], Thole estabeleceu algumas considerações que permitiram redefinir o tensor de dipolo elétrico em termos do potencial eletrostático φ_{difuso} , da seguinte forma:

$$(T_{pq})_{ij} = (\alpha_p \alpha_q)^{-1/2} t_{ij}(\vec{u}) = -\frac{\partial^2 \varphi(\vec{u})_{difuso}}{\partial u_i \partial u_j}, \quad (3.14)$$

onde $\vec{u} = \vec{r}/(\alpha_p \alpha_q)^{1/6}$ é um parâmetro adimensional e $t_{ij}(\vec{u})$ é uma função de forma que não depende de p e q .

Das relações $\partial f(u)/\partial u_i = (u_i/u)f'(u)$ e $\partial u_i/\partial u_j = \delta_{ij}$, é fácil ver que

$$t_{ij}(\vec{u}) = -\frac{\varphi'_{difuso}}{u} \left(\delta_{ij} - \frac{u_i u_j}{u^2} \right) - \left(\frac{u_i u_j}{u^2} \right) \varphi''_{difuso}. \quad (3.15)$$

Para determinar o potencial φ_{difuso} , Thole propôs 4 distribuições de cargas distintas que melhor ajustaram as polarizabilidades molecular de um determinado grupo de moléculas respeitando as condições exigidas pela função de forma t . Para cada uma das distribuições de cargas propostas por Thole, ele obteve a relação φ'/u por meio de um ajuste e substituiu em (3.15) para determinar a função de forma que está relacionada com o tensor de dipolo elétrico. Dessa forma foi possível obter os valores das polarizabilidades atômicas universais que melhor ajustaram a polarizabilidade molecular das moléculas investigadas.

Dentre as propostas de Thole para representar a distribuição de carga dos átomos, podemos mencionar aquela que foi adotada no trabalho [17], onde foi investigado o efeito de polarização para sistemas formados por moléculas de Alq_3 :

$$\rho = \frac{3a}{4\pi} \exp(-au^3), \quad (3.16)$$

onde a é uma constante de amortecimento que controla a distribuição de carga difusa. Para essa distribuição de carga, Thole obteve que $\varphi'/u = -u^3(1 - e^{-au^3})$ que, substituindo em (3.15), fornece:

$$\mathbf{T}_{pq}(\vec{r}) = (\alpha_p \alpha_q)^{-1/2} t(\vec{r}/(\alpha_p \alpha_q)^{1/6}) = \lambda_3 \left(\frac{\delta_{pq}}{r^3} \right) - \lambda_5 \left(\frac{3r_p r_q}{r^5} \right), \quad (3.17)$$

onde os λ 's são coeficientes de amortecimento expressos por [49, 50]:

$$\lambda_3 = 1 - \exp(-au^3)$$

e

$$\lambda_5 = 1 - (1 + au^3) \exp(-au^3).$$

Com essas alterações foi possível remover as indesejáveis divergências que o método até então apresentava para as polarizabilidades molecular.

Uma maneira de tornar o método ainda mais preciso, foi proposta nos trabalhos [49, 50]. Nesses trabalhos assumiu-se que o campo elétrico permanente poderia ser representado pelos multipolos de Stones, conhecidos também como DMA (Distributed Multipoles Analysis) [51]. A idéia consiste numa tentativa de representar o potencial molecular usando os campos gerados pelas cargas, dipolos e quadrupolos permanentes de cada átomo. Em outras palavras, ao invés de associar apenas uma carga a cada átomo se associam uma carga, um dipolo e um quadrupolo a cada átomo. Dessa forma o campo eletrostático molecular fica melhor representado.

Sendo assim, para calcular a energia de um determinado sistema molecular considerando o método de Thole, é necessário i) encontrar os DMA para a molécula isolada, ii) montar o tensor de dipolo elétrico \mathbf{T} , iii) calcular o campo elétrico \vec{E} nas posições atômicas gerados pelos DMA e iv) resolver o sistema (3.10) para obter os dipolos induzidos que representam o efeito da redistribuição de carga. A energia é então obtida através da expressão:

$$U = \frac{1}{2} \vec{\mu} \cdot (\alpha^{-1} - \mathbf{T}) \cdot \vec{\mu} - \vec{E} \cdot \vec{\mu}. \quad (3.18)$$

Essa energia só não leva em conta a interação entre os multipolos permanentes. Mas inclui a resistência do átomo em polarizar ($1/2 \vec{\mu} \cdot \alpha^{-1} \cdot \vec{\mu}$), a interação dos dipolos induzidos $\vec{\mu}$ com os multipolos permanentes ($-\vec{E} \cdot \vec{\mu}$) e a interação entre os dipolos induzidos ($-1/2 \vec{\mu} \cdot \mathbf{T} \cdot \vec{\mu}$).

Nesse capítulo, discutimos duas propostas para representar a energia de um determinado sistema molecular. Iniciamos nossa discussão com o método ESP, o qual assume que a energia do sistema é tomada como sendo a energia eletrostática devido à interação entre as cargas ESP. Vimos também o método de Thole, que em comparação com o método ESP, apresenta uma descrição melhor da energia eletrostática porque leva em conta a redistribuição de carga da molécula. No próximo capítulo, iremos discutir os resultados que validam o método de Hückel estendido e discutiremos também os resultados obtidos

para o cálculo da energia de polarização de um dímero de benzeno considerando os métodos de Hückel estendido, ESP e Thole. Como efeito de comparação entre os métodos, assumiremos que as cargas permanentes tanto no método ESP como no método de Thole serão representadas pelas cargas de Mulliken, com o conhecimento das cargas de Mulliken determina-se os momentos de dipolos e quadrupolos permanentes usados no método de Thole. Em virtude do método ESP não levar em conta a redistribuição de carga e por não utilizarmos nessa tese as cargas ESP, vamos denominá-lo a partir de agora de carga-fixa (*FC*). Em contrapartida, o método de Thole que leva em conta a redistribuição de carga, denominaremos de carga-polarizável (*PC*).

Resultados e Discussões

Na primeira parte dos nossos resultados, iremos mostrar os procedimentos utilizados para calcular o momento de dipolo molecular e as energias das moléculas de oligoacenos usando o método de Hückel estendido. O momento de dipolo molecular obtido numa situação de campo elétrico uniforme possibilita determinar a polarizabilidade molecular média da molécula. Foi baseado nisso, que calculamos as polarizabilidades para as moléculas dos oligoacenos em 3 situações: neutra, ânion e cátion usando o método de Hückel estendido com o propósito de validar o método. Comparamos os nossos resultados com os resultados obtidos via *ab initio* usando o método DFT(B3LYP)/(DZV e TZV), ou seja, usamos o método DFT com o funcional B3LYP e com as bases DZV e TZV. Para as moléculas de benzeno, naftaleno e antraceno, usamos a base TZV, para as outras duas moléculas de oligoacenos, tetraceno e pentaceno, o sistema não convergiu na determinação do mínimo de energia quando usamos a base TZV, portanto, para essas moléculas usamos a base DZV. Os cálculos das polarizabilidades dos oligoacenos foram obtidos com o programa GAMESS.

Veremos que o método de Hückel estendido reproduz satisfatoriamente a polarizabilidade média obtida pelo método *ab initio*. Uma outra comparação que fizemos consistiu em comparar as afinidades eletrônicas e os potenciais de ionização obtidos via Hückel com os resultados obtidos via *ab initio*. Veremos que o método de Hückel estendido foi capaz de reproduzir de forma satisfatória os resultados *ab initio*. Uma quantidade essencial nesses cálculos é a carga líquida concentrada nos átomos. A partir das cargas líquidas pode-se relacionar a teoria com as propriedades observáveis de uma molécula como, por exemplo, o momento de dipolo molecular. Existem várias interpretações para a carga líquida concentrada nos átomos. Nós nos basearemos na interpretação feita por Mulliken. Escolhemos as cargas de Mulliken porque, além dela reproduzir resultados confiáveis

para uma grande classe de sistemas moleculares, ela é obtida diretamente a partir dos coeficientes (obtidos da equação secular (2.22)) que representam os orbitais moleculares.

4.1 Interpretação de Mulliken para a Carga Eletrônica

O operador que expressa a densidade de números de elétrons, é dado por:

$$\hat{\rho}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \hat{\mathbf{R}}_i), \quad (4.1)$$

onde $\hat{\rho}$ é o operador densidade eletrônica no ponto \mathbf{r} e $\hat{\mathbf{R}}_i$ a posição do elétron i . A densidade de carga num determinado estado de N elétrons, $|\psi\rangle$, é:

$$\rho(\mathbf{r}) = \langle \psi | \hat{\rho}(\mathbf{r}) | \psi \rangle. \quad (4.2)$$

Considerando que o estado $|\psi\rangle$ é um determinante de Slater de $N/2$ orbitais moleculares duplamente ocupados (camada fechada) obtemos:

$$\rho(\mathbf{r}) = 2 \sum_{i=1}^{N/2} \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}), \quad (4.3)$$

onde a soma se estende sobre todos os orbitais moleculares ocupados.

Expressando os orbitais moleculares como uma combinação linear de orbitais atômicos, obtemos:

$$\rho(\mathbf{r}) = 2 \sum_{i=1}^{N/2} \sum_{\chi_\mu=1}^{N_{at}} \sum_{\chi_\nu=1}^{N_{at}} c_{\mu i}^* c_{\nu i} \langle \chi_\mu | \mathbf{r} \rangle \langle \mathbf{r} | \chi_\nu \rangle. \quad (4.4)$$

Integrando em todo o espaço, e usando a relação de ortogonalidade (2.23), encontramos que o número total de elétrons é dado por:

$$N = \sum_{\chi_\mu=1}^{N_{at}} \sum_{\chi_\nu=1}^{N_{at}} P_{\mu\nu} S_{\mu\nu}, \quad (4.5)$$

onde

$$P_{\mu\nu} = 2 \sum_{i=1}^{N/2} c_{\mu i}^* c_{\nu i}, \quad (4.6)$$

é a matriz densidade eletrônica.

Mulliken interpretou que os termos diagonais $P_{\mu\mu}S_{\mu\mu} = P_{\mu\mu}$ expressa a população eletrônica no orbital atômico χ_μ enquanto os termos não-diagonais $P_{\mu\nu}S_{\mu\nu} + P_{\nu\mu}S_{\nu\mu}$, representam a população eletrônica na ligação entre os orbitais atômicos χ_μ e χ_ν [52, 53].

Dessa forma, a carga eletrônica associada a um determinado átomo, é dada por:

$$Q_{at} = \sum_{\chi_\mu \in at} \sum_{\chi_\nu=1}^{N_{at}} \frac{1}{2} (P_{\mu\nu}S_{\mu\nu} + P_{\nu\mu}S_{\nu\mu}), \quad (4.7)$$

onde χ_μ representa um dos orbitais atômicos pertencentes ao átomo em questão. De posse da carga eletrônica localizada num determinado átomo, a carga líquida do átomo é obtida quando se leva em conta a carga nuclear do átomo, em outras palavras, a carga líquida é expressa por $Q_{at} + Z_{at}$, onde Z_{at} é o número atômico efetivo do átomo, igual ao seu número de elétrons de valência. Tipicamente $Z_{at}(C) = 4$ para o Carbono e $Z_{at}(H) = 1$ para o Hidrogênio.

Uma vez que a carga líquida de cada átomo de um determinado sistema molecular é obtida, pode-se então calcular o momento de dipolo elétrico molecular expresso em termos da distribuição de carga nos átomos.

4.2 Momento de Dipolo Elétrico Molecular

O valor médio do operador de dipolo elétrico de um estado $|\psi\rangle$ representado por um determinante de Slater de $N/2$ orbitais moleculares ocupados, é dado por:

$$\mathbf{p}_e = -2 \sum_{i=1}^{N/2} \langle \psi_i | \hat{\mathbf{R}} | \psi_i \rangle, \quad (4.8)$$

onde $|\psi_i\rangle$ são os orbitais moleculares duplamente ocupados.

Podemos reescrever a expressão (4.8) em termos dos orbitais atômicos, da seguinte forma:

$$\mathbf{p}_e = - \sum_{\chi_\mu=1}^{N_{at}} \sum_{\chi_\nu=1}^{N_{at}} P_{\mu\nu} \langle \chi_\mu | \hat{\mathbf{R}} | \chi_\nu \rangle. \quad (4.9)$$

Os elementos de matriz de $\hat{\mathbf{R}}$ entre orbitais atômicos pertencentes a átomos diferentes, tendem a zero e pouco contribuem na expressão para o dipolo elétrico. Portanto, podemos

ignorar esses termos e reescrever a expressão para o dipolo elétrico como sendo:

$$\mathbf{p}_e = - \sum_{at} \sum_{\chi_\mu \in at} \sum_{\chi_\nu \in at} P_{\mu\nu} \langle \chi_\mu | \hat{\mathbf{R}} | \chi_\nu \rangle. \quad (4.10)$$

Os elementos de matriz diagonais são $\langle \chi_\mu | \mathbf{R} | \chi_\mu \rangle = \mathbf{R}_{at}$, onde \mathbf{R}_{at} é a posição do núcleo do átomo ao qual os orbitais atômicos pertencem.

Os elementos não-diagonais são calculados considerando os orbitais atômicos de Slater, por exemplo, se desejamos calcular o elemento de matriz de \mathbf{R} entre um orbital atômico $2s$ com um orbital atômico $2p_x$ na direção X , usamos a expressão $\langle 2s | \hat{X} | 2p_x \rangle = 5/(2\sqrt{3}\zeta)$, com ζ sendo o expoente orbital [54].

O momento de dipolo elétrico total na molécula, denominado de momento de dipolo elétrico molecular é obtido adicionando a contribuição nuclear na expressão do dipolo elétrico (4.10), ou seja:

$$\mathbf{p}_{mol} = \sum_{at} \mathbf{R}_{at} (Z_{at} - \sum_{\chi_\mu \in at} P_{\mu\mu}) - \sum_{at} \sum_{\chi_\mu \neq \chi_\nu \in at} P_{\mu\nu} \langle \chi_\mu | \mathbf{R} | \chi_\nu \rangle. \quad (4.11)$$

Note que o primeiro termo envolve apenas a parte diagonal da expressão (4.7). Portanto, ele expressa a contribuição da carga líquida atômica. O segundo termo corresponde ao termo de hibridização dos orbitais atômicos residentes num mesmo átomo.

O problema da expressão (4.11) é que, para a molécula neutra, ela depende da escolha da origem do sistema. Pois

$$\sum_{at} \sum_{\chi_\mu \in at} P_{\mu\mu} \neq \sum_{at} Z_{at} = N$$

Para corrigir este problema precisamos considerar as cargas nas ligações entre os átomos que foram ignoradas em (4.10). Vamos aproximar o elemento de matriz de \hat{R} entre orbitais atômicos localizados em átomos diferentes por:

$$\langle \chi_\mu | \mathbf{R} | \chi_\nu \rangle \approx \frac{(\mathbf{R}_{at} + \mathbf{R}'_{at}) S_{\mu\nu}}{2}. \quad (4.12)$$

Usando a relação acima e escrevendo \mathbf{p}_e na sua forma simétrica,

$$\mathbf{p}_e = \sum_{\chi_\mu=1}^{N_{at}} \sum_{\chi_\nu=1}^{N_{at}} \frac{1}{2} (P_{\mu\nu} \langle \chi_\mu | \mathbf{R} | \chi_\nu \rangle + P_{\nu\mu} \langle \chi_\nu | \mathbf{R} | \chi_\mu \rangle), \quad (4.13)$$

obtemos que a expressão do momento de dipolo elétrico molecular é expressa por:

$$\mathbf{p}_{mol} = \sum_{at} \mathbf{R}_{at} (Z_{at} + Q_{at}) - \sum_{at} \sum_{\chi_\mu \neq \chi_\nu \in at} P_{\mu\nu} \langle \chi_\mu | \mathbf{R} | \chi_\nu \rangle. \quad (4.14)$$

Essa expressão, para a molécula neutra, não depende da escolha da origem do sistema de coordenadas, essa será a expressão que usaremos nessa tese. Veremos na próxima seção como determinar a polarizabilidade molecular a partir do cálculo do momento de dipolo elétrico molecular.

4.3 Polarizabilidades dos Oligoacenos

Quando uma molécula, neutra ou carregada, está sujeita a um campo elétrico uniforme \mathbf{E} infinitesimal, a carga líquida da molécula interage com o campo \mathbf{E} de modo a se redistribuir pela molécula. A redistribuição de carga na molécula provoca o surgimento de um momento de dipolo elétrico induzido molecular, que está diretamente relacionado com o campo \mathbf{E} e com uma quantidade intrínseca da molécula denominada polarizabilidade molecular:

$$\mathbf{p}_{mol} = \alpha \mathbf{E}. \quad (4.15)$$

O tensor de polarizabilidade α representa a capacidade que a molécula tem de mudar sua distribuição eletrônica em resposta ao campo elétrico externo \mathbf{E} . Através da relação (4.15), pode se determinar o tensor de polarizabilidade molecular conhecendo-se o valor do campo elétrico \mathbf{E} e o momento de dipolo elétrico molecular \mathbf{p}_{mol} , expresso pela equação (4.14).

Para determinar a polarizabilidade elétrica molecular das moléculas de oligoacenos usando o método de Hückel estendido, primeiramente usamos um cálculo *ab initio* usando o programa GAMESS para determinar as geometrias otimizadas das moléculas [55], as componentes das polarizabilidades e a polarizabilidade média de cinco moléculas de oligoacenos: benzeno, naftaleno, antraceno, tetraceno e pentaceno. Para otimizar as geometrias e calcular as polarizabilidades das moléculas de oligoacenos, escolhemos o método *ab initio* que reproduziu o melhor resultado para a molécula de benzeno neutra. Ou seja,

utilizamos o método que produziu o menor erro considerando os resultados experimentais para as coordenadas otimizadas e para a polarizabilidade molecular média da molécula de benzeno neutra. Uma justificativa disso é o fato de que estamos interessados em verificar se o método de Hückel estendido é capaz de reproduzir os cálculos obtidos via *ab initio* para o tipo de sistemas que estamos interessados em investigar, ou seja, os sistemas π . Assumiremos que dentre os métodos *ab initio* que utilizamos para calcular as quantidades moleculares da molécula de benzeno neutra, aquele que produzir os valores mais próximos dos resultados experimentais, será o método que reproduzirá os valores mais precisos para todas as outras moléculas. Se o método de Hückel estendido for capaz de reproduzir os resultados *ab initio*, ilustraremos o efeito de polarização devido ao confinamento de carga para o caso de um dímero de benzeno. Para otimizar a geometria da molécula de benzeno neutra, utilizamos a simetria hexagonal D_6h , isto porque as cargas se distribuem de maneira uniforme pela molécula. Em contrapartida, para o ânion de benzeno, as cargas se distribuem de tal forma que ocorre uma preferência em ocupar os dois Carbonos das extremidades da molécula de forma que a repulsão eletrostática entre esses carbonos ocasione um alargamento conferido à molécula, figura (4.1). Esse comportamento é verificado em todas as moléculas carregadas (ânion e cátion) e neutras com excessão do benzeno neutro. Por isso nós otimizamos o benzeno neutro na simetria D_6h e usamos a simetria D_2h para todos os outros casos. No trabalho [56], verificou-se com cálculos *ab initio*, que o ânion de benzeno é estável na simetria D_2h para duas formas distintas, em outras palavras, existem duas formas distintas para o mesmo valor da energia e a distribuição de carga difere em cada um desses casos. Numa das estruturas estáveis da molécula na simetria D_2h , a carga líquida devido o elétron adicional se distribui de maneira uniforme em 4 dos 6 Carbonos da molécula em contrapartida, na outra estrutura estável, a carga líquida devido o elétron adicional se distribui em apenas 2 dos 6 Carbonos da molécula de benzeno. Nessa tese, a escolha do método *DFT*, da base *TZV* e do funcional *B3LYP*, nos levou a obter a forma para a estrutura estável do ânion de benzeno investigada no trabalho [56], em que a carga líquida devido o elétron adicional se distribui em 4 dos 6 Carbonos da molécula de benzeno.

Na simetria D_6h a molécula é representada por duas distâncias características: r_{CC} que corresponde a distância da ligação constituída de dois átomos de Carbono e r_{CH} correspondente a distância da ligação entre um Carbono e um Hidrogênio. De posse dessas duas distâncias, calculamos o erro absoluto com relação ao resultado experimental da seguinte forma:

$$erro = |r_{CC} - r_{CC}^*| + |r_{CH} - r_{CH}^*|, \quad (4.16)$$

onde r_{CC}^* e r_{CH}^* são as distancias experimentais[57].

Nas tabelas 4.1 e 4.2 mostramos os resultados obtidos para os diferentes níveis de aproximação, usados para calcular as coordenadas otimizadas e as polarizabilidades.

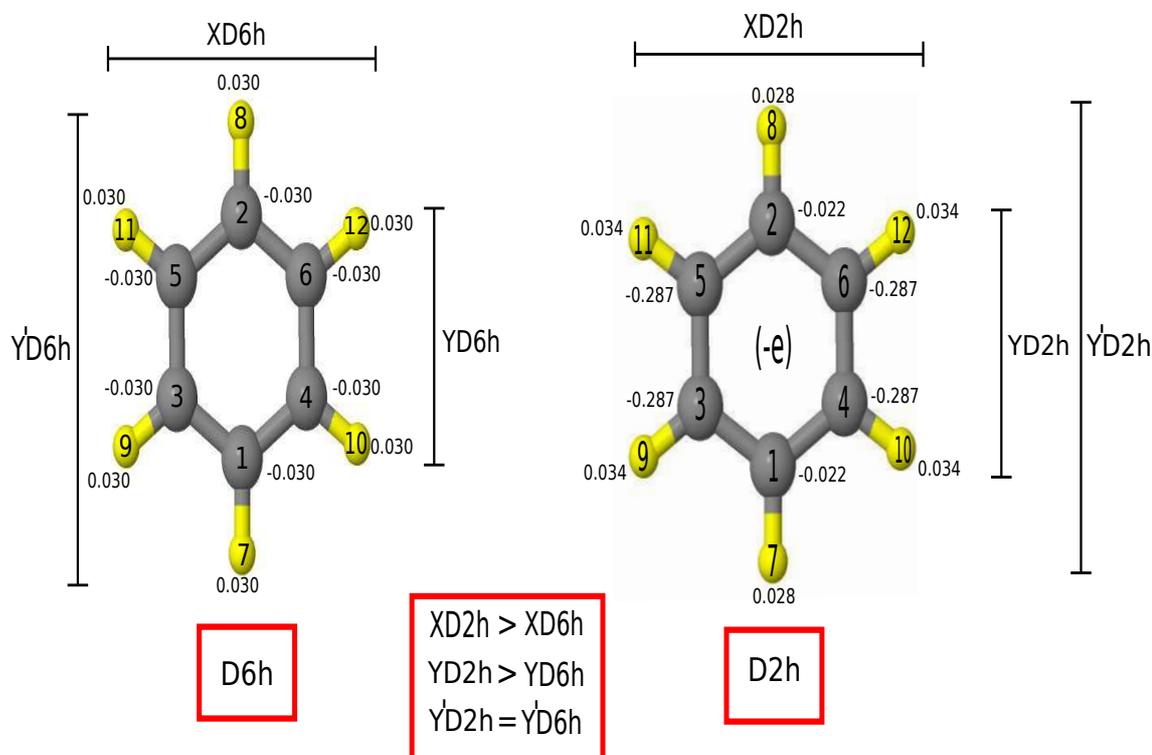


Figura 4.1: À cima temos a distribuição das cargas líquidas de Mulliken em unidades de e para a molécula neutra na simetria D_{6h} e carregada na simetria D_{2h} . Note que as cargas se distribuem simetricamente entre os átomos de Carbonos e Hidrogênios quando a molécula encontra-se neutra. Quando a molécula encontra-se carregada com um elétron, as cargas se distribuem essencialmente entre os Carbonos das extremidades 3 – 5 e 4 – 6, a repulsão eletrostática entre os elétrons localizados nas extremidades ocasionam um alargamento na molécula que passa a ser representada pela simetria D_{2h} . As posições atômicas dos Carbonos 1 e 2, assim como a dos Hidrogênios 7 e 8, permanecem inalteradas quando a molécula muda de simetria.

-	HF Å	DFT Å	Base
erro	$1,648.10^{-2}$	$1,717.10^{-2}$	STO-3G
erro	$1,510.10^{-2}$	$1,127.10^{-2}$	DZV
erro	$2,011.10^{-2}$	$6,389.10^{-3}$	TZV

Tabela 4.1: Coordenadas otimizadas para a molécula de benzeno neutra. Os valores experimentais que foram comparados foram extraídos da referência [57].

Uma vez que o método DFT(B3LYP)/TZV produziu os melhores resultados tanto para a otimização da geometria quanto para a polarizabilidade da molécula de benzeno neutra, admitiremos que esse método é o que produz a melhores geometrias e as melhores

-	-	HF	-	-
-	α_{xx}	α_{yy}	α_{zz}	α_{med}
STO-3G	9.48658	9.48658	2.20072	7.05796
DZV-3G	10.81360	10.81360	4.71805	8.78175
TZV-3G	11.12710	11.12710	5.55982	9.27134
-	-	DFT	-	-
-	α_{xx}	α_{yy}	α_{zz}	α_{med}
<i>STO</i>	9.66197	9.66181	2.28451	7.20276
<i>DZV</i>	10.92967	10.92973	4.57112	8.81017
<i>TZV</i>	11.53304	11.53311	5.53208	9.53274
$\alpha_{med} - Exp$	10.0	10.3	10.7	

Tabela 4.2: Polarizabilidade molecular para a molécula de benzeno neutra calculada com os métodos Hartree-fock e DFT(B3LYP) para diferentes bases. Os resultados experimentais foram tirados das referências [58, 59]. A polarizabilidade média é dada por: $\alpha_{med} = (\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz})/3$.

polarizabilidades para as outras moléculas¹ (neutras e carregadas).

As moléculas foram otimizadas conforme a geometria mostrada na figura (4.2). Onde vemos uma molécula de benzeno neutra (D_{6h}) situada no plano yx com origem no **centro da molécula e com coordenadas z nulas**.

Para calcular a componente do momento de dipolo elétrico molecular, na direção x por exemplo, usando o método de Hückel estendido considerando a geometria da figura (4.2), devemos a priori obter os elementos de matriz $S_{\mu\nu}$ que representam a sobreposição entre os orbitais atômicos χ_μ com χ_ν . Nós obtivemos os elementos de matriz $S_{\mu\nu}$ através do programa YAEHMOP [60], que usa os orbitais de Slater para representar os orbitais atômicos. De posse da matriz $S_{\mu\nu}$, nós empregamos o método de Hückel estendido a fim de obter a matriz densidade eletrônica (4.6) que é usada no cálculo do momento de dipolo elétrico molecular.

Para realizar o cálculo do momento de dipolo molecular procedemos da seguinte forma: i) consideramos um campo elétrico uniforme de módulo 0.001 V/\AA na direção x , conforme mostrado na figura (4.2), esse campo representa um campo infinitesimal. O campo \mathbf{E} ocasionará uma alteração no nível de vácuo da molécula por intermédio da energia eletrostática gerada em todo o espaço $U_E = e\phi = -e\mathbf{E} \cdot \mathbf{R}_{at}$. Vimos, no método de Hückel estendido, que os elementos diagonais na ausência do campo externo são interpretados como o negativo do potencial de Ionização, $\langle \chi_\mu | \hat{H}^0 | \chi_\mu \rangle = -IP_\mu^0$, onde \hat{H}^0 representa o ha-

¹Exceto para as moléculas de Tetraceno e Pentaceno, pois, a convergência não foi alcançada para a determinação do mínimo de energia com a base TZV. Nós usamos para essas duas moléculas a base DZV, que é a antecessora da base TZV na hierarquia das bases.

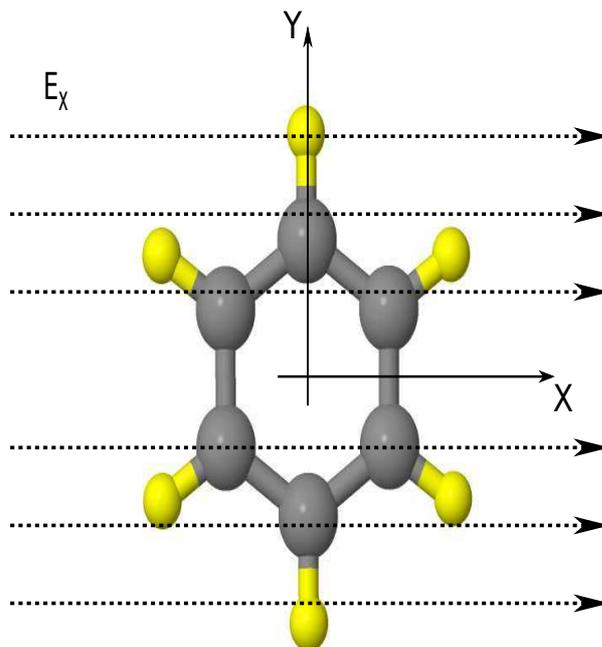


Figura 4.2: Molécula de benzeno otimizada usando DFT(B3LYP)/TZV. A molécula se encontra no plano yx com coordenadas z nulas, a linha tracejada representa um campo elétrico uniforme na direção x .

miltoniano eletrônico (operador de um elétron) sem a presença do campo \mathbf{E} . Na presença do campo \mathbf{E} , o operador hamiltoniano eletrônico torna-se $\hat{H} = \hat{H}^0 - e\phi$. Sendo assim, os elementos diagonais que representam a molécula sob a influência do campo elétrico externo, são expressos por:

$$H_{\mu\mu} = H_{\mu\mu}^0 + e\mathbf{E} \cdot \mathbf{R}_{at}, \quad (4.17)$$

ii) os elementos não diagonais são obtidos através das relações (2.35) e (2.36), conforme discutido no capítulo 2. Por fim, iii) basta diagonalizar a equação secular (2.22) para encontrar os coeficientes que representam os orbitais moleculares a fim de montar a matriz densidade (4.6) e obter a carga líquida a partir de (4.7). O momento de dipolo elétrico molecular na direção x é obtido por meio da expressão (4.14), e a componente da polarizabilidade α_{xx} é obtida através da relação (4.15). Nós repetimos esses procedimentos para um intervalo de valores de K 's, $K = [1, 5]$, considerando um passo de 0,1. Dessa forma nós encontramos o valor da constante K que melhor ajustou o valor das polarizabilidades obtidas via Hückel estendido com as obtidas via *ab initio*².

²O programa GAMESS que usamos para realizar o cálculo *ab initio*, utiliza uma maneira diferente da qual usamos para realizar o cálculo das polarizabilidades, ele obtém as componentes das polarizabilidades através da fórmula: $\alpha_{ij} = -\frac{\partial^2 E_G}{\partial E_i \partial E_j} |_{E=0}$. Onde E_G é a energia do estado fundamental e E_i é a componente do campo elétrico na direção i . Nós calculamos as polarizabilidades com o método de Hückel estendido considerando as duas formas, a exposta nesse capítulo e a forma utilizada pelo Gamess, e ambas produziram exatamente os mesmos resultados.

Procedendo da mesma maneira, porém, aplicando um campo externo nas outras duas direções y e z , encontramos as outras duas componentes das polarizabilidades α_{yy} e α_{zz} que determinam o tensor de polarizabilidade molecular. Na tabela 4.3, temos os valores das polarizabilidades obtidas com o método DFT e com o método de Hückel estendido. Analisando a tabela 4.3, vemos que na maioria dos casos o método de Hückel estendido produz valores para as polarizabilidades médias muito próximos dos obtidos com o método DFT. Quanto às componentes das polarizabilidades, vemos que o método de Hückel estendido produz valores para as componentes das polarizabilidades, α_{xx} , α_{yy} e α_{zz} , que não resultam numa boa concordância com os obtidos via DFT. Note ainda que, o método de Hückel estendido ajusta melhor as componentes longitudinais, α_{xx} e α_{yy} , obtidas via DFT que as polarizabilidades transversais α_{zz} .

A explicação para o método de Hückel estendido ter reproduzido polarizabilidades longitudinais mais precisas que as polarizabilidades transversais, pode ser esclarecida através da figura (4.2) considerando a expressão para a dipolo elétrico molecular (4.14). Na figura (4.2), temos o caso da geometria otimizada do benzeno que se aplica para todas as outras moléculas de oligoacenos, ou seja, todas as moléculas em questão encontram-se no plano yx com coordenadas z nulas. Isto é, todas as moléculas possuem espessura nula ($\mathbf{R}_{at} = 0$), o que implica que o primeiro termo da expressão (4.14), que representa a contribuição da carga líquida, é nulo. Em outras palavras, a componente da polarizabilidade na direção z se deve única e exclusivamente ao termo de hibridização, onde o campo elétrico externo na direção z promove a mistura do orbital atômico $2p_z$ com os outros orbitais $2s$ e $2p$ situados no mesmo átomo de Carbono.

Para constatar isto, nós repetimos o procedimento de ajustar a polarizabilidade obtida via DFT para a molécula de benzeno, desconsiderando o termo de hibridização representado pelo segundo termo na equação (4.14), e obtivemos os valores mostrados na tabela-4.4. Note que, desconsiderando o termo devido a hibridização na equação (4.14), a componente da polarizabilidade α_{zz} é nula para todos os casos, sendo que as duas outras componentes, α_{xx} e α_{yy} , sofrem uma pequena alteração quando comparadas com o cálculo realizado onde a hibridização foi levada em conta.

Note que, para as moléculas de benzeno, naftaleno e antraceno, as polarizabilidades médias obtidas via *ab initio* correspondem a valores muito próximos dos valores experimentais. No entanto, para a molécula de tetraceno ocorre um desvio mais significativo com relação às outras moléculas. Isso indica que devemos testar outros funcionais ou quem sabe outros métodos, tal como o método de teoria de perturbação de Møller–Plesset de segunda ordem MP2, quando analisarmos sistemas de tetraceno e pentaceno.

Embora que o método de Hückel estendido não tenha concordado com os resultados obtidos via *ab initio* para as componentes das polarizabilidades, ele ajusta com determinada precisão os valores para as polarizabilidades médias, o que indica que os efeitos da redistribuição de carga de uma determinada molécula sob o efeito de um campo elétrico externo torna-se bem descrito³. Para empregar o método de Hückel estendido no cálculo da energia de polarização descrita no capítulo 1, além de assegurarmos que o efeito da redistribuição de carga seja bem descrito, devemos ainda ajustar o método de modo que ele reproduza de forma correta a afinidade eletrônica e o potencial de ionização da molécula. Veremos na próxima seção os procedimentos que usamos para ajustar o método de Hückel estendido para calcular as energias que exprimem a afinidade eletrônica e o potencial de ionização.

³Nós também realizamos os cálculos para as polarizabilidades considerando o processo de iteração de carga conforme proposto por [41], no entanto, os resultados obtidos foram piores do que aqueles obtidos sem a iteração de carga.

Molécula	método	α_{xx} (Å^3)	α_{yy} (Å^3)	α_{zz} (Å^3)	α_{med} (Å^3)	K
Benzeno Neutra	DFT	11,4	11,4	5,3	9,3	-
	Hückel	12,6	12,6	1,5	8,9	2,0
Benzeno Ânion	DFT	15,1	12,7	7,0	11,6	-
	Hückel	21,1	12,6	2,5	12,0	1,8
Benzeno Cátion	DFT	9,9	11,2	4,4	8,5	-
	Hückel	9,5	14,4	1,7	8,5	2,1
Exp. Neutra	10,0					
Naftaleno Neutra	DFT	24,0	17,3	8,0	16,4	-
	Hückel	27,7	18,7	2,2	16,2	2,2
Naftaleno Ânion	DFT	30,9	20,2	9,5	20,2	-
	Hückel	37,3	21,0	2,4	20,2	2,2
Naftaleno Cátion	DFT	25,9	17,2	7,0	16,8	-
	Hückel	31,2	17,8	2,0	17,0	2,4
Exp. Neutra	16,5					
Antraceno Neutra	DFT	41,5	23,6	10,8	25,3	-
	Hückel	47,3	27,1	2,8	25,7	2,3
Atraceno Ânion	DFT	55,4	26,2	12,2	31,2	-
	Hückel	67,8	25,4	2,7	32,0	2,4
Antraceno Cátion	DFT	49,0	23,2	9,8	27,3	-
	Hückel	57,9	22,2	2,4	27,5	2,6
Exp. Neutra	25,4					
Tetraceno Neutra	DFT	62,6	28,8	10,7	34,0	-
	Hückel	65,6	36,0	3,1	34,9	2,5
Tetraceno Ânion	DFT	85,3	30,7	11,5	42,5	-
	Hückel	95,0	27,9	2,7	41,9	2,8
Tetraceno Cátion	DFT	80,6	28,7	10,1	39,8	-
	Hückel	87,9	26,4	2,5	38,9	2,9
Exp. Neutra	32,3					
Pentaceno Neutra	DFT	89,0	35,4	13,0	45,8	-
	Hückel	85,8	47,8	3,6	45,7	2,6
Pentaceno Ânion	DFT	127,6	37,5	13,8	59,6	-
	Hückel	141,8	35,1	3,0	60,0	2,9
Pentaceno Cátion	DFT	122,9	35,3	12,4	56,8	-
	Hückel	131,8	33,4	2,9	56,0	3,0

Tabela 4.3: Componentes das polarizabilidades e polarizabilidade média das moléculas de oligoacenos neutra, ânion e cátion. Comparação dos valores obtidos via *ab initio* com os obtidos usando o método de Hückel estendido. Os valores experimentais para as polarizabilidades foram extraídos das referências [58, 59].

Molécula	α_{xx} (\AA^3)	α_{yy} (\AA^3)	α_{zz} (\AA^3)	α_{med} (\AA^3)	K
Benzeno-Neutra	13,4	13,4	0,0	8,9	2,0
Benzeno-Ânion	22,0	13,5	0,0	11,8	1,8
Benzeno-Cátion	10,3	15,1	0,0	8,5	2,1

Tabela 4.4: Componentes das polarizabilidades e polarizabilidades média da molécula de benzeno sem levar em conta o efeito da hibridização.

4.3.1 Afinidade Eletrônica e Potencial de Ionização

Na seção anterior, justificamos que o método de Hückel estendido reproduz corretamente a redistribuição de carga das moléculas de oligoacenos no sentido que reproduz a polarizabilidade obtida via *DFT* (as cargas mesmo não foram comparadas). Para que possamos aplicá-lo no cálculo da energia de polarização conforme discutido no capítulo 1, devemos ajustar o método de Hückel estendido de forma que ele reproduza de maneira correta não só a redistribuição de carga, mas também a afinidade eletrônica, $A = E(0) - E(-)$, e o potencial de ionização, $I = E(+) - E(0)$, das moléculas de oligoacenos. Nós calcularemos as afinidades e os potenciais de ionização **adiabáticos**. Na figura (4.3) temos uma representação da superfície de energia potencial E em função da conformação q (geometria molecular) de uma molécula referente a dois estados: N e $N + 1$ elétrons. A afinidade eletrônica vertical é definida como sendo a diferença de energia devido a transição eletrônica entre os pontos 1 e 2, note que ambos os estados de N e $N + 1$ elétrons correspondem a uma mesma conformação q_1 (geometria da molécula neutra). Quando o sistema que encontra-se no ponto 2, com uma conformação q_1 no estado de $N + 1$ elétrons relaxa, ele atinge o ponto de mínimo de energia em 3 com uma conformação q_2 , a diferença de energia entre os pontos 1' e 3 é definida como afinidade eletrônica adiabática. Logo, $A_{vert} > A_{adia}$. Com argumentos semelhantes é possível fazer uma analogia para o potencial de ionização adiabático e vertical.

Para calcular essas quantidades usando o método de Hückel estendido, nós ajustamos o valor da constante K que melhor reproduziu os valores calculados via *ab initio*, ver tabela-4.5.

Notamos da tabela 4.5 que o método de Hückel estendido produz valores próximos dos obtidos com o cálculo *DFT* na maioria dos casos, dessa forma, podemos afirmar que o método de Hückel estendido pode ser utilizado para calcular as energias moleculares de forma precisa.

Nesse capítulo, vimos até agora que o método de Hückel estendido pode ser empregado para descrever corretamente os detalhes moleculares de sistemas consistindo de moléculas

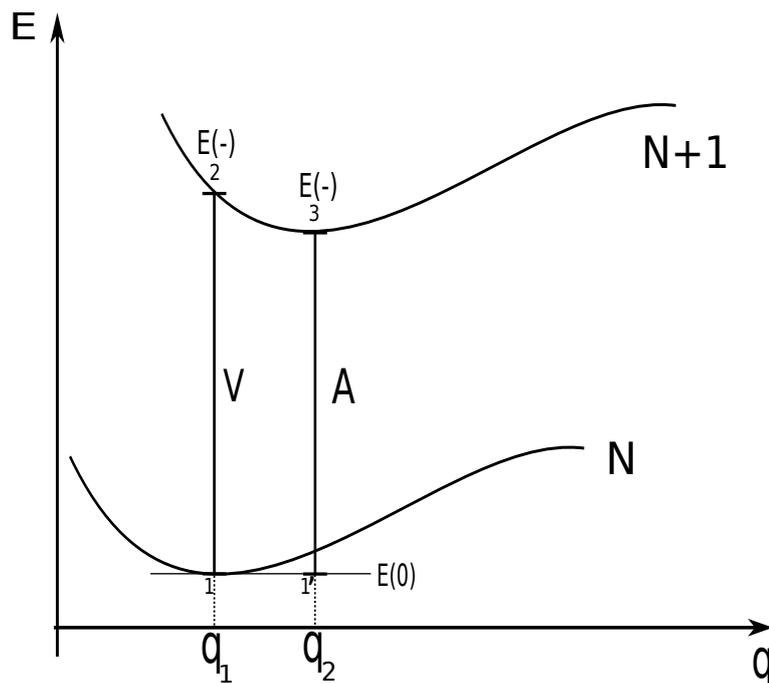


Figura 4.3: Representação da superfície de energia potencial em função da conformação molecular referente aos estados de N e $N + 1$ elétrons. A afinidade eletrônica vertical é definida pela diferença de energias entre os pontos 1 e 2, a afinidade eletrônica adiabática é definida como sendo a diferença de energia entre os pontos 1' e 3.

Molécula	AE/IP	K_n	K_{ion}	Hückel	DFT
Benzeno	AE	1,90	1,83	-1,60	-1,59
Exp.	-1.12				
-	IP	2,12	2,14	8,98	9,09
Exp.	9.24				
Naftaleno	AE	2,00	1,96	-0,39	-0,41
-	IP	1,95	1,91	7,76	7,79
Antraceno	AE	1,85	1,82	0,39	0,40
-	IP	1,84	1,83	7,02	6,99
Tetraceno	AE	2,29	2,27	0,90	0,89
-	IP	3,16	3,20	6,59	6,39
Pentaceno	AE	1,09	1,07	1,19	1,29
-	IP	2,49	2,45	6,44	6,01

Tabela 4.5: Comparação das afinidades eletrônicas AE e potenciais de ionização IP dos oligoacenos calculados usando os métodos de Hückel estendido e DFT. As constantes K_n (neutra), K_a (ânion) e K_c (cátion) representadas por K_{ion} , correspondem as constantes de Wolfsberg-Helmholtz modificada que melhores ajustaram os resultados obtidos via DFT. Os resultados experimentais para a afinidade eletrônica do benzeno neutro foram extraídos das referências [57, 58].

de oligoacenos. Podemos então, aplicar o método de Hückel estendido para calcular a energia de polarização de qualquer um dos cinco tipos de oligoacenos apresentados nesse

capítulo. No entanto, o objetivo central dessa tese consiste em empregar o método de Hückel estendido para descrever o efeito de polarização. Uma vez que o método seja estabelecido, poderemos futuramente investigar o efeito da polarização para qualquer uma das cinco moléculas de oligoacenos.

Geralmente, quando se está interessado em investigar um sistema molecular π (considerando a interação entre elétrons π e σ), assim como os oligoacenos discutidos nesse capítulo, usa-se a molécula de benzeno como um protótipo [61]. Baseado nisso, investigaremos o efeito de polarização de sistemas formados por moléculas de benzeno. Consideraremos o caso do dímero de benzeno, pois o objetivo dessa tese consiste em estabelecer um método de cálculo para a energia molecular considerando a carga confinada na molécula, deixamos a investigação das outras moléculas de oligoacenos como trabalhos futuros.

Uma motivação de estudar a molécula de benzeno em especial, consiste no fato de que ela (assim como a molécula de naftaleno) apresenta um valor negativo para a afinidade eletrônica⁴. Em outras palavras, o ânion de benzeno é instável. Alguns trabalhos investigaram o ânion de benzeno e constataram que o elétron adicional não se difunde pela molécula sendo ejetado num tempo de aproximadamente 1 ps [62]. Dentre os oligoacenos, podemos analisar a estabilidade das moléculas neutras analisando o potencial molecular eletrostático gerado por elas.

Tanto na molécula de benzeno como na molécula de naftaleno, ambas neutras, os elétrons se distribuem pela molécula de forma a ocuparem praticamente toda a extensão molecular disponível, ou seja, a extensão da nuvem eletrônica é da ordem da extensão molecular. Sendo assim, a molécula não comporta a nuvem eletrônica referente a um elétron adicional. Por esse motivo as moléculas de benzeno e naftaleno são instáveis. Por outro lado, à medida que a molécula torna-se maior (antraceno ao pentaceno), surgem regiões cada vez maiores que permitem com que o elétron se difunda pela molécula. Na figura (4.4), mostramos o potencial eletrostático gerado pelas cargas líquidas das moléculas de antraceno, tetraceno e pentaceno, a região vermelha indica um potencial mais negativo e a região azul um potencial mais positivo. À esquerda temos a molécula neutra e a direita o ânion. Note que, à medida que a extensão molecular da molécula neutra aumenta, surgem regiões mais positivas favorecendo a difusão de um elétron adicional, isso é verificado nas figuras da direita, onde vemos que o potencial torna-se mais negativo devido a difusão do elétron que tende a se localizar nas extremidades das moléculas. Isso explica o porquê das afinidades eletrônicas da tabela-4.5 se tornarem cada vez maiores em função do aumento da extensão molecular.

⁴Em teoria de espalhamento a afinidade eletrônica negativa corresponde a uma ressonância de forma.

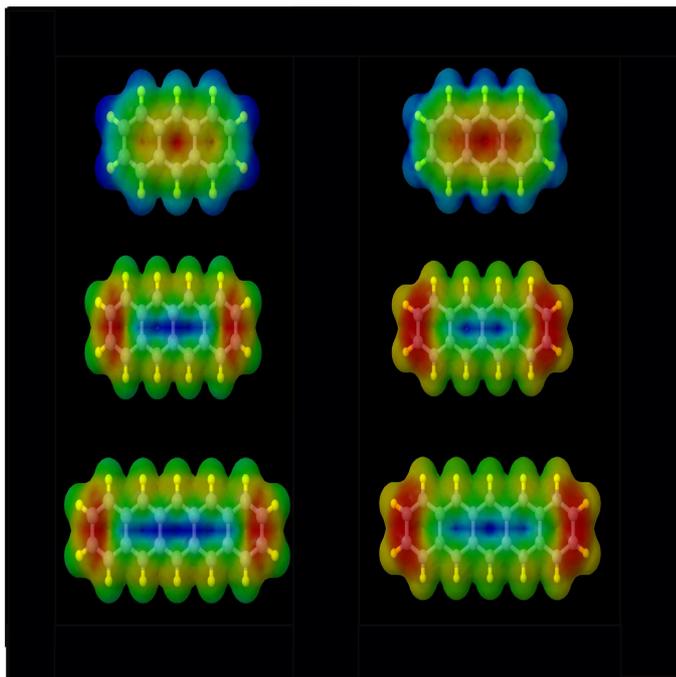


Figura 4.4: Potencial molecular eletrostático gerado pelas cargas líquidas de cada uma das moléculas de oligoacenos neutras (esquerda) e ânion (direita). A região Vermelha representa o potencial mais negativo, enquanto a região azul representa o potencial mais positivo. Quando adiciona-se um elétron à molécula neutra (esquerda), o elétron se difundi pela molécula, sendo que o ânion torna-se estável. Para gerar distribuição de carga líquida ilustrando o potencial molecular eletrostático, nós usamos o método DFT(B3LYP) para as mesmas bases com que as moléculas foram otimizadas usando o programa GAMESS. Para gerar a figura a partir do arquivo de saída do GAMESS, utilizamos o software de Química Quântica JMOL.

Para tratar o problema da energia de polarização para a molécula de benzeno, devemos ajustar as constantes de Wolfsberg-Helmholtz modificada para que produzam simultaneamente os valores mais precisos para as polarizabilidades médias (neutra, ânion e cátion), afinidade eletrônica e potencial de ionização para a molécula de benzeno. Usamos como valores alvos as medidas experimentais para representar a polarizabilidade média da molécula neutra [59], a afinidade eletrônica [18] e o potencial de ionização [63]. Em contrapartida, para as polarizabilidades médias do ânion e do cátion, usamos os resultados obtidos via DFT(B3LYP)/TZV. Para realizar o ajuste simultâneo, escolhemos um intervalo para as constantes de Wolfsberg-Helmholtz modificada que representam as moléculas: neutra, ânion e cátion como sendo respectivamente $K_n = [1, 5]$, $K_a = [1, 5]$ e $K_c = [1, 5]$ considerando um passo de 0,01. Para cada valor fixo das constantes, usa-se o valor da constante K_n para se obter a energia $E(0)$ e a polarizabilidade da molécula neutra α_0 , o valor de K_a para encontrar a energia $E(-)$ e a polarizabilidade do ânion α_a e K_c para se obter $E(+)$ e a polarizabilidade do cátion α_c . Na tabela 4.6, mostramos o ajuste que realizamos para determinar as constantes que melhor produziram simultaneamente

	α_n	α_a	α_c	AE	IP	K_n	K_a	K_c
alvo	10,00	11,71	8,62	-1,12	9,24	-	-	-
Hückel	9,03	10,38	11,10	-1,10	8,93	1,99	1,93	2,02

Tabela 4.6: Tabela dos ajustes simultâneos dos K 's que produziram as melhores polarizabilidades médias: neutra (α_n), ânion (α_a) e cátion (α_c), assim como a afinidade eletrônica adiabática AE e o potencial de ionização adiabático IP. Com exceção da polarizabilidade da molécula de benzeno neutra, cujo valor foi retirado da referência [58], todos os outros valores alvos foram calculados com o método *DFT*.

as polarizabilidades médias (neutra, ânion e cátion), afinidade eletrônica e potencial de ionização.

Serão os valores dos K 's mostrados na tabela 4.6, que utilizaremos nessa tese para calcular a energia de polarização do dímero de benzeno usando o método de Hückel estendido.

Na próxima seção discutiremos os resultados obtidos com o método de Hückel estendido para calcular a energia de polarização de um dímero de benzeno.

4.4 Energia de Polarização de um Dímero de Benzeno

Nessa seção, discutiremos os resultados obtidos para o cálculo da energia de polarização considerando o caso de um dímero de benzeno. Conforme mencionamos anteriormente, a molécula carregada com o elétron/buraco foi otimizada na geometria D_{2h} , enquanto que a molécula neutra foi otimizada na geometria D_{6h} , as moléculas foram otimizadas com o programa GAMESS usando o método DFT/B3LYP(TZV) que foi o método que reproduziu o melhor resultado para as coordenadas experimentais e para a polarizabilidade média do benzeno neutro.

Uma vez que a geometria foi otimizada, obtivemos a matriz de sobreposição $S_{\mu\nu}$ considerando a molécula (neutra/ânion/cátion) isolada, por meio do programa YAEHMOP. O YAEHMOP é um programa que realiza cálculos tomando como base o método de Hückel estendido, ou seja, considera que a base atômica que representa o sistema molecular é formada pelos orbitais atômicos de valência. No caso do benzeno, cada átomo de carbono contribui com 4 orbitais atômicos de valência $\{2s, 2p_{x,y,z}\}$ e cada átomo de Hidrogênio contribui com um único orbital de valência $1s$. A molécula de benzeno possui 6 (NC=6) átomos de Carbono e 6 átomos de Hidrogênio (NH=6), isso implica que a dimensão dos

orbitais atômicos de cada molécula é $DIM=4NC+NH=30$ orbitais atômicos de valência por molécula. Portanto, a matriz de sobreposição $S_{\mu\nu}$ tem dimensão 30×30 . Essa maneira de tratar o problema considerando que as moléculas não se comunicam por meio de seus orbitais atômicos, é uma adaptação que realizamos no método de Hückel estendido para tratar um sistema interagente impondo que a carga permaneça confinada na molécula. Dessa forma, as moléculas só se comunicam devido às interações eletrostáticas e a energia molecular de uma determinada molécula será obtida levando em conta o campo elétrico gerado pelas moléculas vizinhas. Quando Hückel propôs o tratamento de sistemas interagentes [38], ele estava interessado em investigar o processo de transferência de carga (nas ligações) que ocorre devido a sobreposição entre os orbitais atômicos pertencentes a moléculas distintas. Na figura (4.5)-a ilustramos a sobreposição entre dois orbitais atômicos $1s$ (em preto e omitimos todas as outras interações) referentes a dois átomos de Hidrogênio de moléculas distintas. O problema nesse caso não é separável por conta da sobreposição entre os orbitais atômicos das duas moléculas, e as matrizes H e S para esse caso tem dimensão 60×60 . Para N_{mol} moléculas com N_{at} orbitais atômicos cada, o problema de autovalor a se resolver tem dimensão de $N_{mol}N_{at} \times N_{mol}N_{at}$. Para manter a carga confinada na molécula, nós admitimos que os elementos de matriz pertencentes à moléculas distintas são tomados como sendo nulos, ou seja, nós cortamos as ligações existentes entre as moléculas distintas (4.5)-b, e o problema passa então a ser um problema separável. Para N_{mol} moléculas, cada uma com N_{at} orbitais atômicos, devemos resolver N_{mol} problemas de autovalores de dimensão $N_{at} \times N_{at}$, para um dímero de benzeno devemos resolver 2 problemas de autovalor de dimensão 30×30 . Se considerarmos que o número para convergência ser alcançada seja dado por N_{iter} , estimamos que o custo computacional deve ser de $N_{iter}N_{mol}N_{at}^3$. Em adição, devemos incluir o custo computacional para resolver o problema de autovalor que determina o campo em cada átomo, que escala com $N_{iter}N_{mol}^2N_{at}^2$.

A otimização da molécula e a extração dos valores da matriz de sobreposição $S_{\mu\nu}$, correspondem aos arquivos de entrada que usamos para montar o algoritmo para calcular a energia do dímero. Nós calculamos a energia do dímero estabelecendo uma morfologia (orientações das moléculas) em função da separação entre os centros moleculares. Na figura (4.6) temos um dímero de benzeno para uma morfologia em que as duas moléculas situam-se no mesmo plano do sistema de coordenadas. Para calcular a energia do dímero nessa configuração para uma situação não-interagente (sistema gasoso, figura (4.6)-a) usando o método de Hückel estendido, devemos realizar os seguintes procedimentos: i) montar os elementos de matriz diagonais do hamiltoniano tendo o conhecimento dos potenciais de ionização atômicos, para o benzeno temos que $IP_{1s} = 13,6$, $IP_{2s} = 21,4$

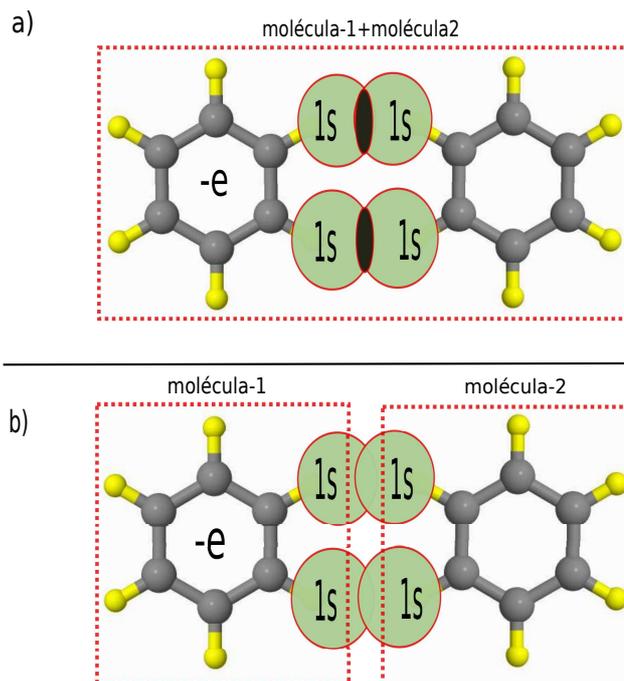


Figura 4.5: Na figura a), a região em preto ilustra a sobreposição (omitindo as sobreposições envolvendo os orbitais $2p$) entre dois orbitais atômicos $1s$ de Hidrogênios localizados em moléculas distintas. Nós assumimos que os elementos de matriz de sobreposição $S_{\mu\nu}$ entre orbitais atômicos pertencentes à moléculas distintas, são tomados como sendo nulos, figura b).

e $IP_{2p} = 11,4$.

ii) Encontrar os termos não-diagonais através da fórmula de Wolfsberg-Helmholtz modificada (2.37). Os elementos de matriz $H_{\mu\nu}$ para uma determinada molécula tem a mesma dimensão da matriz de sobreposição, isto é, 30×30 . A energia do dímero conforme a figura (4.6)-a, é dada pela soma das energias das moléculas individuais, ou seja, $E_{d,g}^{-e} = E(-) + E(0)$, onde os índices inferiores significam d de dímero e g de gasoso, o índice superior $(-e)$ indica que o dímero é carregado com um elétron. Para encontrar as energia $E(-)$ e $E(0)$ das moléculas isoladas, devemos construir a equação secular (2.22) com os elementos de matriz $S_{\mu\nu}$ e $H_{\mu\nu}$ correspondente a cada uma das moléculas neutra/carregada e iii) diagonalizar a equação secular (2.22) individualmente para cada uma das moléculas, como a equação secular consiste num problema de autovalores generalizado, usamos a subrotina do LAPACK, DSPGVD, que consiste num algoritmo de dupla precisão, autovalores generalizado, matriz simétrica e armazenamento padrão[64].

A energia de cada uma das moléculas é então obtida através da expressão (2.25), onde a soma dos níveis (autovalores) se estende sobre todos os orbitais moleculares ocupados. Com os coeficientes c 's (autovetores) que representam um determinado orbital molecular, podemos determinar a carga líquida de Mulliken em cada átomo através da expressão

(4.7). A afinidade eletrônica do dímero para o estado gasoso é dada pela expressão:

$$A_d^g = E_{d,g}^0 - E_{d,g}^{-e} = (2E(0) - (E(-) + E(0))) = E(0) - E(-) = A_g,$$

ou seja, a afinidade eletrônica do dímero para o estado gasoso corresponde a afinidade eletrônica da molécula de benzeno isolada.

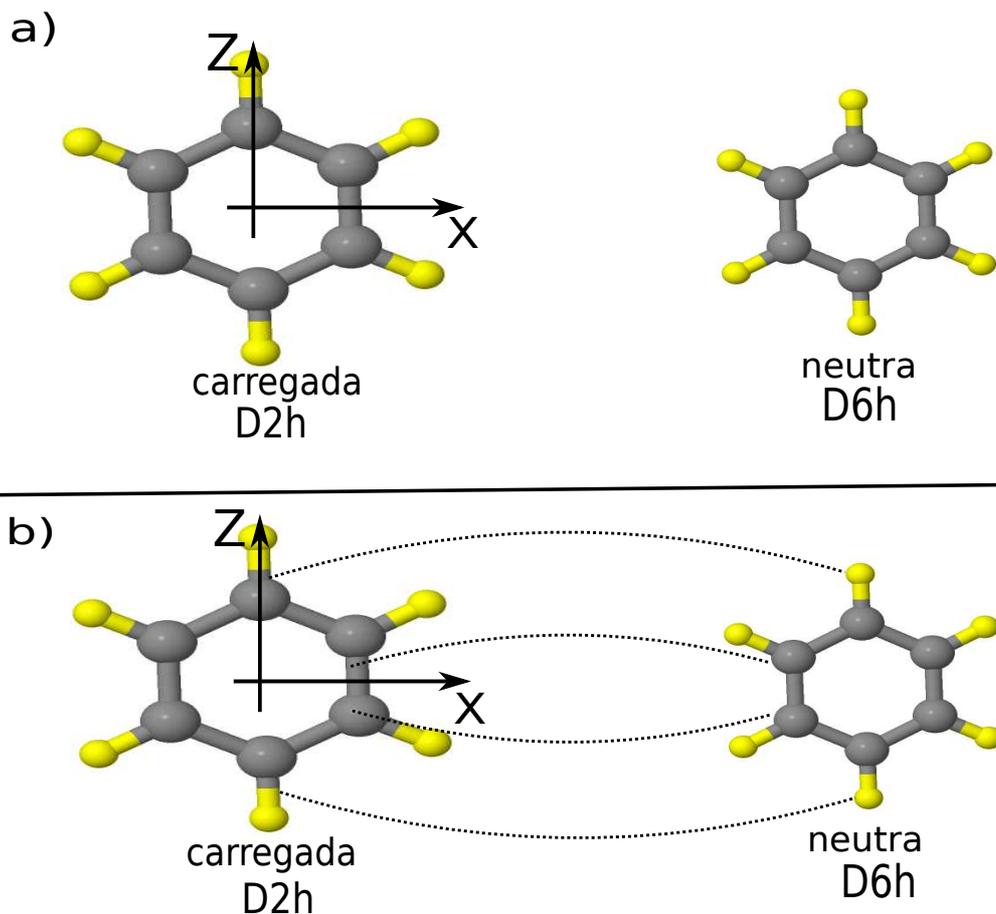


Figura 4.6: Representação de um dímero de benzeno para uma morfologia na qual as moléculas encontram-se num mesmo plano. A figura a) representa o caso não-interagente (estado gasoso) e a figura b) representa o caso em que as moléculas interagem (estado cristalino).

Quando o sistema passa a interagir devido ao campo elétrico gerado pelas cargas líquida de Mulliken determinadas previamente⁵, devemos calcular nas posições atômicas de uma determinada molécula o campo elétrico e potencial eletrostático gerado pela outra molécula (4.6)-b. Os elementos diagonais da molécula na presença do campo devido a outra molécula, $H_{\mu\mu} = H_{\mu\mu}^0 - e\phi(\vec{R})$ (equação (2.34)), são obtidos tendo o conhecimento

⁵O campo elétrico gerado numa determinada posição atômica pertencente a uma molécula, deve ser expresso pela contribuição das cargas da outra molécula mais as cargas situadas na própria molécula. No entanto, quando se considera o campo proveniente das cargas internas, ocorrem distorções exageradas das cargas resultando em valores não-físicos para as energias. Portanto, assume-se que no método de Hückel estendido, a interação interna é de alguma forma incorporada pelo hamiltoniano efetivo.

do potencial eletrostático gerado pela outra molécula e pelos elementos de matriz $H_{\mu\mu}^0$ construídos a partir do potencial de ionização. Para montar os elementos de matriz não diagonais, quando os orbitais atômicos μ e ν pertencem ao mesmo átomo, usamos a relação $H_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^0 + eE_i\langle\mu|\delta\hat{R}_i|\nu\rangle$ (equação (2.35)), o segundo termo representa a hibridização devido à mistura entre os orbitais atômicos μ e ν . Considerando a hibridização entre os orbitais atômicos $2s$ e $2p_x$, por exemplo, podemos representá-los por orbitais atômicos de Slater e escrever $\langle 2s|\hat{X}|2p_x\rangle = 5/(2\sqrt{3}\zeta)$, onde ζ é o expoente orbital, obtemos expressões idênticas para \hat{Y} e \hat{Z} [30]. Os elementos de matriz do operador que representa a molécula sob influência do campo quando os orbitais atômicos μ e ν pertencem a átomos diferentes, é obtido através de $H_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^0 - e\phi_{\langle ij\rangle}S_{\mu\nu}$ (equação (2.36)), onde ϕ é o campo gerado pela outra molécula na posição média entre os orbitais atômicos μ e ν . Uma vez que os elementos de matriz de \hat{H} sob influência do campo foram construídos, basta montar a equação secular (2.22) e diagonalizar conforme discutimos no item iii) para cada uma das moléculas. Esse procedimento é realizado até que as cargas líquidas de Mulliken do sistema alcancem a convergência. No fluxograma da figura (4.7) temos uma representação do processo do método de Hückel para o cálculo da energia de um sistema interagente.

Quando a convergência das cargas de Mulliken é alcançada, a energia do dímero para o caso carregado ($-e$) e neutro (0), é obtida através da expressão:

$$E_{d,c}^{-e} = E(-) + E(0) + U_{nn} - U_{ee}, \quad (4.18)$$

$$E_{d,c}^0 = E(0) + E(0) + U_{nn} - U_{ee}, \quad (4.19)$$

onde c do índice inferior refere-se ao estado cristalino, U_{nn} é a energia eletrostática devido à interação nuclear entre as duas moléculas que não foi incluída nos cálculos que acabamos de discutir e U_{ee} é a energia devido à interação eletrostática das cargas pontuais de Mulliken levada em conta duas vezes quando o sistema foi resolvido para cada uma das moléculas. Quando a energia $E(-)$ (no caso interagente) é calculada levando em conta o campo devido às cargas de Mulliken da outra molécula, a interação eletrônica entre as cargas de Mulliken é contabilizada uma vez. Da mesma maneira, quando a energia $E(0)$ (caso interagente) é calculada, a interação entre as cargas de Mulliken é contabilizada mais uma vez, por isso é necessário incluir o último termo nas expressões (4.18) e (4.19). As energias $E(-)$ e $E(0)$ representam a energia interna (soma das energias correspondentes aos orbitais moleculares ocupados) mais o custo energético para polarizar a molécula. A afinidade eletrônica do dímero na fase cristalina, A_d , é obtida a partir da expressão, $A_d = E_{d,c}^0 - E_{d,c}^{-e}$.

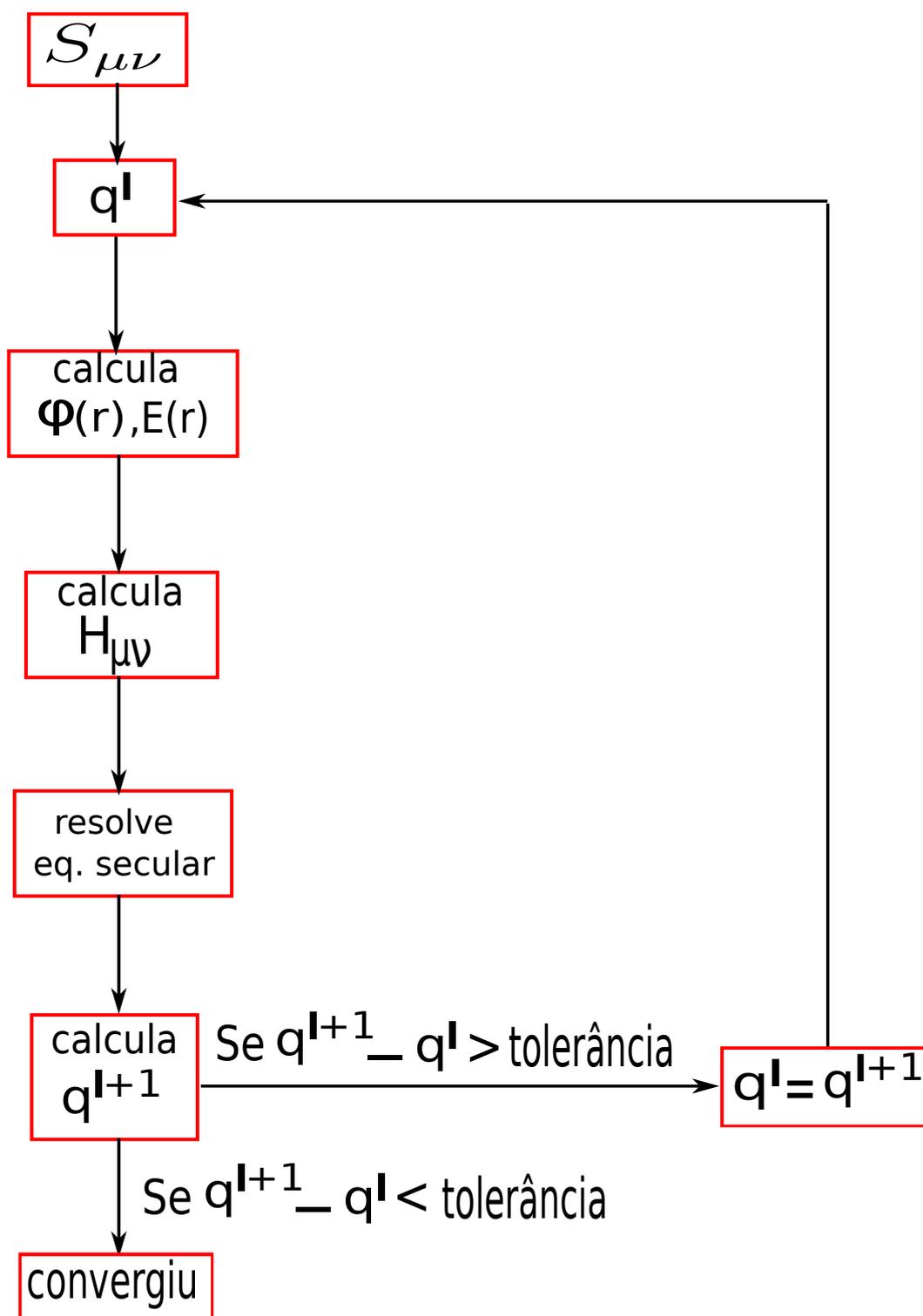


Figura 4.7: Fluxograma ilustrando as operações realizadas no método de Hückel estendido considerando um sistema interagente. Inicialmente determina-se as cargas de Mulliken q^I do sistema, em seguida calcula-se o potencial eletrostático e o campo elétrico na molécula devido as cargas da outra molécula. Em seguida determina-se as alterações dos elementos do hamiltoniano efetivo \hat{H} ocasionados pelo potencial e pelo campo gerado por q^I . Por fim resolve a equação secular e determina-se os coeficientes c^s que determinam q^{I+1} , o sistema converge quando $q^I \approx q^{I+1}$.

Para ilustrar o efeito de polarização devido à redistribuição das cargas líquidas de Mulliken, nós escolhemos a morfologia da figura (4.8), onde as moléculas se encontram num mesmo plano para uma separação molecular de 10\AA . Primeiro calculamos as cargas de Mulliken considerando as moléculas isoladas, em seguida resolvemos o sistema interagente até que a convergência das cargas de Mulliken fosse alcançada. O número fora dos parênteses correspondem ao valor da carga líquida de Mulliken antes das moléculas interagirem, o número entre parênteses representa a variação da carga líquidas de Mulliken depois que a interação é ligada.

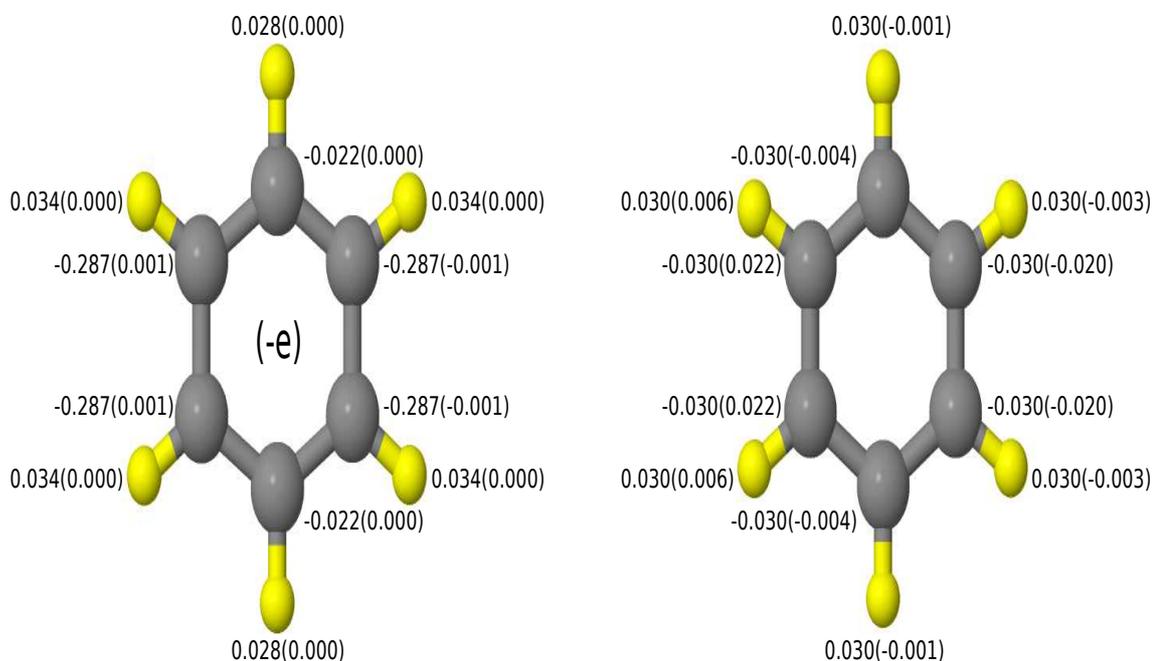


Figura 4.8: À esquerda temos a molécula carregada com um elétron, enquanto que a outra molécula encontra-se neutra. Os números fora dos parênteses representam as cargas líquidas de Mulliken em unidades de e para a molécula isolada. Os números entre parênteses representam a variação das cargas líquidas de Mulliken quando a interação entre as moléculas é considerada. Vemos que o efeito de polarização é mais pronunciado entre os átomos de carbono correspondentes à molécula neutra. A variação das cargas líquidas de Mulliken na molécula carregada é praticamente nula.

Vemos da figura (4.8) que o efeito de polarização devido a formação de dipolos induzidos é muito maior na molécula neutra, sendo que a variação das cargas líquidas de Mulliken é mais acentuada nos átomos de Carbono.

Esse é o primeiro resultado que ilustra o efeito de polarização usando o método de Hückel estendido com a carga permanecendo confinada na molécula. Além do fato do método de Hückel permitir a localização da carga na molécula, ainda vale ressaltar que o tempo que o método de Hückel estendido leva para realizar o cálculo é extremamente inferior ao tempo gasto pelos métodos *ab initio* tradicionais. Para constatar isso, nós comparamos o tempo gasto pelo método de Hückel estendido com o tempo gasto pelo método DFT(B3LYP)/TZV (sem se preocupar com o confinamento de carga) para calcular a energia de um dímero como o da figura (4.8). Rodando ambos os programas numa máquina com clock de 2,4GHz e usando um único processador, o método de Hückel estendido levou um tempo real da ordem de 1s e o método DFT(B3LYP)/TZV levou um tempo real da ordem de 480s (8 min). Mostrando que mesmo que o método DFT fosse capaz de manter a carga confinada na molécula seria inviável o seu uso para sistemas muito grandes.

Analisamos também como que a carga líquida de Mulliken varia em função da separação entre os dímeros (consideramos apenas os átomos de Carbonos, pois verificamos que a variação nos átomos de Carbonos é muito mais acentuada que a variação dos átomos de Hidrogênios, ver figura (4.8)). Na figura (4.9) (a molécula carregada encontra-se na origem), vemos que a variação é mais acentuada para as morfologias (a e b) onde o surgimento de dipolos induzidos é mais pronunciado na molécula neutra. Vimos no capítulo 4, que a polarizabilidade longitudinal é mais acentuada que a polarizabilidade transversa, ou seja, a polarização é maior no plano da molécula (ver tabela 4.3).

Constatamos isso nas figuras (4.9)-a e (4.9)-b, ocorre uma formação maior de dipolos induzidos na molécula neutra, ocasionando uma maior variação das cargas líquidas em função da distância. Nas figuras (4.9)-c e (4.9)-d, onde a molécula neutra praticamente não se polariza, a variação da carga líquida é praticamente desprezível. Em todos os casos, assim como tinha se verificado na figura (4.8), o efeito de polarização é predominante maior na molécula neutra.

Na figura (4.10) (a molécula carregada encontra-se na origem), temos o cálculo da energia de polarização $E_p^- = A_g - A_d$ para 4 conformações diferentes em função da separação dos centros moleculares. Em todos os gráficos nós comparamos os resultados obtidos com o método de Hückel estendido com os métodos de carga fixa (cargas não polarizadas) e cargas polarizáveis conforme explicamos no capítulo 3. A linha preta tracejada que denota o método de carga-fixa, representa a interação carga-quadrupolo. A diminuição da interação eletrostática devido os efeitos da polarização, aparece como uma diferença negativa entre as linhas pretas sólida e tracejada. Note nas figuras (4.10)-c e (4.10)-d, que

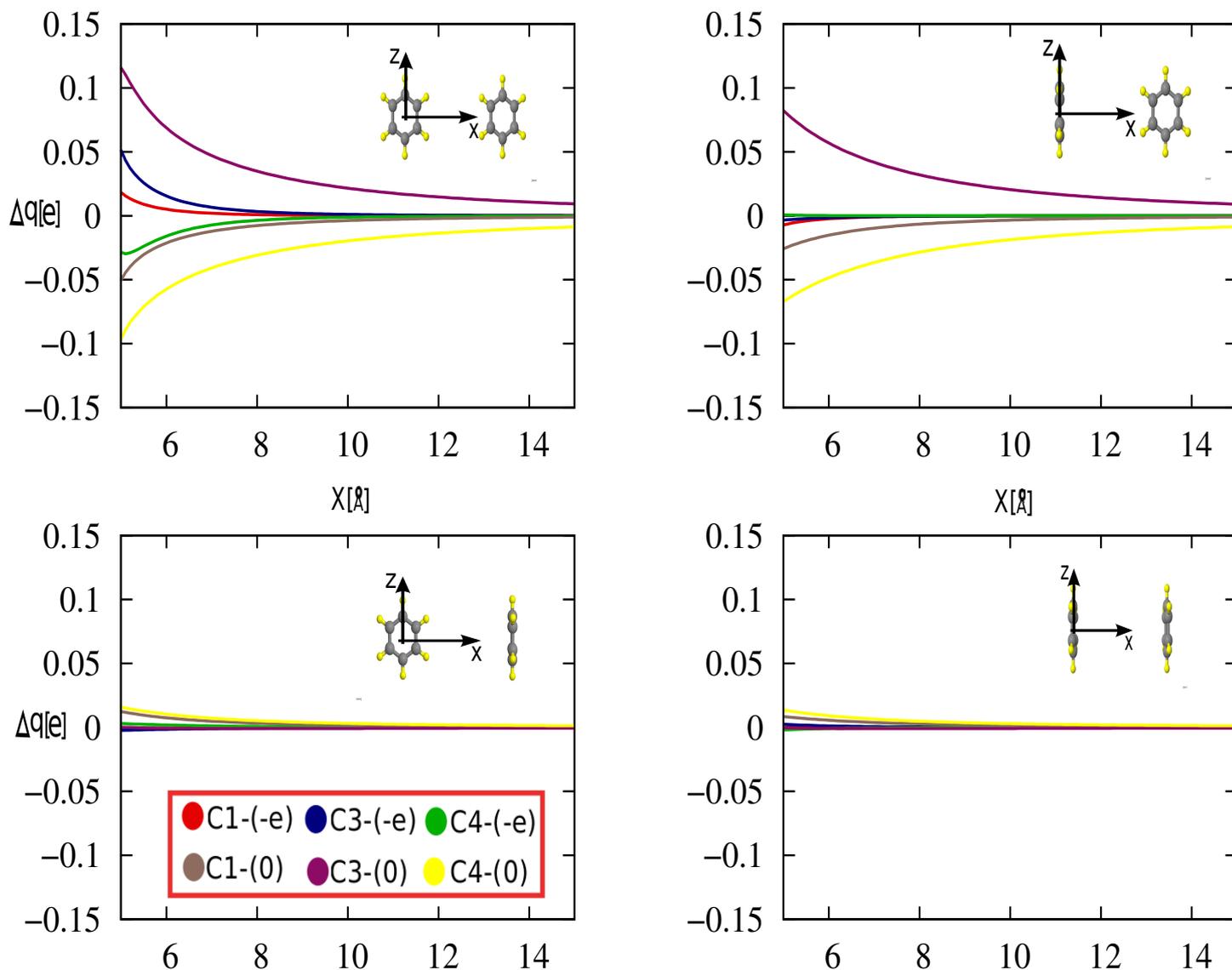


Figura 4.9: Variação da cargas líquidas de Mulliken dos átomos de Carbono em função da distância entre os dímeros. A molécula da origem é a carregada e a outra molécula é a neutra. Os índices se referem aos mesmos índices da figura (4.1), onde os Carbonos 1-2, 3-5 e 4-6, sentem o mesmo efeito do campo gerado pela outra molécula. Por isso, plotamos no gráfico apenas um de cada um desses pares de átomos, $(-e)$ indica o Carbono da molécula carregada e (0) o Carbono da molécula neutra.

o efeito de polarização devido a formação de dipolos induzidos é praticamente inexistente, já que o surgimento de dipolos induzidos praticamente não ocorrem quando a molécula é polarizada perpendicularmente. A diferença entre a linha sólida vermelha que expressa a energia calculada via Hückel Estendido com a linha preta sólida (carga polarizável), expressa a energia interna dada pela soma das energias correspondentes aos orbitais moleculares ocupados. Nas figuras (4.10)-a e (4.10)-b, vemos que a molécula de benzeno neutra estabiliza o ânion de benzeno. A energia de polarização pode ser expressa como $E_p^- = A_g^{adi} - A_d$, ou seja, como a diferença entre as afinidades eletrônicas da molécula isolada e do dímero. Para os valores que melhor ajustaram a constante de Wolfsberg-Helmholtz modificada, nós obtivemos que a afinidade eletrônica adiabática da molécula de benzeno neutra vale, $A^{adi} = -670\text{meV}$. Como a energia de polarização não é grande o suficiente para compensar esse valor, obtemos que o dímero de benzeno aniônico possui afinidade eletrônica negativa, ou seja, é instável. Conforme discutimos no capítulo 1, figura (1.1), ilustramos que o efeito do ambiente amorfo tende a estabilizar o ânion. Isso é verdade quando a interação mais proeminente é devido à interação entre as cargas do ânion com os dipolos induzidos na molécula neutra (figuras (4.10)-a e (4.10)-b). A energia do dímero para essa situação vai com $1/R^4$ e é dominante quando as interações devido às cargas fixas são desprezíveis. Em contrapartida, quando a interação entre as cargas fixas tornam-se importantes, a energia do dímero vai com $1/R^3$, sendo que a interação dominante entre a carga do ânion com o quadrupolo da molécula neutra faz com que o ânion seja desestabilizado (figuras (4.10)-c e (4.10)-d).

O dímero catiônico é mostrado na figura (4.11) (a molécula carregada encontra-se na origem), vemos que o efeito de polarização é positivo expresso pelas diferenças entre as energias (cargas fixas) representadas pela linha preta tracejada com a energia devido a carga polarizável representada pela linha preta sólida. Assim como no caso do dímero aniônico, vemos que os efeitos de polarização são mais acentuados quando a molécula neutra é polarizada longitudinalmente, figuras (4.11)-a e (4.11)-b.

O dímero catiônico foi observado experimentalmente na fase gasosa por Ohashi e Nishi [62]. Num trabalho recente, foram investigadas as morfologias mais prováveis para um dímero catiônico [61]. Nesse trabalho foi investigado o processo dinâmico de ionização de um dímero de benzeno neutro. Foi demonstrado que a conformação mais provável de um dímero neutro é conhecida como forma T , assim como nas figuras b e c , no entanto, mostrou-se que o hidrogênio de uma das moléculas aponta diretamente para o centro de massa da outra molécula. A separação entre os centros de massas foi determinada experimentalmente como sendo 4.96\AA [65]. Na referência [61], a investigação do dímero catiônico

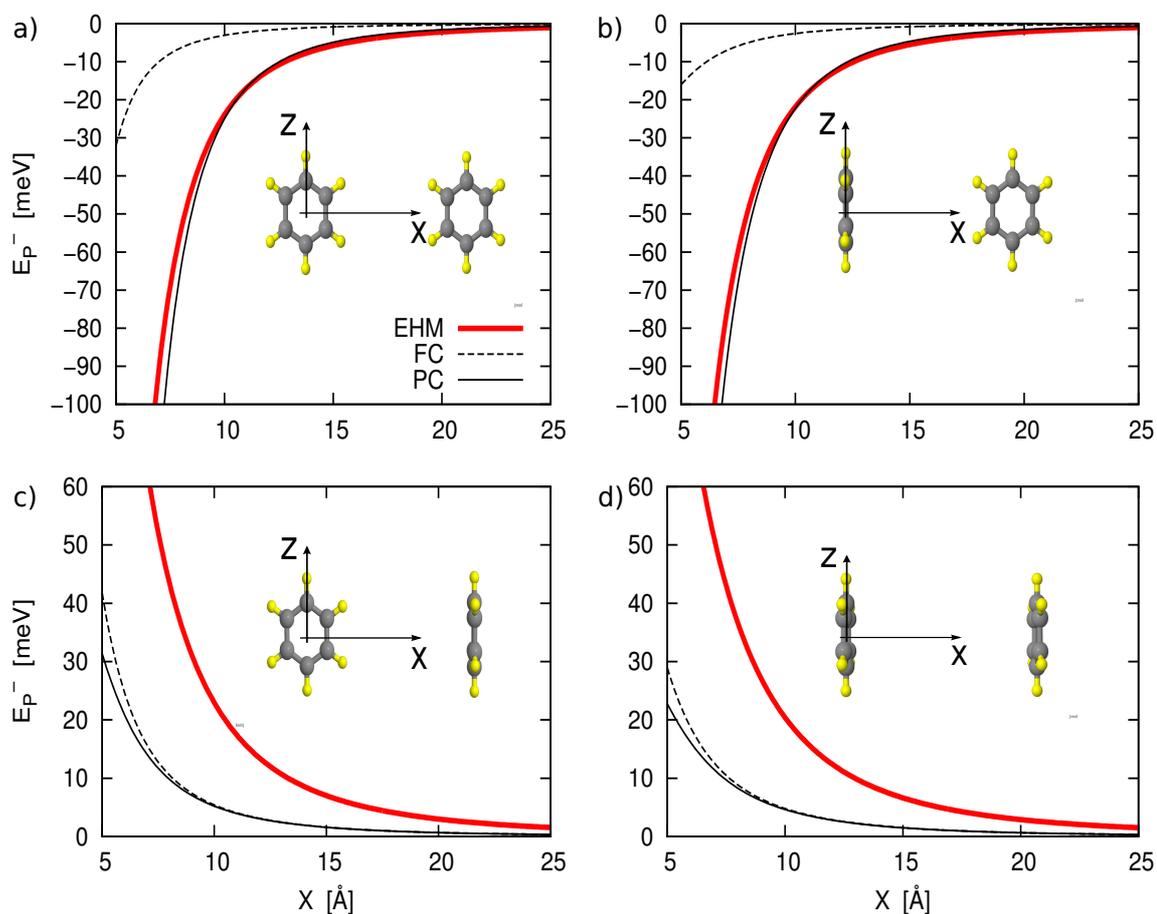


Figura 4.10: Dímero aniônico para 4 conformações distintas em função da separação molecular, a molécula localizada à esquerda em cada figura representa a molécula carregada e a molécula da direita encontra-se neutra. A energia de polarização pode ser vista como a diferença entre as afinidades da molécula isolada e do dímero. Notamos que as conformações mostradas nas figuras a) e b), onde a formação de dipolos induzidos torna-se mais pronunciada, ocorre a tendência de estabilização do dímero, enquanto que as conformações c) e d), cuja formação de dipolos induzidos torna-se praticamente ausente, ocorre uma tendência de desestabilização do dímero. A linha vermelha indica os resultados obtidos via Hückel estendido, a linha preta tracejada representa o modelo de carga fixa e a linha preta sólida o modelo de carga polarizável, tirada da referência [20].

mostrou que i) para a geometria como a da figura (4.11)-c, mas com o Hidrogênio da molécula carregada apontando diretamente para o centro de massa da molécula neutra, 93% da carga permanece localizada na molécula carregada e ii) a energia de ionização decresce em 100 meV com a formação do dímero, em nossa notação $E_p^+ = I_g - I_d = 100\text{meV}$. O primeiro resultado justifica o nosso interesse em estudar o dímero catiônico com a carga confinada inteiramente na molécula carregada. Nossos resultados considerando a forma T (figuras (4.11)-b e (4.11)-c) mostram que a energia de polarização na conformação da figura (4.11)-c tem um valor menor que a conformação da figura (4.11)-b. Quanto ao segundo resultado, para tentar reproduzi-lo, nós consideramos o caso da figura (4.11)-c considerando uma separação de 5\AA . Para essa separação encontramos que $E_p^+ = 163\text{meV}$, que difere do resultado da referência [61], cujo valor obtido foi de 100 meV. Mas devemos salientar que além de considerarmos que a carga é inteiramente confinada na molécula, nós consideramos uma geometria ligeiramente diferente da usada na referência [61].

Analisando os resultados de forma geral, concluímos que a carga da molécula carregada é determinante no sinal da energia de polarização quando a molécula é polarizada longitudinalmente ao plano, figuras a e b nos dois casos. Ao passo que apenas o sinal do quadrupolo é relevante quando a molécula é polarizada perpendicularmente ao plano, figuras c e d nos dois casos.

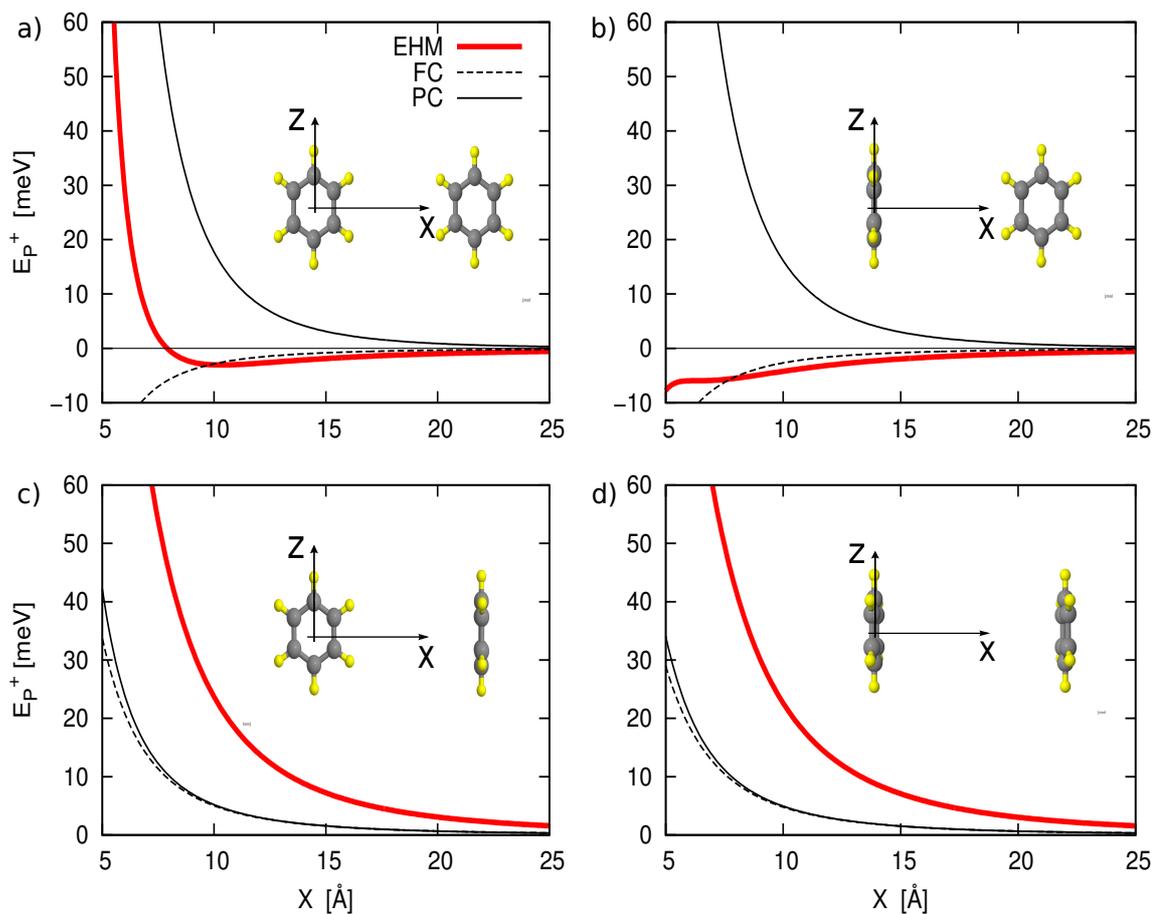


Figura 4.11: Dímero catiônico para 4 conformações distintas em função da separação molecular. A molécula da esquerda representa um cátion e a molécula da direita encontra-se neutra. A energia de polarização pode ser vista como a diferença entre o potencial de ionização da molécula neutra e o potencial de ionização do dímero. A energia de polarização negativa/positiva significa uma estabilização/desestabilização da molécula. A linha vermelha indica os resultados obtidos via Hückel estendido, a linha preta tracejada representa o modelo de carga fixa e a linha preta sólida o modelo de carga polarizável, tirada da referência [20].

Resultados Preliminares

Até o momento, vimos que o método de Hückel Estendido pode ser aplicado para extrair corretamente as energias de um dímero de benzeno, levando em conta o efeito da polarização manifestado pela redistribuição de carga. Nosso próximo objetivo consiste em generalizar os cálculos considerando um sistema maior que represente um sistema de benzeno líquido. Para obter uma morfologia representativa de um cluster de benzeno líquido, nós usaremos o programa DICE [66]. O DICE considera que as moléculas são rígidas e o potencial molecular é representado pelos potenciais de Coulomb mais o de Lenard-Jones. O parâmetro de carga q expressa o potencial Coulombiano, enquanto que os parâmetros σ e ϵ expressam o potencial de Lenard-Jones.

O DICE emprega o algoritmo de metrópolis para extrair as conformações que correspondem ao sistema em equilíbrio. Para isso, é considerado que a dinâmica do sistema segue a regra do balanço detalhado, onde cada micro-estado acessível é pesado pela distribuição de Boltzmann. Para gerar uma morfologia de benzeno líquido, consultamos o diagrama de fase da figura (5.1), escolhemos $P = 760\text{torr}$ (1atm) e temperatura de $T = 283,00\text{ K}$. Usamos os mesmos parâmetros para o benzeno líquido usado no trabalho [67], geramos uma morfologia de 201 moléculas de benzeno no ensemble NPT . Na figura (5.2) vemos as moléculas distribuídas numa caixa cúbica cuja aresta vale 30.83 \AA , determinada a partir da densidade experimental do benzeno líquido $\rho = 0.899\text{g/cm}^3$.

Para saber se a morfologia mostrada na figura (5.2) corresponde a uma morfologia onde o sistema encontra-se em equilíbrio, é necessário analisar a distribuição da energia potencial de interação média das moléculas, denominada de entalpia conformacional. Como o algoritmo de metrópolis estabelece que cada micro-estado é pesado pela distribuição de Boltzmann, é de se esperar que a distribuição da entalpia conformacional média tenha um comportamento gaussiano, assim como mostrado na figura (5.3).

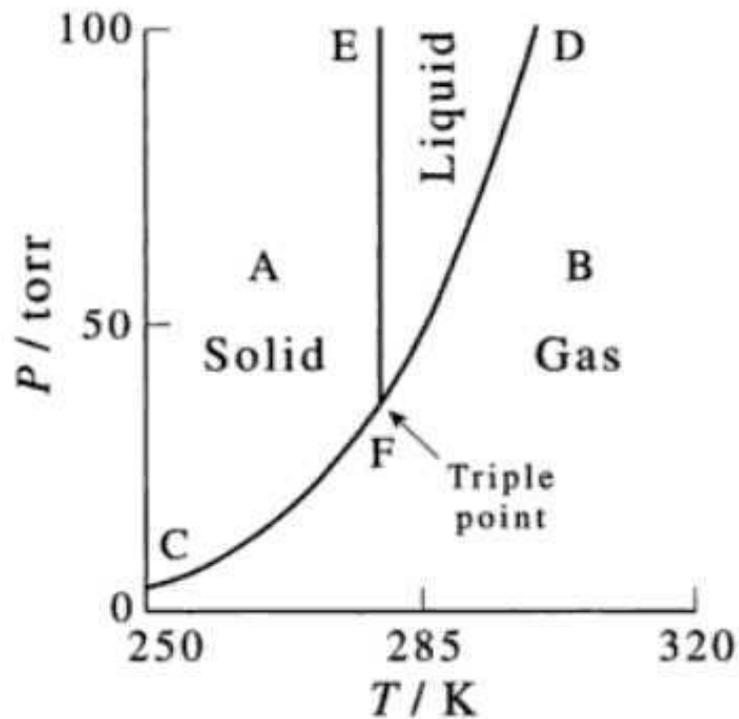


Figura 5.1: Diagrama de fase para do benzeno, o ponto triplo ocorre para $T = 278.5\text{K}$, tirado da referência [68].

Uma vez que a morfologia de equilíbrio foi determinada, nós empregamos o método de Hückel estendido para encontrar a distribuição das energias de polarização. Na figura (5.4), temos um cálculo preliminar da distribuição das energias de polarização para o sistema de equilíbrio mostrado na figura (5.2).

Quando investigarmos o impacto do efeito da polarização com relação à desordem orientacional, não será necessário calcular a distribuição de energias de polarização para o sistema inteiro, assim como procedemos para calcular o diagrama de energias da figura (5.4). Será necessário determinar um raio de corte (camada) para o qual o efeito de polarização é relevante. Para determinar o raio de corte, nós calcularemos a energia de polarização para um grupo de moléculas com orientações distintas, inscritas numa camada esférica de raio R . À medida que o raio aumenta, o número de moléculas contidas na camada também aumenta, resultando num aumento do valor da energia de polarização. No entanto, para um determinado raio, o aumento da energia de polarização para moléculas distintas será constante, indicando que o efeito da polarização em função da orientação torna-se desprezível. Na figura (5.5), temos uma ilustração do que acabamos de comentar, onde mostramos um gráfico da energia de polarização em função do raio para duas moléculas com orientações distintas. Note que em R_1 e R_2 , as variações dada pela diferença das energias das duas moléculas são diferentes, para R_3 e R_C , vemos que

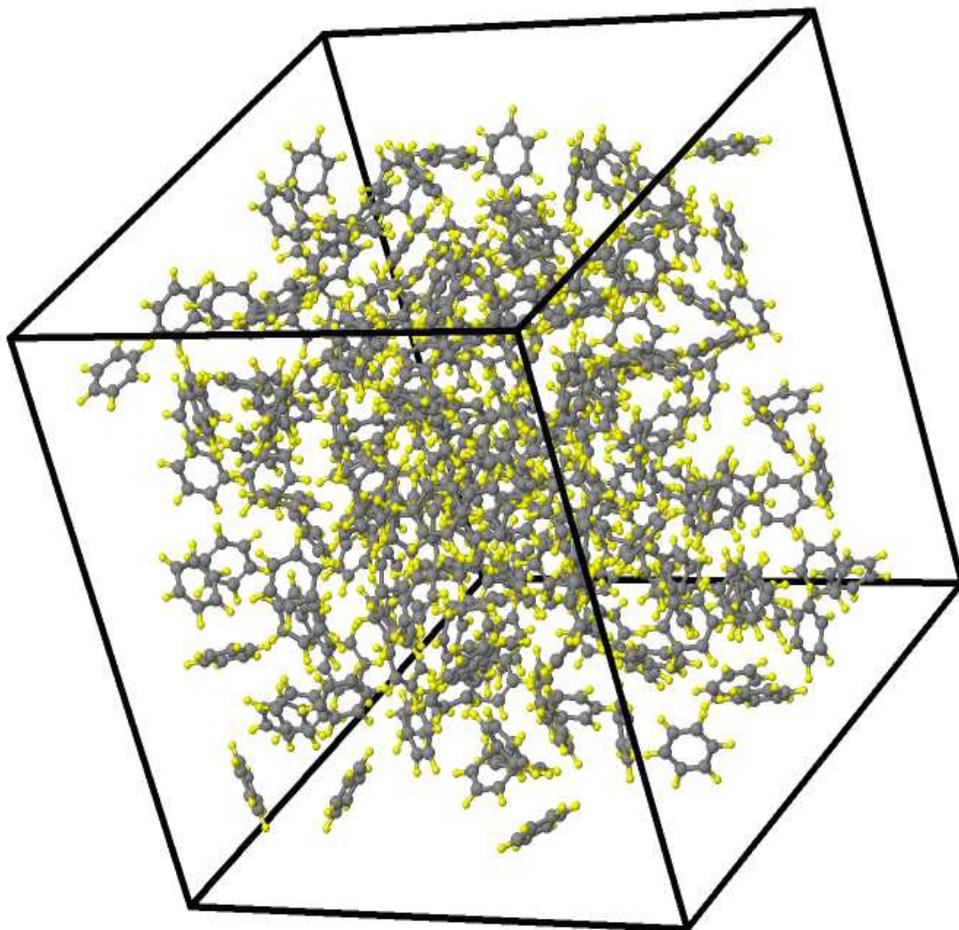


Figura 5.2: Morfologia de Equilíbrio de um sistema formado por 201 moléculas de benzeno para um ensemble NPT .

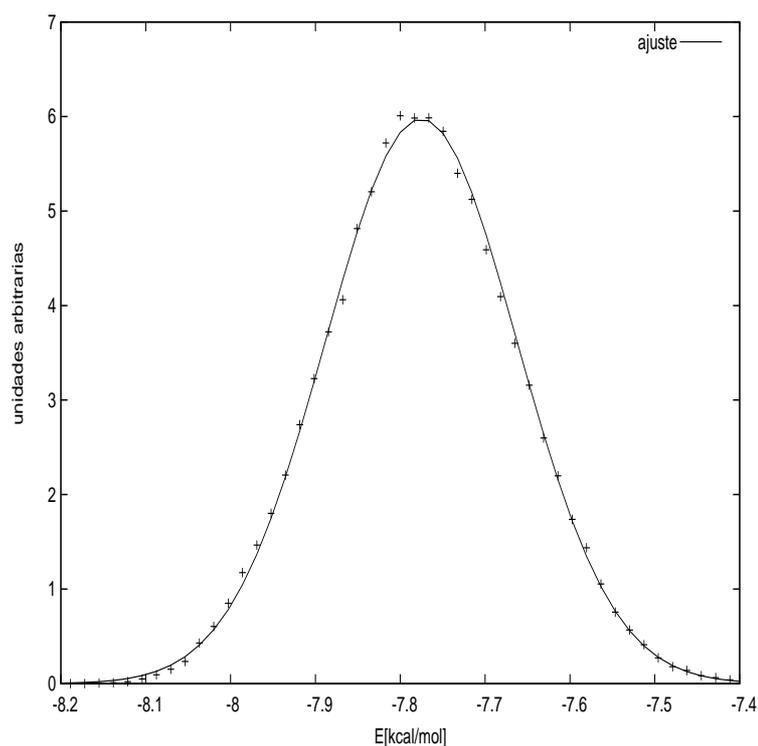


Figura 5.3: Distribuição média da entalpia conformacional para o sistema de 201 moléculas de benzeno. O ajuste mostra que a distribuição média é dada por uma gaussiana.

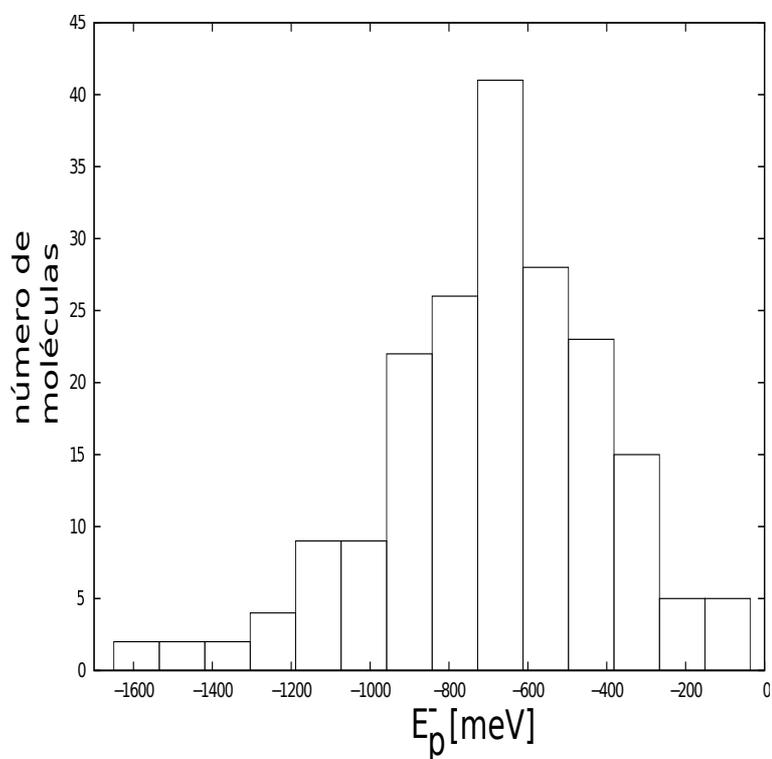


Figura 5.4: Distribuição das energias de polarização para o sistema de 201 moléculas de benzeno. O eixo y mostra o número de moléculas que tem energias compreendidas entre os valores estabelecidos pelas barras de energias do eixo x .

a diferença entre as energias são constantes, o que indica que a orientação molecular não desempenha um papel importante a partir desse valor para o raio. Dessa maneira nós encontraremos o valor para o raio de corte R_c .

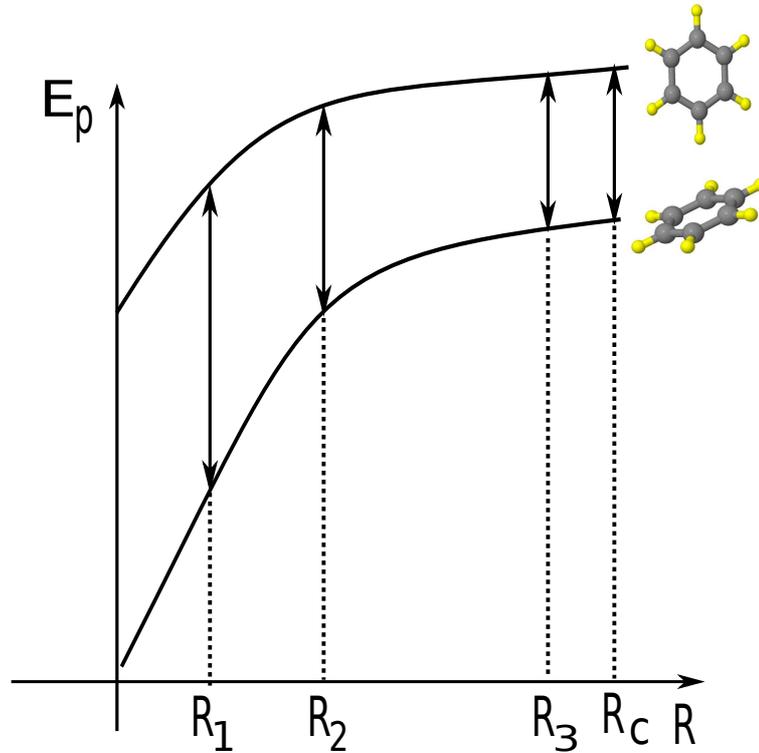


Figura 5.5: Ilustração do cálculo da energia de polarização em função de \mathbf{R} para duas moléculas com orientações distintas. A partir de um certo raio (R_c) que determina uma camada compreendida por um determinado número de moléculas, a taxa com que a energia de polarização aumenta passa a ser constante.

Assim que o raio de corte for determinado, estudaremos o efeito de correlação a partir da expressão:

$$G(\mathbf{R}) = \langle E(0)E(\mathbf{R}) \rangle - \langle E \rangle^2, \quad (5.1)$$

onde $E(0)$ representa a energia de polarização de uma molécula na origem, $E(\mathbf{R})$ a energia de uma molécula localizada na posição \mathbf{R} e $\langle E \rangle$ a energia de polarização média. Na referência [10], verificou-se que a interação carga-dipolo induzidos produz correlação energética de curto alcance. Como o modelo proposto era baseado em esferas rígidas, não foi possível investigar o efeito da desordem orientacional por conta da simetria esférica das esferas que representavam as moléculas. Como nosso modelo atômico permite investigar a desordem orientacional, assim como ficou evidenciado na análise do dímero, poderemos investigar o efeito da interação carga-dipolo induzido levando em conta a desordem orientacional. Na figura (5.6), ilustramos nossa expectativa com respeito a análise da função de correlação energética, esperamos que o efeito da correlação seja maior para moléculas

que apresentem orientações semelhantes.

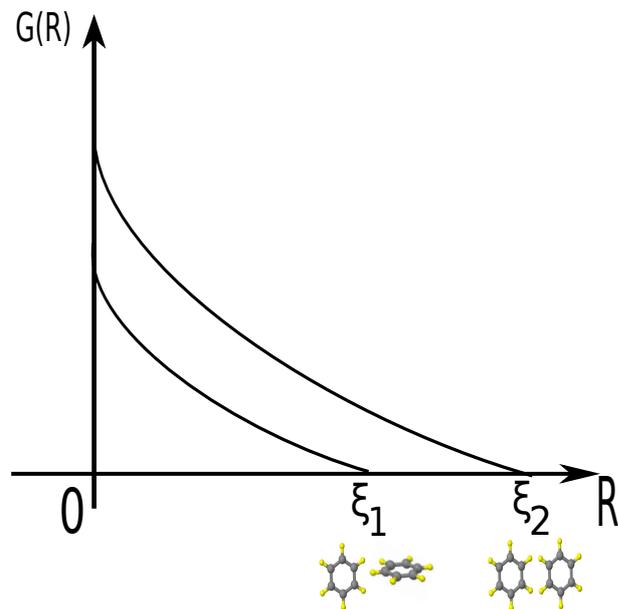


Figura 5.6: Ilustração da função de correlação energética em função da distância entre as moléculas, esperamos que a correlação seja maior para moléculas que apresentam orientações semelhantes. O raio de correlação será maior para aquelas moléculas que polarizam o ambiente de maneira semelhante, $\xi_2 > \xi_1$.

Nós faremos análises para um número de moléculas maior que o sistema mostrado em (5.2) e caracterizaremos as desordens dos diferentes sistemas em função da temperatura, usando a função de correlação de pares para estabelecer a desordem posicional e o parâmetro de ordem nemático para estabelecer a desordem orientacional.

Considerações Finais e Conclusões

De maneira geral, mostramos que o método de Hückel estendido reproduz de maneira satisfatória a afinidade eletrônica adiabática, o potencial de ionização adiabático bem como as polarizabilidades médias das moléculas investigadas. Uma vez que essas quantidades são bem descritas pelo método de Hückel Estendido, pudemos estabelecer uma nova maneira de calcular a energia de polarização descrita no capítulo 1. Vimos que o método de Hückel estendido permite através de um simples artifício de considerar como nulos os elementos de matriz devido a sobreposição entre orbitais atômicos pertencentes a moléculas diferentes, fazer com que a carga seja totalmente localizada na molécula. Com isso, é possível calcular a energia molecular levando em conta os efeitos de polarização relevantes para uma grande classe de sistemas onde a dinâmica associada ao transporte de cargas é tratada por hopping termicamente ativado. Mostramos que é possível calcular a distribuição das energias de polarização que entram na expressão da taxa de Marcus para um sistema molecular composto por moléculas de oligoacenos.

Além do método de Hückel estendido possibilitar uma descrição correta dos efeitos de polarização, ele permite que os cálculos sejam realizados com menos custo computacional, o que permite o tratamento de sistemas bem maiores que os investigados na referência [17]. Vimos ainda, que o método de Hückel estendido considera a energia interna molecular representada pela soma dos níveis dos orbitais moleculares ocupados, que foi desprezado na referência [17] devido às limitações do modelo. Para as 4 conformações dos dímeros aniônico e catiônico que foram investigadas, nós concluímos que i) o dímero aniônico é instável em função do desprendimento de carga, ii) o dímero catiônico é estável, e na forma T , ocorre uma preferência do buraco se localizar na molécula estabelecida pela conformação da figura 4.11-c, iii) o método de Hückel estendido produz uma redução do potencial de ionização em razoável acordo com os métodos *initio*. Ainda com base nos resultados pro

dímero, espera-se que a molécula de benzeno seja instável num ambiente amorfo, pois, enquanto as conformações das figuras 4.10-a e 4.10-b tendem a estabilizar a molécula, as conformações das figuras 4.10-c e 4.10-d tendem a desestabilizar a molécula, observando esse resultado, espera-se que num ambiente amorfo a média entre essas conformações não permitam que a molécula seja estabilizada. No entanto, nossos resultados preliminares quando analisamos o caso de um cluster de 201 moléculas de benzeno, mostram que o ambiente amorfo pode estabilizar a molécula de benzeno atingindo energia de polarização superiores a afinidade eletrônica adiabática de -670meV correspondente à molécula de benzeno neutra isolada.

Referências Bibliográficas

- [1] J. Myers e J. Xue. *Polym. Rev.* **52**, 1, 1 (2012).
- [2] S. Reineke, M. Thomschke, B. Lüssem e K. Leo. *Rev. Mod. Phys.* **85**, 1245 (2013).
- [3] J. Lee. *J. Mater. Chem.* **21**, 14097 (2011).
- [4] <https://www.youtube.com/watch?v=mLMWXBv5rY4>.
- [5] T. Holstein. *Ann. Phys.* **8**, 343 (1959).
- [6] R. A. Marcus. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **15**, 155 (1964).
- [7] J. Zhuo, L. Zhao, W. Rui-Qi e et al. *Adv. Mater.* **21**, 46, 4747 (2009).
- [8] E. A. Silinsh. *Phys. Stat. Sol. (a)* **3**, 817 (1970).
- [9] H. Bässler. *Phys. Stat. Sol. (b)* **107**, 9 (1981).
- [10] J. Freire e C. Tonezer. *J. Chem. Phys.* **130**, 134901 (2009).
- [11] Y. Gartstein e E. Conwell. *Chem. Phys. Lett.* **245**, 351 (1995).
- [12] D. Dunlap, P. Parris e V. Kenkre. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 542 (1996).
- [13] S. Novikov e et al. *Phys. Rev. Lett.* **81**, 4472 (1998).
- [14] J. Tomasi e M. Persico. *Chem. Rev.* **94**, 7, 2027 (1994).
- [15] J. Tomasi, B. Mennucci e et al. *Chem. Rev.* **105**, 8, 2999 (2005).
- [16] Y. Nagata e C. Lennartz. *J. Chem. Phys.* **129**, 3, 034709–1 (2008).
- [17] A. Fuchs, T. Steinbrecher, M. Mommer e et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 4259 (2012).

- [18] P. Burrow, J. Michejda e K. Jordan. *J. Chem. Phys.* **86**, 1, 9 (1987).
- [19] R. Olivares-Amaya, M. Stopa e X. e. a. Andrade. *J. Phys. Chem. Lett.* **2**, 7, 682 (2011).
- [20] R. Tromer e J. Freire. *J. Phys. Chem. A* **117** (2013).
- [21] O. N. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Eletronic Structure Theory. 1.ed. Mineola: Dover Publications* (Dover Publication, New York, 1996).
- [22] D. R. Hartree. *Philosophy Society* **22**, 464 (1925).
- [23] V. A. Fock. *Zeitschrift fur Physik* **57**, 261 (1929).
- [24] C. J. Slater. *Phys. Rev.* **34**, 1293 (1929).
- [25] A. Coolidge e H. James. *J. Chem. Phys.* **1**, 825 (1933).
- [26] E. Hückel. *Zeitschrift für Physikalische* **60**, 423 (1930).
- [27] C. J. Roothaan. *Rev. Mod. Phys.* **23**, 69 (1951).
- [28] G. G. Hall. *Proc. R. Soc. A* **205**, 541 (1951).
- [29] R. Pariser e R. Parr. *J. Chem. Phys.* **21**, 466 (1953).
- [30] A. J. Pople. *Transactions of the Faraday Society* **49**, 1375 (1953).
- [31] A. J. Pople e et al. *J. Chem. Phys.* **10**, 43 (1965).
- [32] R. J. Hoffmann. *J. Chem. Phys.* **39**, 1397 (1963).
- [33] R. J. Hoffmann. *J. Chem. Phys.* **40**, 2745 (1964).
- [34] R. S. Mulliken, C. A. Rieke, D. Orloff e H. Orloff. *J. Chem. Phys.* **17**, 12, 1248 (1949).
- [35] H. Kaplan. *J. Chem. Phys.* **26**, 1704 (1957).
- [36] B. A. Duncan. *J. Chem. Phys.* **27**, 423 (1957).
- [37] M. Wolfsberg e M. Helmholtz. *J. Chem. Phys.* **20**, 837 (1952).
- [38] H. Fujimoto e R. Hoffmann. *J. Chem. Phys.* **78**, 1874 (1974).
- [39] O. Sinanoglu e K. B. Wiberg. *Yale Univ. Press.* **1**, 1 (1970).

- [40] J. H. Ammeter, H. B. Bürgi, J. C. Thibeault e R. Hoffmann. *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 3686–3692 (1978).
- [41] A. Vista e B. Gray. *The Journal of Chemical Physics* **44**, 10 (1966).
- [42] A. Zienert, J. Schuster e T. Gessner. *J. Phys. Chem. A* **117**, 17, 3650 (2013).
- [43] M. D. Segall e P. J. Lindan. *J. Phys. Cond. Matt* **11**, 14, 2717 (2002).
- [44] G. Vinale e M. Rasolt. *Phys. Rev. Lett.* **2360**, 59, 20 (1987).
- [45] U. C. Singh e P. A. Kolman. *J. Comp. Chem.* **5**, 129 (1984).
- [46] J. Applequist, R. Carl e et al.. *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 2952 (1972).
- [47] L. Silberstein. *Phil. Mag.* **33**, 92 (1977).
- [48] B. T. Thole. *Chem. Phys.* **59**, 341 (1981).
- [49] P. Ren e J. Ponder. *J. Comp. Chem.* **23**, 16, 1497 (2002).
- [50] J. Ponder, C. Wu, P. Ren e V. Pande. *J. Phys. Chem. B* **114**, 8, 2549 (2010).
- [51] A. J. Stone. *Mol. Phys.* **56**, 5, 1065 (1985).
- [52] R. S. Mulliken. *J. Chem. Phys.* **23**, 1833 (1955).
- [53] R. S. Mulliken. *J. Chem. Phys.* **36**, 3428 (1962).
- [54] J. A. Pople e D. L. Beveridge. *Approximate Molecular Orbital Theory* (McGraw-Hill, New York, 1970).
- [55] M. W. Schmidt e et al. *J. Comp. Chem.* **14**, 1347 (1993).
- [56] A. L. Hinde, D. Poppinger e L. Radom. *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 15, 4681 (1978).
- [57] G. Herzberg. *Electronic spectra and electronic structure of polyatomic molecules* (Van Nostrand, New York, 1966).
- [58] L. D. R. *Handbook of Chemistry and Physics, 79th* (Boca Raton, New York, 1998).
- [59] M. J. Aroney e S. J. Pratten. *J. Chem. Soc. Faraday T.* **80**, 1201 (1984).
- [60] G. A. Landrum e W. V. Glassey. Bind (ver 3.0). Bind is distributed as part of the YAEHMOP Extended Huckel Molecular Orbital Package and is freely available on the world-wide web at <http://sourceforge.net/projects/yaehmop>.

- [61] H. Tachikawa. RSC Adv. **2**, 6897 (2012).
- [62] K. Ohashi e N. Nishi. J. Chem. Phys. **95**, 4002 (1991).
- [63] L. A. Chewter, M. Sander, K. Müller-Dethlefs e E. W. Schlag. J. Chem. Phys. **86**, 4737 (1987).
- [64] Linear Algebra Package available on the world-wide web at <http://www.netlib.org/lapack/>.
- [65] E. Arunan e H. S. Gutowsky. J. Chem. Phys. **463**, 4294 (1993).
- [66] K. Coutinho e S. Canuto. A Monte Carlo Program for Molecular Liquid Simulation **Version 2.9** (2003).
- [67] K. Coutinho, S. Canuto e M. C. Zerner. Int. J. Quant. Chem. **65**, 5, 885 (1997).
- [68] D. A. McQuarrie e J. Simon. *Physical Chemistry: A Molecular Approach*, University Science Books, suasalito, Ca, 1997.



Universidade Federal do Paraná
Setor de Ciências Exatas
Departamento de Física

Tese de Doutorado

Autor

Raphael Matozo Tromer

<tromer@fisica.ufpr.br>

<http://xxx.xxx.xx>

Título da Dissertação

“Energia de Polarização de Sistemas Orgânicos Desordenados”

Orientador

Prof. Dr. Nome do Orientador

<xxxx@xxx.xxx.xx>

<http://xxx.xxx.xx>

Programa de Pós-graduação em Física

Caixa Postal XXXX, CEP XXXXX-XXX, Cidade-XX. País

Fone/Fax: +XX-XX-XXXXXXXX +XX-XX-XXXXXXXX

E-mail: xxx@xxx.xxx.xx

URL: <http://xxx.xxx.xx>

Defesa Realizada em 26/02/2014 - Membros da Banca

Prof. Dr. Nome do Orientador (orientador - presidente)

Prof. Dr. Nome do membro da banca (ESTADO)

Prof. Dr. Nome do membro da banca (ESTADO)

Template L^AT_EX THESIS

THESIS © Copyright 2008-2011. FISUX Group <http://fisica.ufpr.br/fisux/> - <contato@fisux.org>



Universidade Federal do Paraná
Setor de Ciências Exatas
Departamento de Física

Tese de Doutorado

Autor

Raphael Matozo Tromer
<tromer@fisica.ufpr.br>
<http://xxx.xxx.xx>

Orientador

Prof. Dr. Nome do Orientador

Título da Dissertação

“Energia de Polarização de Sistemas Orgânicos Desordenados”

Contra-capa do CD - Recorte aqui!

Programa de Pós-graduação em Física

Caixa Postal XXXX, CEP XXXXX-XXX, Cidade-XX. País

Fone/Fax: +XX-XX-XXXXXXXX +XX-XX-XXXXXXXX

E-mail: xxx@xxx.xxx.xx

URL: <http://xxx.xxx.xx>

Defesa Realizada em 26/02/2014 - Membros da Banca

Prof. Dr. Nome do Orientador (orientador - presidente)

Prof. Dr. Nome do membro da banca (ESTADO)

Prof. Dr. Nome do membro da banca (ESTADO)