

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
PÓS GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS
CÂMPUS DE BAURU

AUGUSTO BATAGIN NETO

Estrutura eletrônica do polímero orgânico conjugado MEH-PPV em solução
sob radiação ionizante.

Bauru
2009

AUGUSTO BATAGIN NETO

**Estrutura eletrônica do polímero orgânico conjugado MEH-PPV em
solução sob radiação ionizante**

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para a
obtenção do título de Mestre em Ciências e Tecnologia
de Materiais do Programa de Pós-Graduação em Ciência e
Tecnologia de Materiais da Universidade Estadual Paulista
“Júlio de Mesquita Filho” - UNESP.

Orientador: Prof. Dr. Francisco Carlos Lavarda

Bauru
2009

AUGUSTO BATAGIN NETO

**Estrutura eletrônica do polímero orgânico conjugado MEH-PPV em
solução sob radiação ionizante**

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para a
obtenção do título de Mestre em Ciências e Tecnologia de
Materiais do Programa de Pós-Graduação em Ciência e
Tecnologia de Materiais da Universidade Estadual Paulista
“Júlio de Mesquita Filho” - UNESP.

Aprovado em: _____

Banca examinadora:

Prof. Dr. _____

Instituição: _____ Assinatura: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____ Assinatura: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____ Assinatura: _____

Bauru

2009

Dedicatória

À Deus cuja luz ilumina a todos, meus pais Erivelto e Suely, meus irmãos Katherine e Gustavo, minha noiva Eline, meu amigo-irmão Jurandyr e toda a minha família.

Agradecimentos

É impossível descrever nestas páginas todas as pessoas a quem devo agradecer por participarem de maneira direta ou indireta neste trabalho. Peço desculpas antecipadas a todos que não descrevi de maneira explícita neste texto.

Primeiramente um agradecimento especial ao Prof. Francisco Carlos Lavarda, orientador deste trabalho, pelo apoio dado em todas as etapas e sobre todos os aspectos. Nestes seis anos que o conheço, posso com certeza dizer que conseguimos cultivar não só laços profissionais, muito além disso, construímos uma amizade capaz de superar os poucos momentos difíceis e de transformar os restantes em momentos realmente inesquecíveis.

Ao Prof. Carlos Graeff e João Borin pela disponibilização e discussão dos dados experimentais que permitiram o estudo aqui descrito. Em especial ao Prof. Carlos por disponibilizar um computador para a realização dos cálculos iniciais.

Ao Centro Virtual de Pesquisa: “Ciência e Computação para a Complexidade”, COMPLEX, do IFT-UNESP, pela utilização do cluster localizado no LFCT-Bauru, administrado pelo Prof. Pablo Antonio Venegas Urenda, a quem faço um especial agradecimento.

Agradeço aos professores Beto Grandini, Ariovaldo, Paulo Noronha e André Malvezzi que ministraram as disciplinas de Pós-Graduação que muito auxiliaram em minha formação.

Às secretárias do PosMat, em especial à Andressa pela presteza e eficiência em seus trabalhos. À “Tia Toninha”, pelos bons momentos de conversa e cafezinhos, e aos demais funcionários que trabalham na Pós-Graduação.

Aos colegas do LFCT: Bento, Ricardo, Maurício, Nélío, Ederson e Filipe cuja convivência foi muito prazerosa e as trocas de experiências de grande valia. Aos colegas da pós graduação, com quem tive o prazer conviver.

Aos professores e secretárias do Departamento de Física, em especial ao Prof. Edson Sardella, cujos conselhos muito me auxiliaram durante minha difícil transição para o sistema operacional Linux e no uso do LaTeX.

Não posso deixar de citar professores tão especiais e que deixarão tantas saudades: Rosa, Elisabete, Luís Vicente, Humberto, Neuza, João Caluzi, Renato e Momotaro.

Aos meus amigos e familiares que tiveram tanta paciência, em especial à minha tia Sônia e minha prima Samantha, com quem tive o prazer de conviver mais intensamente este ano.

“A liberação da energia atômica mudou tudo, menos nossa maneira de pensar.”

Albert Einstein

*“Para os crentes, Deus está no princípio de todas as coisas; para os cientistas, no
final de toda a reflexão.”*

Max Planck

Resumo

Os polímeros orgânicos conjugados têm sido amplamente utilizados em diversos campos tecnológicos devido às suas características semicondutoras e ópticas. Recentemente foi relatada a possibilidade de sua utilização na área de dosimetria.

O polímero MEH-PPV, quando diluído em solventes que contenham halogênios, tem apresentado características bastante promissoras nesta área, contudo não há ainda uma completa compreensão dos mecanismos envolvidos.

No presente trabalho realizou-se o estudo conformacional e da estrutura eletrônica do polímero MEH-PPV em clorofórmio e as possíveis alterações provenientes da irradiação desta solução com radiações ionizantes. Métodos de modelagem de materiais foram utilizados a fim de simular o sistema.

Resultados experimentais sugerem que os efeitos observados são oriundos da interação do solvente com a cadeia polimérica. A fim de investigar tal possibilidade, uma análise dos prováveis sítios de maior reatividade sobre o polímero foi realizada, apontando um mecanismo de incorporação de radicais sobre a cadeia principal.

Palavras-Chave: MEH-PPV, radiação ionizante, dosímetros, modelagem de materiais.

Abstract

Organic conducting polymers have been employed in several technological fields due to its semiconducting and optical properties. Recently, several reports points to applications in radiation dosimetry.

When diluted in halogen-containing solvents, the polymer MEH-PPV shows interesting properties after gamma irradiation. Despite the promising application, still is lacking a complete understanding of the underlying phenomena.

In the present work, we studied the geometry conformation and electronic structure of MEH-PPV in the presence of chloroform employing molecular modeling techniques to simulate the system. Several possibilities for polymer modification under gamma radiation were investigated, following suggestions from experimental results. Finally, a model for the color modifications of the solution is presented.

Keywords: MEH-PPV, dosimetry, ionizing radiation, molecular modeling.

Lista de Figuras

1.1	Fórmula estrutural do MEH-PPV	p. 1
1.2	Espectro de absorção óptica experimental do MEH-PPV: (a) na forma de filme, (b) em solução de clorofórmio (0,05 mg/ml); amostras não irradiadas e após a irradiação. (Figura reproduzida da referência [1])	p. 3
1.3	Espectro de absorção óptica experimental do MEH-PPV em diferentes solventes, antes (linhas pontilhadas) e após a irradiação (linhas cheias). Solventes e deslocamentos: a) diclorometano ($\Delta\lambda = 6 \text{ nm}$); b) clorofórmio ($\Delta\lambda = 9 \text{ nm}$); c) dibromometano ($\Delta\lambda = 24 \text{ nm}$); d) bromofórmio ($\Delta\lambda = 128 \text{ nm}$); e) diclorometano e diiodometano 1:1 ($\Delta\lambda = 22 \text{ nm}$) e f) tolueno ($\Delta\lambda = 0 \text{ nm}$) (Figura reproduzida das referências [9, 36]).	p. 4
1.4	Representação da estrutura de alguns polímeros orgânicos conjugados.	p. 5
1.5	Representação da formação da ligação π entre dois átomos de carbono.	p. 5
1.6	Representação da formação das bandas e <i>gaps</i> de energia em um polímero hipotético pela adição de unidades de repetição.	p. 6
1.7	Representação de orbitais ligantes e antiligantes de sistemas com 2 (etileno) e 4 (butadieno) átomos.	p. 9
1.8	Cisão homolítica das ligações $C - Cl$ do clorofórmio quando exposto à radiação ionizante.	p. 10
2.1	Possíveis variações nos ângulos formados pelas ligações simples dos braços laterais do monômero.	p. 19
3.1	Monômero hidrogenado do MEH-PPV.	p. 22
3.2	Gráfico do calor de formação de 50 confôrmers obtidos via DM do monômero do MEH-PPV	p. 23
3.3	Estruturas dos monômeros 08, 38, 46, 47 e 49, respectivamente.	p. 24

3.4	Comparação dos espectros de absorção óptica teóricos dos três monômeros de menor energia obtidos.	p. 25
3.5	Comparação dos espectros de absorção óptica teóricos dos monômeros de maior energia com o confômero mais estável obtido.	p. 25
3.6	Representação do ângulo diedral formado entre dois átomos A e D.	p. 26
3.7	Representação dos átomos que formam o ângulo diedral analisado no estudo conformacional do dímero.	p. 27
3.8	Ângulos diedrais entre os monômeros após a otimização.	p. 28
3.9	Distribuição percentual de estruturas nos vários ângulos diedrais após a otimização	p. 28
3.10	Estruturas dos dímeros de menor energia.	p. 29
3.11	Gráfico do calor de formação dos 30 confômeros obtidos via DM do tetrâmero do MEH-PPV	p. 31
3.12	Vistas frontal e lateral da estrutura do tetrâmero mais estável.	p. 32
3.13	Regressão linear da posição do pico principal do espectro de absorção em função do recíproco do número de unidades de repetição.	p. 35
3.14	Regiões onde a incorporação de Cl é observada no polímero.	p. 37
3.15	Espectros de absorção obtidos para os decâmeros substituídos nos sítios preferenciais 1, 2 e 3, representados na Figura 3.14.	p. 38
3.16	Regiões consideradas preferenciais na incorporação de Cl na cadeia principal do MEH-PPV.	p. 39
3.17	Comparação dos espectros de absorção óptica obtidos promovendo-se a incorporação de átomos de cloro nas regiões 1, 2, 3, 4 e 5 da Figura 3.16 com o do decâmero não modificado.	p. 40
3.18	Estruturas otimizadas após a saturação das ligações duplas no grupo vinil nas posições 1, 2, 3, 4 e 5 da Figura 3.16: formação das subestruturas planares.	p. 41
3.19	Simulação da variação do espectro de absorção óptica do polímero pela alteração do comprimento de conjugação dos segmentos planares do MEH-PPV.	p. 45
3.20	Alteração do espectro de absorção óptica observado experimentalmente (Figura obtida da referência [1]).	p. 45

3.21	Índices de Fukui f^0 calculados através das cargas ESP sobre os átomos do decâmero do MEH-PPV.	p. 46
3.22	Índices de Fukui f^0 calculados através da População de Mulliken sobre os átomos do decâmero do MEH-PPV.	p. 47
3.23	Espectro de absorção óptica experimental do MEH-PPV em diferentes solventes, antes (linhas pontilhadas) e após a irradiação (linhas cheias). Solventes e deslocamentos: a) diclorometano ($\Delta\lambda = 6 \text{ nm}$); b) clorofórmio ($\Delta\lambda = 9 \text{ nm}$); c) dibromometano ($\Delta\lambda = 24 \text{ nm}$); d) bromofórmio ($\Delta\lambda = 128 \text{ nm}$); e) diclorometano e diiodometano 1:1 ($\Delta\lambda = 22 \text{ nm}$) e f) tolueno ($\Delta\lambda = 0 \text{ nm}$) (Figura reproduzida das referências [9, 36]).	p. 48
3.24	Relação entre a densidade e o deslocamento do pico principal do espectro de absorção nos diferentes solventes.	p. 50

Lista de Tabelas

3.1	Análise de propriedades dos confôrmeros da unidade de repetição do polímero.	p. 24
3.2	Análise do ângulo diedral médio entre as unidades de repetição do MEH-PPV.	p. 30
3.3	Análise da variação da posição do pico principal nos diferentes confôrmeros.	p. 32
3.4	Posição do pico principal em função do número de unidades de repetição. . .	p. 34
3.5	Dados da regressão linear.	p. 34
3.6	Posição do pico principal das estruturas otimizadas após a incorporação de átomos de cloro nas regiões ilustradas na Figura 3.16.	p. 39
3.7	Posição do pico principal de subestruturas aproximadamente planares com diferentes números de unidades de repetição, obtidas através da equação de regressão contida na Tabela 3.5	p. 42
3.8	Dados utilizados na confecção do espectro do polímero.	p. 44
3.9	Energia média de dissociação das ligações [37].	p. 49
3.10	Densidade dos solventes utilizados e o respectivo deslocamento observado em amostras de 4 <i>ml</i> submetidas à 30 Gy de radiação ionizante [36, 38]. . .	p. 50

Lista de símbolos

<i>AI</i>	<i>Ab Initio</i>
<i>AM1</i>	<i>Austin Model 1</i>
<i>CI</i>	<i>Configuration Interaction</i>
<i>CIS</i>	<i>Configuration Interaction Singles</i>
<i>CNDO</i>	<i>Complete Neglect of Differential Overlap</i>
<i>COSMO</i>	<i>Conductor-like Screening Model</i>
<i>DFT</i>	<i>Density Functional Theory</i>
<i>DM</i>	Dinâmica Molecular
<i>EHF</i>	Equações de Hartree-Fock
<i>ES</i>	Equação de Schrödinger
<i>ESIT</i>	Equação de Schrödinger Independente do Tempo
<i>ESP</i>	<i>Electrostatic Potential</i>
<i>HF</i>	Hartree-Fock
<i>HOMO</i>	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>
<i>INDO/S</i>	<i>Intermediate Neglect of Differential Overlap - Spectroscopy</i>
<i>KS</i>	Kohn-Sham
<i>LUMO</i>	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>
<i>MEH — PPV</i>	poli[2-metóxi,5-(2'etil-hexiloxi)-p-fenilenovinileno]
<i>MINDO</i>	<i>Modified Intermediate Neglect of Differential Overlap</i>
<i>MM</i>	Mecânica Molecular

<i>MNDO</i>	<i>Modified Neglect of Diatomic Overlap</i>
<i>NDDO</i>	<i>Neglect of Diatomic Differential Overlap</i>
<i>PM3</i>	<i>Parametric Method 3</i>
<i>PPV</i>	poli[p-fenilenovinileno]
<i>RHF</i>	<i>Restricted Hartree-Fock</i>
<i>RKS</i>	<i>Restricted Kohn-Sham</i>
<i>RMN</i>	Ressonância Magnética Nuclear
<i>ROHF</i>	<i>Restricted Open-shell Hartree-Fock</i>
<i>ROKS</i>	<i>Restricted Open-shell Kohn-Sham</i>
<i>SCF</i>	<i>Self Consistent Field</i>
<i>SE</i>	Semiempírico
<i>STO</i>	<i>Slater Type Orbitals</i>
<i>UHF</i>	<i>Unrestricted Hartree-Fock</i>
<i>UKS</i>	<i>Unrestricted Kohn-Sham</i>
<i>UV/Vis</i>	Ultravioleta/Visível
<i>ZINDO/S</i>	<i>Zerner's Intermediate Neglect of Differential Overlap - Spectroscopy</i>

Sumário

1	Introdução	p. 1
1.1	Motivação do Estudo	p. 1
1.2	Polímeros Orgânicos Conjugados	p. 4
1.3	Espectro de absorção do MEH-PPV	p. 8
1.4	Solução sob radiação ionizante	p. 9
2	Metodologia	p. 11
2.1	Dinâmica Molecular	p. 11
2.2	<i>Parametric Method 3</i> (PM3)	p. 12
2.3	<i>Conductor-like Screening Model</i> (COSMO)	p. 13
2.4	<i>Zerner's Intermediate Neglect of Differential Overlap Spectroscopy</i> (ZINDO/S)	p. 14
2.5	Teoria do Funcional Densidade (DFT)	p. 14
2.6	Índices de Reatividade de Fukui	p. 16
2.7	Estudo Conformacional	p. 18
2.7.1	Obtenção das estruturas iniciais	p. 18
2.7.2	Otimização das estruturas	p. 20
3	Resultados e Discussão	p. 22
3.1	Estudo Conformacional	p. 22
3.1.1	Monômero	p. 22
3.1.2	Dímero	p. 26
3.1.3	Tetrâmero	p. 31

3.1.4	Oligômeros com 5 ou mais unidades de repetição	p. 33
3.2	Simulação do espectro de absorção UV/Vis	p. 33
3.3	Interação do solvente com o polímero	p. 35
3.3.1	Efeito da substituição de átomos de hidrogênio dos braços laterais por átomos de cloro advindos do solvente	p. 36
3.3.2	Efeito da incorporação de átomos de cloro advindos do solvente sobre a cadeia principal do polímero	p. 38
3.3.3	Considerações sobre a variação do espectro de absorção óptica do polímero	p. 43
3.4	Análise de sítios reativos	p. 45
3.4.1	Análise dos Índices de Fukui	p. 46
3.5	Considerações sobre os solventes	p. 47
4	Conclusões	p. 52
	Referências Bibliográficas	p. 54
	Apêndice A – Teoria de Estrutura Eletrônica aplicada a materiais	p. 58
A.1	Métodos de Modelagem de Materiais	p. 58
	Apêndice B – Método Hartree-Fock	p. 62
B.1	A Equação de Schrödinger e a Aproximação de Born-Oppenheimer	p. 62
B.2	As Equações de Hartree-Fock	p. 66
B.3	As Equações de Rothaan-Hall	p. 69
	Apêndice C – Métodos Pós-Hartree-Fock	p. 72
C.1	Interação de Configurações (CI)	p. 72
C.2	Interação de Configurações - Excitações Simples (CIS)	p. 73
	Apêndice D – Métodos Semiempíricos	p. 75

D.1	<i>Intermediate Neglect of Differential Overlap/Spectroscopy</i>	
	(INDO/S)	p. 76
D.1.1	<i>Complete Neglect of Differential Overlap (CNDO)</i>	p. 76
D.1.2	<i>Intermediate Neglect of Differential Overlap (INDO)</i>	p. 78
D.2	<i>Parametric Method 3 (PM3)</i>	p. 80
D.2.1	<i>Neglect of Diatomic Differential Overlap (NDDO)</i>	p. 80
D.2.2	<i>Modified Neglect of Diatomic Overlap (MNDO)</i>	p. 80
D.2.3	<i>Austin Model 1 (AM1)</i>	p. 81
D.2.4	<i>Parametric Method 3 (PM3)</i>	p. 82

1 Introdução

1.1 Motivação do Estudo

O sistema básico de interesse no trabalho aqui apresentado é o polímero orgânico conjugado poli[2-metóxi,5-(2'-etil-hexiloxi)-p-fenilenovinileno] (MEH-PPV) quando diluído em soluções em que o solvente contenha halogênios (mais especificamente em clorofórmio). Tal sistema apresenta características que permitem uma importante aplicação na área de dosimetria [1, 2], como detectores de radiação ionizante.

O MEH-PPV é um polímero orgânico conjugado derivado do poli(p-fenilenovinileno) (PPV). É solúvel em solventes orgânicos e vem sendo amplamente estudado devido as suas propriedades ópticas e semicondutoras, que são bastante promissoras na confecção de dispositivos eletrônicos [3]. A unidade básica de repetição é ilustrada na Figura 1.1.

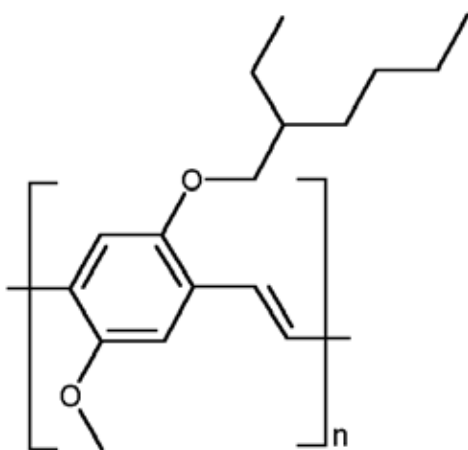


Figura 1.1: Fórmula estrutural do MEH-PPV

As radiações ionizantes são amplamente utilizadas em diversas áreas da atividade humana. Entende-se por radiação ionizante, partículas ou ondas que, ao serem emitidas, possuem a capacidade de ionizar átomos ou moléculas que se encontram ao seu redor através de interações atômicas. Devido a sua natureza potencialmente danosa à vida, existe uma demanda por méto-

dos que possam quantificar a dose a qual um objeto foi exposto [4, 5]. Problemas dessa natureza são comumente englobados na chamada “dosimetria”. A dosimetria envolve desde o desenvolvimento de materiais e dispositivos, até metodologias que permitam aferir a dose de radiação absorvida por um objeto ou pessoa. Pesquisas e desenvolvimento de dosímetros capazes de identificar e quantificar radiações com precisão são de vital importância, em especial na área médica [4, 6]. Com o advento do agronegócio, cada vez mais pronunciado em nossa economia, tem se observado um aumento significativo da utilização de radiação ionizante para melhorar as condições de armazenamento de produtos como frutas, sementes, flores, carne de frango, etc [7]. Com isso, há uma grande procura por novos dispositivos que permitam mensurar a dose de radiação a qual um objeto foi exposto de um modo mais eficiente e barato. Desta forma torna-se bastante interessante o desenvolvimento de novos dispositivos.

Há cerca de vinte anos foi relatada a possibilidade da utilização de filmes de polímeros conjugados como dosímetros [1]. Os polímeros conjugados, por suas características semicondutoras, são aplicados num amplo campo tecnológico, tais como sensores, *displays* de monitores, etc. Contudo, sua aplicação como detector de radiação ionizante ainda é restrita. Já existem evidências de que esta é uma área de grande perspectiva e que tais dosímetros podem ser construídos de modo a abranger uma variedade de faixas de doses de radiação; desde pequenas doses para usos médicos, até doses relativamente altas utilizadas na indústria de alimentos e de flores.

Recentemente foram publicados resultados de irradiação do MEH-PPV, em solução de clorofórmio, bastante promissores para a produção de dosímetros [1]. Neste trabalho experimental foram estudados os efeitos da radiação ionizante sobre o MEH-PPV, tanto em solução de clorofórmio, como em filmes finos.

O polímero apresenta naturalmente uma coloração laranja oriunda da transição eletrônica $\pi \rightarrow \pi^*$ centrada aproximadamente em 500 nm [8]. A fim de estudar os efeitos da irradiação, alterações no espectro de absorção óptica destes sistemas foram analisadas. Amostras com variadas concentrações foram irradiadas com diferentes doses de radiação, utilizando-se uma fonte de ^{60}Co .

O principal resultado deste trabalho é ilustrado na Figura 1.2. A unidade Gy, apresentada nesta figura, representa a unidade utilizada para se mensurar a dose absorvida de radiação, denominada Gray, amplamente utilizada em dosimetria [6]. Trata-se da razão entre a energia absorvida e a massa do material atingido. Pode-se dizer que, 1 Gy de radiação, deposita 1 joule de energia em 1 quilograma do material absorvedor. Como se pode observar, em filmes finos nenhuma alteração significativa foi observada para doses inferiores à 1 kGy. Por outro lado, na presença do solvente, após a irradiação, observa-se um deslocamento significativo do pico

principal do espectro de absorção para comprimentos de onda menores (*blue shift*), mesmo para doses relativamente baixas. O deslocamento obtido mostra-se proporcional à dose empregada, evidenciando a relevância deste sistema para a confecção de dosímetros.

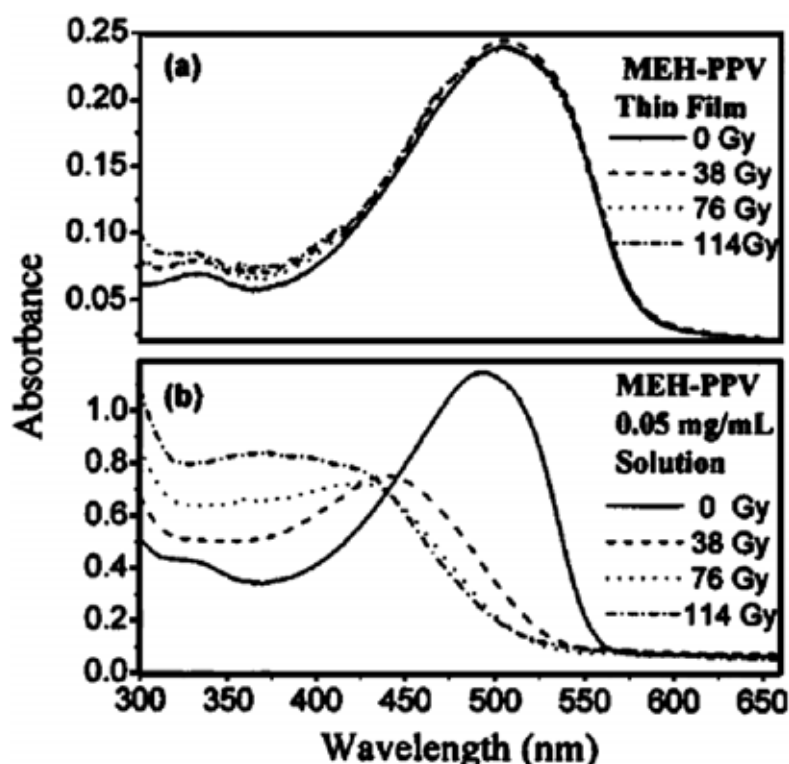


Figura 1.2: Espectro de absorção óptica experimental do MEH-PPV: (a) na forma de filme, (b) em solução de clorofórmio (0,05 mg/ml); amostras não irradiadas e após a irradiação. (Figura reproduzida da referência [1])

Dados experimentais também apontam que o deslocamento do espectro de absorção depende tanto do tipo de solvente utilizado [9], como da concentração das soluções [1]. A Figura 1.3 ilustra a variação do espectro de absorção das soluções com diferentes solventes. Estes resultados sugerem que a interação do solvente com o polímero é relevante e possivelmente está relacionada à alteração observada. Com relação à Figura 1.3, é importante ainda salientar a ausência do deslocamento na solução de tolueno após a irradiação. Tal solvente é o único apresentado onde não há a presença de halogênios em suas moléculas, o que aponta que, possivelmente, a presença deste tipo de átomos seja um fator importante no processo.

Os mecanismos básicos responsáveis pela alteração cromática do sistema não são ainda bem compreendidos. Na literatura nota-se uma relativa escassez de trabalhos neste sentido, uma vez que um grande número de fatores e interações devem ser considerados. Deste modo, o trabalho aqui descrito insere-se num esforço conjunto que busca compreender os resultados experimentais acima descritos, estudando as causas que promovem a alteração cromática do po-

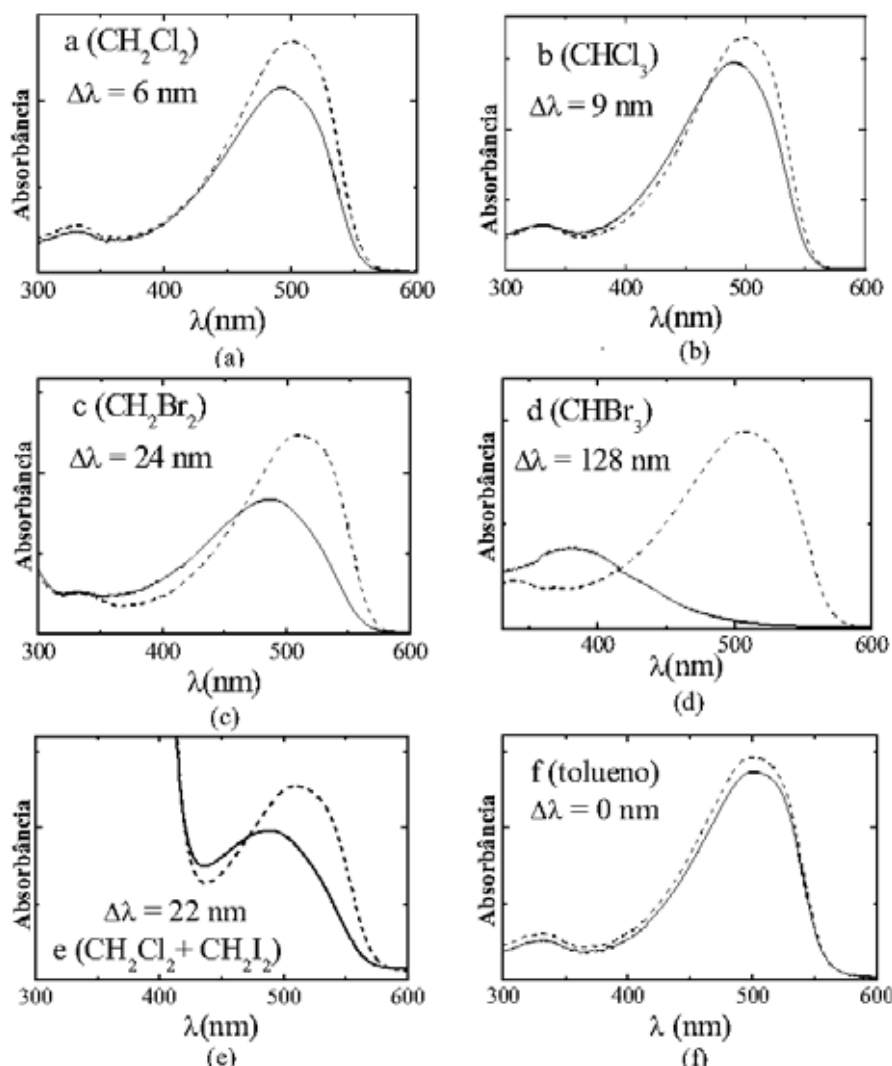


Figura 1.3: Espectro de absorção óptica experimental do MEH-PPV em diferentes solventes, antes (linhas pontilhadas) e após a irradiação (linhas cheias). Solventes e deslocamentos: **a)** diclorometano ($\Delta\lambda = 6 \text{ nm}$); **b)** clorofórmio ($\Delta\lambda = 9 \text{ nm}$); **c)** dibromometano ($\Delta\lambda = 24 \text{ nm}$); **d)** bromofórmio ($\Delta\lambda = 128 \text{ nm}$); **e)** diclorometano e diiodometano 1:1 ($\Delta\lambda = 22 \text{ nm}$) e **f)** tolueno ($\Delta\lambda = 0 \text{ nm}$) (Figura reproduzida das referências [9, 36]).

límero, bem como fenômenos a ele associados. Para tanto empregou-se métodos de modelagem de materiais.

1.2 Polímeros Orgânicos Conjugados

Polímeros conjugados são materiais que combinam as propriedades ópticas e eletrônicas de semicondutores com as propriedades mecânicas e as vantagens de processamento de polímeros [8]. Apresentam como uma característica básica a alternância de ligações simples e duplas em sua cadeia principal. A Figura 1.4 ilustra a unidade de repetição de alguns polímeros conjugados

bastante conhecidos, entre eles o MEH-PPV, estudado no presente trabalho.

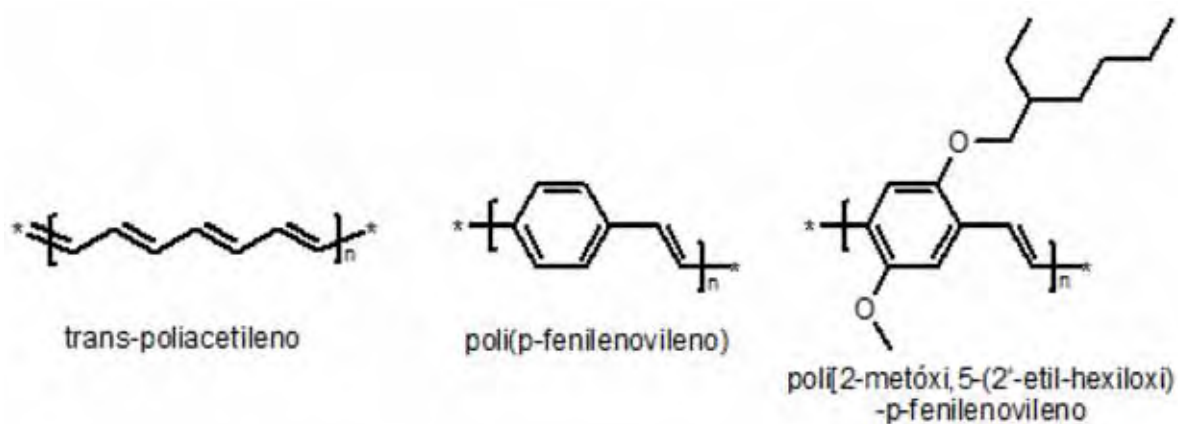


Figura 1.4: Representação da estrutura de alguns polímeros orgânicos conjugados.

Geralmente estes polímeros apresentam uma estrutura aproximadamente planar resultante da hibridização sp^2 dos orbitais atômicos dos átomos de carbono. Nesta configuração cada átomo de carbono forma três ligações σ com os átomos vizinhos, a quarta ligação, que caracteriza uma ligação dupla, é formada pela sobreposição dos orbitais p_z , não hibridizados, comumente conhecida como ligação π [10]. A formação da ligação π é ilustrada na Figura 1.5.

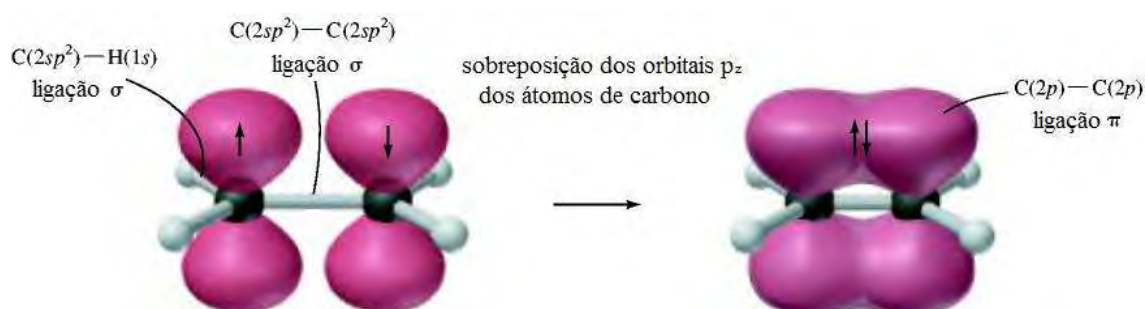


Figura 1.5: Representação da formação da ligação π entre dois átomos de carbono.

A sobreposição das ligações duplas alternadas da cadeia principal formam o orbital molecular π , que idealmente se estenderia por todo o polímero, resultando em uma deslocalização de elétrons sobre o sistema. No entanto, dados experimentais apontam que defeitos físicos aleatórios freqüentemente produzem torções na cadeia principal, não permitindo que o sistema π se estenda efetivamente pela cadeia inteira, confinando assim a deslocalização em poucas unidades de repetição [8].

Os orbitais moleculares do tipo π geralmente são tidos como os orbitais de fronteira das moléculas. Denominam-se orbitais de fronteira os orbitais ocupados de mais alta energia (HOMO - *highest occupied molecular orbital*) e os desocupados de menor energia (LUMO - *lowest unoccupied molecular orbital*), ou seja, os últimos níveis ocupados e os primeiros desocupados, em ordem crescente de energia.

Os orbitais de fronteira estão diretamente relacionados às propriedades eletrônicas e ópticas dos sistemas, uma vez que é entre estes níveis de energia que freqüentemente ocorrem transições eletrônicas. A presença do sistema π e a conseqüente deslocalização de elétrons, acabam por conferir aos polímeros orgânicos conjugados diversas características ópticas e eletrônicas de grande interesse tecnológico.

Considerando que cada unidade de repetição apresenta determinados níveis de energia, ao se formar o polímero pela união de suas unidades monoméricas, os estados eletrônicos são sobrepostos, de modo que, dos espectros discretos de energia dos monômeros, passam a se formar faixas de energia denominadas bandas. Define-se então bandas de energia permitidas aos elétrons do sistema, e bandas proibidas, conhecidas como lacunas de energia ou *gap*. A Figura 1.6 ilustra a formação das bandas de energia de um sistema hipotético de acordo com o que foi acima relatado.

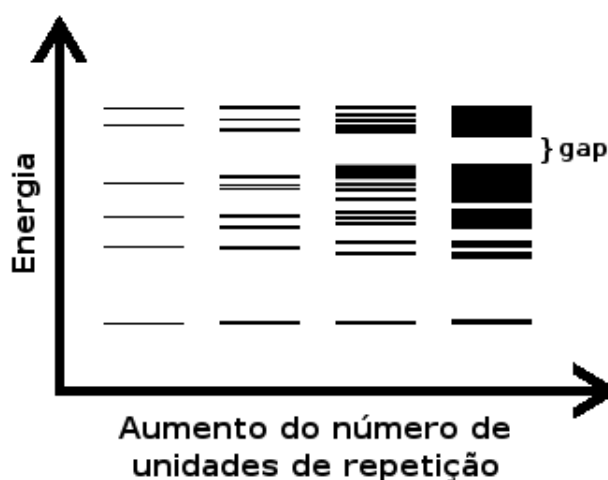


Figura 1.6: Representação da formação das bandas e *gaps* de energia em um polímero hipotético pela adição de unidades de repetição.

Tal descrição permite a compreensão das características condutoras, semicondutoras e isolantes dos materiais:

- Materiais condutores: apresentam a última banda de energia semipreenchida e os estados de energia próximos dos estados ocupados são deslocalizados.

- Materiais isolantes: apresentam a última banda de energia totalmente preenchida, sendo que há a existência de uma lacuna de energias proibidas, relativamente ampla, imediatamente acima do último estado ocupado.
- Materiais semicondutores: apresentam também uma lacuna de energias proibidas entre a última banda de energia totalmente preenchida e o estado imediatamente superior. A lacuna é relativamente estreita, em comparação com os materiais isolantes, deste modo a energia térmica do sistema é capaz de promover elétrons para níveis que se encontrariam desocupados à 0 K, o que possibilita a condução. A presença de impurezas ou imperfeições na cadeia principal pode também interferir nas propriedades semicondutoras do material, uma vez que promove a formação de estados de energia (discretos ou não) próximos dos estados ocupados (dentro da lacuna de energia). Estes estados, por sua vez, devem também ser deslocalizados.

A existência de estados deslocalizados é importante a fim de possibilitar o deslocamento de cargas pelo material; *gaps* relativamente baixos (ou a sua ausência) possibilitam que, a partir da variação de energia proporcionada pela aplicação de um campo elétrico, haja a promoção dos elétrons para níveis de energia maiores, permitindo assim a condução.

O fato dos últimos estados ocupados estarem relacionados ao sistema π , associado a existência de *gaps* relativamente pequenos e a presença de defeitos conformacionais na cadeia principal, acaba por possibilitar que os polímeros conjugados apresentem características semicondutoras e, deste modo, sejam utilizados amplamente em diversos campos tecnológicos.

Uma vez que os elétrons localizados nos orbitais σ estão mais fortemente ligados, as características ópticas dos polímeros conjugados também estão associadas ao sistema π . Quando ocorre a incidência de luz com energia $h\nu$, igual ou superior à lacuna entre os últimos estados ocupados e os primeiros desocupados, há a excitação dos elétrons para níveis de energia maiores. A absorção ocorre mais intensamente em determinadas frequências, de acordo com o *gap* observado. Deste modo, numa linguagem molecular, pode-se dizer que o espectro de absorção óptica de um sistema está principalmente associado à transições entre os orbitais de fronteira do material, que, no caso dos polímeros conjugados, estão associados ao sistema π .

Uma característica relevante dos polímeros conjugados, quando uma abordagem molecular é utilizada, situa-se na variação da posição do pico principal do espectro de absorção óptica em função do número de unidades de repetição utilizados na confecção de oligômeros (estrutura utilizada na modelagem do polímero considerando-se relativamente poucas unidades de repetição interligadas). Como anteriormente discutido, ao se aumentar a extensão da cadeia principal

pela incorporação de unidades de repetição, ocorre uma sobreposição dos níveis eletrônicos destas unidades, formando faixas de energia. É de se esperar que, com o aumento do número de unidades, haja um gradativo alargamento das bandas e uma conseqüente redução dos *gaps*. Deste modo, a diferença de energia entre as bandas ocupadas e desocupadas torna-se menor, passando a ocorrer a fotoexcitação para frequências menores. Tal variação é observada até um determinado limite, a partir do qual o *gap* já não varia significativamente com a inclusão de outras unidades.

Devido às suas características semicondutoras, os polímeros conjugados acabam se situando na interface entre química orgânica (descrição molecular) e física do estado sólido. Estas duas abordagens teóricas são geralmente empregadas na descrição de suas propriedades. Na primeira o polímero é estudado como um conjunto de oligômeros, e as interações eletrônicas são priorizadas. Do ponto de vista da física do estado sólido, o polímero é considerado um semicondutor unidimensional infinito e fortes interações entre vibrações da cadeia principal (fônons) e o movimento dos elétrons são consideradas, outros efeitos são descritos como perturbações [11]. No presente trabalho, uma abordagem molecular foi utilizada.

1.3 Espectro de absorção do MEH-PPV

O MEH-PPV apresenta um espectro de absorção óptico relativamente amplo, centrado aproximadamente em 495 nm, resultante de uma transição entre os orbitais de fronteira $\pi - \pi^*$. O símbolo π^* representa o orbital molecular do tipo π antiligante. Orbitais antiligantes são geralmente caracterizados por apresentarem planos nodais perpendiculares à linha que une os átomos de uma molécula, desta forma, uma baixa densidade eletrônica na região da ligação química é observada; por este motivo são orbitais de maior energia e apresentam esta denominação. A Figura 1.7 apresenta alguns orbitais moleculares π ligantes e antiligantes de um sistema de dois e quatro átomos.

O polímero não apresenta uma estrutura completamente planar, a torção da cadeia principal introduz defeitos físicos aleatórios, o que não permite que o sistema π se estenda por toda a estrutura. Mesmo considerando-se uma cadeia planar idealizada, a transição $\pi - \pi^*$, responsável pelo pico principal observado no espectro de absorção óptica, não envolve uma deslocalização sobre a cadeia inteira, em vez disso ela se encontra localizada apenas em poucas unidades de repetição, tipicamente da ordem de 4 a 10 unidades [8].

Há evidências que apontam que a cadeia polimérica pode ser considerada como um conjunto de segmentos aproximadamente planares com comprimentos de conjugação distintos, em

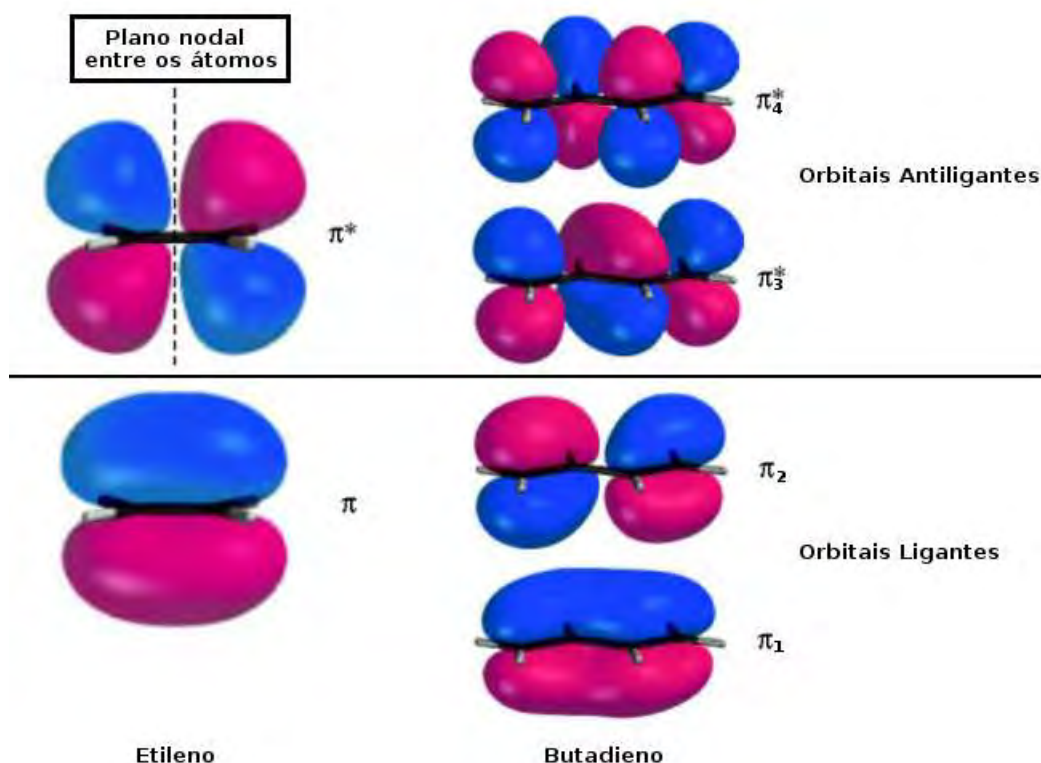


Figura 1.7: Representação de orbitais ligantes e antiligantes de sistemas com 2 (etileno) e 4 (butadieno) átomos.

média com 10 unidades de repetição [12]. Estas subestruturas, freqüentemente referidas como cromóforos, constituem os centros emissivos da molécula. Cromóforos com distintas extensões do sistema π , apresentam diferentes *gaps* de energia, assim, o espectro de absorção óptica do polímero é formado pela sobreposição não homogênea da absorção dos diferentes cromóforos dos quais é constituído, proporcionando a forma pouco definida do pico principal [8].

1.4 Solução sob radiação ionizante

Devido a baixa concentração da solução utilizada nos trabalhos experimentais (cerca de 0,05 mg/ml), interações diretas entre a radiação e o polímero tornam-se pouco prováveis. Assim, pode-se supor que a radiação interaja mais efetivamente com as moléculas do solvente. Dada a grande energia associada à radiação ionizante, é de se esperar que após a exposição da solução ocorra a quebra das ligações das moléculas de $CHCl_3$ do solvente. Deste modo, espécies químicas bastante reativas são obtidas.

Dados experimentais apontam que as principais espécies químicas obtidas após a irradiação

de clorofórmio com radiação ionizante são os radicais $CHCl_2\cdot$ e os átomos de Cl , oriundos da cisão homolítica das ligações do $CHCl_3$ [13], como ilustra a Figura 1.8. São observados também, em menor proporção, os radicais $CCl_2\cdot$ e $CCl_3\cdot$ e os átomos de H .

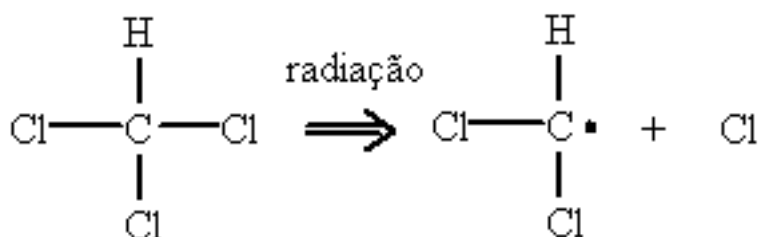


Figura 1.8: Cisão homolítica das ligações $C - Cl$ do clorofórmio quando exposto à radiação ionizante.

Resultados preliminares de ressonância magnética nuclear (RMN) em soluções de MEH-PPV e clorofórmio, indicam a possibilidade de incorporação de cloro nas cadeias do polímero [9]. A influência desta incorporação (como a de outros halogênios) na estrutura do polímero e a conseqüente alteração de seu espectro de absorção óptica são questões ainda pouco compreendidas que serão investigadas neste trabalho.

Além de se compreender quais as influências de possíveis incorporações de halogênios na cadeia do polímero, é de suma importância a busca da compreensão dos mecanismos envolvidos nestas alterações. Tal compreensão, além de possibilitar um melhor controle do processo, permite a determinação de solventes mais eficientes.

2 *Metodologia*

A fim de se discutir sobre a metodologia empregada no presente trabalho, optou-se por apontar apenas as principais características de cada método, assim como a discussão os parâmetros considerados nos cálculos.

Nos Apêndices, um maior detalhamento é dado aos métodos mais amplamente utilizados.

2.1 *Dinâmica Molecular*

A Dinâmica Molecular (DM) é uma método de simulação computacional no qual átomos e moléculas são permitidos interagir, de acordo com um determinado potencial, durante um período de tempo pré determinado. Durante esta simulação propriedades dinâmicas, estruturais, termodinâmicas e de transporte podem ser calculadas através de médias temporais [14].

Na realidade, a DM baseia-se na resolução das equações de movimento de Newton para um sistema de N partículas interagentes:

$$m_i \frac{\partial^2 \vec{r}_i}{\partial t^2} = \vec{F}_i \quad i=1, \dots, N. \quad (2.1)$$

sendo que m_i , $\vec{r}_i$ e $\vec{F}_i$ representam respectivamente a massa, o vetor posição e o vetor força sobre o i -ésimo átomo ou molécula do sistema; t representa o tempo da simulação.

As componentes da força sobre cada átomo i são dadas por:

$$F_{x,i} = - \frac{\partial U}{\partial x_i} \quad (2.2)$$

sendo que U é o potencial de interação entre as moléculas, comumente denominado campo de força, é devidamente parametrizado para a descrição das ligações entre os átomos; x_i representa uma das 3 componentes do vetor posição do i -ésimo átomo ou molécula.

Considerando-se um conjunto inicial de posições e velocidades relacionadas a cada partícula, tomando-se determinados intervalos de tempo (passo da simulação), pode-se, a partir de

diversos métodos de integração numérica da Equação 2.1, obter novas posições e velocidades, descrevendo assim a evolução do sistema.

A temperatura é vinculada à energia cinética média das partículas, e, deste modo, às velocidades calculadas.

No presente trabalho utilizou-se o método de dinâmica molecular apenas como uma forma de se obter estruturas com distintas conformações dos braços laterais do MEH-PPV. Utilizou-se o pacote computacional Hyperchem [15]; o campo de força escolhido foi o MM+. Detalhes de como a DM foi realizada na obtenção das estruturas são discutidos na Seção 2.7.1.

2.2 *Parametric Method 3 (PM3)*

O PM3 é um método semiempírico amplamente usado no cálculo de estrutura eletrônica de moléculas. Uma breve descrição das características dos métodos semiempíricos e das principais aproximações empregadas no PM3, assim como em alguns de seus precursores, é apresentada no Apêndice D.

No presente trabalho utilizou-se o método PM3 numa abordagem RHF (Apêndice B.2), implementado no pacote computacional MOPAC 2007 [16], a fim de se otimizar a geometria de todas as estruturas estudadas: monômero, dímero, tetrâmero, pentâmero, hexâmero, octâmero, decâmero e dodecâmero. O método também foi utilizado na obtenção de alguns dados da estrutura eletrônica dos monômeros, como calor de formação, momento de dipolo e energia dos orbitais moleculares de fronteira.

A escolha de um método semiempírico na otimização das estruturas deveu-se principalmente ao tamanho do sistema considerado. A otimização utilizando-se de uma abordagem *ab initio* acabaria por ser computacionalmente dispendiosa.

Estudos de barreira de torção do polímero poli(p-fenilenovinileno) (PPV) apontam que as geometrias obtidas através do método PM3 têm se mostrado superiores às oriundas de métodos similares, como o AM1 e o MNDO [17]. Tendo em mente que o MEH-PPV e o PPV apresentam uma mesma estrutura principal, diferenciando-se apenas pela presença dos braços laterais no MEH-PPV, considerou-se mais indicado o uso do PM3 na otimização da geometria do polímero.

2.3 Conductor-like Screening Model (COSMO)

Visando simular a presença do solvente no sistema estudado, optou-se pelo uso do método COSMO.

Neste método o solvente é descrito como um meio contínuo ao redor da molécula em estudo (soluto), assim como em outros métodos, como por exemplo, o PCM (*Polarizable-Continuum Model*). A principal característica do COSMO se encontra na forma como as condições de contorno ao redor do soluto são estabelecidas: é considerada a formação de um potencial nulo, típico de condutores infinitos, os quais geralmente são muito mais simples do que os obtidos considerando um meio dielétrico.

Tem se mostrado um método bastante eficiente na descrição de solventes, uma vez que desvios observados com relação às outras aproximações são relativamente pequenos em comparação com a simplificação matemática obtida [18].

Ao redor do sistema em estudo é construída uma superfície poligonal condutora, com base no raio de Van der Waals acrescido de cerca de 20% sobre cada átomo. Tal superfície é inicialmente considerada um condutor perfeito que acaba por “blindar” a densidade de carga da molécula, ou seja, a principal idéia por trás do método é que a densidade de carga do soluto induz a criação de cargas sobre a superfície de modo a satisfazer as condições de contorno de um meio condutor (potencial total nulo). A superfície é então dividida em segmentos de igual densidade superficial de carga e os valores das cargas de blindagem q_i^* , sobre estes segmentos, são obtidos.

A fim de se reproduzir o caráter dielétrico do solvente utiliza-se então um fator de correção:

$$f(\epsilon) = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + \chi} \quad (2.3)$$

sendo que ϵ representa o valor da constante dielétrica do solvente a ser simulado e χ uma constante, geralmente considerada 0,5. Os valores das cargas q_i , relativas ao meio dielétrico, são então corrigidos, de forma que $q_i = f(\epsilon)q_i^*$.

As cargas de blindagem sobre a superfície, por sua vez, interagem com a densidade de carga molecular (como um potencial externo dentro da abordagem HF) e, deste modo, um processo iterativo permite que, autoconsistentemente, se obtenha os valores de cargas sobre a superfície e a densidade de carga do soluto.

Devido à simplicidade matemática do modelo, gradientes analíticos podem ser utilizados. Tal fato permite a realização de cálculos de otimização de geometria na presença de solventes

de maneira bastante eficaz [19].

2.4 *Zerner's Intermediate Neglect of Differential Overlap Spectroscopy (ZINDO/S)*

O espectro de absorção óptica teórico das estruturas foram todos calculados com o auxílio do pacote computacional Orca [20]. Utilizou-se de uma abordagem RHF com método semi-empírico ZINDO/S em conjunção com o método de Interação de Configurações de primeiras excitações (CIS) .

O método ZINDO/S é na realidade uma reparametrização do INDO. A principal diferença se encontra no fato de que os parâmetros utilizados no ZINDO são otimizados a fim de se reproduzir dados de espectroscopia. A letra Z, adicionada à sigla, é uma menção a M. C. Zerner, um dos responsáveis pela parametrização. Uma breve descrição do INDO e de suas aproximações é apresentada no Apêndice D.

Trata-se de um método que tem se mostrado bastante apropriado para o cálculo de espectro de absorção óptica de moléculas orgânicas de médio e grande porte, assim como para moléculas inorgânicas, inclusive contendo metais de transição [21, 22].

A fim de melhor se descrever os estados excitados, o cálculo, utilizando-se o ZINDO/S, é realizado em conjunção com o método CIS. O espectro de absorção é obtido da diferença de energia entre o estado excitado e o estado fundamental da molécula. As características principais do método CIS são apresentadas no Apêndice C.

No presente trabalho utilizou-se a estrutura obtida através da otimização RHF/PM3/COSMO para o cálculo do espectro de absorção óptica. Realizou-se o cálculo de 10 transições (raízes) para cada estrutura, sendo consideradas apenas as transições entre estados singletos.

2.5 Teoria do Funcional Densidade (DFT)

Visando melhor descrever efeitos de correlação eletrônica no sistema, optou-se pelo uso de uma abordagem DFT no estudo dos sítios de reatividade.

A idéia básica no DFT é que a energia de um sistema, em seu estado fundamental, pode ser escrita como um funcional da densidade eletrônica (ρ) deste sistema (1º Teorema de Hohenberg-Kohn):

$$E_0 = E[\rho_0] \quad (2.4)$$

sendo que E_0 representa a energia do estado fundamental e ρ_0 a densidade eletrônica associada a este estado.

Outra idéia básica é que, de maneira análoga ao teorema variacional no HF, qualquer densidade eletrônica tentativa, ρ , resultará num valor de energia maior ou igual ao da energia do estado fundamental, proveniente da distribuição eletrônica ρ_0 . Deste modo, o cálculo baseia-se na obtenção de uma densidade eletrônica que promova a minimização da energia.

Em vez de se basear na função de onda, como no HF, o DFT se baseia na densidade eletrônica para se calcular as propriedades dos átomos e moléculas do sistema.

Geralmente a expressão para a energia no DFT é dividida nos seguintes termos:

$$E_0 = T_e^{ref}[\rho_0] + V_{n-e}[\rho_0] + V_{e-e}^{clas}[\rho_0] + E_{xc}[\rho_0] \quad (2.5)$$

sendo que $T_e^{ref}[\rho_0]$ representa a energia cinética dos elétrons de um sistema de referência, onde é considerado que não há interação entre os elétrons; $V_{n-e}[\rho_0]$ representa a interação coloumbiana entre os elétrons e núcleos; $V_{e-e}^{clas}[\rho_0]$ representa a repulsão descrita classicamente entre nuvens eletrônicas; por fim $E_{xc}[\rho_0]$ representa o termo de energia devido à correlação eletrônica, não considerada em $T_e^{ref}[\rho_0]$ e $V_{e-e}^{clas}[\rho_0]$, assim como o termo de energia de troca (observado no HF) devido à interação entre os elétrons.

Como se pode observar, todos os termos relacionados as interações entre os elétrons são associados à $E_{xc}[\rho_0]$. Expressões para os 3 primeiros termos da Equação 2.5 são conhecidas, contudo o termo de correlação e troca, $E_{xc}[\rho_0]$, deve ser escolhido conforme o tipo de cálculo. A forma funcional de $E_{xc}[\rho_0]$ é um dos maiores problemas no método DFT, sendo ainda alvo de muitas pesquisas.

A densidade eletrônica é calculada a partir dos orbitais de Kohn-Sham (KS), ψ_i^{KS} , e, para um sistema de N elétrons, é dada por:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i^{KS}|^2 \quad (2.6)$$

Os orbitais de KS são determinados das equações de KS:

$$\left\{ -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{1A}} + \int \frac{\rho(r_2)}{r_{12}} d\vec{r}_2 + v_{xc}(1) \right\} \psi_i^{KS}(1) = \epsilon_i^{KS} \psi_i^{KS} \quad (2.7)$$

sendo que Z_A é o número atômico do átomo A; $r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$ representa a distância entre as partículas i e j ; ϵ_i^{KS} são os níveis de energia de KS e $v_{xc}(1)$ é o potencial de correlação e troca,

dado pela derivada funcional da energia E_{xc} :

$$v_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (2.8)$$

As equações de KS são resolvidas de forma auto-consistente, de maneira semelhante ao método HF, descrito no Apêndice B.

No presente trabalho optou-se por se utilizar o DFT no cálculo dos Índices de Fukui devido ao fato de que, pela forma como o método é confeccionado, ele acaba por incorporar melhor a correlação eletrônica do sistema (dada uma escolha adequada do funcional de correlação e troca), o que é uma das fragilidades do método HF.

Os cálculos foram realizados através do pacote computacional GAMESS [23]. Empregou-se o funcional híbrido B3LYP e o conjunto de funções de base STO-3G. Detalhes de como os Índices de Fukui foram calculados encontram-se na Seção 2.6.

2.6 Índices de Reatividade de Fukui

A fim de se estudar quais os possíveis sítios de maior reatividade do polímero, realizou-se uma análise dos Índices de Fukui Condensados sobre os átomos do decâmero do MEH-PPV.

A Função de Fukui, $f(\vec{r})$, foi inicialmente proposta por Parr e Yang em 1984 [24]. Tal função descreve qual a variação da densidade eletrônica sobre uma determinada molécula em função da variação do seu número de elétrons.

$$f(\vec{r}) = \left[\frac{\partial \rho(\vec{r})}{\partial N} \right]_v \quad (2.9)$$

sendo que ρ representa a densidade eletrônica sobre os diversos pontos da molécula, N representa o número de elétrons, e v representa o potencial externo, dado pela disposição dos átomos da molécula.

A Função de Fukui indica como a densidade eletrônica varia em resposta à retirada ou inclusão de elétrons no sistema, considerando uma mesma geometria. Dentro de uma aproximação adiabática, pode-se supor que uma variação no número de elétrons está diretamente relacionada à uma alteração na densidade eletrônica dos orbitais conhecidos como *orbitais de fronteira* da molécula (orbital ocupado de mais alta energia: HOMO - *Highest Occupied Molecular Orbital*; orbital desocupado de mais baixa energia: LUMO - *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*). Desta forma, $f(\vec{r})$ carrega informações acerca de como os orbitais de fronteira são modificados quando se varia o número de elétrons, e tem sido empregada visando compreender e prever

a variação da reatividade dos diferentes sítios de uma molécula. A densidade eletrônica dos orbitais de fronteira foi inicialmente associada a índices de reatividade por Fukui [25], daí o nome de $f(\vec{r})$.

Para um sistema finito, como uma molécula, devido ao número de elétrons ser um grandeza discreta, a derivada apresentada na Equação 2.9 é descontínua. Assim, há uma dependência de $f(\vec{r})$ com o fato de se estar inserindo ou retirando elétrons do sistema. São então definidas três funções distintas, de acordo com o tipo de reação a ser observada: com o aumento, redução ou sem alteração do número de elétrons do sistema. Tais funções são denominadas Funções de Fukui Condensadas.

$$f^+(\vec{r}) = \left[\frac{\partial \rho(\vec{r})}{\partial N} \right]_v^+ \quad (2.10)$$

$$f^-(\vec{r}) = \left[\frac{\partial \rho(\vec{r})}{\partial N} \right]_v^- \quad (2.11)$$

$$f^0(\vec{r}) = \frac{1}{2} [f^+(\vec{r}) + f^-(\vec{r})] \quad (2.12)$$

as funções f^+ , f^- e f^0 são usadas para a análise de reações que envolvam respectivamente ataques nucleofílico, eletrofílico e por radicais livres sobre uma determinada molécula. Parr e Yang propuseram que valores elevados de $f(\vec{r})$ sobre determinadas regiões da molécula indicariam quais os sítios de maior reatividade.

Formas mais práticas para o cálculo destes índices foram propostas por Yang e Mortier [26]. Considerando uma molécula com N elétrons, cuja reatividade se deseja estudar, como sendo representada por M , ao receber um elétron tal molécula será representada por M^- , contendo $(N + 1)$ elétrons, e ao perder um elétron esta molécula é representada por M^+ , agora com $(N - 1)$ elétrons. Neste caso os Índices de Fukui Condensados aos átomos serão expressos por:

$$f_k^+ = q_k(N + 1) - q_k(N) \quad \text{ataque nucleofílico}$$

$$f_k^- = q_k(N) - q_k(N - 1) \quad \text{ataque eletrofílico} \quad (2.13)$$

$$f_k^0 = \frac{1}{2} [q_k(N + 1) - q_k(N - 1)] \quad \text{ataque de radical livre}$$

sendo que $q_k(N + 1)$, $q_k(N)$ e $q_k(N - 1)$ representam a população eletrônica sobre o átomo k nas espécies M^- , M e M^+ . As formas apresentadas na Equação 2.13 apresentam uma grande vantagem, uma vez que tais índices já se encontram vinculados aos átomos da molécula em estudo.

É importante salientar que, apesar de ser necessário o cálculo da população eletrônica de

três espécies diferentes: M^- , M e M^+ (numa mesma geometria), a informação contida nos Índices de Fukui dizem respeito apenas à espécie M , cuja estrutura otimizada deve ser utilizada nos cálculos.

No presente trabalho os Índices de Fukui Condensados aos átomos foram calculados para o decâmero do MEH-PPV através de uma abordagem DFT, utilizando-se de um conjunto de funções de base STO-3G e do funcional híbrido B3LYP. Para o cálculo da população eletrônica da espécie neutra, utilizou-se uma abordagem RKS (*Restricted Kohn-Sham*) e para as espécies carregadas, com a inserção e retirada de um elétron, utilizou-se uma abordagem ROKS (*Restricted Open-shell Kohn-Sham*), visando evitar a contaminação por spin oriunda de um cálculo UKS (*Unrestricted Kohn-Sham*) [27, 28, 21]. Estas abordagens no método DFT são análogas respectivamente ao RHF (*Restricted Hartree-Fock*), ROHF (*Restricted Open-shell Hartree-Fock*) e UHF (*Unrestricted Hartree-Fock*) no método HF [21].

As populações eletrônicas foram obtidas através do cálculo de cargas pelo método ESP (*Electrostatic Potential*) e análise populacional de Mulliken; a presença do solvente foi simulada através do método COSMO. Os cálculos foram realizados com o auxílio do pacote computacional GAMESS [23].

A escolha do método DFT/B3LYP para o cálculo dos Índices de Fukui deveu-se ao fato de que tal metodologia incorpora melhor a correlação eletrônica do que o método HF. Devido ao tempo computacional necessário para os cálculos, tendo em mente que um número relativamente grande de átomos é considerado, uma base simples foi utilizada (STO-3G). Tal escolha, contudo, não invalida as conclusões obtidas, uma vez que os resultados qualitativos independem da base empregada [26].

2.7 Estudo Conformacional

2.7.1 Obtenção das estruturas iniciais

A Figura 1.1 apresenta a unidade de repetição do MEH-PPV. Como se pode notar, a estrutura apresenta braços laterais (2'-etil-hexiloxi e 2-metóxi) compostos inteiramente de ligações simples entre os os átomos de carbono. Tal fato acaba por proporcionar grande flexibilidade de conformação da molécula, podendo ser alcançada várias conformações distintas com energia relativamente próximas, ou seja, uma grande quantidade de confôrmeros podem ser obtidos considerando-se apenas uma unidade de repetição. A Figura 2.1 ilustra as possíveis variações angulares que os braços laterais podem executar. Estas variações, em ligações simples, ne-

cessitam relativamente de pouca energia para ocorrer, evidenciando a dificuldade em se obter estruturas únicas de menor energia.

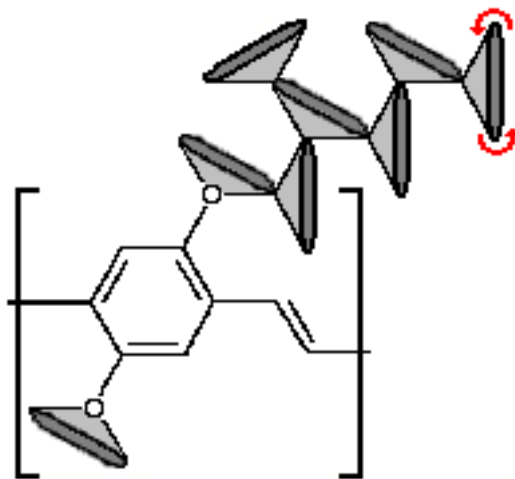


Figura 2.1: Possíveis variações nos ângulos formados pelas ligações simples dos braços laterais do monômero.

A obtenção de geometrias que descrevam adequadamente o polímero é de suma importância nos cálculos de estrutura eletrônica, uma vez que a posição dos átomos é considerada no hamiltoniano. Devido a isto, o estudo conformacional foi realizado em etapas, visando identificar aspectos relevantes na estrutura do polímero. Estudou-se especificamente o monômero (1 unidade de repetição), o dímero (2 unidades de repetição), o tetrâmero (4 unidades de repetição) e o decâmero (10 unidades de repetição).

No estudo do monômero buscou-se identificar a influência das posições dos braços laterais na estrutura eletrônica do polímero. Através do estudo do dímero buscou-se estudar a posição relativa entre unidades monoméricas vizinhas por meio da análise dos ângulos diedrais resultantes. É também através deste estudo que pretende-se obter uma descrição da forma de interação entre os braços laterais. O estudo do tetrâmero visa a posterior construção de oligômeros. Devido à imperfeições na cadeia do polímero, o sistema π , responsável pelas transições que produzem o pico principal do espectro, é interrompido. Dados da literatura apontam que subestruturas planares, tipicamente da ordem de 10 unidades, são observadas no polímero, justificando o estudo do decâmero.

O monômero foi obtido hidrogenando-se as terminações da estrutura apresentada na Figura 1.1. O mesmo foi feito na confecção das estruturas maiores (dímero, tetrâmero, decâmero, etc). Contudo, nestas estruturas o grupo vinil foi retirado, uma vez que seu comportamento nas terminações era muito distinto do apresentado no centro da cadeia (tende à se dispor perpen-

dicularmente à orientação da cadeia principal). Tal artifício foi utilizado visando minimizar o efeito das terminações.

Tendo em mente que a disposição dos braços laterais poderiam influenciar apreciavelmente na conformação do polímero (e provavelmente nas propriedades de interesse no estudo), optou-se por se realizar uma busca conformacional das disposições de menor energia destas estruturas. Uma busca sistematizada torna-se inviável, uma vez que o número de conformações iniciais possíveis seria muito elevado. Considerando-se, por exemplo, uma variação de 90° dos ângulos indicados na Figura 2.1, seria possível construir cerca de 65.536 estruturas distintas para cada unidade monomérica.

Dada a impossibilidade de uma análise sistemática de toda a hiper-superfície gerada através da variação de todos os ângulos (e outros parâmetros) ilustrados na Figura 2.1, procurou-se varrer regiões desta, variando-se a conformação dos braços laterais através de cálculos de dinâmica molecular.

Para tanto, mantendo-se a cadeia principal bloqueada numa dada configuração e os braços laterais livres para alterarem a sua conformação, permitia-se que o sistema evoluísse, supondo-o em contato com um reservatório térmico a temperatura inicial de 1000 K. Após o intervalo de 1 ps (considerando-se um passo de simulação de 0,001 ps), a dinâmica molecular era interrompida e a estrutura resultante era armazenada para posterior otimização. Em seguida, permitia-se que o sistema continuasse a evoluir por mais 1 ps, obtendo-se outra estrutura, e assim sucessivamente. A cada 5 conformações iniciais obtidas, era aumentada a temperatura do reservatório em 500 K, visando a obtenção de distintas conformações. A dinâmica molecular foi realizada com o auxílio do pacote computacional HyperChem [15], utilizando o campo de força MM+.

2.7.2 Otimização das estruturas

Para cada conformação obtida, inicialmente foi realizada uma pré-otimização via mecânica molecular através do pacote computacional Hyperchem [15]. Utilizou-se o campo de força MM+, e como parâmetro de corte a norma do gradiente como sendo ≤ 10 . Esta pré-otimização visa assegurar que a posterior otimização, utilizando-se de métodos de mecânica quântica, seja mais rápida.

A otimização foi realizada simulando a presença de clorofórmio através do método COSMO (EPS=4,9). Utilizou-se uma abordagem RHF (Apêndice B) com o método semiempírico PM3, implementado no pacote computacional MOPAC 2007 [16]. Devido à utilização do método COSMO, conforme sugerido no manual do MOPAC [29], a norma do gradiente utilizada foi de

0,05, maior do que a comumente empregada em cálculos realizados na ausência de solventes.

3 *Resultados e Discussão*

3.1 Estudo Conformacional

Uma primeira preocupação ao se estudar um determinado sistema, encontra-se em obter as possíveis conformações de menor energia, uma vez que são estas as estruturas mais prováveis de serem observadas no sistema real quando em equilíbrio. Deste modo, um estudo conformacional do polímero faz-se necessário, tanto para a obtenção de sua estrutura, como, neste caso, para a compreensão da influência de possíveis alterações conformacionais nas propriedades do sistema, em especial variações no espectro de absorção óptica do polímero.

3.1.1 Monômero

A Figura 3.1 apresenta a estrutura do monômero do MEH-PPV. O monômero foi obtido hidrogenando-se as terminações da unidade de repetição ilustrada na Figura 1.1.

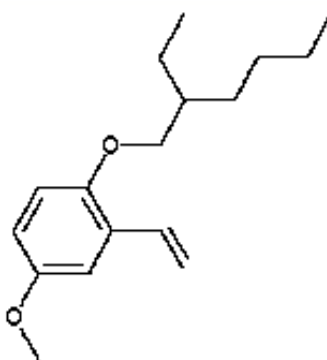


Figura 3.1: Monômero hidrogenado do MEH-PPV.

Uma vez que, devido à flexibilidade conformacional dos braços laterais, *a priori* pode-se esperar uma grande variedade de conformêmeros, uma primeira dúvida a se sanar seria se estas diferentes conformações acarretariam uma variação apreciável das propriedades eletrônicas do monômero.

A fim de se gerar estruturas iniciais distintas, para posterior otimização, bloqueou-se a estrutura principal do monômero (anel benzênio e grupo vinil) numa conformação planar, efetuando-se uma dinâmica molecular apenas nos braços laterais (2'-etil-hexiloxi e 2-metóxi). Obteve-se, deste modo, 50 estruturas diferentes.

Na otimização, o anel benzênico, bem como o grupo vinil a ele associado, também foram mantidos (bloqueados) no plano, visando estudar as variações dos dados de estrutura eletrônica devidas principalmente às várias conformações dos braços laterais do monômero. A Figura 3.2 apresenta o gráfico que ilustra o calor de formação dos confôrmeros obtidos. As linhas pontilhadas subdividem o gráfico em intervalos de energia kT , referentes à temperatura ambiente (300 K).

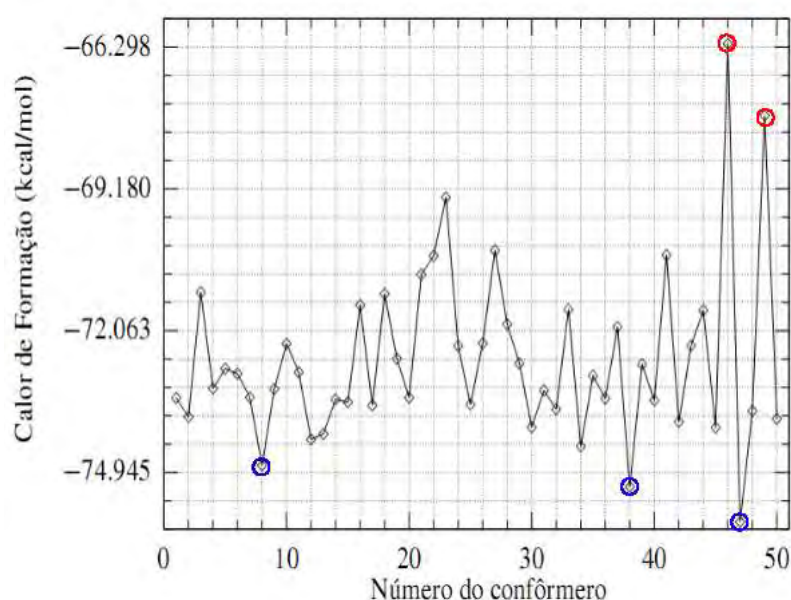


Figura 3.2: Gráfico do calor de formação de 50 confôrmeros obtidos via DM do monômero do MEH-PPV

A fim de analisar as variações da estrutura eletrônica devido às conformações dos braços laterais, os três confôrmeros de menor energia (em azul): 08, 38 e 47 (espaçados por cerca $2kT$); e os dois de maior energia (em vermelho): 46 e 49, foram comparados. Devido ao método utilizado na obtenção das estruturas, estes confôrmeros apresentam uma mesma conformação da cadeia principal, desta forma, quaisquer discrepâncias nos dados de estrutura eletrônica devem-se à conformação dos braços laterais. A Tabela 3.1 apresenta dados de estrutura eletrônica dos distintos monômeros, assim como o desvio padrão destas propriedades. Visando ilustrar as diferenças entre as conformações, as estruturas obtidas após a otimização se encontram representadas na Figura 3.3.

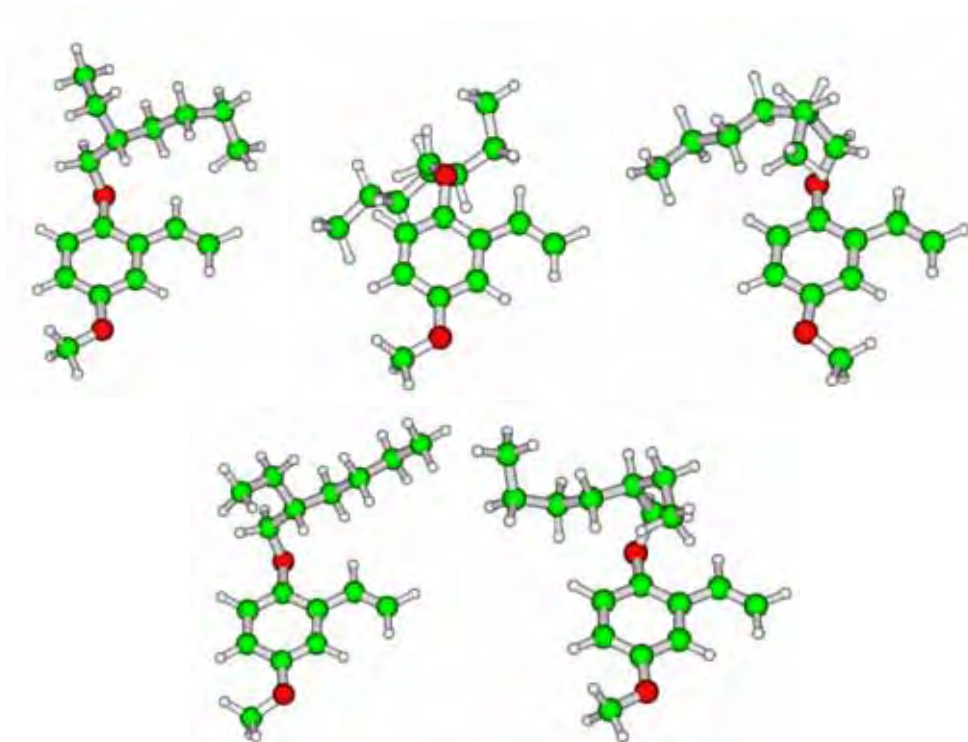


Figura 3.3: Estruturas dos monômeros 08, 38, 46, 47 e 49, respectivamente.

Tabela 3.1: Análise de propriedades dos confôrmeros da unidade de repetição do polímero.

Confôrmeros	Calor de Formação (<i>kcal</i>)	Momento de Dipolo (D)	HOMO (<i>eV</i>)	LUMO (<i>eV</i>)	LUMO-HOMO (<i>eV</i>)
8	-74,803	2,159	-8,984	-0,338	8,646
38	-75,233	2,420	-9,022	-0,353	8,669
46	-66,233	2,214	-8,931	-0,370	8,561
47	-75,948	2,004	-9,015	-0,350	8,665
49	-67,690	1,490	-8,938	-0,337	8,601
Desvio Padrão	4,630	0,350	0,042	0,013	0,046

As propriedades consideradas apresentam uma variação relativamente pequena. A maior dispersão é observada no momento de dipolo e pode ser facilmente compreendida, uma vez que é bastante plausível que as diferentes conformações estéricas dos braços laterais reorientem o dipolo da molécula.

Considerando que uma das preocupações do trabalho aqui descrito é compreender a alteração do espectro de absorção óptica do polímero MEH-PPV, investigou-se qual a influência das posições dos braços laterais no espectro dos monômeros, a fim de se compreender se a alteração de suas conformações são relevantes ou não neste processo. As Figuras 3.4 e 3.5 mostram a comparação entre os espectros de absorção óptica teóricos obtidos para os monômeros de menor e de maior energia com o confôrmero número 47 (mais estável). Os espectros fo-

ram obtidos utilizando-se o método semiempírico ZINDO/S em conjunção com o método CIS, implementados no pacote computacional Orca [20].

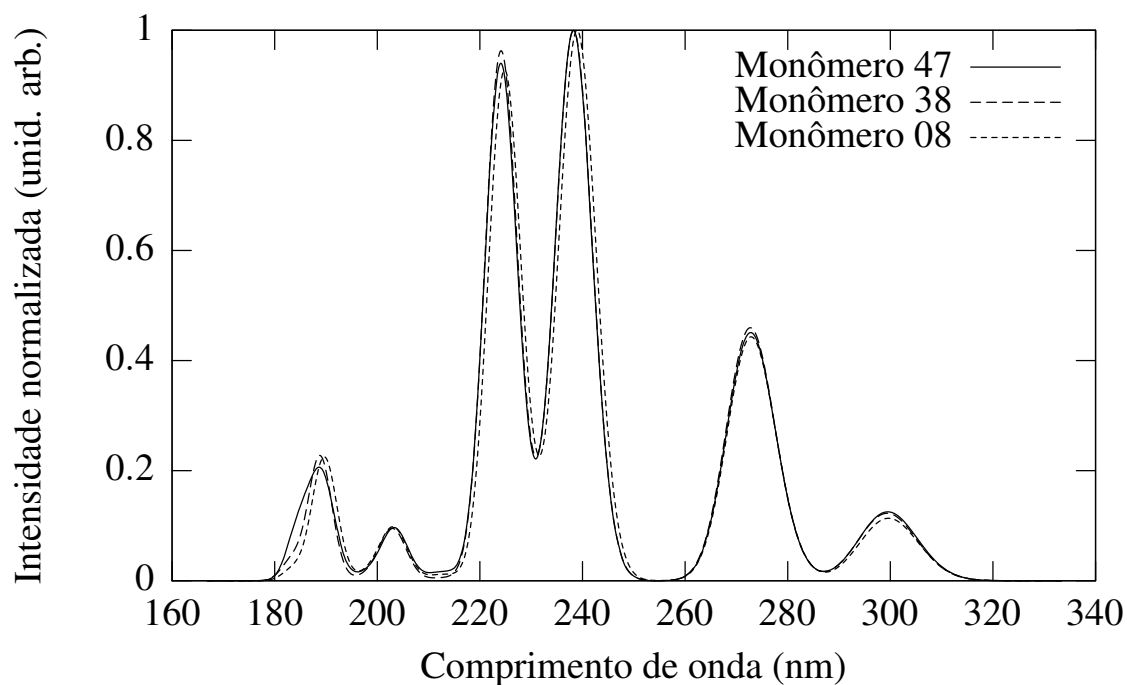


Figura 3.4: Comparação dos espectros de absorção óptica teóricos dos três monômeros de menor energia obtidos.

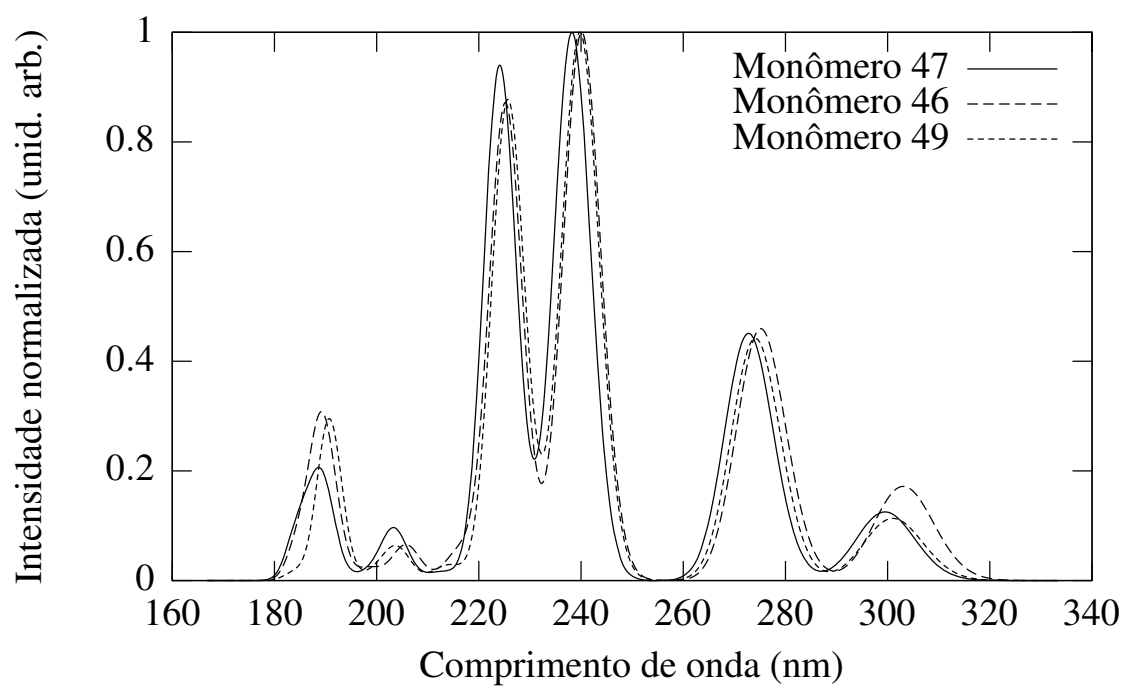


Figura 3.5: Comparação dos espectros de absorção óptica teóricos dos monômeros de maior energia com o conformero mais estável obtido.

Como se pode observar, a variação na posição dos picos da Figura 3.4 é relativamente pequena (inferior à 1 nm), indicando que os confôrmeros de menor energia apresentam realmente estruturas eletrônicas bastante semelhantes. Com relação aos espectros mostrados na Figura 3.5, pode-se notar uma maior variação da posição dos picos, contudo a discrepância máxima é da ordem de 5 nm , sendo da ordem de 2 nm para o pico principal, e portanto ainda desprezível. Assim, de um modo geral, pode-se perceber que estes confôrmeros apresentam estruturas eletrônicas relativamente semelhantes, apesar das diferentes conformações dos braços laterais, tal fato sugere que a posição destes braços não influenciam apreciavelmente na variação do espectro de absorção óptica do polímero.

Todavia, é importante frisar que este resultado não descarta a preocupação com a conformação dos braços laterais das unidades de repetição no polímero; apenas indica que esta conformação desempenha um papel secundário nas características apresentadas. É relevante considerar ainda as interações entre os braços de unidades vizinhas, que devem desempenhar um papel fundamental na conformação do polímero.

3.1.2 Dímero

Um passo natural na busca da conformação de equilíbrio de um polímero é o estudo de barreira de torção baseado nos possíveis ângulos diedrais formados entre dois de seus monômeros (dímero). O ângulo diedral é o ângulo θ representado na Figura 3.6. Trata-se do ângulo formado entre as conexões AB e CD, quando observado ao longo da conexão BC dos átomos da figura.

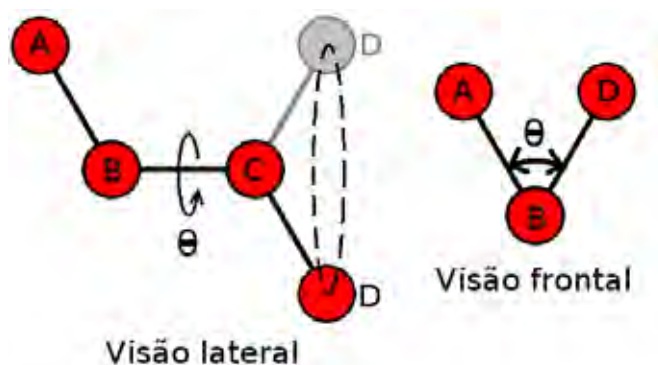


Figura 3.6: Representação do ângulo diedral formado entre dois átomos A e D.

No presente trabalho a análise do ângulo diedral entre as unidades monoméricas foi realizada através do software MOLDEN [30]. Visando observar o ângulo formado entre os planos

que contêm os anéis benzênicos, analisou-se os ângulos diedrais entre os átomos 1 e 4 da Figura 3.7, observados ao longo da conexão entre os átomos 2 e 3.

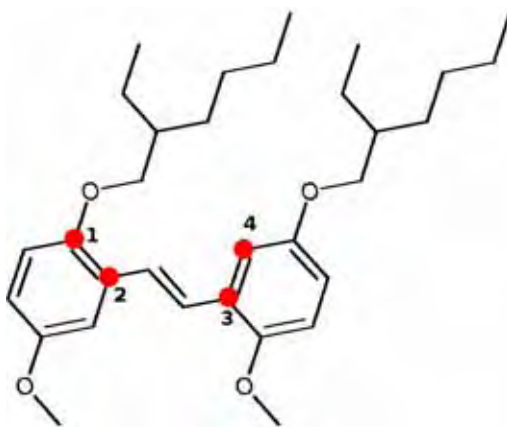


Figura 3.7: Representação dos átomos que formam o ângulo diedral analisado no estudo conformacional do dímero.

Este tipo de estudo mostra-se muito difícil de ser realizado, dado o grande número de graus de liberdade envolvidos na conformação dos braços laterais da unidade de repetição do MEH-PPV. Além do mais, tal análise poderia não fornecer resultados que de fato sejam aproveitáveis, uma vez que, restringindo-se a uma conformação específica dos braços laterais, não se estaria levando em consideração a interação estérica existente entre eles, que possivelmente exerce grande influência na conformação de equilíbrio do polímero.

Todavia, o estudo do dímero é de grande relevância, pois fornece informações sobre a posição relativa dos anéis pertencentes à cadeia principal do MEH-PPV, evidenciando se o polímero apresenta uma tendência a se estabilizar em uma configuração planar ou não.

Optou-se então por se realizar o estudo dos ângulos diedrais através de uma amostragem que permitisse uma melhor representação das várias conformações possíveis das unidades de repetição. Para tanto tomou-se quatro estruturas distintas da cadeia principal onde os ângulos diedrais entre os átomos 1 e 4 da Figura 3.7 eram 0° , 90° , 180° e 270° . Bloqueando-se as cadeias principais nestas 4 conformações iniciais, utilizando uma abordagem de obtenção de estruturas aleatórias similar à empregada no estudo dos monômeros (apresentada na Seção 2.7.1), obteve-se dez conformações distintas dos braços laterais para cada estrutura, totalizando 40 conformações.

Realizou-se então uma otimização das estruturas (RHF/PM3/COSMO), permitindo que todas as distâncias, ângulos e diedrais interatômicos fossem otimizados. A Figura 3.8 mostra o calor de formação e o valor dos ângulos diedrais obtidos entre os anéis dos monômeros após a

otimização.

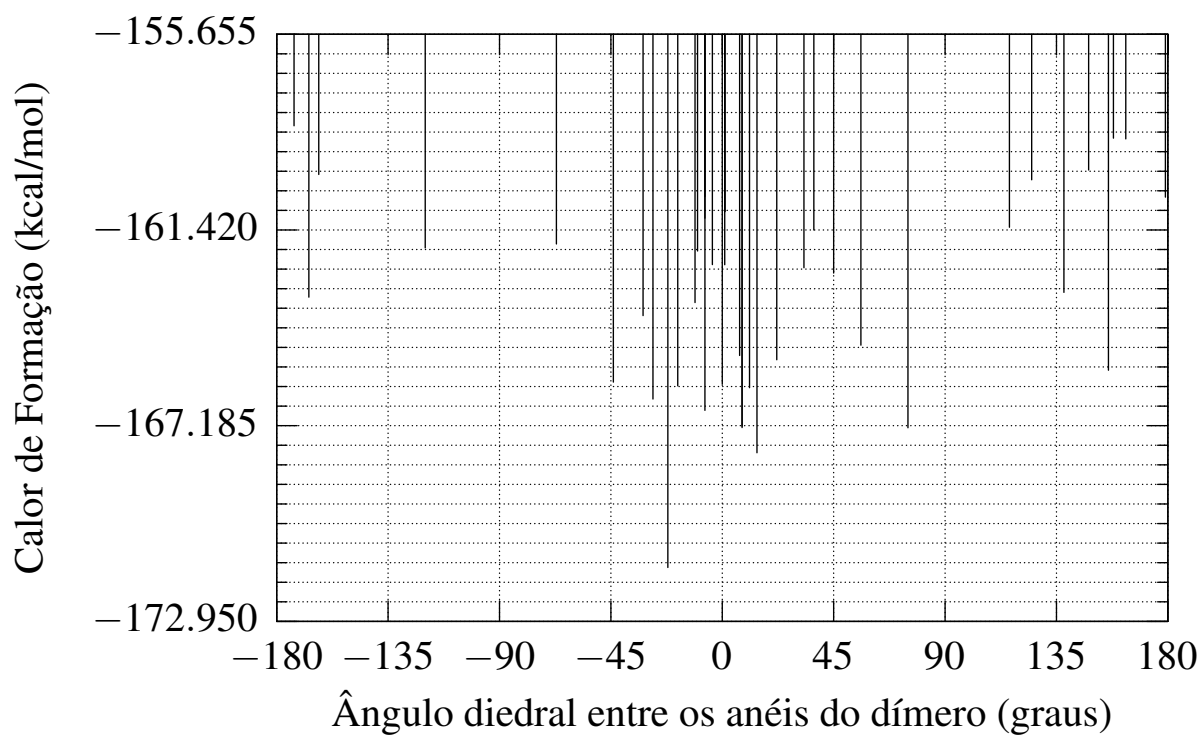


Figura 3.8: Ângulos diedrais entre os monômeros após a otimização.

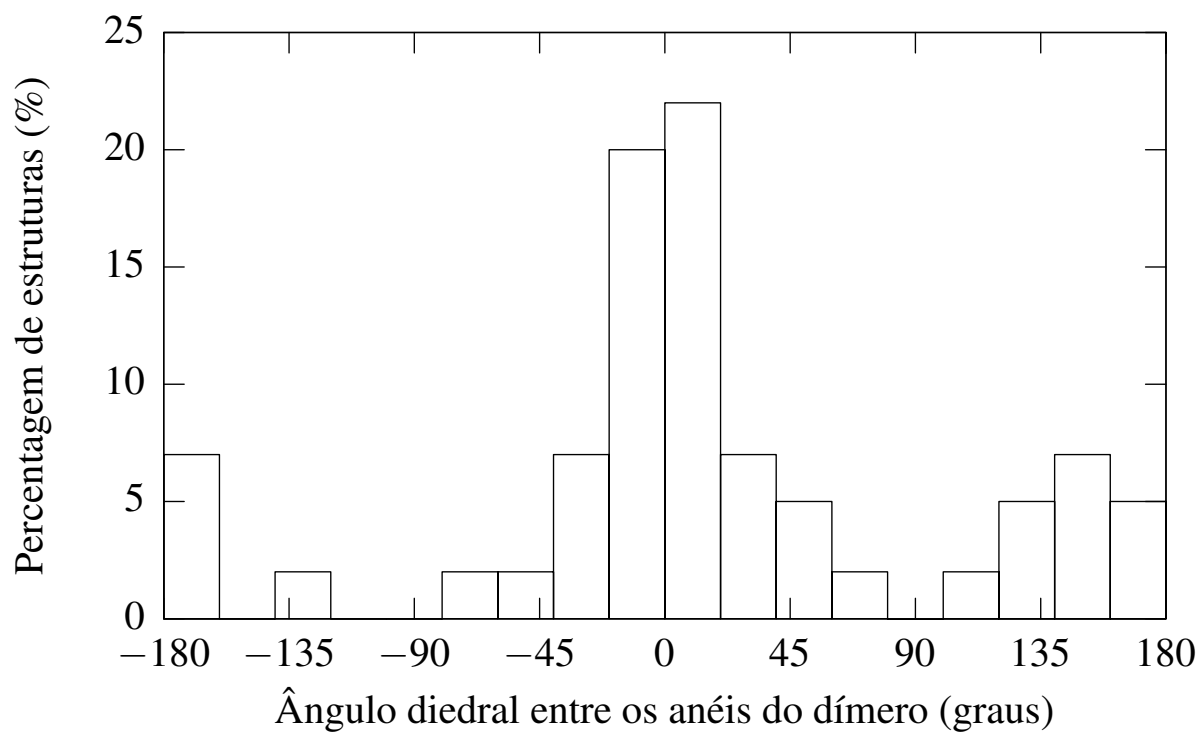


Figura 3.9: Distribuição percentual de estruturas nos vários ângulos diedrais após a otimização

A Figura 3.9 ilustra distribuição percentual de estruturas nos ângulos diedrais em intervalos de 20° . Pode-se perceber que há uma certa tendência dos monômeros se alinharem no plano após a otimização da estrutura, uma vez que é observada uma maior concentração de estruturas próximas a 0° (cerca de 50%). Além disto, os confôrmeros de menor energia se encontram também nesta região, sugerindo que a formação do sistema π entre os monômeros pode estabilizar a molécula, o que era de se esperar.

Outra característica importante que deve ser ressaltada é a ausência de estruturas na posição de 180° , mostrando que esta disposição, apesar de também favorecer a formação do sistema π , é menos provável de ser observada. Tal fato é um indício de que a interação estérica entre os braços laterais é de suma importância na conformação do polímero. A Figura 3.10 ilustra algumas estruturas de menor energia obtidas. A interação entre os braços laterais é evidente; observa-se que determinadas disposições promovem uma maior estabilidade à molécula.

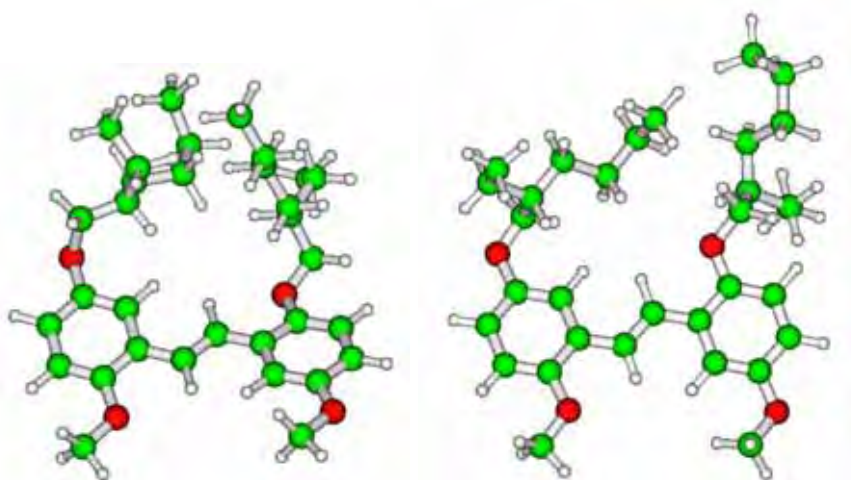


Figura 3.10: Estruturas dos dímeros de menor energia.

Os resultados obtidos sugerem que há um balanço entre a estabilidade promovida pela formação do sistema π e pela interação entre os braços laterais de unidades monoméricas vizinhas. Pode-se assim compreender a preferência observada para conformações próximas a 0° , pois favorecem simultaneamente a formação do sistema π e a interação entre os braços. A distribuição aproximadamente normal em torno de 0° , apresentando um desvio relativo de cerca de 20° , é provavelmente devida a deste balanço.

Tais resultados também permitem a compreensão da existência de subestruturas planares no polímero. Realizando-se a contagem do número de estruturas (N_i) que apresentam o ângulo diedral situado em determinados intervalos (i), fez-se uma previsão da probabilidade de que este ângulo seja observado no polímero ($P_i = N_i/\text{número total de estruturas}$). O valor médio do

ângulo diedral foi então calculado através de uma média ponderada.

$$\theta_m = \frac{\sum_i \{P_i \times V_{mi}\}}{\sum_i \{P_i\}} \quad (3.1)$$

Sendo que θ_m representa o ângulo diedral médio, P_i a probabilidade relativa aos ângulos diedrais situados no i -ésimo intervalo e V_{mi} o valor médio deste intervalo.

Os dados utilizados na análise do ângulo diedral médio são apresentados na Tabela 3.2. Visando ter uma amostragem significativa de estruturas em cada intervalo, optou-se pela utilização de uma faixa de 20° , uma vez que o número de estruturas considerado é relativamente pequeno.

Tabela 3.2: Análise do ângulo diedral médio entre as unidades de repetição do MEH-PPV.

Intervalo (i)	Valor médio (V_{mi})	N° de estruturas no intervalo (N_i)	Probabilidade (P_i)	$P_i \times V_{mi}$
[-180, -160 [	-170	3	0,08	-12,75
[-160, -140 [	-150	0	0,00	0,00
[-140, -120 [	-130	1	0,03	-3,25
[-120, -100 [	-110	0	0,00	0,00
[-100, -80 [	-90	0	0,00	0,00
[-80, -60 [	-70	1	0,03	-1,75
[-60, -40 [	-50	1	0,03	-1,25
[-40, -20 [	-30	3	0,08	-2,25
[-20, 0 [	-10	8	0,20	-2,00
[0, 20 [	10	9	0,23	2,25
[20, 40 [	30	3	0,08	2,25
[40, 60 [	50	2	0,05	2,50
[60, 80 [	70	1	0,03	1,75
[80, 100 [	90	0	0,00	0,00
[100, 120 [	110	1	0,03	2,75
[120, 140 [	130	2	0,05	6,50
[140, 160 [	150	3	0,08	11,25
[160, 180 [	170	2	0,05	8,50
Valor médio do ângulo diedral				14,50

O valor obtido foi de $14,5^\circ$ apontando que, em média, a cada 6,2 unidades de repetição ocorre a quebra do sistema π no polímero (torção de 90° na cadeia principal). Tal resultado está de acordo e reforça os dados da literatura que indicam a existência de subestruturas aproximadamente planares no polímero da ordem de 10 unidades de repetição [12]. Vale ressaltar que a utilização de apenas duas unidades monoméricas no estudo dos ângulos diedrais promove a superestimação destes ângulos uma vez que a influência do sistema π não é totalmente

considerada, reforçando o resultado obtido.

3.1.3 Tetrâmero

Visando construir o oligômero, de maneira a se considerar fatores como a interação estérica entre os braços laterais (que se mostrou bastante relevante no estudo da conformação do dímero), optou-se por se investigar as possíveis conformações do tetrâmero do MEH-PPV.

Bloqueando-se a cadeia principal numa configuração planar (que o estudo com o dímero indicou ser a mais estável), efetuou-se uma série de estudos de dinâmica molecular com os braços laterais para a obtenção de diferentes estruturas, da mesma forma que no caso dos monômeros. Obteve-se assim 30 conformações iniciais distintas, as quais foram otimizadas numa abordagem RHF/PM3/COSMO. Na otimização, a cadeia principal foi também mantida bloqueada no plano. A Figura 3.11 apresenta o calor de formação obtido para os vários confôrmeros. O gráfico se encontra subdividido em intervalos de energia kT referentes à temperatura ambiente (300 K).

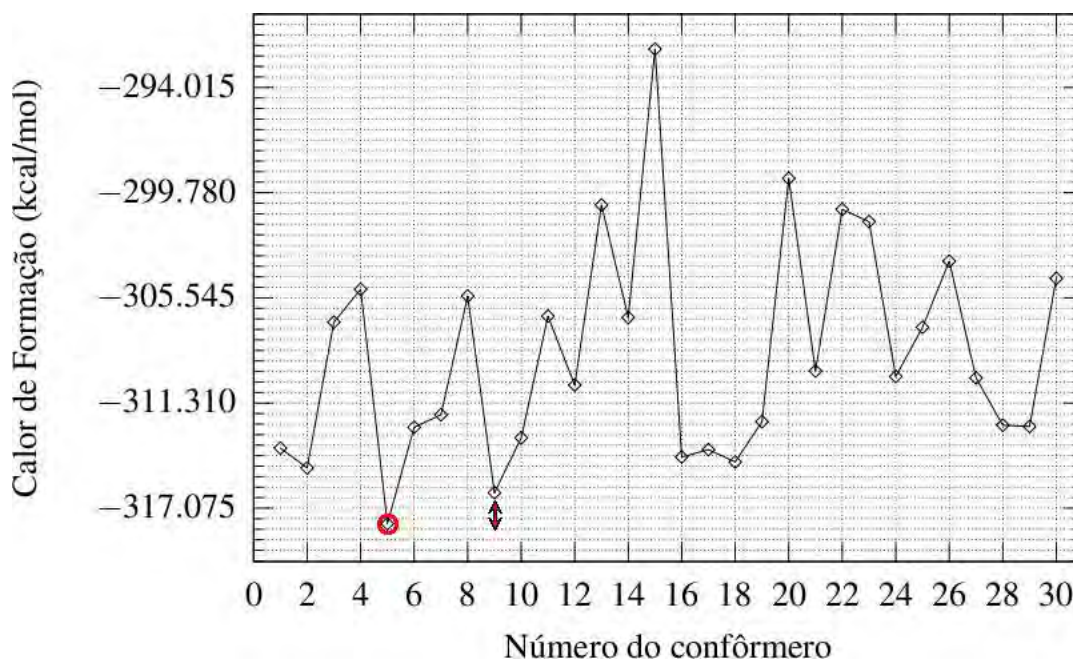


Figura 3.11: Gráfico do calor de formação dos 30 confôrmeros obtidos via DM do tetrâmero do MEH-PPV

Como se pode observar, o quinto confôrmero é o mais estável do conjunto, estando espaçado por certa de $2kT$ do seu sucessor. Deste modo, tal estrutura se mostra a mais indicada, dentro da abordagem utilizada, para a confecção do oligômero.

A Figura 3.12 mostra a estrutura do tetrâmero de menor energia obtido. Através da vista lateral pode-se observar que os braços estabelecem uma relação bastante complexa entre unidades de repetição vizinhas, como era de se esperar. Pelo resultado obtido no estudo do dímero podemos inferir que tal interação proporciona uma maior estabilidade à molécula, fato este que poderia explicar a preferência da disposição dos monômeros a 0° do que a 180° .

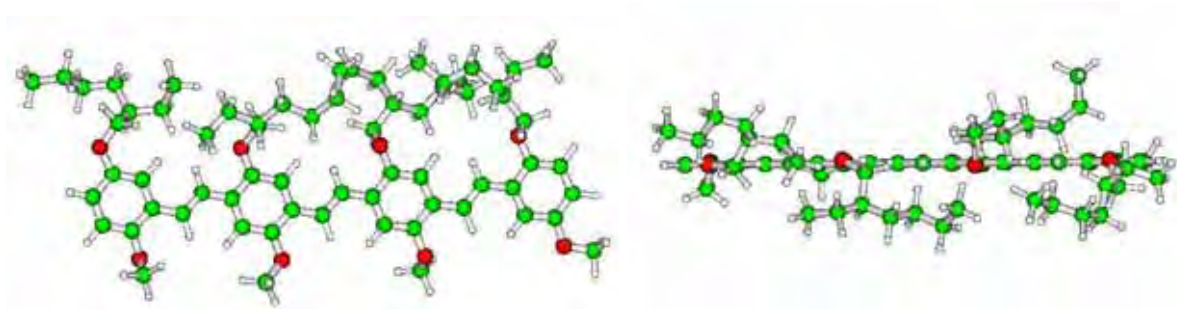


Figura 3.12: Vistas frontal e lateral da estrutura do tetrâmero mais estável.

Visando verificar os resultados preliminares sobre a influência da posição dos braços laterais no espectro de absorção, obtidos no estudo do monômero, analisou-se qual a variação da posição do pico principal observada nos 30 distintos confôrmeros. A Tabela 3.3 ilustra a posição do pico principal destas diferentes estruturas, assim como o desvio padrão do conjunto.

Tabela 3.3: Análise da variação da posição do pico principal nos diferentes confôrmeros.

Número do confôrmero	Pico principal (nm)	Número do confôrmero	Pico principal (nm)
1	406,6	16	408,6
2	406,2	17	406,8
3	405,6	18	407,2
4	406,9	19	404,3
5	405,9	20	408,2
6	407,6	21	406,2
7	405,9	22	409,2
8	405,4	23	406,0
9	405,7	24	406,5
10	405,7	25	407,4
11	406,3	26	406,5
12	406,3	27	405,3
13	405,6	28	405,4
14	407,0	29	405,7
15	407,6	30	407,0
Desvio Padrão	1,06 nm		

Como se pode perceber uma variação relativamente pequena é observada. Tendo em mente

que os confôrmeros apresentam uma mesma estrutura principal (mantida congelada no plano durante a otimização), tal desvio deve-se à conformação dos braços laterais. Comparando-se com os desvios obtidos no estudo do monômero, pode-se perceber que, conforme aumenta-se o tamanho do sistema, a influência da posição dos braços laterais diminui, tal fato pode ser compreendido considerando-se que, com a inserção de unidades de repetição, o sistema π é estendido, passando a dominar as características do espectro de absorção óptica. Deste modo, conclui-se que a variação da posição dos braços laterais do MEH-PPV realmente não promove a alteração cromática do polímero.

3.1.4 Oligômeros com 5 ou mais unidades de repetição

Estruturas maiores, utilizadas no estudo do espectro de absorção do polímero, foram obtidas unindo-se múltiplas conformações do tetrâmero mais estável numa estrutura planar. Esta abordagem visa obter conformações que considerem a correlação mais estável dos braços laterais devido às interações estéricas. Uma razoável disposição dos braços é esperada no tetrâmero, uma vez que este foi obtido através da otimização de várias estruturas distintas.

Através do tetrâmero de menor energia foi confeccionada inicialmente a estrutura do dodecâmero. Utilizando-se de um software especificamente desenvolvido, a estrutura do tetrâmero foi reproduzida três vezes, ligando-se suas terminações umas às outras; produziu-se assim uma estrutura com 12 unidades de repetição.

A partir do dodecâmero, retirando-se o número de unidades de repetição desejadas, foram confeccionados o decâmero, o octâmero, o hexâmero e o pentâmero. Todas as estruturas, após a confecção, foram otimizadas numa abordagem RHF/PM3/COSMO, bloqueando-se a cadeia principal numa conformação planar. Os mesmos parâmetros de otimização apresentados na Metodologia foram utilizados.

A confecção de oligômeros de diversos tamanhos distintos visa obter dados que permitam uma melhor compreensão dos vários aspectos referentes ao espectro de absorção óptica do polímero.

3.2 Simulação do espectro de absorção UV/Vis

A fim de testar se a abordagem utilizada reproduz o espectro experimental do polímero, fez-se uma extrapolação da posição dos picos principais obtidos de estruturas com 4, 5, 6, 8, 10 e 12 unidades monoméricas até o limite de uma cadeia infinita. As estruturas foram mantidas

bloqueadas no plano. Tal extrapolação visa identificar se o espectro de absorção experimental do polímero seria obtido neste limite.

Para se estudar a posição do pico principal no limite de uma cadeia infinita optou-se por se utilizar o recíproco do número de unidades monoméricas, $\frac{1}{N}$. A Tabela 3.4 contém a posição dos picos principais dos diferentes oligômeros considerados. Como se pode observar há uma relação inversamente proporcional entre o comprimento da cadeia e a posição dos picos.

Tabela 3.4: Posição do pico principal em função do número de unidades de repetição.

Unidades de Repetição	Recíproco do número de unidades ($1/N$)	Posição do pico principal (nm)
4	0,250	405,872
5	0,200	419,865
6	0,166...	428,482
8	0,125	438,116
10	0,100	443,433
12	0,083...	448,881

A fim de se mensurar tal relação, realizou-se uma regressão linear entre a posição dos picos e o recíproco do número de unidades de repetição. A Figura 3.13 ilustra o resultado da regressão e a Tabela 3.5 apresenta os dados referentes à equação obtida. A relação é visivelmente linear, com parâmetro de correlação de 0,9989.

Tabela 3.5: Dados da regressão linear.

Equação da Regressão $\lambda_{max} = A + B \cdot \frac{1}{N}$		
Parâmetro	Valor	Erro
A	469,597	0,962
B	-251,817	5,838
Correlação	-0,9989	

A equação de regressão linear dos pontos considerados revelam que no limite de uma cadeia infinita o pico principal se encontra em 469,6 nm, apresentando um desvio de aproximadamente 5% do valor experimental observado em solução de clorofórmio, 496 nm [1]. Dado o número de aproximações empregadas, o desvio é relativamente pequeno, apontando que o procedimento adotado, tanto de otimização de estrutura, como de simulação do espectro de absorção, conduz a resultados compatíveis com os dados experimentais.

Visando-se estudar o deslocamento do espectro de absorção do polímero devido à possíveis substituições dos hidrogênios de sítios preferenciais, optou-se por se utilizar o decâmero do

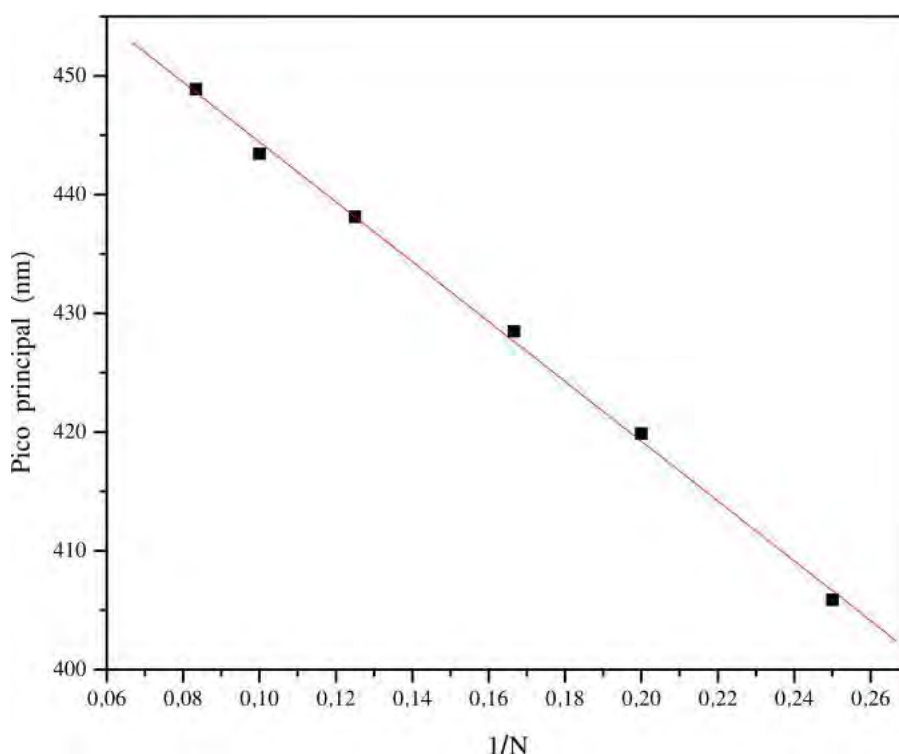


Figura 3.13: Regressão linear da posição do pico principal do espectro de absorção em função do recíproco do número de unidades de repetição.

MEH-PPV (dez unidades monoméricas).

Considerou-se tal escolha interessante, uma vez que na literatura é relatada a presença de subestruturas planares no polímero tipicamente da ordem de 10 unidades de repetição. Outro aspecto importante considerado foi a relação custo-benefício obtida entre o tempo necessário aos cálculos e os resultados obtidos. Utilizando-se 10 unidades monoméricas serão considerados cerca de 428 átomos, totalizando 188 átomos de carbono e oxigênio e 240 átomos de hidrogênio. Tendo em mente que no estudo dos prováveis sítios de maior reatividade da molécula pretende-se utilizar uma abordagem DFT/AI, tal estrutura mostrou-se também computacionalmente mais viável.

3.3 Interação do solvente com o polímero

O sistema em estudo, após a irradiação, apresenta uma alteração cromática que pode ser quantificada em seu espectro de absorção óptica. A dependência do deslocamento observado no espectro de absorção com o tipo de solvente e com a concentração da solução, sugere que o solvente desempenha um papel de grande relevância no processo, indicando que as alterações possivelmente estão diretamente relacionadas a ele.

A interação direta entre a radiação e o polímero poderia vir a alterar a sua estrutura, possivelmente promovendo a variação da posição dos braços laterais ou mesmo torções na cadeia principal. Isto, por sua vez, influiria em propriedades ópticas e eletrônicas do polímero. Contudo, como já discutido, a alteração dos braços laterais pouco influencia no espectro de absorção óptica do sistema, além disso, alterações desta natureza poderiam, *à priori*, ser revertidas. Os dados experimentais apontam que a alteração observada, apesar de apresentar pequenas variações com o tempo decorrido após a irradiação, não é totalmente revertida, ou seja, após um certo período de tempo a amostra não retorna a sua coloração inicial. Tal fato indica que possivelmente ocorra mais do que apenas uma alteração conformacional, sugerindo uma modificação mais significativa, como, por exemplo, a incorporação de espécies químicas na estrutura do polímero.

Sabe-se que, da interação da radiação ionizante com as moléculas do solvente, através da cisão homolítica das ligações, há a formação de radicais. No caso do clorofórmio, solvente abordado no presente trabalho, as espécies químicas esperadas em maior abundância são o $CHCl_2\cdot$ e os átomos de Cl , estes radicais, por sua vez poderiam atacar o polímero, possivelmente provocando as alterações observadas.

Supondo que os átomos de Cl , oriundos da cisão das moléculas de clorofórmio, atacam o polímero, é interessante investigar qual a alteração que estes átomos (assim como outros halogênios) produzem ao serem incorporados na estrutura do polímero, inclusive se são os responsáveis pela variação do seu comprimento de conjugação (um dos modelos empregados atualmente para explicar este tipo de fenômeno [32]).

3.3.1 Efeito da substituição de átomos de hidrogênio dos braços laterais por átomos de cloro advindos do solvente

Dados preliminares de ressonância magnética nuclear (RMN), obtidos por Borin e colaboradores, indicam que amostras de MEH-PPV irradiadas em solução de clorofórmio apresentam a incorporação de cloro nas cadeias do polímero [9]. Neste estudo são apontadas 3 regiões principais onde se observa a redução de alguns dos picos relacionados ao hidrogênio, evidenciando a substituição destes átomos. A Figura 3.14 ilustra a posição destes sítios.

É relatado experimentalmente que solventes como o clorofórmio acabam por solvatar mais efetivamente as ramificações do MEH-PPV [31]. Tendo em mente que os radicais possivelmente formados pela irradiação são bastante reativos, pode-se supor que haverá uma incorporação de cloro principalmente nas regiões mais solvatadas, neste caso, nos braços laterais, como indica a Figura 3.14.

Borin e colaboradores também relatam a formação de diclorometano (CH_2Cl_2) durante o processo, o que aponta que provavelmente algumas das ligações $C-Cl$ das moléculas de clorofórmio ($CHCl_3$) são realmente quebradas (pela cisão homolítica destas ligações há principalmente a formação de radicais $CHCl_2\cdot$ e de átomos de Cl [13]).

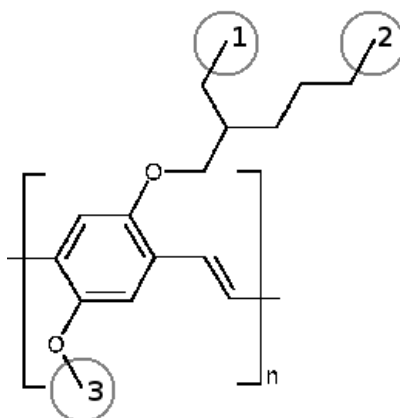


Figura 3.14: Regiões onde a incorporação de Cl é observada no polímero.

A fim de se investigar o efeito da incorporação de cloro no polímero, substituições foram realizadas inicialmente nos sítios que os resultados de RMN mostraram ser preferenciais. Nestas regiões os átomos de hidrogênio foram substituídos por átomos de cloro em todas as unidades de repetição do decâmero.

Após a otimização da estrutura (RHF/PM3/COSMO), mantendo-se a cadeia principal bloqueada no plano, obteve-se os espectros de absorção ilustrados na Figura 3.15. A curva 0 representa o espectro do decâmero sem substituições, tomado como referência, os outros números indicam em qual sítio a substituição foi realizada de acordo com a Figura 3.14.

Como se pode observar, a substituição dos átomos de hidrogênio nos sítios indicados não causa nenhuma alteração significativa no espectro de absorção óptica, ou seja, a incorporação de átomos de cloro nestas regiões, apesar de ser observada experimentalmente, não é o fator chave que proporciona a alteração no espectro.

Tal resultado era de certa forma esperado, uma vez que substituições tão distantes da cadeia principal não provocam uma alteração significativa no comprimento de conjugação do polímero. Também não é de se esperar que haja uma alteração significativa no momento de dipolo da molécula, o que também poderia proporcionar uma variação no espectro.

É importante salientar que a maior alteração relativa no espectro de absorção óptica deve-se à substituição realizada no sítio 3, que por sua vez trata-se do sítio mais próximo da cadeia principal. A substituição nesta região provavelmente provoca um efeito indutivo maior sobre a

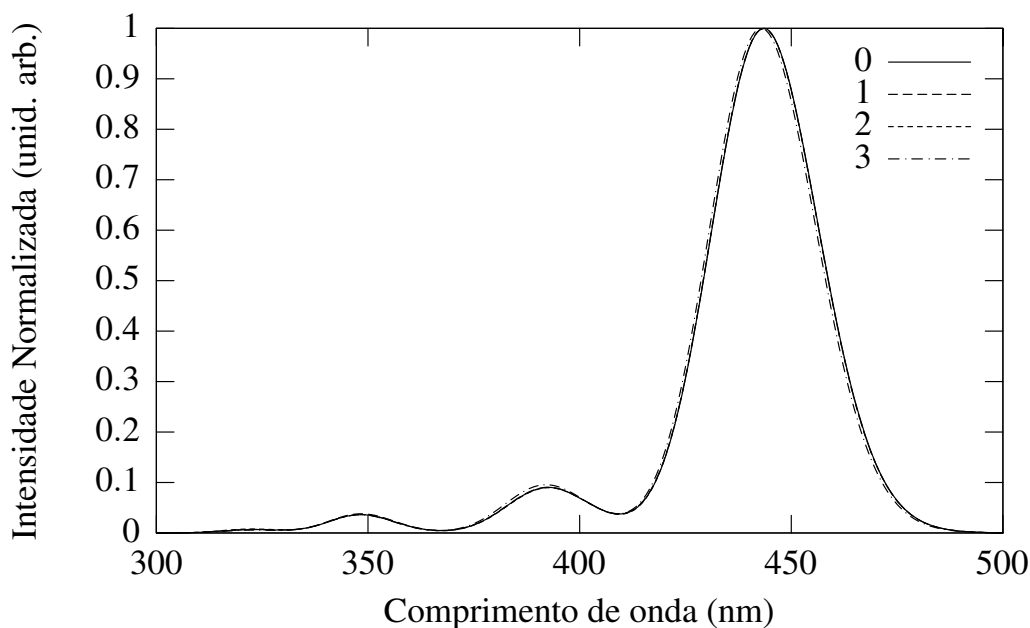


Figura 3.15: Espectros de absorção obtidos para os decâmeros substituídos nos sítios preferenciais 1, 2 e 3, representados na Figura 3.14.

cadeia principal, alterando de maneira mais significativa a densidade eletrônica nesta região.

3.3.2 Efeito da incorporação de átomos de cloro advindos do solvente sobre a cadeia principal do polímero

O resultado obtido após a substituição dos átomos de hidrogênio dos braços laterais pelos átomos de cloro, advindos do solvente, evidenciaram que a interação das moléculas do solvente com as ramificações, apesar de provocar alterações na estrutura do polímero, não é a causa da alteração cromática observada.

Tal fato reforça a possibilidade de haver a incorporação de cloro na cadeia principal do polímero. Este tipo de substituição poderia provocar a alteração observada no espectro de absorção, uma vez que uma variação no comprimento de conjugação é esperada.

Através de uma breve análise da cadeia principal do MEH-PPV, pode-se sugerir que a região do grupo vinil seja a mais susceptível ao ataque de radicais, principalmente com relação a elementos eletronegativos como os halogênios. Nesta região tem-se uma ligação dupla e conseqüentemente uma maior densidade de elétrons. Apesar de também se observar uma alta densidade eletrônica sobre os anéis benzênicos, estes são menos susceptíveis ao ataque, uma vez que o fenômeno de ressonância é mais intenso, promovendo uma maior estabilidade sobre eles [33].

Deste modo, a fim de se estudar os efeitos da incorporação de halogênios sobre a cadeia principal do MEH-PPV, realizou-se a inserção de átomos de cloro nos dois carbonos do grupo vinil, saturando a ligação dupla ali existente. A incorporação foi realizada em 5 regiões distintas, como ilustrado na Figura 3.16. Por motivos de simetria da estrutura principal do decâmero as demais regiões não foram estudadas.

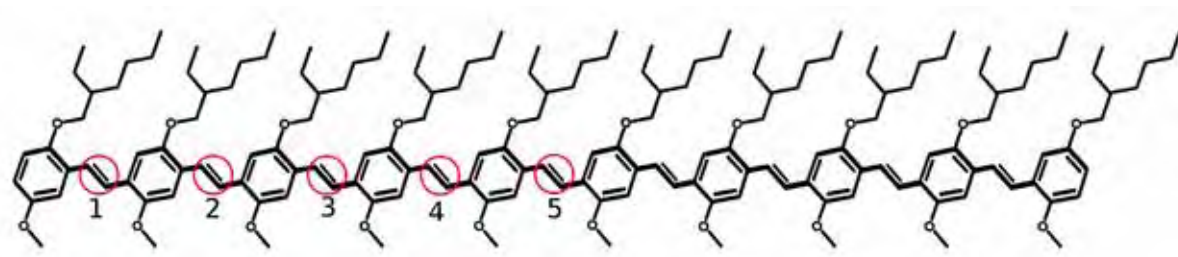


Figura 3.16: Regiões consideradas preferenciais na incorporação de Cl na cadeia principal do MEH-PPV.

A otimização das 5 estruturas foram realizadas numa abordagem RHF/PM3/COSMO. Todos os comprimentos de ligação, ângulos de ligação e diedrais foram otimizados (molécula solta). Os espectros de absorção óptica obtidos de cada estrutura são ilustrados na Figura 3.17. Os números 1, 2, 3, 4 e 5 representam os espectros de absorção teóricos do decâmero atacado respectivamente nas regiões ilustradas na Figura 3.16. O número 0 representa o espectro de absorção do decâmero não modificado. Como se pode observar, a substituição sobre as regiões mais centrais proporcionam uma variação significativa na posição do pico principal. A Tabela 3.6 apresenta as posições dos picos principais, assim como a variação observada com relação ao decâmero não atacado.

Tabela 3.6: Posição do pico principal das estruturas otimizadas após a incorporação de átomos de cloro nas regiões ilustradas na Figura 3.16.

Região Atacada	Posição do pico principal (nm)	Variação (nm)
1	438,773	4,660
2	435,504	7,929
3	432,924	10,509
4	426,606	16,827
5	422,902	20,531
Não atacado	443,433	—

Tal resultado era de certa forma esperado, uma vez que a incorporação de átomos de Cl no grupo vinil promove uma espécie de ruptura na cadeia, considerada inicialmente planar. Desta forma, os carbonos deixam de apresentar uma hibridização sp^2 e passam a se dispor numa

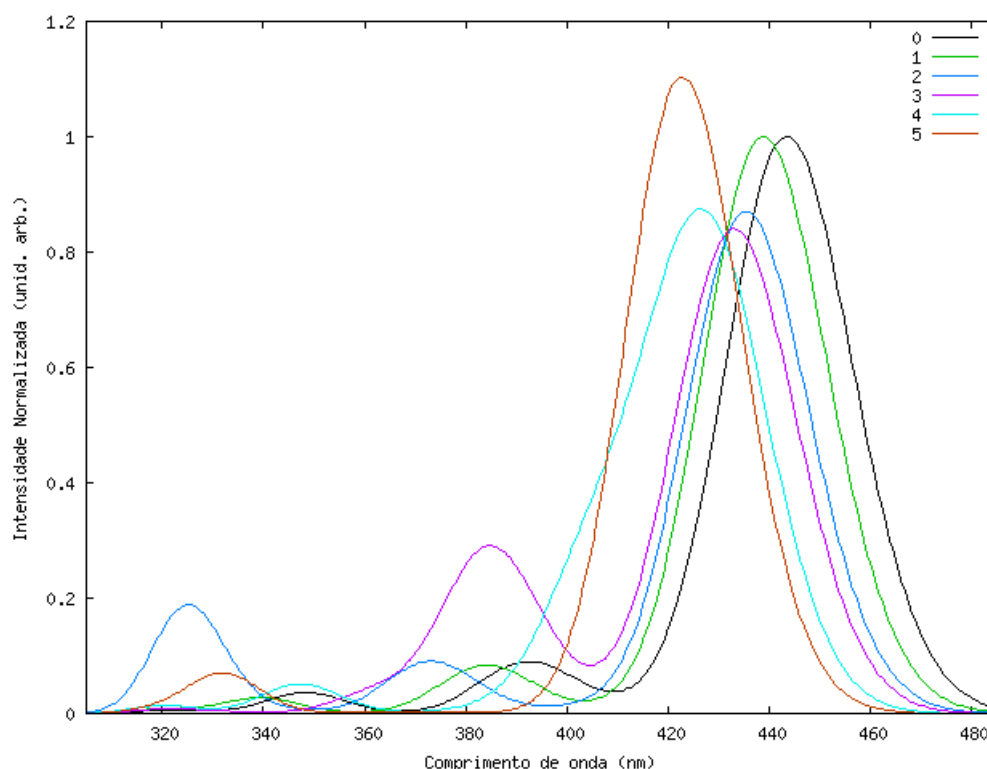


Figura 3.17: Comparação dos espectros de absorção óptica obtidos promovendo-se a incorporação de átomos de cloro nas regiões 1, 2, 3, 4 e 5 da Figura 3.16 com o do decâmero não modificado.

conformação tetraédrica, típica de uma hibridização sp^3 . Uma maior alteração do comprimento de conjugação do polímero é observada quando a incorporação ocorre na região 5.

A Figura 3.18 ilustra as estruturas otimizadas. Como se pode observar, após a saturação da ligação dupla do grupo vinil, ocorre a quebra do sistema π , produzindo-se duas subestruturas aproximadamente planares. Deste modo, quando a incorporação se dá, por exemplo, na região 1, há a formação de subestruturas planares com 1 e 9 unidades de repetição; na região 2, um dímero (2 unidades) e um octâmero (8 unidades) são formados; na região 3, um trímero (3 unidades) e um heptâmero (7 unidades); na região 4, um tetrâmero (4 unidades) e um hexâmero (6 unidades) e, por fim, na região 5, dois pentâmeros (5 unidades). Desta forma, o sistema π , freqüentemente responsável pelas transições, é alterado, alterando o espectro.

Uma informação que deve ser ressaltada, com relação à Figura 3.17, é a variação na intensidade do pico principal. Observa-se uma relativa redução da intensidade quando a incorporação se dá nas regiões 2 e 3 seguida de um relativo aumento quando as regiões 4 e 5 são consideradas.

A Tabela 3.7 apresenta a posição do pico principal, obtida através da equação de regressão da Tabela 3.5, para estruturas contendo de 1 até 10 unidades de repetição. Observando-se os

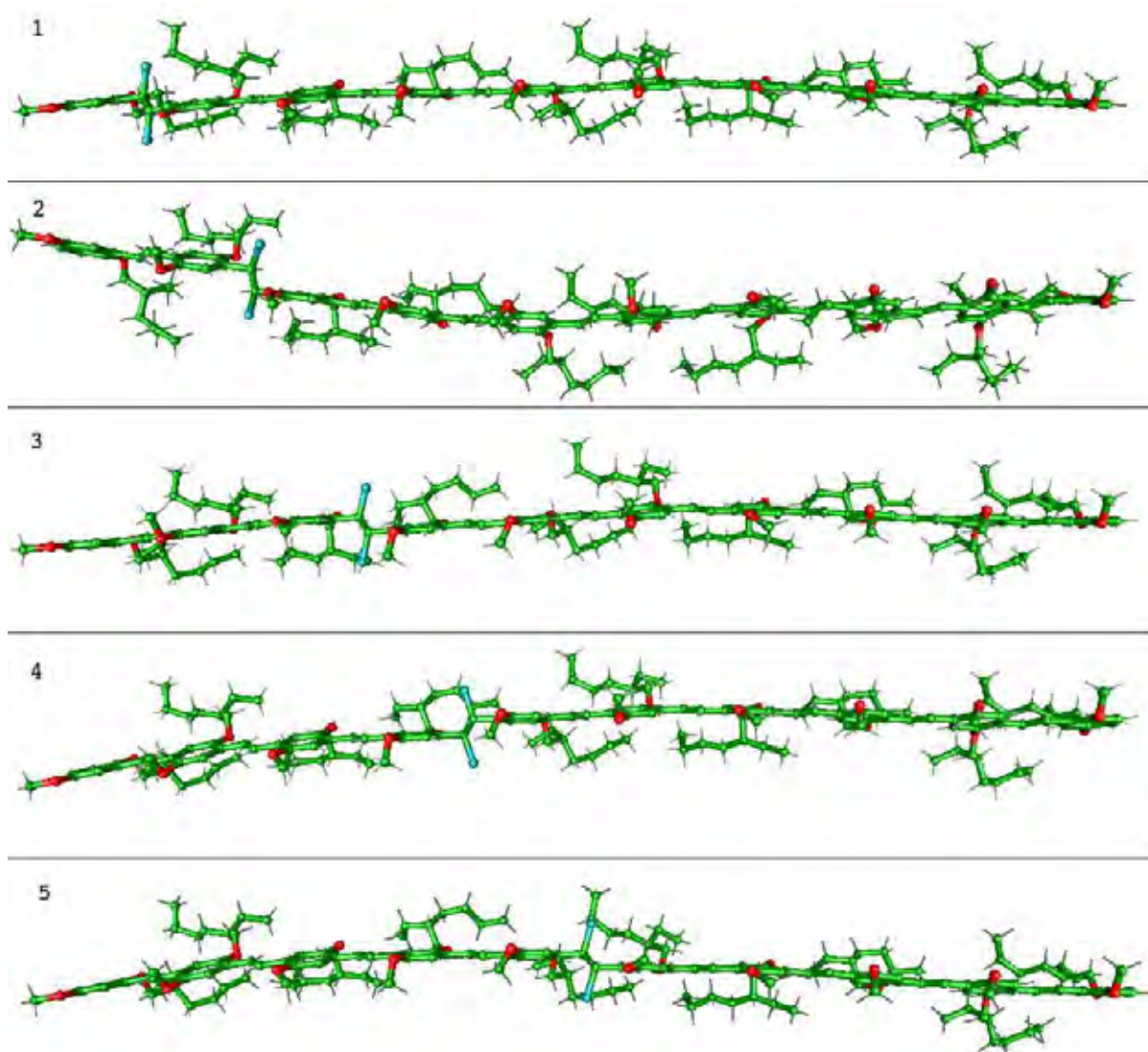


Figura 3.18: Estruturas otimizadas após a saturação das ligações duplas no grupo vinil nas posições 1, 2, 3, 4 e 5 da Figura 3.16: formação das subestruturas planares.

espectros apresentados na Figura 3.17 e os dados contidos na Tabela 3.7 pode-se compreender a variação da intensidade das curvas, assim como a forma com que o espectro de absorção óptica é formado. Analisemos, por exemplo, a incorporação de *Cl* na região 2; neste caso há a formação de um dímero e de um octâmero. O pico principal resultante se encontra centrado aproximadamente na posição referente ao pico do octâmero (438,120 nm). Por outro lado, observa-se um aumento da intensidade do sinal aproximadamente na região do espectro relativa ao pico do dímero (343,689 nm). Assim, pode-se observar que o espectro resultante das estruturas atacadas apresenta-se como uma espécie de sobreposição do espectro das subestruturas formadas após a saturação.

A fim de compreender esta relação deve-se considerar que a intensidade do sinal apresen-

tado no espectro teórico está associada ao número de elétrons do sistema, isto explica o fato do espectro resultante ser dominado pelas características da subestrutura com o número maior de unidades de repetição (o pico principal situa-se sobre o pico do octâmero). Todavia, como o número total de elétrons do sistema é constante, o aumento da intensidade na posição relativa ao dímero ocasiona a redução da intensidade do pico principal, relativo ao octâmero. Pode-se então compreender a redução de intensidade do pico principal considerando-se que os espectros das duas estruturas resultantes (dímero e octâmero) possuem valores máximos em posições bem distintas (438,120 nm e 343,689 nm).

Tabela 3.7: Posição do pico principal de subestruturas aproximadamente planares com diferentes números de unidades de repetição, obtidas através da equação de regressão contida na Tabela 3.5

Número de unidades de repetição	Posição do pico principal (nm)	Número de unidades de repetição	Posição do pico principal (nm)
1	217,780	6	427,628
2	343,689	7	433,623
3	385,658	8	438,120
4	406,643	9	441,617
5	419,234	10	444,415

Uma análise análoga pode ser realizada considerando-se o ataque sobre a região 3, onde há a formação de um trímero (385,658 nm) e um heptâmero (433,623 nm).

No caso das posições 4 e 5, onde um aumento da intensidade foi observado (com relação as posições 2 e 3), pode-se considerar que, devido à proximidade da posição dos picos principais das estruturas resultantes (4-6 e 5-5), a soma dos sinais acaba por intensificar o pico principal, o que é mais evidente no caso da posição 5, onde ambas as estruturas formadas são pentâmeros e onde os picos secundários não são observados. No caso da posição 4 observa-se ainda um alargamento do pico, sugerindo a sobreposição dos espectros das estruturas resultantes com picos relativamente próximos.

Outro aspecto relevante que deve ser apontado é a discrepância entre o deslocamento teórico obtido para o decâmero e o experimentalmente observado no polímero. Como se pode ver na Tabela 3.6, quando ocorre a incorporação de um átomo de cloro sobre a região 5 da Figura 3.16, há um deslocamento de aproximadamente 20 nm para comprimentos de onda menores (*blue-shift*). Qualitativamente este resultado reproduz os dados experimentais. Contudo, o deslocamento observado em solução de clorofórmio, quando irradiado com 30 Gy, é da ordem de 9 nm, inferior ao obtido. Isto não significa que o ataque ocorra, neste caso, mais intensamente sobre a região 3, cujo deslocamento é da ordem de 10 nm. Tal diferença pode ser compreendida

considerando-se que a incorporação de átomos de cloro ocorre aleatoriamente em todas as posições ao longo da cadeia do polímero e o espectro de absorção óptica resultante é então uma espécie de média dos espectros das subestruturas formadas.

3.3.3 Considerações sobre a variação do espectro de absorção óptica do polímero

Os resultados acima obtidos indicam algumas características interessantes sobre o espectro de absorção do polímero que acabam por facilitar a análise da sua alteração.

Tendo em mente que o espectro de absorção do polímero comporta-se como uma espécie de sobreposição não homogênea da absorção dos segmentos planares com diferentes comprimentos de conjugação dos quais ele é constituído [8]; pode-se sugerir, com base nos resultados experimentais, que após a irradiação há a quebra da planaridade das estruturas maiores, ocasionando o aumento do número de estruturas menores presentes. Tal fato promove a intensificação da absorção em comprimentos de onda menores, o que, como anteriormente discutido, acaba por deslocar o espectro.

Visando exemplificar esta situação, através da equação de regressão da Tabela 3.5, calculou-se a posição dos picos principais para todas as estruturas a partir do dímero até o decâmero. Obteve-se uma curva de absorção óptica para estes comprimentos de onda, supondo uma curva do tipo lorentziana [34]:

$$y = y_0 + \frac{2A}{\pi} \cdot \frac{w}{4(x - x_0)^2 + w^2} \quad (3.2)$$

sendo que y é o sinal simulado; y_0 a linha de base; A a área abaixo da curva simulada; w a largura da banda; x os valores do comprimento de onda considerados e x_0 a posição do centro da banda. A linha de base foi tomada como zero, os valores de A e w foram considerados iguais para todos os espectros e ajustados a fim de que o valor resultante fosse normalizado e que a curva obtida não fosse muito estreita, nem muito larga.

Considerando-se que, inicialmente a presença de todas as estruturas é igualmente provável, todos os espectros foram multiplicados por um mesmo fator peso e somados. Obteve-se assim uma curva mais alargada, ilustrada na Figura 3.19, como é observado no espectro experimental. Na alteração do espectro considerou-se que o número de estruturas menores é aumentado, à custa da redução das estruturas maiores. Os espectros, antes de serem somados, são multiplicados por pesos distintos. Este fator indica qual a quantidade de estruturas desta espécie estão presentes. A Figura 3.19 ilustra a simulação acima descrita; a curva A representa o espectro obtido considerando-se um mesmo peso para todas as estruturas. Nas curvas B e C a proporção

entre as estruturas é alterada, sendo a alteração mais pronunciada em C.

Na Tabela 3.8 são apresentados quais os pesos utilizados na confecção dos espectros A, B e C. Estes valores foram considerados baseando-se na concepção de que: i) após a irradiação, há uma maior tendência das estruturas maiores serem atacadas, preferencialmente em regiões centrais; ii) após a incorporação de cloro ocorre a quebra da planaridade destas estruturas, gerando estruturas planares menores. Por exemplo, a partir da quebra de um decâmero, considera-se que possa ocorrer a formação das seguintes estruturas: dois pentâmeros, um hexâmero e um tetrâmero, um heptâmero e um trímero, e assim por diante.

Tabela 3.8: Dados utilizados na confecção do espectro do polímero.

Unidades de repetição	Comprimento de onda (nm)	Pesos		
		A	B	C
2	343,689	10	10	15
3	385,658	10	17	29
4	406,643	10	19	27
5	419,234	10	18	22
6	427,628	10	14	13
7	433,623	10	8	5
8	438,120	10	7	4
9	441,617	10	6	3
10	444,415	10	5	2

Comparando-se os espectros obtidos na Figura 3.19 com o espectro do artigo experimental reproduzido na Figura 3.20 pode-se observar que a alteração no espectro é qualitativamente reproduzida, havendo uma deformação do pico principal, uma vez que estruturas intermediárias são formadas. A presença de picos delineados nos espectros da Figura 3.19 deve-se ao fato de ter se utilizado apenas dos valores dos picos principais para a confecção do espectro de cada estrutura. No polímero, os segmentos apresentam um desvio da planaridade, o que proporciona uma variação da posição do pico principal mesmo para espécies com o mesmo número de unidades de repetição. A sobreposição destes picos acaba por promover uma suavização do espectro resultante. Deve-se também considerar que a resolução dos dispositivos experimentais é limitada, sendo difícil a obtenção de uma completa definição dos picos.

O símbolo Gy, presente na Figura 3.20, representa a unidade utilizada para se mensurar a dose absorvida de radiação, denominada Gray.

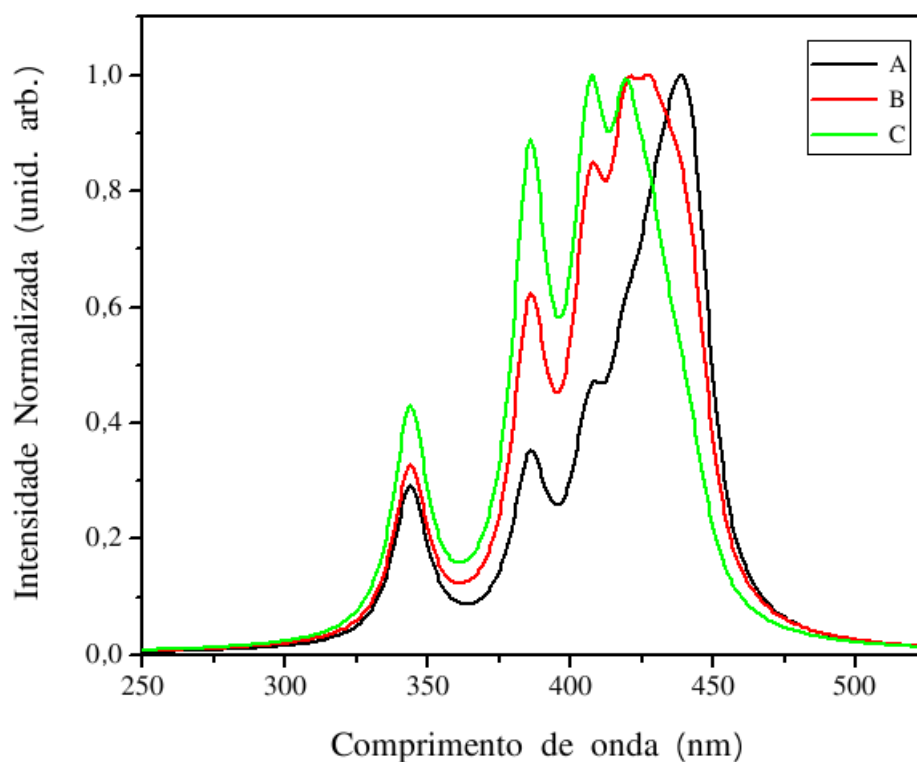


Figura 3.19: Simulação da variação do espectro de absorção óptica do polímero pela alteração do comprimento de conjugação dos segmentos planares do MEH-PPV.

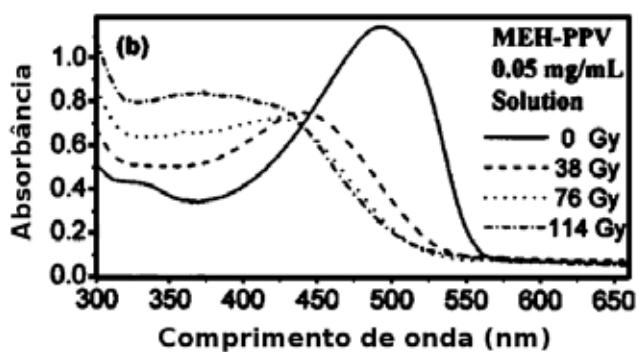


Figura 3.20: Alteração do espectro de absorção óptica observado experimentalmente (Figura obtida da referência [1]).

3.4 Análise de sítios reativos

Considerando que a alteração do espectro de absorção óptica deve-se realmente ao ataque do polímero por entidades químicas oriundas do solvente, seria interessante estudar quais as regiões mais susceptíveis a este ataque, a fim de melhor se compreender o seu mecanismo.

3.4.1 Análise dos Índices de Fukui

As Figuras 3.21 e 3.22 ilustram os valores dos Índices de Fukui, referentes ao ataque de radicais sobre o decâmero do MEH-PPV, diferenciando-se apenas pelo método de obtenção das populações eletrônicas: cargas ESP (Figura 3.21) e análise populacional de Mulliken (Figura 3.22). As cargas ESP correspondem a cargas pontuais calculadas sobre os átomos que permitem a reprodução do potencial eletrostático observado ao redor de uma molécula, obtido com o uso da função de onda [21]. A análise populacional de Mulliken é realizada considerando-se a soma da contribuição de cada orbital atômico na construção dos orbitais moleculares ocupados [22].

As cargas foram obtidas com o auxílio do pacote computacional GAMESS através de um cálculo DFT/B3LYP/STO-3G/COSMO utilizando-se da geometria otimizada através do cálculo RHF/PM3/COSMO. Optou-se por se ilustrar os valores obtidos, tanto utilizando-se das cargas ESP, como da população de Mulliken, devido ao fato de que os resultados referentes aos Índices de Fukui mostram-se sensíveis ao tipo de particionamento de carga considerado [22, 35]. Utilizou-se uma base relativamente simples, uma vez que os resultados qualitativos obtidos independem da base empregada [26].

As cores azul e vermelho delimitam, respectivamente, os valores mínimos e máximos dos índices. As demais colorações representam valores intermediários; a seguinte ordem crescente é seguida: azul, verde, amarelo, laranja e vermelho. Regiões próximas do azul são consideradas de pouca reatividade enquanto que regiões próximas do vermelho indicam os sítios mais reativos.

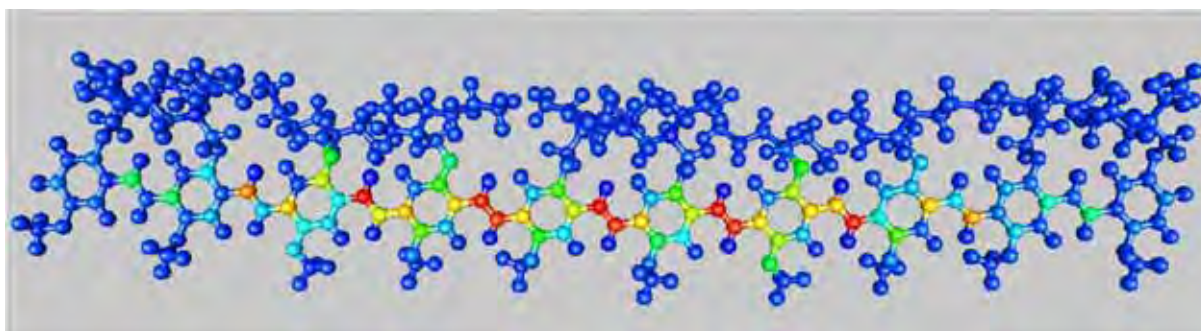


Figura 3.21: Índices de Fukui f^0 calculados através das cargas ESP sobre os átomos do decâmero do MEH-PPV.

A análise dos índices indica que os átomos de carbono do grupo vinil da cadeia principal do decâmero, principalmente das regiões 5 e 4 da Figura 3.16, são os mais susceptíveis ao ataque de radicais oriundos do solvente. Isto foi sugerido anteriormente, na Seção 3.3.2, através de

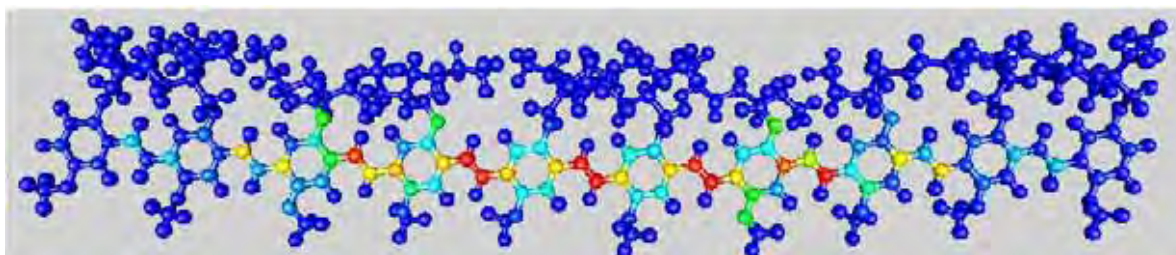


Figura 3.22: Índices de Fukui f^0 calculados através da População de Mulliken sobre os átomos do decâmero do MEH-PPV.

uma breve análise química.

Pode-se assim considerar que é sobre os grupos vinil mais centrais dos segmentos planares, presentes na estrutura do polímero, que provavelmente ocorre a incorporação de cloro na cadeia principal. Tal incorporação, como anteriormente discutido, promove uma ruptura do sistema ressonante, reduzindo o comprimento de conjugação destas subestruturas. A variação do comprimento de conjugação, por sua vez, está associada ao deslocamento do pico principal do espectro de absorção óptica do polímero para comprimentos de onda menores, explicando os resultados experimentais.

Um característica que deve ser ressaltada é a observação de valores elevados de f^0 tanto nos átomos do grupo vinil, situados exatamente no centro da cadeia, como nos grupos vizinhos, como se pode observar nas Figuras 3.21 e 3.22. Isto indica que há uma possibilidade de incorporação semelhante tanto na região 5 como nas duas regiões 4 da Figura 3.16. Tal fato resultaria na formação de segmentos de 6, 7 ou mesmo 8 unidades de repetição, promovendo uma menor variação no comprimento de conjugação. Deve-se contudo ressaltar que a variação no espectro de absorção óptica do polímero seria ainda uma média dos efeitos destas incorporações sobre as diferentes subestruturas planares presentes.

3.5 Considerações sobre os solventes

Os resultados experimentais evidenciam que o uso de diferentes solventes promove distintas variações no espectro de absorção óptica do polímero após a irradiação com radiação ionizante. A Figura 3.23 ilustra o espectro de absorção óptica do MEH-PPV em diferentes solventes e os respectivos deslocamentos observados quando amostras de mesmo volume são expostas à uma dose de 30 Gy [9].

Como se pode observar, solventes que contém halogênios promovem uma maior variação

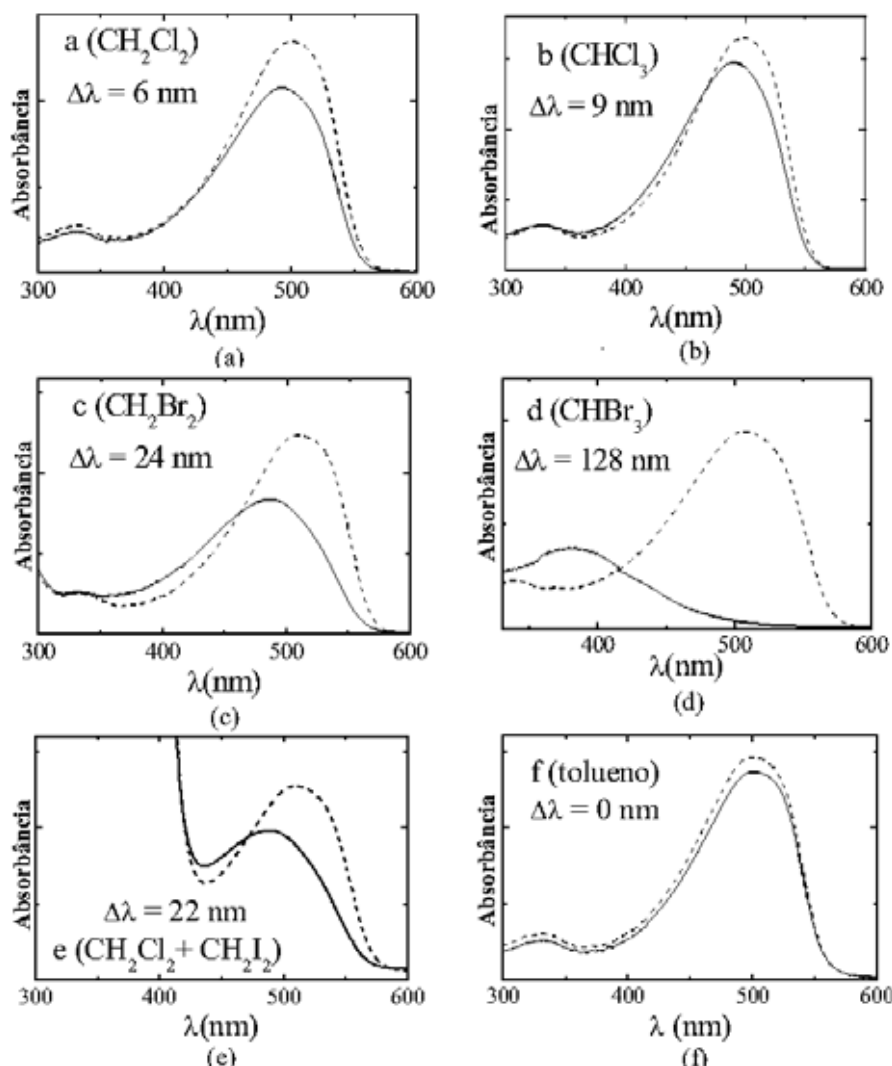


Figura 3.23: Espectro de absorção óptica experimental do MEH-PPV em diferentes solventes, antes (linhas pontilhadas) e após a irradiação (linhas cheias). Solventes e deslocamentos: **a)** diclorometano ($\Delta\lambda = 6 \text{ nm}$); **b)** clorofórmio ($\Delta\lambda = 9 \text{ nm}$); **c)** dibromometano ($\Delta\lambda = 24 \text{ nm}$); **d)** bromofórmio ($\Delta\lambda = 128 \text{ nm}$); **e)** diclorometano e diiodometano 1:1 ($\Delta\lambda = 22 \text{ nm}$) e **f)** tolueno ($\Delta\lambda = 0 \text{ nm}$) (Figura reproduzida das referências [9, 36]).

do espectro de absorção, no caso do tolueno nenhum deslocamento significativo é observado. Tal fato aponta, num primeiro momento, que a existência destes átomos é de suma importância no processo.

Outra característica relevante é a diferença do valor de $\Delta\lambda$ dos solventes que contém bromo e cloro, como por exemplo o bromofórmio (CHBr_3) e o clorofórmio (CHCl_3). Tal discrepância não pode ser compreendida considerando-se a região de solvatação sobre o polímero, uma vez que tratam-se de solventes alifáticos e ambos solvatam mais efetivamente os braços laterais; além disso possuem constantes dielétricas de valores bastante similares ($\epsilon_{\text{CHBr}_3} = 4,2$ e $\epsilon_{\text{CHCl}_3} = 4,9$), de forma que qualquer diferença na simulação dos dois solventes utilizando o

método COSMO, por exemplo, proporcionaria resultados bastante semelhantes.

Um fator que deve ser considerado, a fim de se compreender os diferentes efeitos dos solventes, é apresentado na Tabela 3.9. A energia necessária à dissociação das ligações nas moléculas do solvente é um fator determinante na produção de radicais livres que, segundo o modelo proposto neste trabalho, virão a atacar a cadeia principal do polímero. Na Tabela 3.9 são apresentadas as energias de dissociação das ligações em destaque; foram colocados apenas alguns compostos representativos para exemplificação.

Tabela 3.9: Energia média de dissociação das ligações [37].

Ligações	Energia de dissociação (kJ/mol)
$H_3C - H$	435
$H_3C - Cl$	349
$H_3C - Br$	293
$H_3C - I$	234
$H_3C - CH_3$	368

Pode-se perceber que uma menor quantidade de energia é necessária a fim de promover a cisão da ligação $C - Br$ do que a ligação $C - Cl$. Por outro lado as ligações $C - H$ e $C - C$, presentes no tolueno, são ainda mais estáveis, sendo mais difícil promover a sua cisão. Deste modo um menor número de radicais livres podem ser produzidos devido à irradiação no tolueno do que nos solventes que contém cloro e bromo, explicando parcialmente os resultados obtidos.

Além da energia necessária para a cisão das ligações, uma característica relevante a ser considerada é a quantidade de energia cedida ao sistema. A dose absorvida, é compreendida como a quantidade de radiação necessária para se depositar 1 joule de energia em 1 quilograma de massa do material absorvedor ($Gy = J/kg$). Visto que as medidas foram realizadas considerando-se amostras com volume constante, é de se esperar que solventes de maior densidade recebam uma maior quantidade de energia ao serem expostos à uma mesma dose de radiação (pois as amostras possuem uma maior massa), promovendo a homólise de mais moléculas. Tal fato acaba por proporcionar a formação de uma maior quantidade de radicais livres nestes solventes, estes radicais atacariam o polímero preferencialmente sobre o grupo vinil das regiões centrais da cadeia principal. Deste modo, é de se esperar que a utilização de solventes mais densos promovam uma maior variação do espectro de absorção do polímero, o que experimentalmente é observado.

A Tabela 3.10 apresenta os deslocamentos obtidos experimentalmente nos diferentes solventes, assim como a densidade em g/cm^3 . Pode-se observar que há uma relação diretamente

proporcional entre estas grandezas, exemplificada na Figura 3.24.

Tabela 3.10: Densidade dos solventes utilizados e o respectivo deslocamento observado em amostras de 4 ml submetidas à 30 Gy de radiação ionizante [36, 38].

Solventes	Densidade (g/cm^3)	Variação do espectro (nm)
Tolueno	0,867	0
Diclorometano	1,327	6
Clorofórmio	1,479	9
Diclorometano + Diiodometado (1:1)	(1,327+3,321)/2 2,324	22
Dibromometano	2,497	24
Bromofórmio	2,879	128

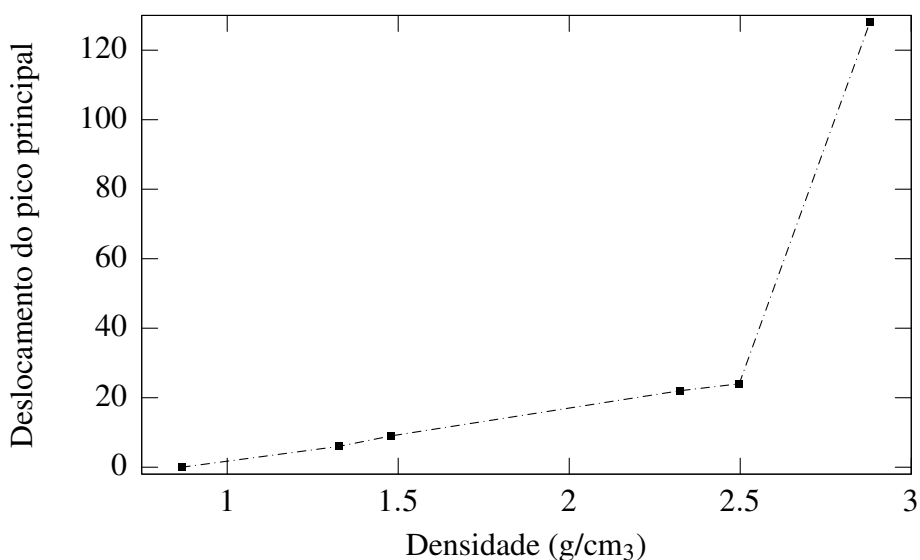


Figura 3.24: Relação entre a densidade e o deslocamento do pico principal do espectro de absorção nos diferentes solventes.

Considerando tais argumentos, a característica que permite que os solventes, quando irradiados, apresentem um maior efeito sobre o espectro de absorção do polímero, está relacionada à densidade e não necessariamente à presença de halogênios. Contudo é sabido que radicais contendo halogênios reagem de forma bastante agressiva, o que acabaria não só rompendo o sistema π , como também seccionando fisicamente o polímero, tal fato é também relatado experimentalmente [9, 36], sugerindo que a presença de halogênios é realmente relevante neste processo.

Para a maioria dos solventes a relação é visivelmente linear, contudo um desvio relativamente grande é observado no bromofórmio, que promove uma variação no espectro de absorção

significativamente maior do que se poderia prever utilizando os argumentos descritos anteriormente.

A resposta mais agressiva do bromofórmio pode ser investigada através do estudo das seções de choque de fotodissociação das distintas moléculas. Tal estudo, contudo, é bastante específico e complexo e não se encontra no escopo do trabalho aqui descrito.

4 Conclusões

Com base no estudo dos sítios de reatividade do decâmero do MEH-PPV pode-se compreender algumas características associadas à interação do polímero com o solvente quando expostos à radiação ionizante.

Pelo estudo conformacional do monômero pode-se concluir que a variação da posição dos braços laterais, provavelmente devido a interação direta do polímero com a radiação ionizante, não provoca significativas alterações na estrutura eletrônica, inclusive no espectro de absorção óptica. Pode-se assim considerar que as alterações observadas devem-se à interação da estrutura principal do polímero com o solvente.

O estudo dos dímeros sugere que o MEH-PPV tende a se estabilizar numa conformação *trans* aproximadamente planar. A interação entre os braços laterais mostra-se bastante relevante na estabilidade das geometrias. Dois fatores determinam a conformação do polímero: a estabilidade promovida pela formação do sistema π e a interação entre os braços laterais de unidades vizinhas. Este balanço, provavelmente acaba por criar no polímero subestruturas aproximadamente planares de distintas extensões, as quais formam ângulos entre si que provocam o rompimento de uma estrutura ressonante. A sobreposição das características do espectro de absorção destas subestruturas são as responsáveis pelo espectro relativamente largo e indefinido do polímero.

Sabendo-se que após a irradiação do clorofórmio com raios γ ocorre a cisão homolítica das ligações das moléculas $CHCl_3$. Uma grande concentração de radicais livres é formada; estes, por sua vez, provavelmente atacam o polímero.

Substituições realizadas nos hidrogênios dos grupos metil nos braços laterais, sugeridas por resultados de RMN, não provocam qualquer alteração significativa, não sendo responsáveis pelo efeito observado.

A incorporação de átomos de cloro na ligação dupla do grupo vinil da cadeia principal promove a ruptura do sistema π do decâmero. Deste modo o comprimento de conjugação é alterado e assim a posição do pico principal atinge comprimentos de onda menores devido à

alteração do *gap*. Deste modo pode-se considerar que as subestruturas planares que constituem o polímero são atacadas pelos radicais oriundos do solvente.

Tendo em mente que o espectro de absorção óptica do polímero deve-se à sobreposição dos picos de suas subestruturas planares, após o ataque da cadeia principal pelos radicais livres, há um deslocamento do pico principal para comprimentos de onda menores devido à formação de um grande número de estruturas com menor comprimento de conjugação. O espectro de absorção do polímero passa então a ser dominado por estas estruturas menores. Quanto maior o tempo e a dose empregada na exposição, maior será a produção de radicais livres e conseqüentemente mais subestruturas serão atacadas.

O resultado da análise dos sítios de reatividade reforçam que os sítios mais prováveis para a incorporação de radicais são os grupos vinil localizados na região central da cadeia principal. A simulação do espectro de absorção do decâmico atacado nesta região reproduz os resultados experimentais, proporcionando uma melhor compreensão do mecanismo envolvido na alteração cromática do polímero.

A diferença de deslocamento observada em distintos solventes pode ser compreendida considerando-se que a energia necessária para a homólise das ligações das moléculas é diferente. Isto em parte explica o fato da alteração do espectro do polímero em solução de bromofórmio ser mais evidente do que em clorofórmio, uma vez que as ligações $C - Br$ são mais facilmente quebradas do que as ligações $C - Cl$ [37, 39].

Outro fator importante a ser considerado é a quantidade de radiação absorvida pela solução. Solventes de maior densidade recebem uma maior quantidade de energia, o que promove a homólise de mais moléculas. Tal fato acaba por promover a formação de uma maior quantidade de radicais livres nestes solventes que, por sua vez, segundo o modelo proposto, atacam o polímero. Assim pode-se concluir que solventes mais densos promovem uma maior variação do espectro de absorção do polímero.

Referências Bibliográficas

- [1] SILVA, E. A. B. *et al.* Low dose ionizing radiation detection using conjugated polymers. **Appl. Phys. Lett.**, v. 86, n. 131902, p. 1-3, 2005. E referências contidas neste trabalho.
- [2] UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO; GRAEFF, C. F. O. **Dosímetro de radiação ionizante e método de utilização**. BR n. PI 0600986-7. 20 mar. 2006, 27 nov. 2007. Instituto Nacional de Propriedade Industrial.
- [3] NGUYEN, T. Q.; DOAN, V.; SCHWARTZ, B. J. Conjugated polymer aggregates in solution: Control of interchain interactions. **J. Chem. Phys.**, v. 110, n. 8, p. 4068-4078, 1999.
- [4] STABIN, M. G.; BRILL, A. B. Radiation Dosimetry and Exposure in Nuclear Medicine. **Sem. Nucl. Med.**, v. 38, n. 5, p. 306-307, 2008.
- [5] VASCONCELOS, C. K. B. de; BIANCHI, R. F. Polímeros luminescentes como sensores de radiação não ionizante: aplicação em fototerapia neonatal. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 17, n. 4, p. 325-328, 2007.
- [6] BRANS, B. *at al.* Clinical radionuclide therapy dosimetry: the quest for the "Holy Gray". **Eur. J. Nucl. Med. Mol. Imaging**, v. 34, n. 5, p. 772-786, 2007.
- [7] MELO, L. Radiação ionizante tornará produtos mais atrativos para exportação, diz técnico. **Agência Brasil**, Brasília, 18 jan. 2007. Disponível em: <http://www.agenciabrasil.gov.br/noticias/2007/01/17/materia.2007-01-17.9387239515/view>. Acesso em: 20 out. 2007.
- [8] SCHWARTZ, B. J. Conjugated Polymers as Molecular Materials: How Chain Conformation and Film Morphology Influence Energy Transfer and Interchain Interactions **Annu. Rev. Phys. Chem.**, v. 54, p. 141-172, 2003.
- [9] BORIN, J. F. *at al.* Irradiation of MEH-PPV with gamma rays in alkyl halide solutions. Submetido à publicação.
- [10] COMPANION, A. L. **Ligação Química**. Tradução de Luiz Carlos Guimarães. São Paulo: Edgard Blücher, 1970. 156 p. Título original: Chemical Bonding.
- [11] FALEIROS, M. M. **Fotoluminescência excitada no ultravioleta em polímeros conjugados**. 2007. 75 f. Dissertação (Mestrado em Ciências - área Física Aplicada). Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.
- [12] TRAIPHOL, R. *at al.* Chain organization and photophysics of conjugated polymer in poor solvents: Aggregates, agglomerates and collapsed coils. **Polymer**, v. 48, p. 813-826, 2007.

- [13] WERNER, H. R.; FIRESTONE, R.F. Kinetics of the γ -Ray-Induced Decomposition of Chloroform. **J. Phys. Chem.**, v. 69, n. 3, p. 840-849, 1964.
- [14] MAGINN, E. J. **Molecular Theory and Modeling Chemical Engineering, 698D**. Notas de aula. Disponível em: http://www.nd.edu/~ed/Teaching/molecular_theory_notes.pdf. Acesso em: 13 jan. 2007.
- [15] **HyperChemTM**. Versão 7.5 para Windows. Hypercube, 2002.
- [16] **MOPAC2007TM: Molecular Orbital PACKage**. Versão 8.148L para Linux. Stewart Computational Chemistry, 2007. Disponível para uso acadêmico em: <http://openmopac.net/downloads.html>.
- [17] GALVÃO, D. S. *et al.* A parametric method 3 (PM3) study of *trans*-stilbene. **J. Chem. Phys.**, v. 98, n. 4, p. 3016-3021, 1993.
- [18] SCHÄFER, A. *at al.* COSMO Implementation in TURBOMOLE: Extension of an efficient quantum chemical code toward liquid systems. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 2, p. 2187-2193, 2000.
- [19] NEESE, F. The COSMO Solvation Model. In: _____ **ORCA: An ab initio, DFT and semiempirical SCF-MO package (manual)**. Disponível em: http://www.thch.uni-bonn.de/tc/orca/index.php?option=com_docman&task=cat_view&gid=14&Itemid=26. Acesso em: 20 mar. 2008.
- [20] **ORCA: An ab initio, DFT and semiempirical SCF-MO package**. Versão 2.6-35 para Linux. NEESE, F. *at al.* 2007. Disponível para uso acadêmico em: http://www.thch.uni-bonn.de/tc/orca/index.php?option=com_docman&Itemid=26. Acesso em: 20 mar. 2008.
- [21] LEVINE, I. N. **Quantum Chemistry**. 5. ed. Nova Jersey: Prentice Hall, 2000. 739 p.
- [22] LEWARS, E. **Computational Chemistry: Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics**. 2. ed. New York: Kluwer Academic Publishers, 2004. 471 p.
- [23] **GAMESS: General Atomic and Molecular Electronic Structure System**. Versão de 22 nov. 1993 para Linux. SCHMIDT, M. W. 1993.
- [24] PARR, R. G.; YANG, W. Density Functional Approach to the Frontier-Electron Theory of Chemical Reactivity. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 106, p. 4049-4050, 1984.
- [25] FUKUI, K. **The role of frontier orbitals in chemical reactions**. Nobel lecture, 1981. Disponível em: <http://nobelprize.org/chemistry/laureates/1981/fukui-lecture.pdf>. Acesso em: 06 out. 2006.
- [26] YANG, W.; MORTIER, W. J. The Use of Global and Local Molecular Parameters for the Analysis of the Gas-Phase Basicity of Amines. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 108, p. 5708-5711, 1986.
- [27] GALEMBECK, S. E.; CARAMORI, G. F. Qual o sítio de reação? Um experimento computacional. **Quím. Nova**, v. 26, n. 6, p. 957-959, 2003.

- [28] SZABO, A.; Ostlund, N. S. **Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory**. Nova York: Dover, 1996. 466 p.
- [29] STEWART, J. J. COSMO (Conductor-like Screening Model). In: _____ **MOPAC2007 (manual)**. Disponível em: <http://openmopac.net/manual/index.html>. Acesso em: 20 out. 2008.
- [30] SCHAFTENAAR, G.; NOORDIK, J. H. Molden: a pre- and post-processing program for molecular and electronic structures. **J. Comput. Aided. Mol. Des.**, v. 14, n. 2, p. 123-134, 2000.
- [31] COSSIELLO, R. F.; AKCELRUD, L.; ATVARS, T. D. Z. Solvent and Molecular Weight Effects on Fluorescence Emission of MEH-PPV. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 16, n. 1, p. 74-86, 2005.
- [32] CHANG, R. *at al.* Experimental and theoretical investigation of absorption and emission spectra of the light-emitting polymer MEH-PPV in solution. **Chem. Phys. Lett.**, v. 317, p. 142-152, 2000.
- [33] CAREY, F. A. Arenes and aromaticity. In. _____ **Organic Chemistry**. 5 ed. Nova York: McGraw-Hill, 2004. p. 423-472.
- [34] RIBAS, M. R. **Aplicação de Métodos de Mecânica-Quântica em Polímeros Orgânicos Semicondutores**. 2004. 103 f. Dissertação (Mestrado em Química - área Físico-Química). Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2004.
- [35] ROY, R. K.; PAL, S.; HIRAO, K. On non-negativity of Fukui function indices. **J. Chem. Phys.**, v. 10, n. 17, p. 8236-8245, 1999.
- [36] ALVES, M. C. O. **Estudo de soluções de MEH-PPV em dosimetria de radiação gama**. 2008. 109 f. Tese (Doutorado em Ciências - área Física Aplicada à Medicina e Biologia). Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2008.
- [37] CAREY, F. A. Alcohols and alkyl halides. In. _____ **Organic Chemistry**. 5 ed. Nova York: McGraw-Hill, 2004. p. 143-186.
- [38] LIDE, D. R., ed. **CRC Handbook of Chemistry and Physics. Internet Version 2005**, Disponível em: <http://www.hbcpnetbase.com>, CRC Press, Boca Raton, FL, 2005.
- [39] SOLOMONS, T. W. G. **Química Orgânica**. 6 ed. Rio de Janeiro: LTC, 1996.
- [40] SPRINGBORG, M. **Methods of Electronic-Structure Calculations from molecules to solids**. Chichester: John Wiley & Sons, 2000. 501 p.
- [41] POPLE, J. A.; SANTRY, D. P.; SEGAL, G. A. Approximate Self-Consistent Molecular-Orbital Theory. I. Invariant Procedures. **J. Chem. Phys.**, v. 43, n. 10, p. S129-S135, 1965.
- [42] POPLE, J. A.; BEVERIDGE, D. L.; DOBOSH, P. A. Approximate Self-Consistent Molecular-Orbital Theory. V. Intermediate Neglect of Differential Overlap. **J. Chem. Phys.**, v. 47, n. 6, p. 2026-2033, 1967.

- [43] BAIRD, N. C.; DEWAR, M. J. S. Ground States of σ -Bonded Molecules. IV. The MINDO Method and its Application to Hydrocarbons **J. Chem. Phys.**, v. 50, n. 3, p. 1262-1274, 1969.
- [44] DEWAR, M. J. S.; THIEL, W. Ground States of Molecules. 38. The MNDO Method. Approximations and Parameters. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 99, n. 15, p. 4899-4907, 1977.
- [45] DEWAR, M. J. S. *et al.* AM1: A New General Purpose Quantum Mechanical Molecular Model. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 107, p. 3902-3909, 1985.
- [46] STEWART, J. J. P. Optimization of Parameters for Semi-Empirical Methods I-Method. **J. Comp. Chem.**, v. 10, p. 209-220, 1989.
- [47] RIDLEY, J.; ZERNER, M. Intermediate Neglect of Differential Overlap Technique for Spectroscopy - Pyrrole and Azines. **Theoret. Chim. Acta**, v. 32, n. 2, p. 111-134, 1973.
- [48] MATAGA, N.; NISHIMOTO, K. **Z. Physik. Chem (Frankfurt)**, v. 13, n. 140, 1957.

APÊNDICE A – Teoria de Estrutura Eletrônica aplicada a materiais

A estrutura eletrônica de materiais é uma área de investigação teórica onde se aplica a Mecânica Quântica para descrever a distribuição espacial e os níveis de energia dos elétrons que compõem o sistema em estudo. Tais sistemas podem variar em tamanho desde a mais simples molécula diatômica até sólidos extensos com mais de 10^{23} átomos.

Os resultados dos cálculos de estrutura eletrônica podem ser aplicados na previsão e explicação dos mais diversos tipos de dados experimentais de natureza quântica que possam advir dos materiais. Assim, por exemplo, características como a absorção e emissão de luz, ou mesmo as propriedades de condução elétrica, em sistemas extensos, podem ser previstas pela teoria. O estudo de estrutura eletrônica permite tanto a caracterização de materiais já existentes, proporcionando uma maior compreensão de suas propriedades, como o desenvolvimento de novos materiais, com distintas características, uma vez que pode ser utilizada na previsão de propriedades. Já é por demais conhecido o grande impacto tecnológico desta área de pesquisa.

Dada a sua natureza complexa, a área de estrutura eletrônica é em sua grande parte desenvolvida com o uso de computadores, o que, em alguns casos, vêm a delimitar os sistemas que podem ser estudados. Além disto ainda há a escolha do método de cálculo mais conveniente a ser empregado, o que varia em função do tipo do sistema. Existe uma grande variedade de métodos de cálculo [40], mas em geral, quanto maior o sistema em estudo, mais simples ou com mais aproximações é a teoria empregada. Simplicidade, contudo, não é sinônimo de uma menor eficácia: alguns métodos mais simplificados são muito bem sucedidos na previsão de determinadas propriedades.

A.1 Métodos de Modelagem de Materiais

Uma ampla gama de métodos é atualmente empregada na modelagem de materiais. De uma maneira geral pode-se dividir estes métodos de acordo com a forma como é descrito o problema

de muitos corpos:

- Modelagem Molecular Clássica: métodos de Mecânica Molecular (MM) e Dinâmica Molecular (DM).
- Modelagem Molecular Quântica: métodos Hartree-Fock (HF) e do Funcional Densidade (DFT). Ambas as abordagens podem ser implementadas tanto a partir de primeiros princípios (*ab initio*) como através do uso de aproximações advindas de resultados experimentais (semiempírico).
- Métodos híbridos Clássico-Quânticos: utilizam-se de ambas as abordagens acima apontadas. Pode-se citar os métodos IMOMM (*Integrated Molecular Orbital plus Molecular Mechanics*) e o QM-MM (*Quantum Mechanics - Molecular Mechanics*).

A fim de melhor se compreender as principais características destes métodos, uma breve descrição é realizada abaixo. Uma discussão mais aprofundada da metodologia, especificamente utilizada no presente trabalho, se encontra nos anexos posteriores.

Modelagem Molecular Clássica

Não se utiliza de um Hamiltoniano eletrônico, funções de onda, ou mesmo se procura descrever o comportamento dos elétrons de um sistema. Considerações clássicas, ajustadas à dados experimentais, são realizadas.

Em MM, ao invés de se considerar uma função de onda que governa o comportamento dos átomos, os materiais são descritos como uma coleção de massas (átomos) mantidas unidas por molas (ligações), ou seja, as ligações são representadas por potenciais harmônicos.

Utilizando-se de parâmetros apropriadamente ajustados para descreverem a variação da energia associada ao estiramento ou torção destas molas (campo de força), assim como de potenciais de interação entre os átomos não ligados, são construídas expressões da energia potencial como função das posições atômicas. Tal fato permite a otimização de estruturas, bem como o cálculo de outras propriedades moleculares.

Na DM procura-se estudar a evolução temporal de um dado sistema molecular através da resolução das equações de movimento de Newton para os átomos que constituem o referido sistema. Durante esta simulação propriedades dinâmicas, estruturais, termodinâmicas e de transporte podem ser calculadas através de médias temporais.

No trabalho aqui descrito utilizou-se de DM apenas para a obtenção de estruturas aleatórias para posterior otimização (seção 2.7.1). A MM foi utilizada na pré-otimização das estruturas inicialmente obtidas via DM.

Modelagem Molecular Quântica

Tratam-se de métodos que, para descrever o sistema em estudo, se baseiam na Equação de Schrödinger (ES). Dentre estes pode-se citar o HF e o DFT.

O HF é um dos métodos mais populares utilizados em modelagem molecular. Baseia-se em transformar um problema de N elétrons interagentes em N problemas de 1 elétron interagindo com um campo médio, produzido pelos outros $N-1$ elétrons. Através de um cálculo variacional obtém-se a função de onda que minimiza a energia do sistema, a partir da qual pode-se calcular outras propriedades de interesse.

Cálculos DFT, são também baseados na ES. No entanto o DFT não procura obter uma função de onda, como o HF, ao invés disso busca-se descrever qual a distribuição eletrônica sobre a molécula (função densidade eletrônica ρ). Sabendo-se que a energia de um sistema, em seu estado fundamental, pode ser escrita como um funcional de ρ , procura-se qual a densidade eletrônica que promove a minimização da energia. A partir daí outras propriedades moleculares são calculadas.

Ambos os métodos podem ser implementados em duas diferentes abordagens: *ab initio* (AI) ou semiempírico (SE).

Considera-se métodos AI como métodos de primeiros princípios uma vez que partem de uma teoria física básica (mecânica quântica). Contudo não se encontram livres de aproximações para a obtenção de soluções da ES. Tais aproximações, todavia, baseiam-se exclusivamente em argumentos físico-matemáticos, não havendo o apelo direto aos resultados experimentais.

Métodos SE, apesar de também serem baseados na ES, apresentam um maior número de aproximações para a obtenção de soluções. Frequentemente utilizam-se de Hamiltonianos mais simplificados do que os utilizados em cálculos AI. Ao invés de efetivamente se calcular o valor de todas as integrais, utiliza-se uma série de parâmetros cujos valores são ajustados de maneira a reproduzirem dados experimentais ou mesmo os resultados advindos de cálculos AI, daí a origem de sua nomenclatura.

Na otimização de estruturas e demais cálculos de estrutura eletrônica utilizou-se de uma abordagem HF/SE (seções 2.7.2 e 2.4). Um cálculo DFT/AI *single point* foi realizado visando a obtenção de cargas ESP (*electrostatic potential*) e populações de Mulliken para posterior análise

dos Índices de Fukui.

Métodos híbridos Clássico-Qüânticos

Muitas vezes os sistemas em estudo apresentam algumas características que dificultam a aplicação de uma ou outra das abordagens acima descritas. Como um exemplo podemos citar a descrição de fenômenos onde a participação dos elétrons é explícita, neste caso métodos de modelagem clássica não conseguem proporcionar uma descrição adequada. Por outro lado, se o sistema for razoavelmente extenso, a descrição quântica acaba por ser bastante dispendiosa.

Deste modo, por vezes, seria interessante descrever determinados segmentos de um sistema através de uma metodologia e outros segmentos através da outra. Um exemplo seria a otimização de regiões específicas de macromoléculas como prováveis sítios ativos de proteínas.

No presente trabalho tal abordagem não foi utilizada.

APÊNDICE B – Método Hartree-Fock

B.1 A Equação de Schrödinger e a Aproximação de Born-Oppenheimer

Diversas evidências experimentais comprovam que partículas de sistemas de dimensões atômicas apresentam um comportamento que não pode ser descrito de maneira satisfatória pela mecânica newtoniana. Em tais sistemas são notadas características ondulatórias, de modo que certos aspectos de seu comportamento são descritos através de funções de onda dependentes do tempo e da posição espacial do objeto em estudo.

Experiências envolvendo casos simples, como o movimento de partículas livres, por exemplo, freqüentemente podem ser analisadas através de processos mais elementares como aplicações diretas dos postulados da dualidade onda-partícula de de Broglie ou da quantização de energia em sistemas oscilantes de Planck. No entanto, visando tratar de casos mais complexos, é necessária a utilização de um procedimento mais geral, que possa ser usado para tratar o comportamento de partículas de qualquer sistema. Nestes casos, uma maneira geral de se expressar tal comportamento, é através da Equação de Schrödinger (ES):

$$H\Psi(\vec{r},t) = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t}(\vec{r},t) \quad (\text{B.1})$$

Sendo que:

- i é a unidade imaginária e vale $\sqrt{-1}$;
- $\hbar$ é a constante de Planck, h , (constante física associada somente à fenômenos quânticos) dividida por 2π ($h/2\pi$);
- Ψ é a “função de onda” do sistema sendo estudado, dependente do tempo e das posições dos objetos (partículas) que compõem o sistema;

- H é o operador “energia total” para o sistema em estudo. Trata-se da soma dos operadores para as energias cinética (T) e potencial (V);
- t é o tempo;

O operador H , também conhecido como “hamiltoniano” do sistema, como já dito, é a soma dos operadores energia cinética T e energia potencial V :

$$H = T + V \quad (\text{B.2})$$

Deste modo, num sistema composto de N partículas têm-se:

$$H = \sum_{i=1}^N T_i + V(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, t) \quad (\text{B.3})$$

Onde:

- V é escrito do mesmo modo como na mecânica clássica;
- T_i é escrito, em coordenadas cartesianas, como:

$$T_i = -\frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 \quad (\text{B.4})$$

sendo que m_i é a massa da partícula i .

Por fim, substituindo-se B.4 em B.3, a ES para um sistema de N partículas pode ser escrita como:

$$\sum_{i=1}^N \left[-\frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, t) + V(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, t) \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, t) \right] = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, t) \quad (\text{B.5})$$

Como se pode perceber, a Equação B.5 trata-se de uma equação diferencial parcial (EDP) de muitas variáveis e isto implica na impossibilidade de se obter suas soluções. Visando uma simplificação na resolução da EDP frequentemente procura-se, quando possível, decompor tal equação em um conjunto de equações diferenciais ordinárias em relação à posição e em relação ao tempo. Tal técnica, dita separação de variáveis, procura soluções para a Equação de Schrödinger que possam ser expressas como um produto:

$$\Psi(\vec{r}, t) = \psi(\vec{r})\phi(t) \quad (\text{B.6})$$

Sendo que o primeiro termo da direita é uma função apenas da posição, e o segundo somente do tempo. No entanto a técnica de separação de variáveis somente pode ser usada se a função

(ou operador) energia potencial, que descreve as interações entre as partículas do sistema, não depender explicitamente do tempo (t), de tal sorte que possa ser expressa como $V(\vec{r})$. Como a grande maioria dos sistemas possuem funções energia potencial com esta forma, tal condição não acaba sendo uma restrição muito séria.

Deste modo obtém-se:

$$H\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \quad (\text{B.7})$$

e

$$\varphi(t) = e^{-iEt/\hbar}, \quad (\text{B.8})$$

sendo E a energia do sistema em estudo.

A equação B.7 é chamada Equação de Schrödinger Independente do Tempo (ESIT) e pode ser expressa de maneira análoga à B.5, para um sistema de N partículas, por:

$$\sum_{i=1}^N \left[-\frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, t) + V(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, t) \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, t) \right] = E\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, t) \quad (\text{B.9})$$

Em equações de Física Atômica e Molecular, visando simplificar as expressões, frequentemente é relevante a introdução de um outro sistema de unidades. O sistema de unidades atômicas (página 42 da referência [28]) mostra-se bastante útil nestes casos pois evita-se a necessidade de se expressar diversas constantes físicas, simplificando em muito as equações a serem tratadas.

Ao se deparar com um sistema de átomos é conveniente decompor tal sistema em partes, uma primeira referente somente aos núcleos e outra referente aos elétrons. Assim, considerando a energia cinética de núcleos e elétrons e a interação elétrica entre cada par de constituintes, teremos um hamiltoniano (em unidades atômicas) dado por:

$$H = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|} \quad (\text{B.10})$$

Sendo que:

- N é o número de elétrons;
- M é o número de núcleos;
- M_A é a razão entre a massa do núcleo A e a massa do elétron;
- Z_A é o número atômico do núcleo A ;

- ∇_i^2 é o Laplaciano que atua sobre as coordenadas do elétron i ;
- ∇_A^2 é o Laplaciano que atua sobre as coordenadas do núcleo A .

O primeiro termo representa a energia cinética dos elétrons; o segundo a energia cinética dos núcleos; o terceiro a atração coulombiana entre os elétrons e o núcleo; o quarto a repulsão coulombiana entre os elétrons e o quinto a repulsão coulombiana entre os núcleos.

Considerando-se o fato dos núcleos serem muito mais pesados que os elétrons ($m_{nucleo} \gg m_{elettron}$), é razoável supor que eles tenderão a se mover muito mais lentamente. Ou seja, no tempo necessário para a acomodação dos elétrons, a mudança na configuração dos núcleos pode ser considerada desprezível [21].

Portanto é uma boa aproximação considerar os elétrons de uma molécula como se movendo em meio a um campo de núcleos fixos. Deste modo o segundo termo de B.10, referente à energia cinética dos núcleos, se anularia e o quinto termo, referente à repulsão eletrostática entre os núcleos, seria considerado como uma constante, o que levaria ao dito hamiltoniano eletrônico, o qual depende apenas parametricamente da posição dos núcleos:

$$H_e = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (B.11)$$

E do mesmo modo a uma ESIT Eletrônica:

$$H_e \psi_e = E_e \psi_e \quad (B.12)$$

Tal aproximação em que os movimentos eletrônico e nuclear são dissociados, é conhecida como a Aproximação de Born-Oppenheimer, sendo quase sempre utilizada no tratamento de sistemas de muitos átomos. A verdadeira função de onda do sistema passa a ser aproximada por:

$$\psi(R_A, r_i) = \psi_{el}(r_i; R_A) \psi_{nucl}(R_A) \quad (B.13)$$

Sendo que ψ_{nucl} depende apenas das coordenadas dos núcleos e ψ_{el} depende explicitamente das coordenadas dos elétrons do sistema e parametricamente das coordenadas dos núcleos (a cada configuração dos núcleos temos uma ψ_{el} diferente). O erro introduzido pela aproximação de Born-Oppenheimer geralmente é pequeno frente às demais aproximações necessárias para a resolução da ESIT [21].

B.2 As Equações de Hartree-Fock

Encontrar soluções para a ESIT Eletrônica configura um problema de grande relevância, pois este tipo de equação possui solução analítica somente para casos bem simples como de uma partícula interagindo com um campo, ou duas (e, em casos bem específicos, três) partículas interagentes. Deste modo, num problema de muitos corpos, métodos iterativos são empregados a fim de se obter uma solução aproximada da ESIT.

A abordagem mais comum é a aproximação Hartree-Fock (HF), método relevante na obtenção de soluções aproximadas para a ESIT e que serve também de ponto de partida para outras aproximações mais acuradas (métodos Pós-Hartree-Fock).

No método HF, procura-se transformar um problema de N partículas interagentes em N problemas de uma partícula interagindo com o campo produzido pelas outras $N-1$ restantes. Como se pode perceber, tal aproximação acaba por eliminar a correlação entre os elétrons. No entanto, apresenta resultados satisfatórios, pois se utiliza de um recurso auto-consistente de cálculo (SCF, *self consistent field*).

Devido ao fato de se dividir o problema inicial em N problemas de elétrons não correlacionados, a função de onda ψ pode ser escrita como um produto de funções individuais para cada elétron. Visando preservar a anti-simetria necessária à função de onda dos elétrons, toma-se ψ como um determinante de Slater destas funções:

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(1) & \chi_2(1) & \cdots & \chi_N(1) \\ \chi_1(2) & \chi_2(2) & \cdots & \chi_N(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(N) & \chi_2(N) & \cdots & \chi_N(N) \end{vmatrix} \quad (\text{B.14})$$

Sendo que $\chi_j(i)$ é a “função de onda individual j das variáveis espaciais e de spin do elétron i ” conhecido também como orbital j referente à partícula i . O conjunto destas funções é ortonormal e o fator $\sqrt{N!}$ visa a normalização de ψ .

Tendo-se H bem determinado e se considerando ψ como o determinante de Slater de um conjunto de funções $\{\chi_i\}$, pode-se obter, através de B.12, uma expressão da energia E das partículas em função do conjunto $\{\chi_i\}$, de modo que o conjunto de funções que representam a solução aproximada de B.12 será aquele para o qual a energia do sistema é minimizada.

Utilizando-se de argumentos de cálculo variacional e de propriedades de operadores hermi-

tianos, partindo da ESIT eletrônica, chega-se às denominadas Equações de Hartree-Fock (EHF).

$$f(1)\chi_i(1) = \epsilon_i\chi_i(1), \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (\text{B.15})$$

Sendo que:

- $\chi_i(1)$ é a i -ésima função de onda (orbital) que representa a parte espacial e de spin do elétron 1;
- $f(1)$ é o operador de fock operando sobre o elétron 1:

$$f(1) = h(1) + \sum_{j=1}^N \{J_j(1) - K_j(1)\} \quad (\text{B.16})$$

onde:

- $h(1)$ é o hamiltoniano de um elétron:

$$h(1) = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 + \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_1 - \vec{R}_A|} \quad (\text{B.17})$$

sendo que o primeiro termo representa o operador energia cinética atuando sobre as coordenadas do elétron 1 e o segundo a somatória da energia potencial devida aos núcleos.

- J_j e K_j são respectivamente os operadores de Coulomb e de Troca. Quando aplicados sobre a função de onda χ_i resultam em:

$$J_j(1)\chi_i(1) = \left[\int \chi_j^*(2) \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \chi_j(2) d\tau_2 \right] \chi_i(1) \quad (\text{B.18})$$

$$K_j(1)\chi_i(1) = \left[\int \chi_j^*(2) \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \chi_i(2) d\tau_2 \right] \chi_j(1) \quad (\text{B.19})$$

- ϵ_i é um valor que representa a energia do i -ésimo orbital χ .

Em mecânica quântica o estado de energia dos elétrons de um sistema de partículas é definido de acordo com quatro números quânticos, três relacionados à distribuição espacial (número quântico principal, de momento angular e de momento magnético) e um número de spin. Pelo princípio de exclusão de Pauli, dois elétrons não podem possuir o mesmo conjunto de números quânticos, de forma que, só podem ocupar uma mesma distribuição espacial (orbital χ_i) se possuírem números quânticos de spin diferentes. Para a resolução das EHF's esta é uma característica muito relevante, pois considerando moléculas de camada fechada (número par de

elétrons de valência), pode-se supor que os elétrons, dois a dois, ocupam uma mesma distribuição espacial (possuindo spins diferentes), reduzindo o problema inicial de se calcular N orbitais χ pela metade. Devido a esta restrição imposta à parte espacial da função de onda dos elétrons, tal abordagem é conhecida como “*Restricted Hartree-Fock*” (RHF).

Em caráter prático tal aproximação mostra-se bastante interessante, pois além de promover uma redução significativa dos custos computacionais, os resultados obtidos mostram, de maneira geral uma boa concordância com dados experimentais.

Deste modo, para os orbitais χ_i^{RHF} , temos:

$$\begin{cases} \chi_{2i-1}(\vec{r}, \omega) = \psi_i(\vec{r}) \cdot \phi_\alpha(\omega) \\ \chi_{2i}(\vec{r}, \omega) = \psi_i(\vec{r}) \cdot \phi_\beta(\omega) \end{cases} \quad (\text{B.20})$$

sendo que ω representa a variável de spin (α ou β) e $\vec{r}$ as variáveis espaciais.

As EHF's pelo método RHF possuem a mesma forma da equação B.15, diferindo pelo operador de Fock:

$$f(1) = h(1) + \sum_{a=1}^{N/2} [2J_a(1) - K_a(1)] \quad (\text{B.21})$$

onde os operadores de Coulomb e de Troca para camada fechada, quando aplicados sobre a função de onda ψ_i , são dados por:

$$J_a(1)\psi_i(1) = \left[\int \psi_a^*(2) \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \psi_a(2) d\tau_2 \right] \psi_i(1) \quad (\text{B.22})$$

$$K_a(1)\psi_i(1) = \left[\int \psi_a^*(2) \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \psi_i(2) d\tau_2 \right] \psi_a(1) \quad (\text{B.23})$$

É interessante notar que a variável de spin não é levada em conta pois assume-se que tanto para ϕ_α como para ϕ_β a parte espacial de χ_i^{RHF} será a mesma.

Deste modo as EHF-RHF serão dadas por:

$$f(1)\psi_i(1) = \epsilon_i\psi_i(1), \quad i = 1, 2, \dots, N/2 \quad (\text{B.24})$$

B.3 As Equações de Rothaan-Hall

Como se pode perceber, as EHF-RHF, B.24 formam um conjunto de equações integro-diferenciais de solução complexa. Devido a isso, normalmente procura-se transformar tais equações em um problema algébrico de autovalores e autovetores. Para tanto costuma-se considerar as funções desconhecidas ψ_i como uma combinação linear desconhecida de um conjunto de funções conhecidas θ_v . Tais funções são denominadas funções de base.

$$\psi_i = \sum_{v=1}^k C_{vi} \theta_v \quad (\text{B.25})$$

Sendo que:

- geralmente $k \geq N/2$, de modo que, como qualquer expansão de funções, quanto maior o seu valor, melhor será a aproximação obtida;
- C_{vi} é o coeficiente que indica quão grande é a contribuição de θ para a descrição de ψ_i .

Substituindo B.25 na EHF-RHF tem-se:

$$f(1) \sum_v C_{vi} \theta_v(1) = \epsilon_i \sum_v C_{vi} \theta_v(1) \quad (\text{B.26})$$

Multiplicando ambos os termos por θ_μ^* e integrando sobre as coordenadas espaciais do elétron 1, tem-se:

$$\sum_v C_{vi} \int \theta_\mu^*(1) f(1) \theta_v(1) d\vec{r}_1 = \epsilon_i \sum_v C_{vi} \int \theta_\mu(1) \theta_v(1) d\vec{r}_1 \quad (\text{B.27})$$

Definem-se assim duas matrizes hermitianas de ordem k :

- A Matriz de Sobreposição **S**, cujos elementos são dados por:

$$S_{\mu v} = \int \theta_\mu^*(1) \theta_v(1) d\vec{r}_1 \quad (\text{B.28})$$

Por vezes também chamada de Matriz Métrica, **S** oferece informações à respeito da dependência linear entre os elementos do conjunto de funções de base θ_μ e θ_v .

- A Matriz de Fock **F**:

$$F_{\mu v} = \int \theta_\mu^*(1) f(1) \theta_v(1) d\vec{r}_1 \quad (\text{B.29})$$

F é a representação matricial do operador de Fock na base de funções θ_v .

Deste modo pode-se escrever as EHF-RHF como:

$$\sum_{\nu} F_{\mu\nu} C_{\nu i} = \epsilon_i \sum_{\nu} S_{\mu\nu} C_{\nu i} \quad (\text{B.30})$$

Estas são as Equações de Roothaan-Hall e podem ser escritas de maneira mais compacta, na forma matricial:

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\epsilon \quad (\text{B.31})$$

Sendo:

$$\mathbf{C} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & \cdots & C_{1k} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ C_{k1} & C_{k2} & \cdots & C_{kk} \end{pmatrix} \quad (\text{B.32})$$

e

$$\epsilon = \begin{pmatrix} \epsilon_{11} & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & \epsilon_{22} & 0 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & \epsilon_{kk} \end{pmatrix} \quad (\text{B.33})$$

Sendo que:

- $\mathbf{C}$ é uma matriz quadrada de dimensão k que descreve qual a contribuição de cada função de base θ na construção dos orbitais moleculares ψ ;
- ϵ é uma matriz diagonal das energias dos orbitais moleculares.

Substituindo a definição de $f(1)$ dada em B.21, na Equação B.29 obtém-se:

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^{car} + G_{\mu\nu} \quad (\text{B.34})$$

Sendo que:

- Define-se uma matriz referente ao “hamiltoniano de caroço” $\mathbf{H}^{car}$, cujos elementos são dados por:

$$H_{\mu\nu}^{car} = \int \theta_{\mu}^*(1) h(1) \theta_{\nu}(1) d\vec{r}_1 \quad (\text{B.35})$$

Tal matriz carrega informação sobre a atração dos núcleos (considerados estáticos) sobre cada elétron, assim como a energia cinética destes elétrons. Devido a isso é considerada como a parcela referente “a um elétron” da matriz de Fock. Uma vez que os elementos de $\mathbf{H}^{car}$ não dependem dos valores de $C_{\mu i}$, que são agora as incógnitas do problema, seu cálculo é executado apenas uma vez.

- Da mesma forma, define-se a parcela da matriz de Fock referente à dois elétrons $\mathbf{G}$, cujos elementos são dados por:

$$G_{\mu\nu} = \sum_{\sigma\lambda} P_{\sigma\lambda} \left[\langle \mu\nu | \sigma\lambda \rangle - \frac{1}{2} \langle \mu\sigma | \lambda\nu \rangle \right] \quad (\text{B.36})$$

Sendo que $P_{\sigma\lambda}$ são os elementos da Matriz Densidade $\mathbf{P}$, cujos valores refletem a probabilidade de se localizar os elétrons em determinadas regiões dos orbitais moleculares:

$$P_{\sigma\lambda} = 2 \sum_{a=1}^{N/2} C_{\sigma a} C_{\lambda a}^* \quad (\text{B.37})$$

- E $\langle ij | kl \rangle$ representam as integrais de dois elétrons:

$$\langle ij | kl \rangle = \int \int \theta_i^*(1) \theta_j(1) \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \theta_k^*(2) \theta_l(2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (\text{B.38})$$

Como se pode perceber, os elementos $G_{\mu\nu}$ dependem dos valores de C_{ij} , de modo que, para se calcular a matriz de Fock é necessário ter em mãos justamente o que se quer calcular: o conjunto $\{C_{ij}\}$. Daí vem o fato do método HF ser dito SCF, “*self consistent field*” (campo auto consistente): é necessária uma primeira hipótese para o cálculo da matriz $\mathbf{P}$, a fim de se calcular uma nova matriz densidade; o processo se repete até que os elementos de $\mathbf{P}$ não se alterem mais. O primeiro conjunto $\{C_{ij}\}$, que formará a Matriz Densidade inicial, é obtido através de cálculos prévios realizados com métodos mais simples, como por exemplo o Método de Hückel Extendido [21, 22], ou então, o que é mais comum, fazendo-se $F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^{car}$ (uma vez que $H_{\mu\nu}^{car}$ não depende do conjunto $\{C_{ij}\}$).

APÊNDICE C – Métodos Pós-Hartree-Fock

Devido às aproximações empregadas na resolução da equação de Schrödinger, o método Hartree-Fock apresenta uma deficiência que é importante salientar: como um problema de N elétrons é transformado em N problemas de um elétron, a interação entre estes acaba sendo considerada apenas de uma forma média, de modo que a correlação eletrônica, de uma forma geral, não é satisfatoriamente descrita.

Um outro problema, freqüentemente discutido na descrição de determinados sistemas, reside no fato de que o conjunto de funções de base empregado não é completo. Contudo, é importante salientar que não se trata de um problema intrínseco do método HF e sim de uma dificuldade prática na sua implementação.

Visando resolver o problema de correlação eletrônica, alguns métodos denominados Pós-Hartree-Fock são propostos, dentre eles o de Interação de Configurações (*Configuration Interaction* - CI) é bastante empregado [21, 22], sendo essencial no método ZINDO/S, empregado nos cálculos dos espectros de absorção óptica.

C.1 Interação de Configurações (CI)

No método Hartree-Fock Restrito as funções de onda espaciais de um elétron, ψ , são construídas a partir da combinação linear de um conjunto de funções conhecidas e pré-definidas, ditas funções de base, θ (B.25). Como solução das equações de Rothaan-Hall obtém-se um conjunto de coeficientes com os quais as funções espaciais ψ são construídas, e, a partir delas, obtém-se as funções de spin χ (B.20). Pela forma como o problema é resolvido, o número de funções χ obtidas é igual ao dobro do número de funções de base utilizado (é importante salientar que, para a obtenção de resultados confiáveis, o número de funções de base deve ser sempre superior ao número de elétrons do sistema em estudo). A função de onda do sistema, Ψ , é então construída como um determinante de Slater das funções de spin χ de mais baixa energia, conhecidas como os orbitais ocupados do sistema. Os orbitais de mais alta energia, não empregados na construção de Ψ , são ditos orbitais virtuais ou desocupados.

O determinante construído com as funções χ representa uma configuração possível do sistema no seu estado fundamental, Ψ_0 . Ao se substituir um dos orbitais ocupados (χ_a) por um dos orbitais virtuais (χ_r) assume-se que o sistema se encontra numa configuração excitada, Ψ_a^r , ou seja, um elétron é promovido do orbital de mais baixa energia a para um orbital anteriormente desocupado, de mais alta energia, r . Do mesmo modo diversas outras configurações excitadas são possíveis, inclusive com um número maior de elétrons excitados: Ψ_{ab}^{rs} , Ψ_{abc}^{rst} , Ψ_{abcd}^{rstu} , e assim por diante.

A idéia básica na qual se baseia o método CI, é a utilização dos vários determinantes, contruídos pela permutação dos orbitais ocupados e virtuais, como uma nova base a fim de se descrever o estado fundamental do sistema. Deste modo, a interação entre as diversas configurações possíveis são levadas em consideração, daí o nome do método.

$$\Phi_{CI} = c_0 \Psi_0 + \sum_{ar} c_a^r \Psi_a^r + \sum_{\substack{a < b \\ r < s}} c_{ab}^{rs} \Psi_{ab}^{rs} + \sum_{\substack{a < b < c \\ r < s < t}} c_{abc}^{rst} \Psi_{abc}^{rst} + \dots \quad (\text{C.1})$$

sendo que os coeficientes c_0 , c_a^r , c_{ab}^{rs} , etc, são determinados através do cálculo variacional, e determinam qual a contribuição de cada configuração na confecção da função de onda Φ_{CI} .

No método CI considera-se que a função Φ_{CI} obtida representa melhor o sistema, assim como a energia a ela associada, pois é permitido aos elétrons ocupar outras disposições espaciais ao redor da molécula e assim haja uma maior interação entre os elétrons. Apesar de se basear em idéias relativamente simples, sua implementação computacional é bastante dispendiosa, pois o número de permutações possíveis torna-se muito grande, mesmo para moléculas pequenas [28]. Devido a isso, geralmente opta-se por truncar a Equação C.1 e limitá-la apenas às configurações mais relevantes no problema em estudo.

C.2 Interação de Configurações - Excitações Simples (CIS)

O método de Interação de Configurações, onde somente as excitações simples são consideradas (*Configuration Interaction Singles* - CIS), é amplamente utilizado em cálculos de estados excitados.

A função de onda CIS é construída a partir da combinação linear de todas as configurações possíveis que envolvem excitações simples, Ψ_a^r , da função de onda do estado fundamental Ψ_0 , ou seja, todas as configurações que descrevam a promoção de um elétron do orbital a para o orbital r são consideradas.

$$\Phi_{CIS} = \sum_a \sum_r c_{ar} \Psi_a^r \quad (\text{C.2})$$

sendo que a e r varrem respectivamente todos os orbitais ocupados e desocupados oriundos da obtenção de Ψ_0 ; c_{ar} representam os coeficientes a serem obtidos através do cálculo variacional. Cada uma das raízes encontradas é, na realidade, uma aproximação da energia dos estados excitados do sistema numa dada geometria em que o cálculo inicial de Ψ_0 foi realizado.

É importante ressaltar que a geometria otimizada não é necessariamente a geometria de equilíbrio dos estados excitados. Contudo, dada a grande diferença entre as massas dos núcleos e dos elétrons, torna-se amplamente provável que, ao ocorrer uma transição eletrônica do estado fundamental para um estado excitado, os núcleos demorem um tempo relativamente grande para responderem à esta variação, de modo que o estado excitado é produzido numa geometria bastante próxima à geometria de equilíbrio do estado fundamental (Princípio de Franck-Condon). Deste modo, os picos observados no espectro de absorção eletrônico (ν_{max}) podem ser considerados como transições livres de alterações conformacionais.

A variação de energia $h\nu_{max}$, referente a cada pico do espectro, é denominada *energia de excitação vertical* e é calculada como a diferença entre as raízes oriundas das funções C.2 (energia dos estados excitados) e a energia do estado fundamental Ψ_0 .

É importante ressaltar a diferença entre um cálculo CI e um cálculo CIS. A função de onda de um cálculo CI incorpora a função de onda Ψ_0 , uma vez que neste tipo de cálculo procura-se melhorar a descrição da função do sistema, assim como o cálculo da energia. Num cálculo CIS a função de onda não incorpora Ψ_0 visando evitar que, após o cálculo variacional, a função Φ_{CIS} convirja para Ψ_0 . Neste tipo de cálculo procura-se descrever de maneira mais satisfatória os estados excitados, para o estudo das transições eletrônicas.

APÊNDICE D – Métodos Semiempíricos

O Método Hartree-Fock (HF), como apresentado no Apêndice B, trata-se de um método *ab initio*, uma vez que parte diretamente da Equação de Schrödinger (ES), utilizando-se de uma série de aproximações sistemáticas, a fim de transformar um problema de N partículas em N problemas de uma partícula (Equações de Hartree-Fock), e, posteriormente, em um problema algébrico (Equações de Rothaan-Hall (RHF) ou Pople-Nesbet (UHF)).

Cálculos *ab initio*, de uma forma geral, são considerados relativamente dispendiosos. O número de integrais oriundas da construção das matrizes **F**, em especial relativo à parte de dois elétrons (consideradas de difícil avaliação), é muito grande, mesmo para sistemas relativamente pequenos. Para sistemas extensos, uma busca conformacional ou mesmo determinados tipos de cálculos, como do espectro vibracional, tornam-se inviáveis neste tipo de abordagem. Para estes casos comumente utiliza-se de métodos semiempíricos (SE), que se baseiam na eliminação de alguns cálculos e substituição de outros por parâmetros ou funções simples no método HF.

Existe uma variedade de abordagens SE distintas, que diferenciam-se tanto pelo nível de aproximações utilizadas na avaliação das integrais, como pela parametrização empregada. De uma forma geral podemos dividir os métodos SE em dois grupos. No primeiro, as aproximações são realizadas com o intuito de se reproduzir, tão bem quanto possível, os resultados advindos de cálculos *ab initio* utilizando-se um conjunto mínimo de funções de base. Dentre estes métodos podemos citar o CNDO [41] (*Complete Neglect of Differential Overlap*), o INDO [42] (*Intermediate Neglect of Differential Overlap*) e o NDDO [41] (*Neglect of Diatomic Differential Overlap*), todos propostos por Pople e colaboradores na década de 60. O segundo tipo de parametrização não é realizada visando unicamente reproduzir funções de onda e propriedades previstas por cálculos *ab initio*. Ao invés disso busca reproduzir dados experimentais com acurácia química. Dentre este grupo, inicialmente idealizado por Dewar, pode-se citar o MINDO [43] (*Modified INDO*), o MNDO [44] (*Modified Neglect of Diatomic Overlap*), o AM1 [45] (*Austin Model 1*), o PM3 [46] (*Parametric Method 3*) e suas posteriores alterações [21].

As simplificações do Hamiltoniano, bem como as parametrizações de algumas integrais, permitem que os cálculos SE sejam entre 100 a 1000 vezes mais rápidos do que cálculos *ab*

initio [22]. Têm-se ainda que, devido à parametrização com dados experimentais, geralmente métodos SE incorporam melhor a correlação eletrônica do que cálculos estritamente *ab initio* [21].

D.1 *Intermediate Neglect of Differential Overlap/Spectroscopy (INDO/S)*

O método INDO, foi inicialmente desenvolvido por Pople, Beveridge e Dobosh em 1967 [42]. A fim de compreender a forma como as aproximações são realizadas dentro do INDO, é interessante discutir as principais características de seu antecessor, o CNDO, proposto por Pople, Santry e Segal em 1965 [41]. A notação empregada é a mesma descrita no Apêndice B.

D.1.1 *Complete Neglect of Differential Overlap (CNDO)*

A principal característica do CNDO é desprezar todas as integrais envolvendo funções de base diferentes (*Complete Neglect of Differential Overlap*).

$$\langle ij|kl \rangle = \delta_{ij}\delta_{kl} \langle ii|kk \rangle = \delta_{ij}\delta_{kl}\gamma_{ik} \quad (\text{D.1})$$

Deste modo, os elementos da matriz de Fock tornam-se:

$$F_{\mu\mu}^{AA} = H_{\mu_A\mu_A}^{car} + \sum_v P_{vv} \langle \mu_A\mu_A|vv \rangle - \frac{1}{2}P_{\mu_A\mu_A} \langle \mu_A\mu_A|\mu_A\mu_A \rangle \quad \theta_v \in A \text{ ou } B \quad (\text{D.2})$$

$$F_{\mu\nu}^{AB} = H_{\mu_A\nu_B}^{car} - \frac{1}{2}P_{\mu_A\nu_B} \langle \mu_A\mu_A|\nu_B\nu_B \rangle \quad (\text{D.3})$$

As letras *A* e *B* indicam sobre quais átomos os orbitais μ e ν estão centrados. Comparando com a Equações B.34 e B.36 pode-se notar uma simplificação significativa.

Dentro das parametrizações e implementações do CNDO tem-se que:

- A matriz sobreposição é igual a identidade: $\mathbf{S} = \mathbf{I}$;
- Apenas os elétrons de valência são considerados explicitamente. Utiliza-se assim um conjunto de funções de base mínimo de orbitais de valência. Orbitais do tipo Slater (*Slater Type Orbitals* - STO) são utilizados. Como apenas alguns elétrons entram no

cálculo, um hamiltoniano eletrônico dos elétrons de valência é definido:

$$H_{val} = - \sum_{i=1}^{N_{val}} \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^{N_{val}} \sum_{A=1}^M \frac{C_A}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|} + \sum_{i=1}^{N_{val}} \sum_{j>i}^{N_{val}} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (D.4)$$

Observe que trata-se exatamente da Equação B.11, com algumas alterações: *i*) apenas os elétrons de valência são considerados; *ii*) em vez de se utilizar o número atômico Z_A , utiliza-se C_A , a **carga efetiva do caroço**, que é exatamente o número atômico do átomo A menos o número de elétrons mais internos sobre este átomo;

- Todas as integrais de dois centros (com orbitais centrados em átomos distintos) e dois elétrons entre um par de átomos são consideradas iguais, ou seja, independentes do tipo de orbitais considerados:

$$\langle \mu_A \nu_A | \sigma_B \lambda_B \rangle = \langle \mu_A \mu_A | \sigma_B \sigma_B \rangle = \gamma_{AB} \quad (D.5)$$

sendo que γ_{AB} depende do tipo dos átomos A e B e da distância interatômica entre eles (R_{AB});

- Os termos não diagonais $H_{\mu_A \nu_B}^{car}$, com $\mu \neq \nu$, são proporcionais aos elementos da matriz sobreposição $\mathbf{S}$:

$$H_{\mu_A \nu_B}^{car} = \frac{1}{2} (\beta_A + \beta_B) S_{\mu_A \nu_B} \quad (D.6)$$

sendo que β_I é um parâmetro que depende exclusivamente da natureza do átomo I. Neste caso os elementos da matriz $\mathbf{S}$ são calculados exatamente e não supostos como sendo iguais à $\delta_{\mu\nu}$. Se os orbitais μ e ν estiverem centrados sobre o mesmo átomo, por questões de ortogonalidade, têm-se que

$$H_{\mu_A \nu_A}^{car} = 0 \quad (D.7)$$

- Os termos $H_{\mu_A \mu_A}^{car}$ são divididos como segue:

$$H_{\mu_A \mu_A}^{car} = \int \theta_{\mu_A}^*(1) \left[-\frac{1}{2} \nabla_1^2 + V_A(1) \right] \theta_{\mu_A}(1) d\vec{r}_1 + \sum_{B \neq A} \int \theta_{\mu_A}^*(1) V_B(1) \theta_{\mu_A}(1) d\vec{r}_1 \quad (D.8)$$

$$H_{\mu_A \mu_A}^{car} = \langle \mu_A | -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_A | \mu_A \rangle + \sum_{B \neq A} \langle \mu_A | V_B | \mu_A \rangle$$

O termo $\langle \mu_A | -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_A | \mu_A \rangle$, é tomado como um parâmetro $U_{\mu\mu}$. O termo $\langle \mu_A | V_B | \mu_A \rangle = V_{AB}$ é tomado como sendo igual para todos os orbitais atômicos μ do átomo A.

Há duas versões do CNDO (CNDO/1 e CNDO/2), em cada uma delas os valores de $U_{\mu\mu}$ e V_{AB} são obtidos de maneira diferente.

- CNDO/1: $U_{\mu\mu}$ é tomado como o negativo da energia de ionização do orbital atômico μ , sendo que dados de espectroscopia atômica são utilizados para tanto; V_{AB} é calculado usando um orbital de valência do tipo s para o elétron e considerando o caroço como uma carga pontual.

$$V_{AB} = - \int \theta_{sA}^*(1) \left[\frac{C_B}{|\vec{r}_1 - \vec{R}_B|} \right] \theta_{sA}(1) d\vec{r}_1 \quad (D.9)$$

- CNDO/2: $U_{\mu\mu}$ é avaliado não apenas da energia de ionização, mas considerando, de uma forma média, energia de ionização e eletroafinidade dos orbitais; V_{AB} é calculada através de integrais de dois elétrons através da expressão:

$$V_{AB} = -C_B \gamma_{AB} \quad (D.10)$$

onde C_B é a carga efetiva do caroço B e γ_{AB} é a integral descrita na Equação D.5.

D.1.2 *Intermediate Neglect of Differential Overlap (INDO)*

Considerando o nível de aproximações utilizadas, o método INDO é o sucessor direto do CNDO. Dentro do INDO, além das integrais descritas em D.1, as integrais de troca entre orbitais diferentes ($\mu \neq \nu$) centrados no mesmo átomo são também consideradas. Deste modo as integrais:

$$\langle \mu_A \nu_A | \mu_A \nu_A \rangle = \int \int \theta_{\mu_A}^*(1) \theta_{\nu_A}(1) \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \theta_{\nu_A}^*(2) \theta_{\mu_A}(2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (D.11)$$

também são avaliadas e incluídas no cálculo. Os elementos da matriz de Fock obtidos desta forma são dados por:

$$\begin{aligned} F_{\mu\mu}^{AA} &= H_{\mu_A\mu_A}^{car} + \sum_{\sigma} P_{\sigma_A\sigma_A} [\langle \mu_A \mu_A | \sigma_A \sigma_A \rangle - \frac{1}{2} \langle \mu_A \sigma_A | \mu_A \sigma_A \rangle] + \sum_{\lambda} P_{\lambda_B\lambda_B} \langle \mu_A \mu_A | \lambda_B \lambda_B \rangle \\ F_{\mu\nu}^{AA} &= \frac{3}{2} P_{\mu_A\nu_A} \langle \mu_A \nu_A | \mu_A \nu_A \rangle - \frac{1}{2} P_{\mu_A\nu_A} \langle \mu_A \mu_A | \nu_A \nu_A \rangle \\ F_{\mu\nu}^{AB} &= H_{\mu_A\nu_B}^{car} - \frac{1}{2} P_{\mu_A\nu_B} \langle \mu_A \mu_A | \nu_B \nu_B \rangle \end{aligned} \quad (D.12)$$

Deste modo, um número menor de integrais são desprezadas no INDO. Com excessão da inclusão das integrais D.11, as aproximações empregadas em ambos os métodos são essencialmente as mesmas. O INDO apresenta melhores resultados que o CNDO principalmente onde a distribuição eletrônica de spin é relevante.

Atualmente tanto o CNDO como o INDO são pouco utilizados. Uma excessão é a sua parametrização INDO/S, amplamente utilizado em cálculos de espectro eletrônico de grandes

moléculas, ou mesmo de compostos que contêm metais de transição. Em especial deve ser mencionada a parametrização sugerida por Ridley e Zerner [47], comumente conhecida como o método ZINDO.

Em tal método, a fim de se obter uma melhor representação dos estados excitados, para posterior obtenção do espectro eletrônico, os cálculos são realizados em conjunção com cálculos de Configuração de Interação de primeiros estados excitados (Seção C.1).

As integrais de dois centros e dois elétrons, são avaliadas através da expressão de Mataga-Nishimoto [48] modificada:

$$\gamma_{AB} = \frac{f_{\gamma}}{\frac{2f_{\gamma}}{\gamma_{AA} + \gamma_{BB}} + R_{AB}} \quad (\text{D.13})$$

sendo que R_{AB} representa a distância entre os átomos A e B, γ_{II} é um parâmetro obtido através da diferença entre o potencial de ionização e a afinidade eletrônica do átomo I, f_{γ} é um parâmetro empírico comumente utilizado como sendo igual à 1,2.

D.2 Parametric Method 3 (PM3)

O PM3 é um membro de uma linha de métodos que foi evoluindo ao longo dos anos. Embora nesta linha nenhum método substitua completamente o anterior, pode-se dizer que ele é o sucessor direto do MNDO e do AM1. Tendo o PM3 como o AM1 e o MNDO são na realidade baseados na aproximação NDDO, diferenciando-se na forma como a parametrização é realizada.

D.2.1 Neglect of Diatomic Differential Overlap (NDDO)

Dentro do NDDO um número ainda maior de integrais são levadas em consideração em relação ao INDO. São desprezadas apenas as integrais de dois elétrons cujos orbitais estejam centrados em átomos diferentes, ou seja, as integrais que apresentam o produto $\theta_{\mu_A}(1)\theta_{\nu_B}(1)d\vec{r}_1$, para $A \neq B$ são desprezadas. Deste modo os elementos da matriz de Fock tornam-se:

$$\begin{aligned}
 F_{\mu\mu}^{AA} &= H_{\mu_A\mu_A}^{car} + \sum_{\nu_A} P_{\nu_A\nu_A} [\langle \mu_A\mu_A | \nu_A\nu_A \rangle - \frac{1}{2} \langle \mu_A\nu_A | \mu_A\nu_A \rangle] + \sum_{B \neq A} \sum_{\sigma_B} \sum_{\lambda_B} P_{\sigma_B\lambda_B} \langle \mu_A\mu_A | \sigma_B\lambda_B \rangle \\
 F_{\mu\nu}^{AA} &= H_{\mu_A\nu_A}^{car} + \frac{1}{2} P_{\mu_A\nu_A} [3 \langle \mu_A\nu_A | \mu_A\nu_A \rangle - \langle \mu_A\mu_A | \nu_A\nu_A \rangle] + \sum_{B \neq A} \sum_{\sigma_B} \sum_{\lambda_B} P_{\sigma_B\lambda_B} \langle \mu_A\nu_A | \sigma_B\lambda_B \rangle \\
 F_{\mu\nu}^{AB} &= H_{\mu_A\nu_B}^{car} - \frac{1}{2} \sum_{\sigma_A} \sum_{\lambda_B} P_{\sigma_A\lambda_B} \langle \mu_A\sigma_A | \nu_B\lambda_B \rangle
 \end{aligned} \tag{D.14}$$

D.2.2 Modified Neglect of Diatomic Overlap (MNDO)

Dentro do MNDO os elementos da matriz de Fock descritos na Equação D.14 são avaliados como se segue:

- $H_{\mu_A\nu_B}^{car}$ é obtido da mesma forma que no CNDO (Equação D.6).
- $H_{\mu_A\nu_A}^{car}$ é dividido em:

$$\begin{aligned}
 H_{\mu_A\nu_A}^{car} &= \int \theta_{\mu_A}^*(1) \left[-\frac{1}{2} \nabla_1^2 + V_A(1) \right] \theta_{\nu_A}(1) d\vec{r}_1 + \sum_{B \neq A} \int \theta_{\mu_A}^*(1) V_B(1) \theta_{\nu_A}(1) d\vec{r}_1 \\
 H_{\mu_A\nu_A}^{car} &= \langle \mu_A | -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_A | \nu_A \rangle + \sum_{B \neq A} \langle \mu_A | V_B | \nu_A \rangle
 \end{aligned} \tag{D.15}$$

O primeiro termo, $\langle \mu_A | -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_A | \nu_A \rangle$ é anulado. O segundo termo é avaliado de maneira semelhante à forma como o CNDO/2 avalia a integral V_{AB} (Equação D.10), tomando

$\langle \mu_A | V_B | \nu_A \rangle = -C_B \langle \mu_A \nu_A | s_B s_B \rangle$, sendo que s_B representa um orbital do tipo s centrado sobre o átomo B. Deste modo:

$$H_{\mu_A \nu_A}^{car} = - \sum_{B \neq A} C_B \langle \mu_A \nu_A | s_B s_B \rangle \quad \text{para } \mu_A \neq \nu_A \quad (\text{D.16})$$

- De maneira semelhante ao CNDO/2 os termos $H_{\mu_A \mu_A}^{car}$ são tomados como:

$$H_{\mu_A \mu_A}^{car} = U_{\mu_A \mu_A} - \sum_{B \neq A} C_B \langle \mu_A \mu_A | s_B s_B \rangle \quad (\text{D.17})$$

- Todas as integrais de três e quatro centro são anuladas;
- As integrais de um centro não são avaliadas por integração; ao invés disto são trocadas por valores obtidos de resultados experimentais de espectroscopia atômica.
- As integrais de dois centros também não são obtidas por integração. São avaliadas a partir das integrais de um centro, utilizando-se de expansões de multipolos das distribuições de carga.
- A repulsão entre os caroços iônicos é dada por:

$$f_{AB}^{MNDO} = C_A C_B \langle s_A s_A | s_B s_B \rangle (e^{-\alpha_A R_{AB}} + e^{-\alpha_B R_{AB}}) \quad (\text{D.18})$$

sendo que α_A e α_B são parâmetros que dependem dos átomos A e B e R_{AB} representa a distância entre estes átomos.

- Há 6 parâmetros a serem otimizados para cada átomo: as integrais de um elétron U_{ss} e U_{pp} , o expoente do orbital de Slater orbital ζ (no MNDO $\zeta_s = \zeta_p$) e os parâmetros β_s , β_p e α_I (excessão ao hidrogênio que são apenas 4 parâmetros otimizados).

D.2.3 Austin Model 1 (AM1)

No AM1, algumas alterações são sugeridas com relação ao MNDO:

- Permite-se que os expoentes dos orbitais de Slater ζ_s e ζ_p do mesmo átomo sejam diferentes;
- Um termo de correção é incorporado na repulsão entre os caroços iônicos:

$$f_{AB}^{AM1} = f_{AB}^{MNDO} + \frac{C_A C_B}{R_{AB}} \left[\sum_k a_{kA} e^{-b_{kA}(R_{AB}-c_{kA})^2} + \sum_k a_{kB} e^{-b_{kB}(R_{AB}-c_{kB})^2} \right] \quad (\text{D.19})$$

sendo que f_{AB}^{MNDO} é dado pela Equação D.18; R_{AB} representa a distância entre os caroços iônicos C_A e C_B ; cada termo da somatória contém 2, 3 ou 4 gaussianas, dependendo do átomo considerado; os valores a_{kI} , b_{kI} e c_{kI} são parâmetros a serem otimizados. Tal modificação visa uma melhor descrição das ligações do hidrogênio.

D.2.4 *Parametric Method 3 (PM3)*

Trata-se na realidade de uma variação do AM1, diferindo principalmente pela forma como a parametrização é feita. Sendo a terceira parametrização do MNDO, inicialmente o PM3 foi denominado MNDO-PM3.

As principais diferenças com relação ao AM1 são:

- As integrais de um centro que representam a repulsão eletrônica são tomadas como parâmetros a serem otimizados. No AM1, tais valores eram obtidos de dados espectroscópicos dos átomos;
- A função de repulsão entre os caroços iônicos contém apenas duas gaussianas por átomo;
- Um diferente método computacional é empregado na otimização dos parâmetros. Em geral todos os parâmetros são otimizados a fim de reproduzirem dados oriundos do experimento: calor de formação, momento de dipolo e geometria de equilíbrio.