

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE QUÍMICA

CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

APLICAÇÃO DE MÉTODOS SEMI-EMPÍRICOS SOBRE ESTRUTURAS

(2'-HIDROXIFENIL) BENZOXAZÓIS

NEI SEBASTIÃO DOMINGUES JUNIOR

Químico Industrial

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Química da  
Universidade Federal do Rio Grande do Sul para obtenção do título  
de Mestre em Química

31 de Maio de 1999

QUÍMICA

O presente trabalho foi realizado entre setembro de 1996 e dezembro de 1998, no Instituto de Química e Centro de Supercomputação da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, sob a orientação do Professor Doutor Valter Stefani e co-orientação do Professor Doutor Paolo Roberto Livotto, inteiramente pelo autor, salvo eventuais agradecimentos que apareçam no texto.

Nei Sebastião Domingues Junior

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de MESTRE EM QUÍMICA, e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Comissão Examinadora, no Curso de Pós-Graduação em Química.

Orientador: Prof.Dr. Valter Stefani

Co-orientador: Prof.Dr. Paolo Livotto

Comissão Examinadora: Prof.Dr. André Arigoni Souto  
Pontífice Universidade Católica - RS

Prof.Dr. Dimitrios Samios  
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof.Dr. Hubert Karl Stassen  
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

## Agradecimentos

O autor agradece pelo apoio financeiro ao seu Orientador do Conselho Nacional para o Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e da Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul (FAPERGS). As instalações de acesso ao Supercomputador Cray que foram disponibilizadas pelo Centro Nacional de Supercomputação (CESUP-UFRGS).

Ao Prof. Dr. Valter Stefani por ter proporcionado meu ingresso no mundo da pesquisa e pela paciência demonstrada durante o período de realização deste estudo.

Ao Prof. Dr. Paolo Livotto pelo auxílio para desvendarmos os tortuosos caminhos da Química Teórica. Aos colegas de mestrado Paulo Fernando Bruno Gonçalves e Rodrigo Sebastian Iglesias pela constante troca de informações permitindo uma atualização constante nesta área que evolui com uma velocidade impressionante.

Aos colegas de laboratório Cristiano Krug e Maximiliano Segala pelo inestimável auxílio na compilação dos resultados e pelo grande apoio em todos os momentos .

## OBSERVAÇÃO

Partes deste trabalho foram divulgados nas seguintes publicações:

- N.S.Domingues Jr., C. Krug, P.R. Livotto and V. Stefani, Computational Study of the excited states of 2,5-bis(benzoxazol-2'-yl)hydroquinone and its monomethoxy derivative, *J. Chem. Soc., Perkin Trans 2.*, **9**, 1861-5 (1997).
- M.Segala, N.S. Domingues Jr., P.R. Livotto and V. Stefani, Heterocyclic Dyes Displaying Excited-State Intramolecular Proton-Transfer Reactions (ESIPT): Computational study of the substitution effect on the electronic absorption spectra of 2-(2'-hydroxyphenyl)benzoxazole derivatives *J. Chem. Soc., Perkin Trans 2.*, **6**, 1123-8 (1999).

e encontros científicos:

- N.S. Domingues Jr., A.A. Souto, P.R. Livotto, V. Stefani 17<sup>a</sup>. Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Caxambu, Maio de 1994.
- V. Stefani, N.S. Domingues Jr., SuperComp 94, Porto Alegre, Setembro de 1994.
- N.S. Domingues Jr., A.A. Souto, C. Krug, V. Stefani, XXXIV Congresso Brasileiro de Química, Porto Alegre, Outubro de 1994.
- M. Segala, N.S. Domingues Jr., P.R. Livotto, V. Stefani, 21<sup>a</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas, Maio de 1998.

*Para Anelise, Mariana e Mariah.*

*" O aspecto mais triste da vida de hoje é que ciência ganha conhecimento mais rapidamente que a humanidade ganha sabedoria."*

*I. Asimov*

## ÍNDICE

<b>1-INTRODUÇÃO</b>	1
1.1 - O Que é Fotoquímica ?	6
1.2 - Corantes Funcionais	15
1.2.1 - Reações De Transferencia Protônica Intramolecular	15
1.2.2 - Fototautomerismo	16
1.2.3 - Corantes Geradores De Laser	19
1.2.4 - Os Benzazóis	21
1.3 - Métodos Teóricos	27
<b>2 OBJETIVOS</b>	31
<b>3. MÉTODOS SEMI-EMPÍRICOS</b>	32
3.1 - Aproximações Nos Métodos Semi-Empíricos	33
3.1.1. - Aproximação Hartree-Fock	34
3.1.2 - SCF	36
3.2. - Semi-empíricos - tipos de aproximações	40
3.2.1 - ZDO (Zero-differential overlap approximation)	44
3.2.2 - Aproximação INDO	47
3.2.3 - Aproximação NDDO	50
3.2.4 - HAM-3 (DFT)	68
<b>4. ESTUDO SEMI-EMPÍRICO DOS ESTADOS EXCITADOS DA</b> <b>2,5-BIS(2'-BENZOXAZOLIL)HIDROQUINONA</b>	73
4.1 Metodologia Empregada	73
4.2 Geometrias Moleculares	75

4.3 Assinalamento Dos Confôrmeros	79
4.4 Espectro Eletrônico	82
4.4.1 - BBHQ	82
4.4.2 - BBMP.	86
4.5 - Espectro De Emissão	89
5 - ESTUDO TEÓRICO DO EFEITO DE SUBSTITUINTES NO 2-(2'- HYDROXYPHENYL) BENZOXAZOL	94
5.1 - Introdução	94
5.2 - Cálculos Moleculares	102
5.3 - Geometria Molecular	103
5.4 - Espectro de Absorção Eletrônica	106
5.5 - Densidade Eletrônicas	115
6.0 - CONCLUSÃO	118
REFERÊNCIAS	121
Apêndice I	131
Apêndice II	158

## FIGURAS

<b>Figura 1:</b> Efeito dos corantes funcionais e suas aplicações	3
<b>Figura 2:</b> 2,5-Bis(2'-benzazolyl)hydroquinona e derivados.	5
<b>Figura 3:</b> Configuração esquemática das Transições eletrônicas possíveis	8
<b>Figura 4:</b> Diagrama de Jablonsky	9
<b>Figura 5:</b> Espectros de absorção e fluorescência com deslocamento de Stokes.	12
<b>Figura 6:</b> Diagrama de Jablonsky (energias de transição) para o ácido salicílico.	16
<b>Figura 7:</b> Diagrama esquemático em quatro níveis representando a ESIPT	18
<b>Figura 8:</b> Ligação por pontes de H entre OH fenólico e carbonila (i) e um nitrogênio de grupo imínico ou heterocíclico (ii)	19
<b>Figura 9:</b> 2,5-Bis(2'-benzazolyl)hydroquinona e derivados bis (estruturas 1 e 2) e mono (estrutura 3) benzazóis	21
<b>Figura 10:</b> Estruturas de ressonância ceto ( <sup>1</sup> K) e enólicas ( <sup>1</sup> E) propostas para a BBHQ	22
<b>Figura 11:</b> Estruturas zwitteriônica e quinóide	24

<b>Figura 12:</b>	
a) Diagrama de Jablonsky para a BBHQ e seus derivados.	
b) Espectro de Absorção da BBHQ	26
<b>Figura 13:</b> Diagrama esquemático teoria x prática	28
<b>Figura 14:</b> Esquema da aproximação NDDO	50
<b>Figura 15:</b> Limitações do MNDO	57
<b>Figura 16:</b> Vantagens e desvantagens do AM1	64
<b>Figura 17:</b> Vantagens e limitações do PM3	67
<b>Figura 18:</b> Diagrama de utilização dos métodos semi-empíricos	74
<b>Figura 19:</b> Confôrmeros rotacionais da BBHQ.	79
<b>Figura 20:</b> Espectro de absorção experimental e calculado para BBHQ	85
<b>Figura 21:</b> Espectro de absorção experimental e calculado para BBMP	88
<b>Figura 22:</b> Diagrama de Jablonski para BBHQ (valores experimentais entre parênteses)	92
<b>Figura 23:</b> Mecanismos de desativação.	95
<b>Figure 24:</b> Estruturas do benzoxazol.	97
<b>Figura 25:</b> Mecanismo da ESIPT para o HBO.	98
<b>Figura 26:</b> Energia do $\lambda$ máximo de absorção experimental versus energia de excitação calculada.	109
<b>Figura 27:</b> HOMO e LUMO BBHQ	112
<b>Figura 28:</b> Variação da densidade de elétrons $\pi$ para o HBO.	115

## **TABELAS**

<i>Tabela I:</i> Ordem de grandeza dos processos moleculares que seguem a absorção de um fóton.	14
<i>Tabela II:</i> Resultados dos cálculos AM1 para BBHQ	76
<i>Tabela III:</i> Resultados dos cálculos AM1 para BBMP	78
<i>Tabela IV:</i> Energias de excitação para BBHQ <sup>a</sup>	84
<i>Tabela V:</i> Energias de excitação para BBMP <sup>a</sup>	87
<i>Tabela VI:</i> Dados de Emissão para BBHQ	90
<i>Tabela VII:</i> Estruturas investigadas.	96
<i>Tabela VIII:</i> Média das medidas obtidas nos compostos pelos métodos MNDO, AM1 e PM3.	104
<i>Tabela IX:</i> Calores de formação $\Delta H_f$ (kcal/mol) HBO	105
<i>Tabela X:</i> Transição 0-0 e força do oscilador.	107

## ABREVIACÕES

- ESIPT - *Excited State Intramolecular Proton Transfer*
- CAMD - *Computer Assited Molecular Design*
- CADD - *Computer Aided Drugs Design*
- AM1 - *Austin Model 1*
- HAM/3 - *Hydrogen Atoms in Molecule version 3*
- INDO/S-CI - *Intermediate Neglet of Differential Overlap / Spectra*  
- *Configuration Interaction*
- BBHQ - *2,5-bis(2'-benzoxazolil)hidroquinona*
- BBMP - *2,5-bis(2'-benzoxazolil)-4-metoxifenol*
- HBO - *2(2'-hidroxifenil)benzoxazol*
- SCF - *Self Consistent Field*
- LCAO - *Linear Combination of Atomic Orbital* (Combinação linear de orbitais atômicos)
- ZDO - *Zero Differential Overlap*
- CNDO - *Complete Neglet of Differential Overlap*
- NDDO - *Neglet of Diatomic Differential Overlap*
- MNDO - *Modified Neglet of Diatomic Overlap*
- TERIs - *Two Electrons Repulsion Integrals*
- CRF - *core repulsion function*
- DFT - *Density Functional Theory* (teoria funcional de densidade).
- PA - *Próton afinidade.*

## *RESUMO*

A geometria dos estados fundamental e primeiro estado excitado para a 2,5-(2'-benzoxazolil)hidroquinona (BBHQ) e seu derivado metilado (BBMP) foram calculados utilizando o método semi-empírico AM1. Os dados obtidos foram empregados em um estudo comparativo entre os métodos espectroscópicos HAM/3 e INDO/S-CI. Além disto o espectro de absorção eletrônica de uma série de derivados do 2-(2'-hidroxifenil)benzoxazol (HBO) foram calculados utilizando AM1 e MNDO-PM3 para otimização das geometrias e HAM/3 e INDO/S-CI para os dados espectroscópicos.

Os cálculos mostram que as formas mais estáveis para os BBHQ e HBO são estruturas com pontes de hidrogênio com o átomo de nitrogênio do anel oxazol - na forma enol e ceto para os estados fundamental e primeiro estado excitado, respectivamente. Com relação aos resultados espectroscópicos, INDO/S-CI forneceu valores numéricos mais próximos dos dados experimentais, enquanto HAM/3 descreve melhor a distribuição e intensidades relativas das bandas de absorção/emissão.

Os substituintes químicos introduzidos na molécula do HBO apresentaram um deslocamento para o vermelho no espectro de absorção dos compostos calculados, esta característica é discutida com base nos níveis de energia calculados para os orbitais de fronteira e na redistribuição de carga devido a excitação eletrônica.

## ABSTRACT

The geometry of the 2,5-bis(benzoxazol-2'-yl)hydroquinone (BBHQ) and its methylated derivative (BBMP) in the ground and in the first excited singlet state were investigated using AM1 semi-empirical molecular orbital calculations. The data obtained were employed in a comparative study between the HAM/3 and the INDO/S-CI computational methods for electronic spectra simulation.

In addition the electronic absorption spectra of a series of 2-(2'-hydroxyphenyl)benzoxazole (HBO) derivatives were calculated using AM1 and MNDO-PM3 for geometry optimization and INDO/S-CI and HAM/3 for spectroscopic features.

Calculations show that the most stable forms of the BBHQ and HBO are H-bonded structures — enol and keto tautomers for the ground and first excited singlet state, respectively. Concerning spectroscopic results, INDO/S-CI yielded numerical values of excitation energy that better agree with experimental data, while HAM/3 better described the distribution and relative intensities of the absorption/emission bands.

Chemical substitution was seen to red-shift the absorption spectrum of all the model-compounds, a feature that is discussed with basis on the calculated energy levels of frontier orbitals and charge redistribution upon electronic excitation.

## 1-INTRODUÇÃO

"Cor ... que maravilhosa sensação !"

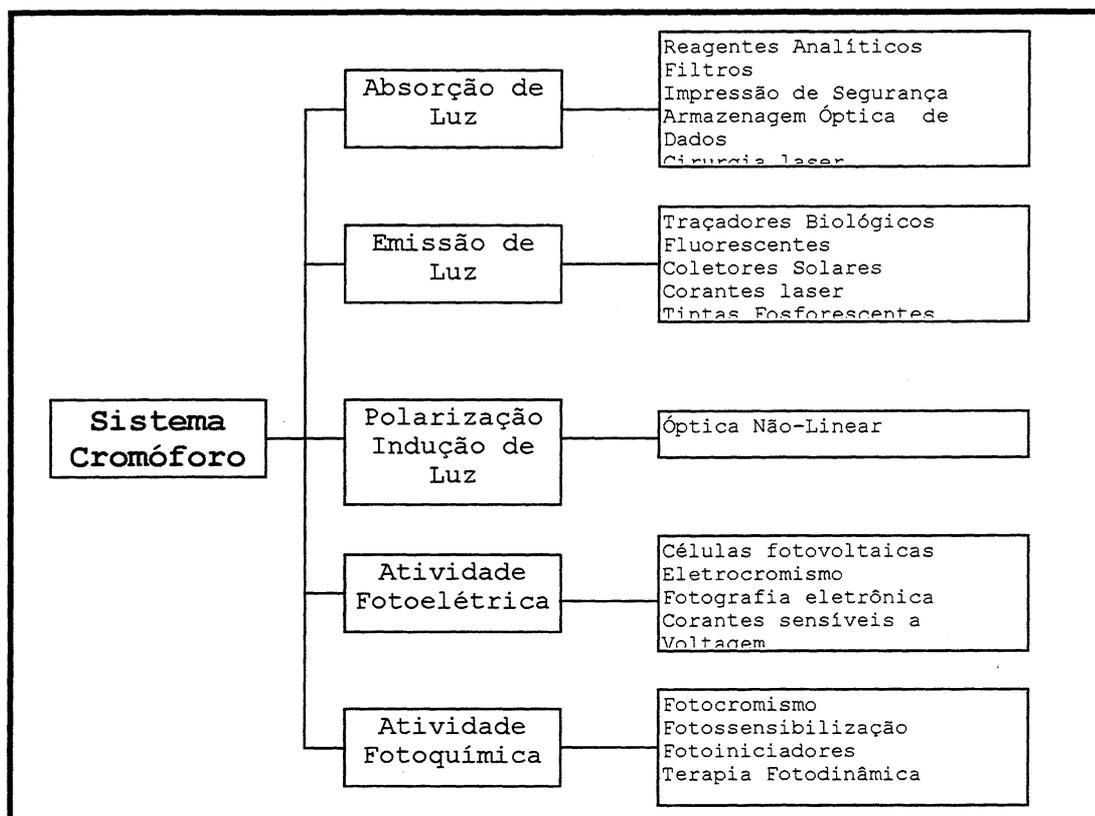
Nos primórdios da civilização o homem primitivo fazia uso de substâncias extraídas da natureza para dar cor a sua vida<sup>1,2</sup>. Carbonatos, argilas, carvão e vários óxidos metálicos serviam de pigmento para as tintas primitivas. Vários desenhos podem ser encontrados em sítios arqueológicos na França, Espanha e Brasil com datas superiores a 40.000 anos<sup>3</sup>. Os antigos egípcios (69-30 a.C.) sabiam como preparar inúmeros cosméticos. Os mantos dos imperadores romanos eram tingidos com o corante púrpura do Tiro, extraído de uma pequena concha do Mediterrâneo<sup>4</sup>.

A história mais recente dos corantes e pigmentos teve uma revolução quando um estudante de química de dezoito anos William H. Perkin sintetizou acidentalmente, em 1856, a mauvaina. Em torno de 7500 corantes são conhecidos hoje e este número cresce de forma impressionante <sup>5</sup>, milhares de patentes tem sido pedidas em vários países para a síntese e aplicação de novos corantes, sendo que, por mais de um século, as novas pesquisa de corantes eram ditadas pelas necessidades da indústria têxtil <sup>6</sup>.

Nos anos setenta uma mudança iniciou-se estimulada pelo rápido avanço nas ciências de novos materiais, microeletrônica e laser. A função dos novos corantes deixava de ser meramente estética e o termo *functional dye* (corante funcional) foi criado para distingui-los dos corantes convencionais <sup>7</sup>. O termo funcional trata especificamente dos corantes utilizados com outro propósito que o de fornecer cor. Um critério para classificação deste tipo de corantes é o seu sistema de elétrons  $\pi$  na molécula. Um corante funcional não necessariamente possui cor, mas dispõe de um sistema molecular que pode absorver radiações eletromagnéticas por excitação eletrônica <sup>8</sup>.

A energia dos elétrons  $\pi$  pode gerar cor desde que as transições eletrônicas envolvidas entre os orbitais moleculares envolvam energias dentro da faixa da região visível do espectro eletromagnético, entre 400 e 750 nm <sup>9</sup>.

De acordo com os processos óptico-eletrônicos envolvidos no processo de absorção-emissão da radiação alguns mecanismos podem ser citados <sup>7</sup>, como mostrado na FIGURA 1.



**Figura 1:** Efeitos dos corantes funcionais e suas aplicações.

O foco principal desta dissertação está na classe de compostos orgânicos com estruturas heterocíclicas do tipo bis e mono benzazóis, corantes que apresentam grande interesse fotofísico porque emitem fluorescência com grande deslocamento de Stokes, devido a uma transferência protônica no estado eletrônico excitado <sup>10</sup>. Desde que o processo resulte em um fototautômero

de concentração nula no estado fundamental, esta transição pode gerar *laser*.

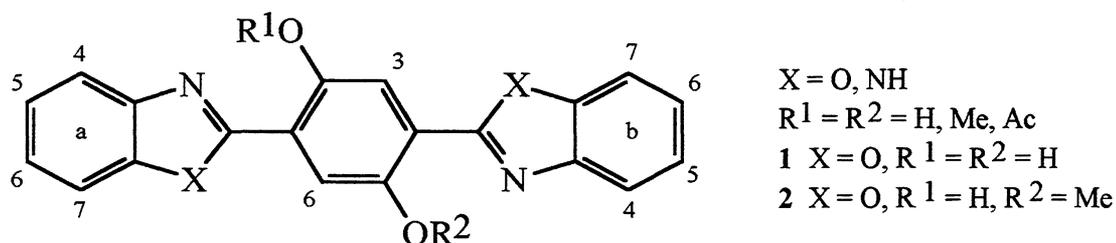
Compostos que apresentam reação de transferência protônica intramolecular no estado excitado (ESIPT - *Excited State Intramolecular Proton Transfer*) são considerados como excelente fontes sintonizáveis de emissão estimulada <sup>11-13</sup>, bem como estabilizadores contra radiação ultra-violeta, <sup>14,15</sup> provocando o interesse de fotofísicos <sup>16-28</sup>.

Recentemente nosso grupo desenvolveu estudos na síntese de compostos com estruturas do tipo mono- e 2,5-bis(2'-benzazolil)hidroquinonas cujos resultados foram devidamente divulgados em congressos <sup>29a-d</sup>, Dissertações de mestrado <sup>30a-b</sup> e Teses Doutorado <sup>31</sup> nesta Instituição, bem como em trabalhos publicados <sup>24,25a-b</sup>.

Vários estudos vem sendo realizados na tentativa de elucidar os mecanismos fotoquímicos envolvidos na transferência protônica intramolecular nesta família de moléculas <sup>10,18-28</sup>.

Uma aproximação teórica com o auxílio de métodos espectroscópicos e de cálculos moleculares provou ser de grande valia e vem sendo utilizada como uma poderosa ferramenta para este estudo <sup>22</sup>.

A necessidade de obtenção de derivados da 2,5-bis-(benzoxazolil)hidroquinona (BBHQ, Figura 2 composto 1) somados a dificuldade na síntese destes derivados levaram nosso grupo a intensificar esforços para a obtenção desta família de compostos em quantidade e pureza necessários para os trabalhos em laser. Além disto apesar dos inúmeros estudos efetuados sobre as formas ceto-enólicas da BBHQ algumas dúvidas ainda permanecem.



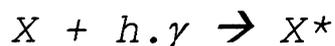
**Figura 2:** 2,5-Bis(2'-benzoxazolil)hidroquinona e derivados.

Nossa proposta para este trabalho é de abordarmos o assunto de forma que tenhamos uma visão geral dos fenômenos físico-químicos envolvidos e a apresentação dos métodos quânticos utilizados.

Na seqüência apresenta-se os estudos teóricos que tem como passo inicial a otimização geométrica das estruturas, seguida do estudo espectroscópico das espécies envolvidas nesta transição para os compostos modelo BBHQ e BBMP (Compostos 1 e 2 da Figura 2 respectivamente). O estudo é finalizado com a avaliação teórica do efeito de grupos substituintes do sistema cromóforo principal. Com isto teremos todos os subsídios necessários para levar a cabo a utilização dos métodos escolhidos na predição de propriedades de compostos ainda não sintetizados, podendo, então, escolher-se para síntese somente aqueles que tenham as propriedades desejadas.

### 1.1 - O Que é Fotoquímica ?

Uma boa e simples definição inicial de Fotoquímica é toda a alteração química induzida pela luz, aproximada ao conceito da física moderna de que a luz absorvida corresponde a captura de um fóton ( $h.\gamma$ ) por uma molécula X gerando um novo estado  $X^{*32,33}$ .

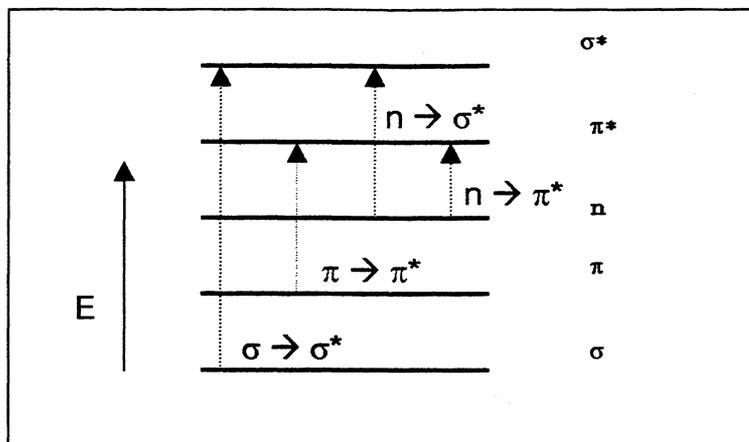


Este conceito de estado eletrônico excitado alçou a fotoquímica como uma nova dimensão da química, que lida com as transformações nestes estados <sup>34</sup>.

Uma distinção pode ser feita entre processos fotofísicos ou óticos, que apresenta-se nos diferentes estados energéticos de uma mesma espécie molecular, e as fotoquímicas, que produzem novas espécies moleculares.

A absorção de um fóton por uma molécula orgânica fornece o chamado estado eletronicamente excitado; estes são descritos em termos dos orbitais moleculares (OM), que formam as funções de base para as configurações eletrônicas. Isto é, o produto das funções de onda indicam quais os OM são ocupados em cada estado.

A promoção de um elétron de menor energia para um de maior energia, gerando um estado excitado, pode ocorrer entre os diversos tipos de orbitais (FIGURA 3).

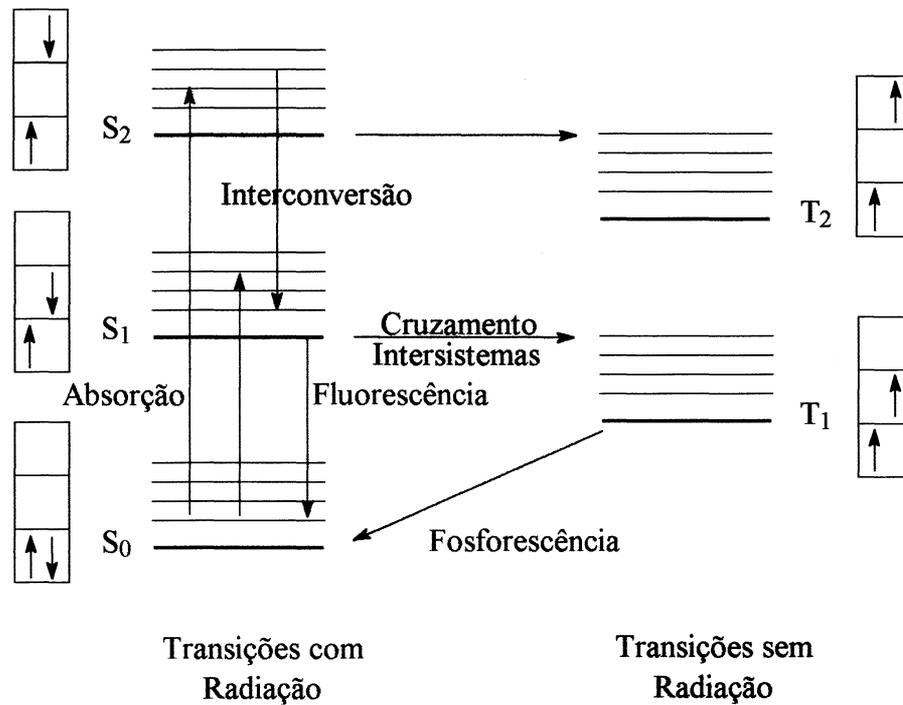


**Figura 3:** Configuração esquemática das transições eletrônicas possíveis

De uma maneira simples podemos definir que a energia de cada configuração eletrônica é a soma das energias dos OM ocupados.

Uma análise mais detalhada implica na consideração de repulsões intereletrônicas e *spin-spin*: estes efeitos adicionam ao quadro a capacidade do estado excitado mostrar-se sob duas configurações: singlete (elétrons com *spins* emparelhados e grandes repulsões intereletrônicas) e um estado tripleto (elétrons com *spins* paralelos e menores repulsões intereletrônicas). Transições de 2 elétrons aparecem como termos tripletes no espectro U.V. em energia maiores que as esperadas <sup>9</sup>.

Podemos agora traçar um esboço do diagrama dos estados de energia (frequentemente chamado de *Diagrama de Jablonsky*) (FIGURA 4) e empregá-lo para demonstrar os processos primários que ocorrem em seqüência à excitação da molécula.



**Figura 4:** Diagrama de Jablonsky

Devido as diferentes distribuições eletrônicas, os estados excitados exibem propriedades físicas e químicas diferentes do estado fundamental  $S_0$ . Genericamente podemos dizer que uma nova espécie química surgiu quando comparamos os estados fundamental e excitado. Por exemplo, um estado excitado é melhor elétron doador e acceptor <sup>35</sup> que o estado fundamental correspondente.

- Propriedades dos estados excitados:

Em ausência de interações com outras espécies químicas um estado excitado pode seguir dois caminhos para perda da energia absorvida:

- mudar para diferente estado eletrônico do mesmo composto (processo ótico ou fotofísico).
- mudar para um composto diferente (processo fotoquímico)

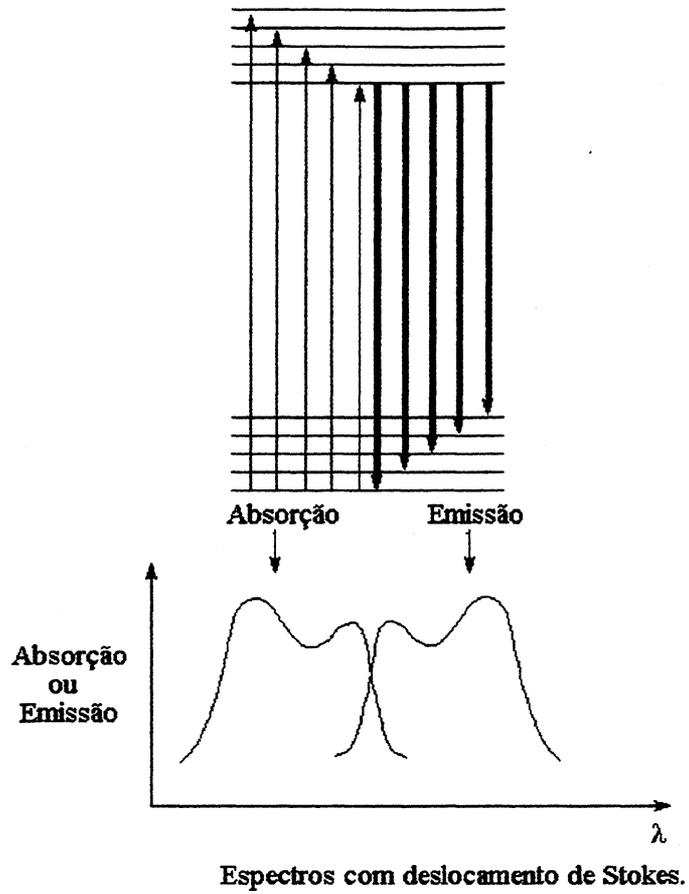
Os processos óticos podem ser sub-divididos em dois grupos: a) Processos radiativos (luminescentes); no qual um fóton de luz visível ou UV é emitido. b) Processos não-radiativos.

A energia da luz emitida é menor que a da luz absorvida, principalmente porque alguma energia absorvida é convertida em movimento rotacional ou vibracional. Surge daí que a emissão de luz visível freqüentemente resulta de uma excitação por radiação UV <sup>36</sup>.

Quando um estado excitado singlete emite um fóton regenerando o estado fundamental (também singlete) temos o processo radiativo

chamado fluorescência (*spin* - permitido). Geralmente o estado excitado  $S_1$  origina as emissões indiferente de qual estado foi formado na absorção da energia <sup>37</sup>. Esta observação é conhecida como Regra de Kasha. A razão disto é que os estados excitados singlete de mais alta energia efetuam decaimentos não-radiativos rapidíssimos para o estado singlete excitado de menor energia ( $S_1$ ).

O espectro de fluorescência da Figura 5 mostra a banda de mais alta energia (0-0) e bandas de menor energia originadas da transição do  $S_1$  para níveis vibracionais mais altos do estado fundamental. Daí temos que em casos ideais as informações obtidas da absorção e o espectro de emissão de fluorescência são imagens quase especulares.



**Figura 5:** *Espectros de absorção e fluorescência com deslocamento de Stokes*

Fosforescência é como a fluorescência em muitos aspectos, com exceção de ser o tipo de processo radiativo em que a multiplicidade muda (processo *spín* - proibido).

Os processos luminescentes são originados do estado excitado triplete de menor energia ( $T_1$ ). Devido ao caráter proibido desta transição a velocidade do processo é menor que para a fluorescência.

Processos de decaimento não radiativos envolvem alterações entre os estados eletronicamente excitados sem emissão de luz. Quando não ocorre troca de multiplicidade no processo chamamos de conversão interna (Figura 4).

Isto significa que estados singletes de mais alta energia decaem para estados singletes de menor energia (inclusive neste caso o estado fundamental -  $S_0$ ). O mesmo comportamento ocorre nos estados tripletes.

Quando a transição envolve uma mudança de multiplicidade da molécula temos o cruzamento intersistemas (*ICS- Inter-Cross System*) (Figura 4).

A taxa de velocidade das transições não radiativas é inversamente proporcional a diferença de energia entre os estados inicial e final. Isto significa que o ICS produz tripletes rápida e eficientemente para moléculas que possuem uma pequena diferença S-T. Podemos ver na Tabela I a velocidade das transições.

**Tabela I:** Ordem de grandeza dos processos moleculares que seguem a absorção de um fóton <sup>15</sup>.

<u>Absorção da Luz</u>	→	$10^{-15}$ s
Relaxação Vibracional	→	$\geq 10^{-12}$
ICS	→	$10^{-1}$ a $10^{-5}$
Fluorescência	→	$10^{-6}$ a $10^{-9}$
Fosforescência	→	$10^{-2}$ a $10^{-4}$

Temos então que grande parte das alterações químicas do estado excitado ocorrem no estado triplete ( $T_1$ ) de maior tempo de vida.

Dois parâmetros importantes para a fluorescência são o rendimento quântico ( $\phi_f$ ) e o tempo de decaimento. O rendimento quântico é uma medida da eficiência com a qual a radiação absorvida executa uma alteração específica em uma molécula. Os valores normalmente situam-se na faixa de 0 -1.0 , porém sua medida não é direta. Realiza-se uma medida relativa a um composto padrão excitado nas mesmas condições cujo rendimento quântico é conhecido previamente. O decaimento da intensidade é medido diretamente através de técnicas espectroscópicas ultra rápidas (nano segundos)

#### Rendimento Quântico

$$\phi_f = n^\circ \text{ de fótons emitidos} / n^\circ \text{ de fótons absorvidos}$$

## 1.2 - Corantes Funcionais

### 1.2.1 - Reações De Transferencia Protônica Intramolecular

#### (ESIPT)

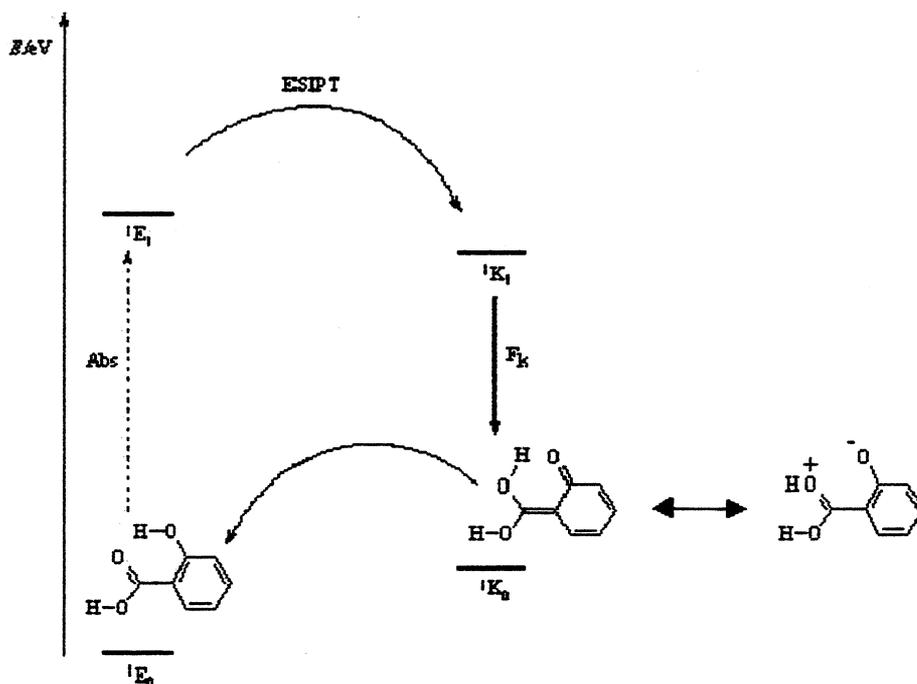
Um grupo de reações onde uma transferência protônica intramolecular no estado excitado (*ESIPT*) ocorre, tem atraído muito a atenção dos fotofísicos e fotoquímicos <sup>38-41</sup>.

A *ESIPT* foi estudada primeiramente no ácido salicílico e alguns derivados <sup>42</sup>. Quando a molécula é excitada no estado  $S_1$  ocorre um rearranjo eletrônico alterando o comportamento químico ácido-base do composto. Compostos aromáticos, aminas e álcoois tornam-se mais ácidos quando excitados, enquanto ácidos carboxílicos e cetonas tornam-se mais básicos.

No caso de moléculas com grupos próton doador e próton acceptor podemos ter no estado excitado um fototautomerismo. Este mecanismo (Figura 6) garante uma alta estabilidade fotoquímica na molécula <sup>43</sup>.

Cohen e Flavian <sup>44</sup> observaram um grande deslocamento de Stokes no espectro de fluorescência para a N-Salicilidenoanilina e

interpretaram como uma fototautomeria ceto-enol no estado excitado. No espectro, porém, não foram observados quaisquer dados de fosforescência.



**Figura 6:** Diagrama de Jablonsky (energias de transição) para o ácido salicílico

### 1.2.2 - Fototautomerismo

Um exemplo de fototautomerismo pode ser visto na excitação do ácido salicílico. O grupo hidroxila torna-se mais ácido e o oxigênio da carboxila mais básico. Embora a estrutura mais estável no estado fundamental seja a forma E (Figura 6), no

estado excitado a forma mais estável é o seu tautômero K, o qual pode ser descrito como sendo uma estrutura quinóide ou zwitteriônica. Estas são situações limites e a forma verdadeira deve estar em um ponto ressonante entre ambas <sup>45</sup>.

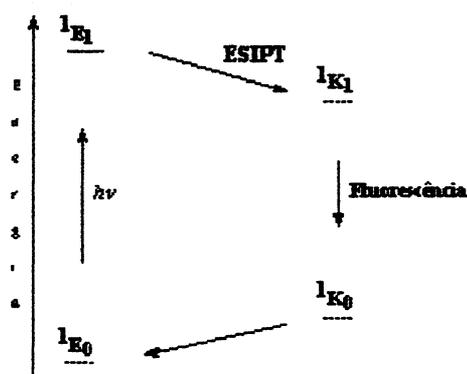
A figura 6 mostra esquematicamente a energia potencial da transferência de um próton. No estado fundamental a diferença de energia entre E e K é tão grande que é impossível a transferência somente através de aquecimento. O tempo de decaimento do estado S<sub>1</sub> é da ordem de poucos nano segundos logo a ESIPT é um fenômeno extremamente rápido ( $> 10^{12} \text{ s}^{-1}$ ) facilitado pela ponte de hidrogênio intramolecular existente entre os grupos hidroxila e carboxila.

Este tipo de comportamento é facilmente observado em substâncias fluorescentes pois resulta em que a transição singlete E<sub>1</sub> → E<sub>0</sub> da forma enólica E é muito mais energética que a transição singlete K<sub>1</sub> → K<sub>0</sub> da forma cetônica K (Figura 6).

A transição proposta entre as diferentes espécies envolvidas está representada esquematicamente na Figura 7 como estruturas do tipo <sup>1</sup>E e <sup>1</sup>K.

A característica marcante deste fenômeno é uma transferência protônica ultra-rápida extremamente rara (da ordem de femtosegundos), mesmo a baixas temperaturas, a partir da molécula no estado singlete de menor energia (<sup>1</sup>E<sub>1</sub>) para um

foto-tautômero de concentração zero no estado fundamental ( ${}^1K_1$ )<sup>46,47</sup>. Após a conversão para o estado fundamental ( ${}^1K_0$ ), o próton retorna de volta ao seu sítio original, recuperando a forma normal ( ${}^1E_0$ ) sem sofrer nenhuma alteração fotoquímica como encontra-se representado no diagrama de quatro níveis da Figura 7<sup>28,48</sup>. Como resultado das diferenças entre as espécies absorventes e emissoras, o espectro de emissão ( $F_k$ ) destas moléculas é uma banda larga com um grande deslocamento de Stokes ( $6,000 - 10,000 \text{ cm}^{-1}$ ).



**Figura 7:** Diagrama esquemático em quatro níveis representando a ESIPT

Moléculas que apresentam em suas estruturas arranjos do tipo da figura 8 possuem os requisitos estruturais para efetuar ESIPT. A fototautomeria produz um ceto tautômero (espécie  ${}^1K_1$ ) de concentração zero no estado fundamental (Figura 6) causando a inversão de população necessária para a geração de laser.



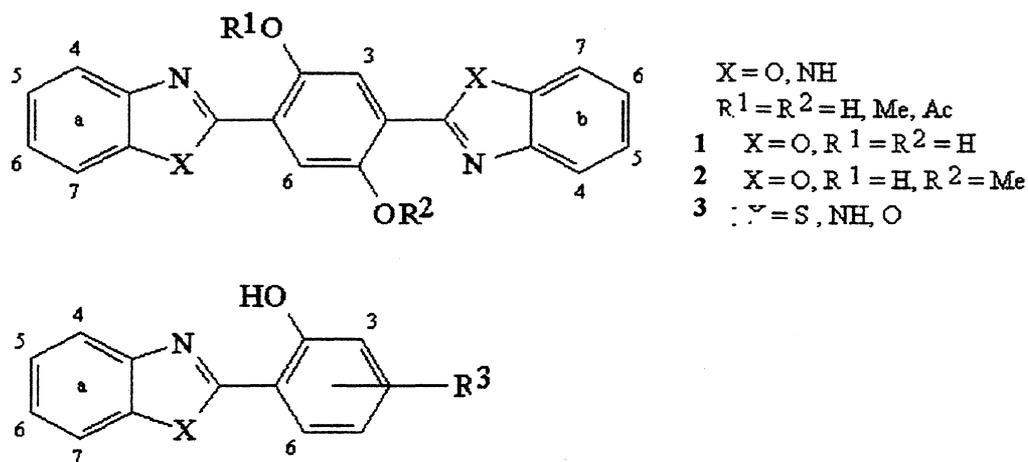
polaridades. No caso de solventes com capacidades de formar ligações de hidrogênio intermoleculares uma diminuição na intensidade da emissão é observada.

Em recente Dissertação de Mestrado Souto <sup>30-a</sup> resumiu os critérios para um corante poder ser utilizado para geração de laser:

- alto rendimento quântico de fluorescência.
- Inversão de população.
- fotoestabilidade.
- curta vida no estado excitado singlete.
- pequeno ICS para estados tripletes.
- forte absorção da radiação bombardeada.
- elevado grau de pureza.
- larga banda de emissão fluorescente.
- grande deslocamento de Stokes com a finalidade de ampliar a faixa sintonizável de comprimentos de onda ( $\lambda$ ).

### 1.2.4 - Os Benzazóis

Em 1971 Orlando e colaboradores <sup>16</sup> reportou juntamente com uma série de compostos fluorescentes, com emissão na região próxima ao Infra Vermelho (IR), a 2,5 bis-benzazolilhidroquinona (Figura 9: composto 1 ).

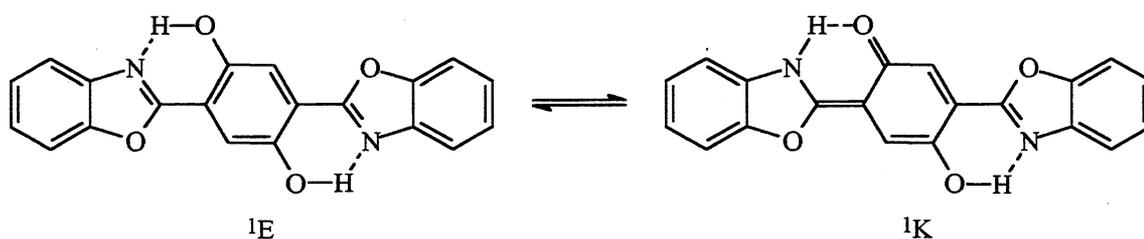


**Figura 9:** 2,5-Bis(2'-benzazolil)hidroquinona e derivados bis (estruturas 1 e 2) e mono (estrutura 3) benzazóis

Cohen e Flavian <sup>44</sup> observaram um deslocamento de Stokes para estruturas do tipo 3 (Figura 9) e atribuíram este comportamento a transferência protônica intramolecular no estado excitado (ESIPT), baseada no diagrama de quatro níveis representado na figura 7.

Estudos fotofísicos <sup>55</sup> de fluorescência e da estabilidade dos derivados com a estrutura **3** (Figura 9) (X=S , fenil benzotiazol) demonstraram que somente derivados com o OH na posição 2 são fluorescentes. Além disto verificou-se que a eficiência da fluorescência depende dos grupos substituintes (R3). Igualmente não foi detectada fosforescência nestes compostos, atribuindo-se a estas características a alta estabilidade fotoquímica observada.

Inúmeros estudos efetuados sobre as formas ceto-enólicas da BBHQ, mostradas na Figura 10 como estruturas do tipo <sup>1</sup>E e <sup>1</sup>K, somados a dificuldade na síntese destes derivados levaram nosso grupo a intensificar esforços para a obtenção desta família de compostos em quantidade e pureza necessários para os trabalhos em laser. Esta tarefa foi atingida com êxito por Souto durante estudos de Mestrado <sup>24,30-a</sup>.



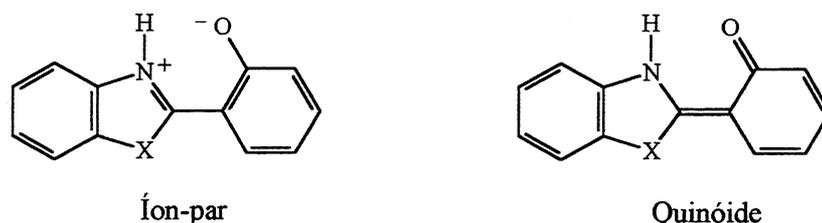
**Figura 10:** Estruturas de ressonância ceto (<sup>1</sup>K) e enólicas (<sup>1</sup>E) propostas para a BBHQ

Atribui-se a emissão de fluorescência com grande deslocamento de Stokes a formação de um fototautômero  ${}^1K_1$  devido a ESIPT <sup>46</sup> de apenas um próton <sup>20</sup>. Devido a similaridade de compostos do tipo 1 e 2 (figura 9) estes derivados foram analisados e mostram uma dupla fluorescência atribuída ao rápido equilíbrio no estado singlete entre as formas enólica e cetônica ( $E_1 \leftrightarrow K_1$ ) representadas na figura 7; decorrente da transferência do próton. <sup>10,20,47</sup>. Estudos cinéticos baseados em ensaios espectroscópicos ultra-rápidos calcularam para ESIPT velocidades superiores a pico segundos ( $10^{13} \text{ s}^{-1}$ ) resultantes de uma transição  $\pi \rightarrow \pi^*$  <sup>20,46</sup>.

Em um primeiro trabalho publicado sobre este tema <sup>24</sup>, nosso grupo relata a síntese e purificação eficiente de uma série de compostos que manifestam a ESIPT. O corante fluorescente 2,5-bis(2'-benzazolil)hidroquinona (BBHQ), foi obtido em quantidade e qualidade ultra-pura necessárias para estudos óticos, por exemplo, a geração de laser de corante. Como regra estruturas deste tipo, aromático e hetero-aromático, não apresentam fluorescência ( $F_e$ ) a partir da espécie normal ( ${}^1E_1$ ), mas a 2,5-bis(2'-benzoxazolil)-hidroquinona (Figura 9-1) (BBHQ) e seu derivado mono-metilado (Figura 9-2) (BBMP) são exceções a este comportamento <sup>47</sup>. Nestas moléculas uma dupla fluorescência é observada para ambos, atribuída a um rápido equilíbrio no estado excitado <sup>10,46</sup>.

Um outro aspecto merecedor de destaque a respeito do mecanismo da ESIPT reside na discussão do caráter zwitteriônico do fotoproduto (tautômero ceto no estado excitado  $^{-1}K_1$ ).

A configuração tendo o hidrogênio ligado ao nitrogênio pode ser proposta de duas formas: i) uma estrutura com divisão de cargas ou ii) uma espécie quinóide <sup>55</sup>.



**Figura 11:** Estruturas zwitteriônica e quinóide

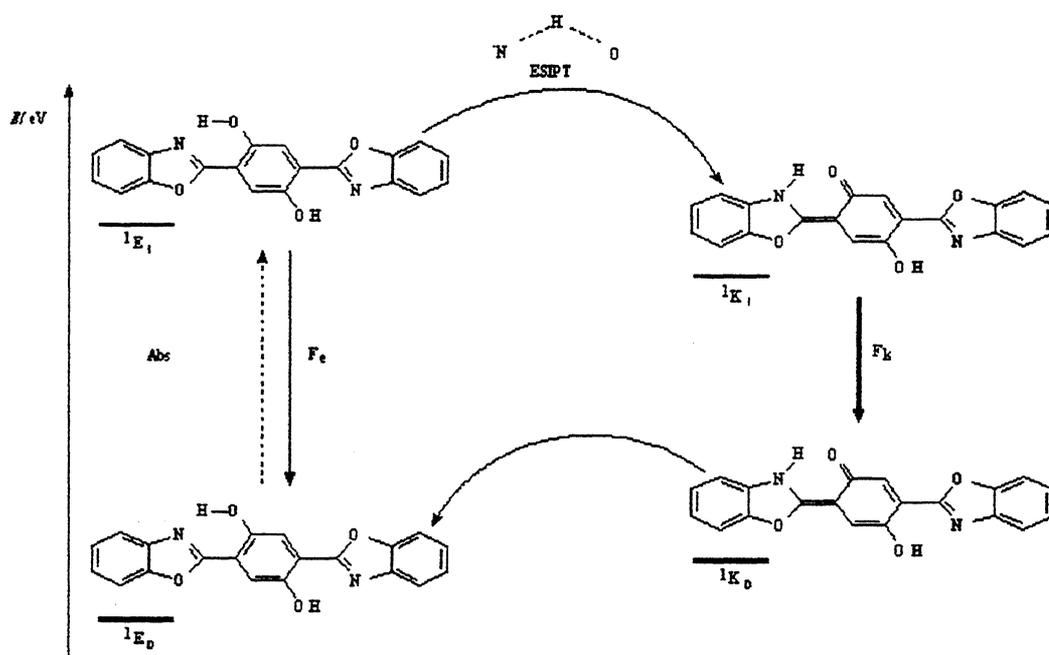
Se a espécie presente for do tipo íon-par, a separação de cargas é facilitada por um meio de alta constante dielétrica. Portanto, o efeito do solvente pode ser usado para distinguir entre os dois mecanismos (polar ou não polar). Sendo os mecanismos contraditórios, alguns autores defendem o caráter iônico <sup>56,57</sup> e outros acreditam na forma quinóide <sup>55,58</sup>. Devendo a estrutura real estar em um ponto intermediário a ambos <sup>35</sup>.

Embora o comportamento espectroscópico do BBHQ e BBMP tenha sido largamente estudado <sup>10,18-28</sup>, acreditamos que podemos contribuir na tentativa de elucidar certos fenômenos envolvidos neste processo. Discute-se se a transição do próton ocorre através de uma redistribuição vibracional sem barreira de

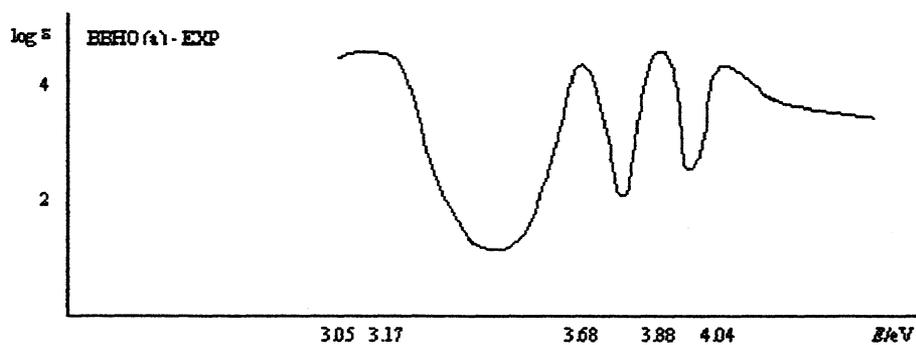
potencial, ou se ocorre por próton tunelamento através de uma barreira de potencial <sup>22</sup>. Um entendimento completo da estrutura destes compostos tanto no estado fundamental quanto no primeiro estado excitado, em ambos <sup>1</sup>E e as formas tautoméricas <sup>1</sup>K, é muito importante para o assinalamento das espécies emissoras de radiação.

Com bases nestas afirmações podemos traçar qualitativamente um diagrama de Jablonsky para esta família de compostos elucidando a dupla emissão fluorescente (Figura 12). Posteriormente retornaremos a este diagrama para uma interpretação quantitativa das barreiras e valores apresentados.

a)



b)



**Figura 12:** a) Diagrama de Jablonsky para a BBHQ e seus derivados.  
 b) Espectro de Absorção da BBHQ (composto 1 - Figura 9 - página 26)

### 1.3 - Métodos Teóricos

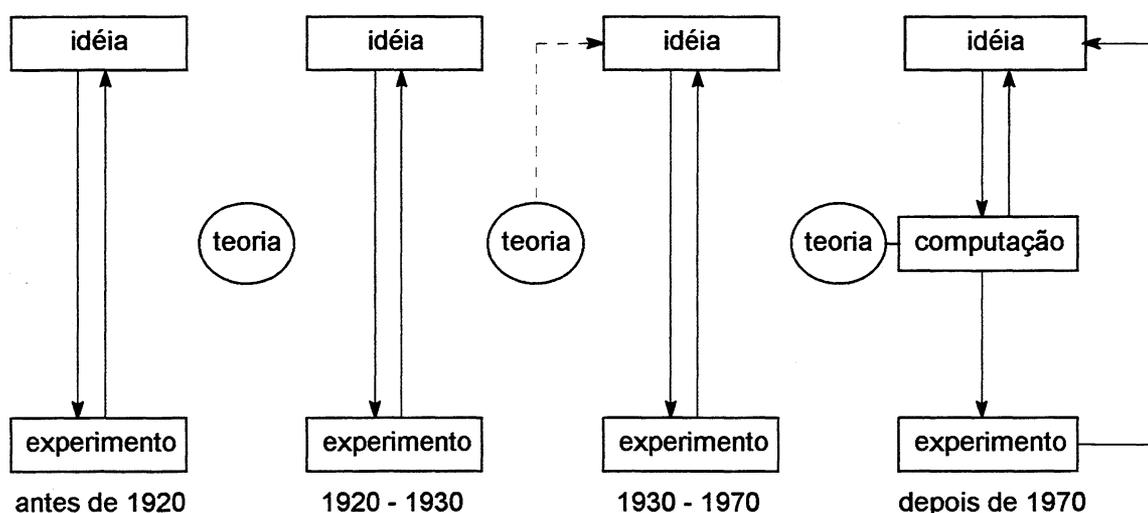
O avanço na área de computação é impressionante e incontestável. Sua velocidade atinge níveis inimagináveis quando comparado com outros setores de tecnologia de ponta.

O fato é que, atualmente, conseguimos realizar em poucos minutos com um computador pessoal de baixo custo, o que a pouco mais de uma década levava horas para ser feito em caríssimos *mainframes* (computadores de grande porte).

Este avanço permitiu a química colocar em prática uma série de métodos teóricos poderosos, e na busca por novas estruturas químicas com propriedades técnicas de interesse específico o químico hoje ganha o apoio crescente do computador. Esta evolução pode ser cunhada pela sigla CAMD - *Computer Assited Molecular Design* ( Modelagem Molecular Assistida por Computador) <sup>6</sup>. Com o uso deste conceito as possibilidades tomam rumos antes impensáveis. CAMD fornece uma série de ferramentas permitindo sua utilização em moléculas cada vez mais complexas. Em termos concretos estas ferramentas não são nada além de pacotes de softwares os quais vem sendo desenvolvidos e aprimorados para efetuarem um grande número de tarefas em diversas áreas tais como química quântica, termodinâmica, espectroscopia, cinética e novos materiais.

Um dos maiores usos é na geração de novas estruturas químicas, seja pela construção das mesmas à partir de átomos isolados, seja pela modificação de estruturas já existentes disponíveis, por exemplo, em bancos de dados.

A evolução histórica da interação entre a teoria e o experimento é resumidamente apresentada no diagrama abaixo (Figura 13) <sup>59,60</sup>. Essa união produziu grandes mudanças nos planejamentos sintéticos, uma vez que fornece dados antes só obtidos por medidas experimentais.



**Figura 13:** Diagrama esquemático teoria x experimento

A comparação de diferentes estruturas espaciais e suas propriedades, por exemplo o espaço ocupado por um fragmento molecular ou a distribuição de carga elétrica e sua superfície

de potencial, cresce em importância. Estas observações, as quais tornaram-se possíveis à partir do uso massivo de CAMD, levam freqüentemente a clarificação dos fenômenos estudados.

Simulações computacionais economizam tempo de experimento e aproximam a pesquisa teórica cada vez mais ao planejamento do experimento laboratorial. Uma vez que um estudo sintético de uma grande quantidade de estruturas apresenta-se extremamente lento e dispendioso, a química computacional vem suprir a necessidade de respostas rápidas e em geral precisas, a um custo baixo.

Por exemplo, o computador pode ser utilizado para testar se um inibidor encaixa no sítio ativo de uma enzima ou não. Isto pode ser feito muito mais rápido e acima de tudo com grande economia de recursos humanos e materiais do que quando comparamos com a rota normal via experimento laboratorial.

De uma forma geral os cálculos são feitos de forma planejada e lógica, seguindo um procedimento conforme a seqüência:

i) A estrutura molecular da molécula é desenhada com auxílio da interface gráfica.

ii) A nova estrutura projetada é então submetida aos cálculos teóricos e seu resultado comparado com o alvo requerido. Se o alvo não é atingido, a estrutura pode ser modificada facilmente de maneira a melhorar a propriedade desejada, e recalculada novamente.

A otimização das estruturas por tentativa e erro não é mais feita em semanas de trabalho no laboratório, mas sim rapidamente e com boa precisão usando o computador. O grau de

confiança dos resultados, já bastante altos, tende a crescer cada vez mais com o uso destas técnicas.

Os pacotes de programas tem como prioridade a redução dos gastos em pesquisa pelas seguintes operações:

- Otimização e construção de estruturas moleculares.
- Cálculos de propriedades de moléculas não sintetizadas.
- Execução de sínteses controladas.

Estes recursos encontram potencial para utilização nos mais variados campos como no caso do CADD (*Computer Aided Drugs Design*), catálise, micro-eletrônica e modelagem de reações.

Entre estes um importante campo é o estudo de corantes, uma vez que estas estruturas são objetos de intensa pesquisa química e física<sup>5</sup>. Através de inúmeras informações disponíveis tem sido possível estimar a relação teórica entre estrutura química e cor, ou até mesmo intensidade de cor, as quais são importantes características de um corante<sup>6</sup>.

## 2 OBJETIVOS

Nossa proposta para este trabalho é a de aproveitarmos toda a experiência adquirida pelo grupo nesta linha de compostos heterocíclicos para:

- Estudar quali e quantitativamente os fenômenos envolvidos na BBHQ e seu derivado BBMP, principalmente na região da transferência protônica
- Apresentar uma seqüência de cálculos a serem aplicados em estruturas benzazolas.

Esta seqüência visa maximizar as vantagens de cada método em função dos parâmetros empregados para sua aproximação. Com este procedimento desejamos que os resultados teóricos obtidos possam reproduzir com mais fidelidade os valores experimentais.

- Estudar sobre ponto de vista preditivo a aplicabilidade destes métodos sobre esta família de moléculas.

Para atingirmos êxito nestas propostas utilizamos cálculos de orbitais moleculares semi-empíricos com a aproximação AM1 (*Austin Model 1* <sup>61</sup>). Também foi realizado um estudo espectroscópico com os métodos HAM/3 (*Hydrogen Atoms in Molecule version 3* <sup>62</sup>) e INDO/S-CI (*Intermediate Neglet of Differential Overlap / Spectra - Configuration Interaction* <sup>63</sup>).

### 3. METODOS SEMI-EMPÍRICOS

Cálculos semi-empíricos e *ab initio* vem sendo largamente utilizados no estudo de inúmeros compostos orgânicos e prestam-se para fornecer este tipo de informação, entretanto apenas alguns poucos trabalhos teóricos sobre ESIPT tem sido relatados <sup>26-28, 35, 64</sup>.

Com base nestas informações iniciamos o trabalho a partir de uma avaliação dos métodos teóricos disponíveis para sua aplicação em um estudo de geometrias moleculares e propriedades espectroscópicas., com objetivo de aprofundarmos nosso entendimento no processo de transferência protônica.

Consideramos os prós e contras de cada método na escolha dos mais adequados para aplicarmos sistematicamente sobre um grupo de moléculas com uma estrutura padrão.

Na parte experimental o passo inicial é a otimização geométrica das estruturas, seguida do estudo espectroscópico teórico das espécies envolvidas nesta transição. Os resultados deste trabalho foram recentemente divulgados <sup>25a-b</sup>, abrindo o caminho para o seguimento deste projeto com a avaliação do efeito de grupos substituintes do sistema cromóforo principal <sup>29-d, 25-b</sup>.

### 3.1 - Aproximações Nos Métodos Semi-Empíricos

Temos muitas opções na escolha do método mais adequado para o cálculo teórico. Esta diferença está baseada na diferença existente entre os conjuntos de funções e parâmetros utilizados na aproximação do método. As aproximações podem variar de empíricas até totalmente teórica (métodos *ab initio*). Entre estes dois extremos temos o terreno bastante fértil dos métodos semi-empíricos. Na seção a seguir, superficialmente, e no apêndice I, com mais detalhamento, temos uma consideração da teoria do orbital molecular sob o ponto de vista *ab initio*, com os cálculos das funções de onda envolvendo a avaliação de um número de integrais seguido de um procedimento para cálculo auto-consistente (SCF - Self Consistent Field). No restante do capítulo pretendemos, baseados na estrutura da teoria *ab initio*, desenvolver algumas aproximações que evitam a avaliação de muitas integrais de difícil cálculo e que fazem uso de dados experimentais como parâmetros para substituição destas integrais. Nestes métodos não tenta-se derivar as propriedades moleculares diretamente a partir dos princípios da mecânica quântica, mas busca-se preferencialmente interpretar a correlação com os dados experimentais.

### 3.1.1. - Aproximação Hartree-Fock

Encontrar e descrever soluções aproximadas da equação de Schrödinger tem sido em desafio e uma preocupação para os químicos desde os primórdios da Química quântica, exceto para problemas de um elétron cuja solução é exata. A aproximação de Hartree-Fock é central na química e tem um papel muito importante. Normalmente constitui-se no primeiro passo para a compreensão e elucidação do problema multi-eletrônico. Encontramos no apêndice I o embasamento com o qual podemos traçar as idéias básicas desta aproximação.

Iniciando com  $H\Psi = E\Psi$ , matematicamente  $\Psi$  é tratada como combinação linear de orbitais atômicos (LCAO).

$$\Psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + \dots + c_n\psi_n$$

onde  $c_i$  são os coeficientes das funções de onda  $\psi_i$ .

Cada MO é uma combinação de AO  $\phi_i$  (Funções de Base)

$$\phi_i = \sum C_{\mu i} \chi_{\mu}$$

sendo  $C_{\mu i}$  coeficientes dos spin orbitais  $\chi_{\mu}$ .

A função de onda mais simples, a qual pode ser usada para descrever o estado fundamental de um sistema de N-elétrons, é um determinante de Slater, aproximada por um produto

antissimetrizado de spin-orbitais (ex. STO - *Slater Type Orbital*)

$$|\Psi_0\rangle = |\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_N\rangle$$

Sendo que o conjunto de orbitais atômicos é chamado de função de base.

As bases são expressões matemáticas que descrevem as propriedades dos orbitais atômicos.

Tanto em métodos *ab-initio* quanto semi-empíricos são utilizadas fórmulas matemáticas das funções de onda para aproximarmos os orbitais moleculares. Os tipos de funções mais comuns são os STO e GTO (*Slater Type Orbitals* and *Gaussian Type Orbitals* - Apêndice I)

### 3.1.2 - SCF

O princípio variacional nos diz que a melhor função de onda é aquela que nos fornece a menor energia possível

$$E_0 = \langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle$$

Onde H é o Hamiltoniano eletrônico completo. Minimizando  $E_0$  com respeito a escolha dos spin orbitais, pode-se derivar a equação de Hartree-Fock, a qual determina o conjunto ótimo de spin orbitais. A equação de Hartree-Fock é uma equação de autovalor da forma,

$$f(i) \chi(\mathbf{x}_i) = \varepsilon \chi(\mathbf{x}_i)$$

onde  $f(i)$  é o operador efetivo de um elétron,  $\varepsilon$  são os valores da energia do sistema em função do conjunto de coordenadas  $(\mathbf{x}_i)$ , sendo chamado operador de Fock [ $f(i)$ ] expresso da seguinte forma

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

Com o primeiro termo representando o operador da energia cinética do elétron  $i$  ( $\nabla_i^2$ ), e no segundo termo é expressa a atração elétron-núcleo ("caroço" com carga  $Z_A$  e distância ao elétron  $r_{iA}$ ).

$v^{HF}(i)$  é a média do potencial sentido pelo  $i$ -ésimo elétron devido a presença de outros elétrons. A essência da aproximação de Hartree-Fock é substituir o problema multi-eletrônico por um problema de um elétron no qual a repulsão eletrônica é tratada como uma média. O potencial de Hartree-Fock  $v^{HF}(i)$  é o equivalente do campo sentido pelo  $i$ -ésimo elétron, dependendo do spin orbital dos outros elétrons (isto é o operador de Fock depende de suas autofunções). Então a equação de Hartree-Fock é não-linear e deve ser resolvida iterativamente. O procedimento para resolução desta equação é chamado método do campo auto-consistente (SCF - *self consistent field*)

O conceito básico do método SCF é muito simples. Através de uma tentativa inicial de um conjunto de spin orbitais pode-se calcular o campo médio (isto é  $v^{HF}$ ) sentido por cada elétron e então resolver a equação de autovalores para um novo conjunto de spin orbitais. Utilizando este novo spin orbital, pode-se calcular novos campos e repetir o procedimento até atingir auto-consistência.

Todos os métodos Hartree-Fock, semi-empírico e teoria de funcional de densidade (DFT - *Density Functional Theory*) requerem a solução de uma equação do tipo:

$$\sum_{\nu} F_{\mu\nu} C_{\nu i} = \epsilon_i \sum_{\nu} S_{\mu\nu} C_{\nu i}$$

Mas  $F$  depende de  $C$ , então é necessário resolver iterativamente até  $F$  e  $C$  atingirem a auto consistência.

As Eq. de Roothan-Hall <sup>65-67</sup> são mais facilmente resolvidas utilizando métodos matriciais.

onde  $C_{\nu i}$  relaciona os orbitais moleculares  $\phi_i$  e as funções spin-orbitais  $\chi_{\nu}$  conforme  $\phi_i = \sum C_{\nu i} \chi_{\nu}$ .

$C$  é a matriz quadrada dos coeficientes  $C_{\nu i}$

$F$  é a matriz de Fock onde  $F_{\mu\nu} = \langle \chi_{\mu} | F | \chi_{\nu} \rangle$

$S$  é a matriz de Overlap (sobreposição) com  $S_{\mu\nu} = \langle \chi_{\mu} | \chi_{\nu} \rangle$

$\epsilon$  é a matriz diagonal de autovalores, com as energias dos orbitais e os elementos são  $\epsilon_{mi} = \delta_{mi} \epsilon_i$

A forma matricial da equação de Roothan-Hall mais conhecidas como Equação de Roothan (Equação Secular) fica como:

$$FC = SC\epsilon$$

$C$  - autovetores e  $\epsilon$  - autovalores.

*Ab-initio*, semi-empíricos e DFT tratam a combinação linear de orbitais por processos iterativos que atingem a auto consistência e minimizam a energia do sistema.

A combinação de menor energia é utilizada para descrever a molécula.

### 3.2 - Semi-empíricos - tipos de aproximações

É importante notar que algumas condições gerais devem ser satisfeitas por um método semi-empírico se desejamos construir uma base crítica para discutirmos a estrutura eletrônica de moléculas grandes. Primeiramente os métodos devem ser simples o bastante para permitirem seu uso em sistemas grandes sem grande esforço computacional. Mesmo que algumas aproximações sejam introduzidas, as características químicas com conseqüências importantes devem ser consideradas como, por exemplo, a estabilidade eletrônica em diferentes níveis de orbital, o caráter direcional da capacidade ligante de um orbital atômico e a repulsão inter-eletrônica devem ser tratados realisticamente pelo método. Busca-se também uma teoria cujos resultados possam ser interpretados com detalhe para usa-los como apoio as hipóteses qualitativas. Finalmente a teoria deve ser geral o bastante para levar em conta todos elétrons quimicamente efetivos. Normalmente isto significa os elétrons de valência <sup>68</sup>.

Entre os fatores que pesam na decisão entre os métodos temos: (1) o tamanho do sistema, (2) o tempo computacional disponível e (3) a precisão dos resultados (acuracidade) desejada no estudo <sup>69</sup>.

A teoria do Orbital Molecular é baseada na Eq. Schrödinger

$$H\Psi = E\Psi$$

onde:

$\Psi$  é a Função de Onda que descreve um orbital.

H é o operador hamiltoniano.

E é a energia de um elétron em um orbital do sistema.

A energia eletrônica total é a soma das energias de cada elétron.

$$E = \int \Psi H \Psi \, d\tau$$

Algumas características importantes da Equação de Schrödinger independente do tempo:

- solução exata não é possível.
- aproximações são necessárias para viabilizar os cálculos.
- aproximação de Born-Oppenheimer. Separa os graus de liberdade nuclear e eletrônicos.
- utilização da teoria de orbitais moleculares (TOM).

Para tornarmos estas equações matematicamente tratáveis um número de aproximações são feitas. Isto gera um grande número de métodos diferentes.

A principal diferença entre os métodos semi-empíricos é a forma como vai calcular os elementos da Matriz de Fock: onde podem ser utilizados parâmetros como potencial de ionização (teorema de Koopmann) ou funções aproximadas, eliminando integrais de dois-elétrons e multi-centro.

Apresenta como vantagens

- baixo custo:  $N^3$
- boa precisão
- aplicável em sistemas grandes: 300 átomos

Porém tem algumas desvantagens

- precisão depende dos parâmetros
- parâmetros não disponíveis para todos elementos
- função de base mínima é inadequada à solução de alguns problemas.

Nos métodos semi-empíricos a estrutura SCF é mantida o mais possível, e somente algumas integrais são substituídas por parâmetros empíricos. Os métodos são baseados nas aproximações ZDO, NDDO e INDO.

De acordo com o método utilizado uma série de aproximações são feitas.

ZDO            *Zero Differential Overlap*

- CNDO: *Complete Neglet of Differential Overlap*

INDO   *Intermediate Neglet of Differential Overlap*

- MINDO/3

NDDO   *Neglet of Diatomic Differential Overlap*

- MNDO: *Modified Neglet of Diatomic Overlap*
- AM1: *Austin Model 1*
- PM3: *Parametric Model 3*

### 3.2.1 - ZDO (Zero-differential overlap approximation)

As aproximações semi-empíricas permitem a economia de cálculo de um número de integrais importantes no formalismo *ab initio*, através do uso de parâmetros experimentais. Isto possibilita a aplicação em sistemas cada vez mais complexos contendo inúmeros átomos "pesados".

Deve-se ter em mente que a parte mais difícil e consumidora de tempo para solução nas teorias de combinação linear de orbitais atômicos (LCAO - *Linear Combination of Atomic Orbitals*) é a avaliação de um grande número de integrais de repulsão eletrônica. Sabe-se também que um grande número destas integrais tem valores próximos a zero, especialmente aquelas entre elétrons centrados em átomos diferentes. Desta forma é interessante no desenvolvimento de um método aproximado a desconsideração sistemática das integrais com valores pequenos. Isto é feito pela aproximação ZDO (*Zero-differential overlap approximation*)<sup>70</sup>.

Na aproximação ZDO temos que as integrais de repulsão eletrônica entre o elétron (1)  $[\phi_\mu^*(1)\phi_\nu(1)]$  e o elétron (2)  $[\phi_\lambda^*(2)\phi_\sigma(2)]$  são nulas, a menos que  $\mu = \nu = \lambda = \sigma$

$$\text{Ou, matematicamente: } \langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle = \langle \mu\mu | \lambda\lambda \rangle = \delta_{\mu\nu} = \delta_{\lambda\sigma}$$

Isto, empiricamente, significaria desprezar as interações entre nuvens espalhadas em dois centros.

De forma coerente as integrais de interpenetração (*Overlap*),

$$S_{\mu\nu} = \int \phi_{\mu}^*(1)\phi_{\nu}(1) d\tau_1$$

também são iguais a zero.

As integrais nucleares não são desprezadas mas são tratadas de uma maneira empírica de forma a levar em consideração todos os possíveis efeitos de interpenetração de orbitais.

Se a aproximação ZDO é utilizada para todos os pares de orbitais atômicos, a equação de Roothan para a combinação linear de orbitais atômicos (LCAO) para uma molécula em camada fechada pode ser escrita simplesmente como

$$F C = C \epsilon$$

C -autovetores e  $\epsilon$  autovalores.

Esta aproximação simplifica os cálculos das funções de onda, principalmente por eliminar as integrais de dois elétrons. Em particular todas as integrais de três e quatro centros tornam-se zero. Embora este procedimento introduza um certo erro existe uma certa consistência entre desprezar a integral de interpenetração **S** e a repulsão eletrônica, ocorrendo uma compensação entre as interações.

Na aproximação ZDO a teoria mais elementar que considera as características de repulsão eletrônica é o CNDO (*Complete Neglete of Differential Overlap*) introduzida por Pople <sup>71</sup>. Somente os elétrons de valência são tratados explicitamente, as camadas internas são consideradas como parte de um núcleo rígido e desta forma elas modificam o potencial nuclear no Hamiltoniano mono-eletrônico. O conjunto de bases dos orbitais atômicos também é o conjunto de valência (1s para hidrogênio, 2s, 2px, 2py, 2pz para carbono, nitrogênio, oxigênio, etc.).

No CNDO temos que:

Substitui-se a matriz de interpenetração **S** pela unidade na equação de Roothan e desconsidera-se as integrais de dois elétrons na normalização dos orbitais moleculares.

As integrais de repulsão que não são desprezadas são consideradas iguais para todos os orbitais de um par de átomos:

$$\langle \mu\mu | \lambda\lambda \rangle = \gamma_{AB} \text{ para } \phi_{\mu} \text{ em A e } \phi_{\lambda} \text{ em B}$$

As integrais de dois centros:

$$\int \phi_{\mu}(1) V_B(1) \phi_{\lambda}(1) d\tau_1$$

Onde  $V_B$  é o potencial devido ao núcleo e aos elétrons internos do átomo B e o orbital  $\phi_\mu$  pertence ao átomo A. São substituídas pelos parâmetros  $V_{AB}$ .

As integrais de ressonância,  $h_{\mu\nu}$  são substituídas por parâmetros empíricos:

$$h_{\mu\nu} = \beta_{AB} S_{\mu\nu} \text{ para } \phi_\mu \text{ em A e } \phi_\lambda \text{ em B}$$

Onde desenvolveu-se várias formas de parametrização para escolha dos valores de  $\gamma_{AB}$ ,  $V_{AB}$  e  $\beta_{AB}$ .

### 3.2.2 - Aproximação INDO

O método INDO<sup>72</sup> foi uma melhora sobre o CNDO, porque a diferencial de interpenetração ou sobreposição (*Overlap*) entre AOs no mesmo átomo não é desconsiderada nas integrais de repulsão eletrônica em um centro, mas somente nas integrais de dois centros. Neste caso poucas integrais de dois elétrons são desconsideradas comparando com o CNDO; no restante das aproximações os métodos são semelhantes. Os resultados do INDO melhoram muito em relação ao CNDO quando a distribuição de *spin*

eletrônico é importante (ex: espectro de ressonância de *spin*) e, ao mesmo tempo, o incremento computacional requerido é insignificante.

Sabe-se que a antissimetria de uma função de onda completa requer que elétrons de *spin* paralelo não ocupem regiões próximas no espaço e, conseqüentemente, dois elétrons em diferentes orbitais atômicos do mesmo átomo terão uma energia de repulsão em média menor que se tivessem *spins* paralelos.

Os métodos baseados no formalismo INDO e CNDO são muito semelhantes para as aproximações básicas, exceto para os termos de um elétron. A expressão geral para os elementos da matriz de Fock sem as aproximações para integrais de um centro são (vide Apêndice I)

$$\mathbf{F}_{\mu\mu}^{\alpha} = \mathbf{U}_{\mu\mu} + \sum^A [\mathbf{P}_{\lambda\sigma} \langle \mu\mu | \lambda\sigma \rangle - \mathbf{P}_{\lambda\sigma}^{\alpha} \langle \mu\lambda | \mu\sigma \rangle] \\ + \sum^{B \neq A} (\mathbf{P}_{BB} - Z_B) \gamma_{AB}$$

$\mu$  no átomo A

$Z_B$  carga do "caroço" de B

$$\mathbf{F}_{\mu\nu}^{\alpha} = \mathbf{U}_{\mu\mu} + \sum^A [\mathbf{P}_{\lambda\sigma} \langle \mu\mu | \lambda\sigma \rangle - \mathbf{P}_{\lambda\sigma}^{\alpha} \langle \mu\lambda | \nu\sigma \rangle]$$

$\mu \neq \nu$  ambos no átomo A

$$\mathbf{F}_{\mu\nu}^{\alpha} = \frac{1}{2} (\beta_A^0 + \beta_B^0) \mathbf{S}_{\mu\nu} - \mathbf{P}_{\mu\nu}^{\alpha} \gamma_{AB}$$

$\mu$  no átomo A,  $\nu$  no átomo B

Agora para especificarmos as integrais de um centro, utilizando a notação de Dirac e assumindo que orbitais 2s e 2p possuem a mesma componente radial, podemos escrever

$$\langle ss|ss\rangle = \langle ss|xx\rangle = \mathbf{F}^0 = \gamma_{AA}$$

$$\langle sx|sx\rangle = 1/3 \mathbf{G}^1$$

$$\langle xy|xy\rangle = (3/25) \mathbf{F}^2$$

$$\langle xx|xx\rangle = \mathbf{F}^0 + (4/25) \mathbf{F}^2$$

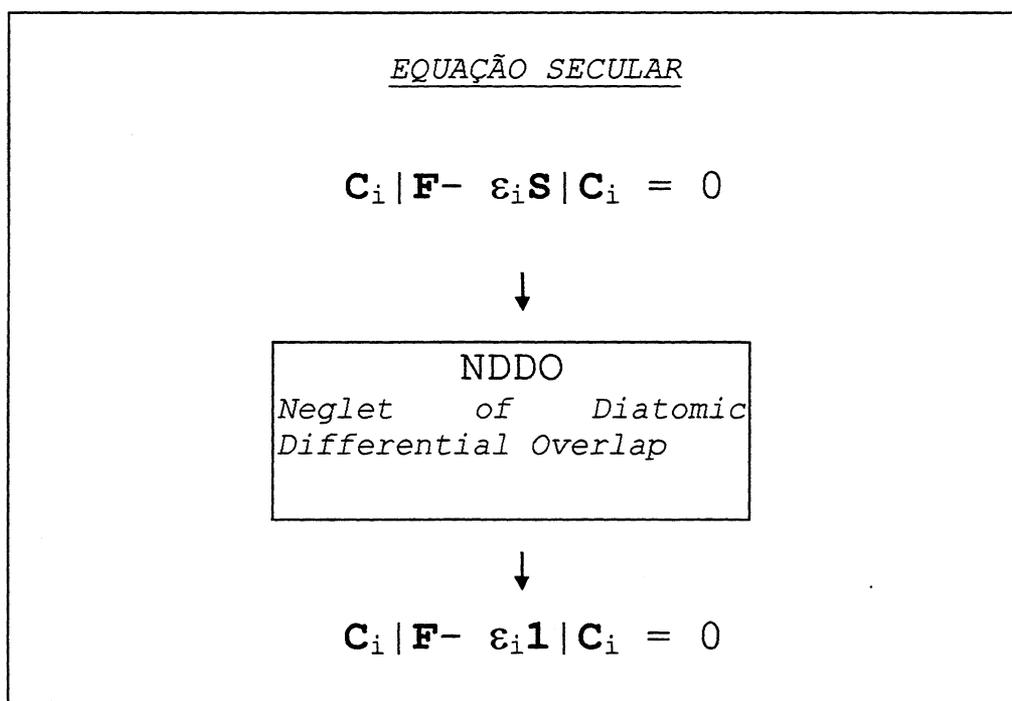
$$\langle xx|yy\rangle = \mathbf{F}^0 + (2/25) \mathbf{F}^2$$

e expressões similares para  $\langle ss|zz\rangle$ , etc. Os parâmetros de Slater-Condon <sup>73</sup>  $\mathbf{F}^0$ ,  $\mathbf{G}^1$  e  $\mathbf{F}^2$  são integrais de dois elétrons envolvendo componentes radiais dos orbitais atômicos. Os valores de  $\mathbf{F}^0$  são avaliados teoricamente enquanto que os valores para  $\mathbf{G}^1$  e  $\mathbf{F}^2$  são escolhidos empiricamente para melhor ajustarem os níveis energéticos atômicos. Os valores das integrais nucleares mono-atômicas são retirados semi-empiricamente pela subtração dos termos de interação eletrônica através do potencial de ionização e afinidade eletrônica dos estados eletrônicos apropriados.

### 3.2.3 - Aproximação NDDO (Neglet of Diatomic Differential Overlap)

Cálculos nesta aproximação foram introduzidos por Dewar<sup>74,75</sup>, e a principal característica desta aproximação é a manutenção das interações dipolo-dipolo, desde que as integrais do tipo  $\langle s_{A p_A} | s_{B p_B} \rangle$  sejam incluídas.

Uma representação da aproximação NDDO pode ser vista esquematicamente na figura a seguir:



**Figura 14:** Esquema da aproximação NDDO

O método NDDO foi uma melhoria do INDO no qual as diferenciais de *Overlap* são desconsideradas somente entre orbitais atômicos (OAs) centrados em átomos diferentes.

$$\phi_{\mu}^*(1)\phi_{\nu}(1)dr_1 = 0 \quad \text{somente quando } \mu \text{ e } \nu \text{ estão em átomos} \\ \text{diferentes.}$$

Esta consideração reduz a matriz de interpenetração (*Overlap*) a uma matriz unitária.

Sendo esta aproximação mais justificável que CNDO ou INDO ela serviu de base para os desenvolvimentos dos Métodos MNDO, AM1 e PM3.

- Método MNDO <sup>75-80</sup>

O MNDO foi desenvolvido pelo professor Walter Thiel na Universidade de Zurique. O método foi parametrizado para vários elementos pesados e depois estendido o trabalho para alguns metais de transição <sup>75</sup>.

Como discutido anteriormente nas aproximações semi-empíricas do tipo INDO <sup>81</sup> (3.2.2 - página 54), o número de integrais de repulsão eletrônicas é grandemente reduzido pela aproximação dos elétrons de valência, e por desconsiderar todas as integrais envolvendo interpenetração exceto para integral de

ressonância de um elétron ( $\beta_{\mu\nu}$ ) e integrais de troca em um centro  $\langle\mu\nu|\mu\nu\rangle$ .

A aproximação dos elétrons de valência e a desconsideração das integrais de repulsão eletrônica também são utilizadas na aproximação NDDO<sup>82</sup>. Mas as outras considerações feitas pelo INDO são pouco justificáveis como as integrais de repulsão  $\langle\mu\mu|vv\rangle$  entre orbitais centrados no átomo A e no átomo B são ajustadas para ser iguais ( $=\gamma_{AB}$ ). No MNDO estas integrais não são consideradas iguais e de fato não o são<sup>82</sup>.

O tratamento feito sobre moléculas de camada fechada (*closed-shell*) e para seus elétrons de valência, sendo estes assumidos como movimentando-se no campo gerado por um "caroço" composto do núcleo e os elétrons interiores. Os orbitais moleculares de valência ( $\psi_i$ ) são representados pela combinação linear dos orbitais atômicos de valência ( $\phi_v$ ).

Os coeficientes  $C_{vi}$  são obtidos a partir da Equação de Roothaan<sup>65,66</sup> que na aproximação NDDO assume a forma

$$\sum (\mathbf{F}_{\mu\nu} - \mathbf{E}_i \delta_{\mu\nu}) \mathbf{C}_{vi}$$

Onde  $\mathbf{E}_i$  é a matriz de autovalores e  $\delta_{\mu\nu}$  é o delta de Kronecker. Os elementos da matriz de Fock são a soma do Hamiltoniano nuclear de um elétron ( $H_{\mu\nu}$ ) mais a parte de dois elétrons ( $G_{\mu\nu}$ ) e a energia eletrônica é dada por

$$\mathbf{E}_{el} = \frac{1}{2} \sum \sum \mathbf{P}_{\mu\nu} (\mathbf{H}_{\mu\nu} + \mathbf{F}_{\mu\nu})$$

Onde P é o elemento da matriz de densidade.

Assumindo que os orbitais atômicos  $\phi_\mu$  e  $\phi_\nu$  estejam centrados no átomo A e os orbitais atômicos  $\phi_\lambda$  e  $\phi_\sigma$  estejam no átomo B (B  $\neq$  A). Os elementos da matriz de Fock são:

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_{\mu\mu} &= \mathbf{U}_{\mu\mu} + \sum_B \mathbf{V}_{\mu\mu,B} \\ &+ \sum^A [\mathbf{P}_{\nu\nu} [\langle \mu\mu | \nu\nu \rangle - \frac{1}{2} \langle \mu\nu | \mu\nu \rangle]] \\ &+ \sum \sum^{B \neq A} \mathbf{P}_{\lambda\sigma} \langle \mu\mu | \lambda\sigma \rangle \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_{\mu\nu} &= \sum_B \mathbf{V}_{\mu\nu,B} + \frac{1}{2} \mathbf{P}_{\mu\nu} [3 \langle \mu\nu | \mu\nu \rangle - \langle \mu\mu | \nu\nu \rangle] \\ &+ \sum \sum^{B \neq A} \mathbf{P}_{\lambda\sigma} \langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle \end{aligned}$$

$$\mathbf{F}_{\mu\lambda} = \beta_{\mu\lambda} - \frac{1}{2} \sum \sum^{B \neq A} \mathbf{P}_{\nu\sigma} \langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle$$

Os seguintes termos aparecem na matriz de Fock:

- energias de um centro e um elétron  $\mathbf{U}_{\mu\mu}$  os quais representam a soma da energia cinética do elétron no orbital atômico  $\phi_\mu$  no átomo A e a energia potencial devido sua atração pelo "caroço" do átomo A.

- integrais de repulsão de um-centro e dois-elétrons, integrais de Coulumb (=  $g_{\mu\nu}$ ) e integral de troca (=  $h_{\mu\nu}$ )
- integral de ressonância de dois-centros um elétron ( $\beta_{\mu\lambda}$ ).
- atrações de dois-centros e um-elétron  $V_{\mu\nu.B}$  entre um elétron na distribuição  $\psi_\mu\psi_\nu$  no átomo A e o "caroço" do átomo B.
- integral de repulsão eletrônica de dois-centros e dois-elétrons  $\langle\mu\nu|\lambda\sigma\rangle$ .
- a energia total da molécula é a soma das energias eletrônicas e das repulsões entre os "caroços" dos átomos A e B.

$$E_{tot}^{mol} = E_{el} + \sum_{A < B} \sum E_{AB}^{core}$$

O calor de formação é obtido da energia total pela diminuição das energias eletrônicas e adição dos calores experimentais de formação dos átomos na molécula <sup>83</sup>.

$$\Delta H_f^{mol} = E_{tot}^{mol} - \sum_A E_{el}^A + \sum_A \Delta H_f^A$$

Na aproximação MNDO vários termos da matriz de Fock não são avaliados analiticamente, sendo determinados ou dos dados experimentais ou de expressões semi-empíricas que contenham parâmetros numéricos ajustáveis para a reprodução dos dados experimentais.

Os termos de um-centro  $U_{\mu\mu}$ ,  $g_{\mu\nu}$  e  $h_{\mu\nu}$  são tratados como no método INDO, sendo avaliados utilizando um procedimento baseado no trabalho de Oleari <sup>84</sup>, no qual as energias teóricas de diversos estados de valência de átomos e seus íons são ajustados para seus valores espectroscópicos correspondentes. Os valores semi-empíricos para as integrais de repulsão de um-centro  $g_{\mu\nu}$  e  $h_{\mu\nu}$  são muito menores que seus valores analíticos. Esta redução é atribuída a correlação Coulombica entre movimentos dos elétrons, os quais tendem a ficar separados para diminuir sua repulsão <sup>85</sup>. Esta aproximação permite alguns efeitos de correlação serem considerados mesmo que, formalmente sejam desprezados <sup>85</sup>.

As integrais de repulsão de dois-centros representam a energia de interação entre a distribuição de carga no átomo A com a distribuição de densidade no átomo B. Classicamente estas integrais podem ser expandidas em termos de interações multipolo-multipolo [ Ver ref. 86 e Apêndice II para um maior detalhamento].

Para calcularmos as distâncias entre as cargas para uma dada distância inter-atômica e a separação de cargas do dipolo e quadrupolo utilizamos o formalismo da aproximação Mataga-Nishimoto <sup>87</sup>.

No desenvolvimento do MNDO foram investigadas funções para atração "caroço"- elétron e repulsão "caroço"- "caroço" .

Onde o efeito do núcleo atômico é simulado pela distribuição de carga na camada de valência ss a qual como o núcleo não possui multipolos maiores que o momento monopolo.

A interação eletrostática líquida entre dois átomos neutros deve aproximadamente ir a zero para todos os valores de  $R_{AB}$  desde que as repulsões e atrações envolvidas cancelam-se mutuamente<sup>75</sup>.

As quantidades restantes na aproximação MNDO são as integrais de ressonância  $\beta_{\mu\nu}$ , a qual fornece a principal contribuição para a energia de ligação da molécula<sup>88</sup>. Assume-se esta proporcional as integrais de sobreposição correspondentes  $S_{\mu\nu}$ .

$$(\beta_{\mu\nu} \propto S_{\mu\nu} ).$$

As integrais de sobreposição entre os orbitais atômicos de Slater são avaliadas analiticamente, sendo os expoentes dos orbitais tratados como parâmetros ajustáveis<sup>75</sup>.

A principal diferença entre as aproximações NDDO e INDO está no tratamento das integrais de repulsão de dois-centros e atrações "caroço"-elétron de dois centros. Sendo que NDDO fornece um tratamento mais próximo para a matriz de Fock completa desde que mantém todos os termos envolvendo integrais de sobreposição mono-atômicas. Isto leva a resultados mais acurados que no caso do INDO. De um ponto de vista eletrônico as repulsões elétron-elétron de dois centros e as atrações de "caroço"-elétron são representadas como uma média esférica no INDO, enquanto no NDDO a direcionalidade da ligação química é garantida pela

dependência angular destes termos, não sendo somente levada em conta pela integral de ressonância como no caso do INDO.

Na figura seguinte um sumário das limitações do MNDO em relação aos dados experimentais <sup>75</sup>.

LIMITAÇÕES DO MNDO

Moléculas estericamente impedidas são muito instáveis.  
Anéis de quatro membros são mais estáveis que na prática.  
Ligações de hidrogênio são virtualmente inexistentes.  
Barreiras de Ativação são geralmente muito altas.  
Substituintes oxigenados em anéis aromáticos ficam fora do plano.  
A ligação peróxido é mais curta. ( $\cong 0.17\text{\AA}$ )  
O ângulo C—O—C nos éteres é maior ( $\cong 9^\circ$ )

**Figura 15:** Limitações do MNDO

- Método AM1 <sup>89-92</sup>

O AM1 foi introduzido por M.J.S. Dewar em 1985 <sup>89</sup> e têm se expandido desde então.

É um método semi-empírico e nisso substitui uma parte chave das integrais de repulsão de dois-elétron (TERIs- *Two Electrons Repulsion Integrals*) que são as condições básicas em teoria de Hartree-Fock. Esta quantidade é computada com uma expansão de multipolos.

O AM1 atualmente possui parâmetros para vários elementos e outros estão sendo avaliados.

AM1 Elementos atuais: H, C, O, N, F, Cl, Br, Si, S, P, Fe, Cu.

elementos em estudo em AM1: Ti, V, Al, Ni.

De acordo com seus autores <sup>89</sup> para um método quanto-mecânico de modelagem molecular ser útil e utilizável deve conter um procedimento não somente acurado mas também ser aplicável sobre as moléculas nas quais os químicos estão diretamente interessados ao invés de estar confinado ao uso de modelos. Esta característica limita os cálculos *ab-initio* por ainda requererem muito tempo de computação.

O procedimento utilizado no AM1 <sup>65,89</sup> foi efetuar uma aproximação simples suficiente para tornar os cálculos desejados factíveis utilizando computadores normais (não *estado-de-arte* como um supercomputador) gerando resultados precisos através de parâmetros ajustados para reproduzir os valores experimentais. Sendo que o AM1 foi o primeiro método

desenvolvido pelo grupo de Dewar a quebrar a regra de terminologia dos métodos semi-empíricos utilizando a sua aproximação na formação do nome (CNDO, INDO, ...), desta forma *Austin Model 1* é inteiramente diferente e dificilmente será confundido com a sua aproximação (NDDO). Os resultados obtidos com este tipo de cálculo tem se mostrado comparáveis aos *ab-initio* com no mínimo 1000 vezes menor tempo de processamento

89.

O problema de estudarmos reações por qualquer método teórico ainda é a falta de dados experimentais para seções intermediárias da superfície de potencial da reação bem como as geometrias de transição do estado excitado. A confiança em utilizarmos um método semi-empírico vem sendo reforçada a medida que estes demonstram habilidade em reproduzir resultados experimentais principalmente aqueles não relacionados com a parametrização do método.

Uma das qualidades dos métodos INDO e MNDO é sua capacidade para reproduzir todas as propriedades no estado fundamental incluindo calor de formação, geometrias moleculares, momento de dipolo, energia de ionização, afinidades eletrônicas, polarizabilidade, frequências vibracionais, etc, incluindo propriedades e tipos de moléculas não utilizadas para sua parametrização. Entretanto problemas surgem no seu uso em moléculas com heteroátomos, devido a desconsideração das integrais de sobreposição (*overlap*) de um centro na aproximação

INDO. Estes problemas são evitados no MNDO mas às custas de outras fraquezas como falhas na reprodução de ligações de hidrogênio, energias mais positivas para moléculas estéricamente impedidas (ex. neopentano) e muito negativas para anéis de quatro membros, além de barreiras de ativação que tendem a ser muito altas <sup>89</sup>.

O trabalho na tentativa de correção dos erros mencionados indicavam que a causa comum a todos era a tendência de superestimar as repulsões entre átomos separados por seu raio de van der Waals. A forma mais direta de solucionar o problema foi a modificação das funções de repulsão de núcleo (CRF - *core repulsion function*) no MNDO.

Tentativas de fazê-lo encontrando uma função mais adequada de outro tipo falhavam, então o uso da aproximação forçada foi utilizado com a adição de termos gaussianos na função existente.

Duas estratégias foram utilizadas para modificar a CRF e reduzir a repulsão interatômica. Na primeira, uma ou mais funções gaussianas atrativas foram adicionadas para compensar a repulsão diretamente, centradas na região onde as repulsões estavam em excesso. Depois funções gaussianas repulsivas foram centradas em pequenas distâncias internucleares levando a uma redução geral do termo principal da repulsão nuclear.

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

onde

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

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

No caso do carbono, nitrogênio e hidrogênio ambas as funções foram incluídas, enquanto que para o oxigênio foram adicionadas apenas gaussianas repulsivas. No caso do nitrogênio, carbono e hidrogênio a adição de somente funções atrativas levaram a melhoras inexpressivas, enquanto que o uso de funções repulsivas sozinhas levava a resultados piores que os originais<sup>89</sup>.

Este tipo de modificação é sem dúvida difícil mas a adição aleatória de termos pode levar a correção de erros do MNDO para qualquer interação específica, porém, levando ao questionamento da validade do método para seu uso de forma generalizada. Desta forma a validade desta aproximação reside no fato de que os mesmos parâmetros foram usados extensivamente sobre famílias de diferentes tipos de moléculas. Deve-se ter em mente que o desenvolvimento deste tipo de funções para elementos ainda envolve um pouco de arte e não é um assunto trivial. Várias interações estão envolvidas e tentativas de desenvolvimento de uma teoria que talvez pudesse ajudar na escolha de funções paramétricas ainda não obtiveram sucesso<sup>89</sup>.

*AM1 parâmetros:*

O formalismo do AM1 é essencialmente o mesmo do MNDO, com exceção da CRF. A integral de repulsão eletrônica de um centro ( $g_{ij}$ ,  $h_{ij}$ ) permanecem inalterada com os valores assinalados por Oleari<sup>84</sup>. Os parâmetros  $U_{ss}$ ,  $U_{pp}$ ,  $\zeta_s$ ,  $\zeta_p$ ,  $B_s$  e  $B_p$  e os parâmetros  $K_x$ ,  $\alpha$  e  $M_x$  envolvidos na CRF foram otimizados. Segundo seus autores o valor de um modelo não está relacionado ao número de parâmetros usados, tampouco aos resultados obtidos sobre as moléculas base para a parametrização. Ao invés disto seu uso amplia-se cada vez que prova-se sua habilidade de lidar com novas situações, sistemas químicos diferentes daqueles utilizados no desenvolvimento do método.

Parte da melhoria do AM1 sobre o MNDO é devida ao fato que um menor número de energia foi atingido, com diferentes expoentes dos orbitais, causando um efeito importante nas barreiras de ativação, e raios dos parâmetros s e p com efeito nos ângulos de ligação.

Como resultado geral o AM1 melhora (Figura 16) os calores de formação e as ligações de hidrogênio são melhor descritas. Diferentemente de métodos com aproximação CNDO que predizem a formação de dímeros em água com oxigênio trivalente com energias iguais aqueles dímeros com a ponte H  $\cdots$  O, o AM1

prevê somente uma fraca atração no caso  $O \cdots O$ , caracterizando a ligação de hidrogênio como de caráter genuíno, mesmo quando fracas. Esta fraqueza não deve afetar o cálculo das geometrias em caminhos de reação, fornecendo erros dentro do esperado para o método, justificando seu uso na avaliação do estado de transição da transferência protônica. Da mesma forma a barreira de rotação em torno de ligações simples saturadas são bem descritas com uma leve tendência a subestimar seus valores como, por exemplo, sendo inexistente para a formamida. Após esta análise fica evidente que o AM1 representa uma melhora efetiva sobre a aproximação MNDO sem acréscimo de tempo computacional. A principal vantagem sendo a reprodução de ligações de hidrogênio e maiores barreiras de ativação, características fundamentais para uma boa compreensão e estudo qualificado da reação de transferência protônica no estado excitado (ESIPT).

## AM1

### MELHORIAS

considera ligações de H.

alturas das barreiras de ativação.

Calores de formação 40% menores que os fornecidos pelo MNDO.

### LIMITAÇÕES

Compostos com fósforo apresentam uma estreita barreira de potencial em 3.0 Å .

Erro sistemático em grupos alquila (devido ao calor de formação do fragmento CH<sub>2</sub> ser 2 kcal/mol menor.

Ligação peróxido mais curta ( $\cong 0.17$  Å)

**Figura 16:** Vantagens e desvantagens do AM1

### - Método PM3 <sup>93</sup>

O método PM3 (*Parametric Method #3*) foi desenvolvido utilizando um novo procedimento para determinar os parâmetros atômicos à partir dos dados experimentais <sup>93</sup>. Com este método a diferença entre os calores de formação calculados e os valores experimentais para 713 compostos orgânicos caiu para 8.2 kcal/mol versus 13.8 (AM1) e 22.5 (MNDO) <sup>94</sup>.

O AM1 relata bons resultados com respeito a ligações de hidrogênio mas ainda apresenta em poucos casos resultados discordantes quanto a geometrias moleculares <sup>95</sup>. Modificações no PM3 <sup>93</sup> indicam melhoras no tratamento das ligações de hidrogênio. Estudos comparativos <sup>96</sup> mostram melhor comportamento para o PM3 na reprodução de ligações de hidrogênio intermoleculares. O PM3 prevê menores distâncias, cerca do raio de van der Waals, e ângulos entre 140 e 180°. Ambos os métodos fornecem uma distribuição de cargas não-simétrica entre doador e acceptor, que é considerada crítica para a formação das ligações de hidrogênio.

O problema do AM1 pode estar relacionado ao envolvimento dos pares isolados do heteroátomo estarem participando da ligação diminuindo os ângulos na ligação de hidrogênio. Outro ponto favorável ao PM3 é que a transferência de carga entre o doador e o acceptor ocorre em uma maior magnitude do que no AM1 <sup>96</sup>.

Avaliando a evolução dos métodos propostos pelo grupo de Stewart e Dewar o MNDO superestima as repulsões entre átomos separados pela distância de van der Waals. A modificação na função de repulsão nuclear (CRF- página 67) pela adição de duas funções gaussianas introduziu no AM1 uma melhor análise na repulsão nuclear entre pares de átomos.

A função é caracterizada pelos expoentes K, L e M , onde K define a magnitude da gaussiana e se é atrativa ou repulsiva, L determina a largura e M a localização do termo. No AM1 o K é um valor comum usado para átomos e não foi otimizado. As duas estratégias da adição de funções gaussianas (1) atrativas

centradas em regiões de repulsão excessiva e (2) gaussianas repulsivas centradas em separações interatômicas menores para redução da função repulsiva nuclear foram testadas. Para o PM3 somente duas funções são adicionadas por elemento, todos os parâmetros K, L, M são otimizados dentro da estrutura do programa, e cada elemento H, N, e O tem um termo atrativo e outro repulsivo.

Os termos de dois centros  $J$  (integral de ressonância) e  $K$  (integral de troca) com as repulsões elétron-elétron, atrações elétron-núcleo e repulsões núcleo-núcleo, são aproximadamente de mesma intensidade, e uma avaliação nos resultados de dois-centros mostra que enquanto o AM1 reduz a força repulsiva entre dois átomos comparativamente ao MNDO, o PM3 reduz a força repulsiva total <sup>93</sup>. A adição das funções gaussianas para a CRF foi responsável por este efeito no AM1 e parece muito certo que os parâmetros K,L e M são a razão pela qual o PM3 trata pontes de hidrogênio melhor que o AM1. Porém, enquanto o AM1 aparece ainda com uma super-estimativa nas forças repulsivas, o PM3 aparece com uma redução um pouco demasiada. Esta evidência é mostrada quando avaliamos os resultados médios obtidos pelo método, cerca de 0.1 - 0.2 Å mais curtos que os resultados experimentais <sup>96</sup>. Stewart considerou que as funções gaussianas de interação nuclear para repulsão de longa distância são operadores equivalentes as forças de van der Waals ou efeitos de dispersão e, por esta razão, podem ter comportamento como se fossem operadores de força. Este fato permite que certos efeitos de correlação sejam aproximados ao nível NDDO via

parametrização. Espera-se que sejam incorporados na avaliação de ligações de hidrogênio dentro da série de programas MNDO-AM1-PM3 com a associação de dados experimentais baseados em métodos de alta resolução nas futuras parametrizações. Isto contribuiria para aumentar a reprodutibilidade do método quanto aos resultados experimentais. De maneira geral o PM3 é de caráter preditivo para ligações de hidrogênio superiores a 2 Kcal/mol. Este comportamento em relação a o AM1 reforçou seu posicionamento quanto ao uso em sistemas biológicos <sup>97,98</sup>.

PM3

MELHORIAS

Compostos hipervalentes.

Redução nos erros conferidos aos calores de formação .

LIMITAÇÕES

Falta de informações.

Parametrização para o nitrogênio

Barreira de rotação na formamida inexistente.

**Figura 17:** Vantagens e limitações do PM3

### 3.2.4 - HAM-3

O método semi-empírico HAM/3 (*Hydrogen atoms in molecules - version 3*) foi desenvolvido em 1977 por Asbrink et al.<sup>99</sup>. Deduzido à partir do conceito de constantes de blindagem<sup>100,101</sup> para a obtenção da energia molecular. Devido seu caráter intuitivo os autores buscaram uma justificativa à partir da teoria de Hartree-Fock. Sendo apresentada em 1980 uma dedução baseada na transformação da expressão de energia da teoria Hartree-Fock através da aproximação de Mülliken<sup>102</sup> e da propriedade da idempotência da matriz de densidade<sup>99</sup>.

O tipo de aproximação utilizado no HAM, distinto dos modelos ZDO, NDDO, conferem ao método um caráter único dentre os semi-empíricos. Além disto seu formulismo permite a incorporação de parte da energia de correlação<sup>103,104</sup>. O modelo não fica portanto limitado pela teoria Hartree-Fock e nem assume certas contradições dos semi-empíricos tradicionais.

De uma forma mais ampla o método pode ser justificado pela teoria da funcional de densidade (DFT). Que estabelece a possibilidade de uma partícula ser equacionada nos termos de Schrödinger de Kohn-Sham, que permite a incorporação de um termo de correlação, sendo base para o método.

A DFT tem como postulados básicos:

A função de onda do estado fundamental e todas as propriedades deste estado são funcionais da densidade eletrônica  $\rho(r)$ .

A energia do estado fundamental de um sistema multi-eletrônico sob um dado potencial externo  $V(r)$  pode ser escrita como:

$$E_v[\rho(r)] = \int V(r) \rho(r) dr + F[\rho]$$

Onde  $F$  é denominado funcional universal de  $\rho$  que independe do potencial externo  $V(r)$ . Substituindo-se a função de densidade exata deste estado por uma função aproximada  $\rho$ ,  $E_v$  aumenta assim:

$$E = E[\rho] = \int V(r) \rho(r) dr + F[\rho] \geq E_0 = E[\rho_0]$$

Uma questão porém surge na determinação de qual é a representação para a função de densidade eletrônica  $\rho$ .

Não se conhece expressão analítica para esta função. Uma alternativa é o uso das equações de Hartree-Fock e, através de procedimentos SCF, determinar qual a melhor função  $\rho$  que minimiza a energia do sistema.

Paralelo entre as equações da teoria Hartree-Fock e funcional de densidade:

*HF*

$$E = E[\Psi, R\alpha]$$

$$E = \int \Psi^* [\sum h_i + \sum 1/r_{ij}] \Psi d\tau$$

$$\Psi = \left| \left| \psi_1(1) + \psi_2(2) + \dots + \psi_n(n) \right| \right|$$

$$\partial E / \partial \Psi = 0$$

*DFT*

$$E = E[\rho, R\alpha]$$

$$E = T[\rho] + U_{\text{ext+coul}}[\rho] + E_{\text{xc}}[\rho]$$

$$\rho = \sum |\psi_i(r)|^2$$

$$\partial E / \partial \rho = 0$$

onde  $h_i$  é o operador mono-eletrônico que contém as contribuições cinéticas e de atração nuclear e  $1/r_{ij}$  o operador de 2-elétrons.

Na formulação inicial de Hohenberg-Kohn-Sham o termo energia cinética foi tratado como um funcional desconhecido de um sistema de partículas não-interagentes com densidade  $\rho$ ,  $T_s[\rho]$ .

Posteriormente utilizou-se a formulação exata para representar  $T_s[\rho]$  através do operador energia cinética  $-\nabla^2/2$ .

A diferença mais significativa nos dois métodos está no potencial  $V_{\text{xc}}$  (definido como a derivada funcional da energia total de troca-correlação:

$$V_{\text{xc}}(r) = \partial E_{\text{xc}}[\rho(r)] / \partial \rho(r)$$

A qualidade dos resultados depende do tipo de potencial  $V_{\text{xc}}(r)$  utilizado.

Baseado no Teorema de Hohenberg-Kohn-Sham os termos da energia total no estado fundamental são:

$$E = T [\rho] + U_{\text{ext+coul}} [\rho] + E_{\text{xc}} [\rho]$$

- energia cinética do elétrons sem interação.
- atração do núcleo e elétron-elétron repulsão.
- correção para Troca-Correlação.

$E_{\text{xc}} [\rho]$  compensa os erros da correção na energia cinética e na repulsão eletrônica.

$$E_{\text{xc}}^{\text{coul}} [\rho] = \frac{1}{2} \int \rho(\mathbf{r}_1) h_{\text{xc}}^{\text{coul}} / r_{12} \rho(\mathbf{r}_2) d\tau_1 d\tau_2$$

$$\text{com } h_{\text{xc}}^{\text{coul}} = [ 2 \Gamma (\mathbf{r}_1\mathbf{r}_2) / \rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2) ] - 1$$

e  $\Gamma (\mathbf{r}_1\mathbf{r}_2)$  diagonal da matriz de densidade de duas partículas.

As soluções correspondem aos orbitais de Kohn-Sham que são ortonormais e idempotentes.

O método HAM/3 foi montado por analogia com outros métodos para cálculo molecular.

Onde não se omite o termo de correlação. O erro introduzido para DFT é devido a aproximação via LCAO.

A expressão para constante de blindagem que é parametrizada para cada átomo:

$$\sigma_{\nu\mu} = \alpha_{\nu\mu} - \beta_{\nu\mu} / \xi_{\nu\mu}$$

foi obtida experimentalmente durante um estudo de energias atômicas. Fornecendo um erro medido de 0.16 eV indicando que grande parte da energia de correlação foi considerada pela fórmula de Asbrink para  $[\sigma_{\nu\mu}]$ .

A constante de blindagem para termos de um centro são expressões complicadas para descrever as eficiências de blindagem que foram aproximadas desta forma mais simples.

Onde  $\alpha$  e  $\beta$  são números positivos calculados para soluções aproximadas da Equação de Schrödinger e  $\xi$  é o expoente do orbital do elétron blindado.

Um estudo sistemático deste método comparado com outros semi-empíricos mostrou que este apresenta algumas vantagens sobre os demais quanto a estimativa das propriedades eletrônicas das moléculas estudadas <sup>103</sup>. Tal afirmativa justifica plenamente a sua inclusão neste estudo.

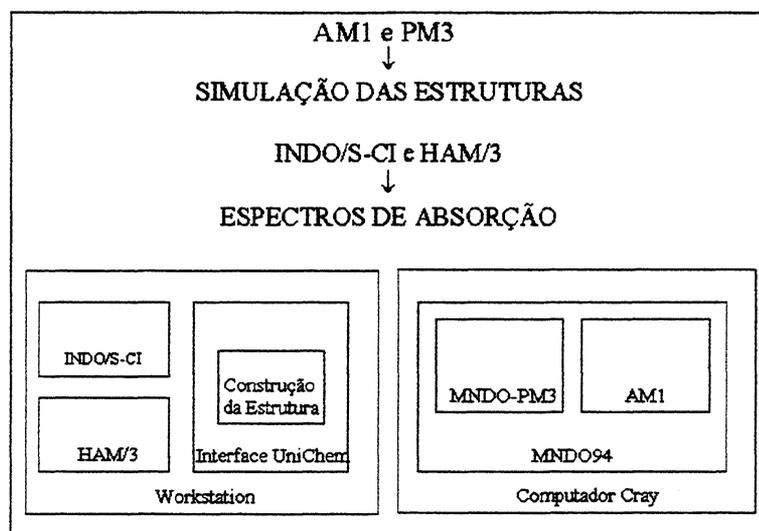
#### 4. ESTUDO SEMI-EMPÍRICO DOS ESTADOS EXCITADOS DA

#### 2,5-BIS(2'-BENZOXAZOLIL)HIDROQUINONA (BBHQ)

##### 4.1 Metodologia Empregada

Cálculos de geometrias das moléculas para os tautômeros nos estados fundamental e excitado foram realizados utilizando o hamiltoniano AM1<sup>61</sup> conforme implementado no programa MNDO91<sup>105</sup>. A energia foi minimizada com respeito a todas as variáveis geométricas de acordo com o procedimento Davidon-Fletcher-Powell<sup>106,107</sup>. O método AM1 foi escolhido devido sua especial parametrização, que considera as interações por pontes de hidrogênio. Esta característica é essencial, neste caso, para encontrarmos dados confiáveis das energias relativas entre os tautômeros.

Os espectros de absorção eletrônica de 2,5-bis(2'-benzoxazolil)hidroquinona (BBHQ) e 2,5-bis(2'-benzoxazolil)-4-metoxifenol (BBMP) foram avaliados com os métodos semi-empíricos HAM/3 (*Hydrogen Atoms in Molecule, version 3*)<sup>62</sup> e INDO/S-CI (*Intermediate Neglect of Differential Overlap/Spectra - Configuration Interaction*),<sup>63</sup> os quais vem sendo aplicados com êxito em inúmeros padrões de moléculas orgânicas. Um esquema da seqüência dos cálculos é apresentado na Figura 18.



**Figura 18.** Diagrama de utilização dos métodos semi-empíricos

Todos os cálculos foram efetuados nos supercomputadores CRAY Y-MP2E e T90 pertencentes ao Centro Nacional de Supercomputação da UFRGS com visualização dos resultados a partir da interface gráfica de estações Silicon.

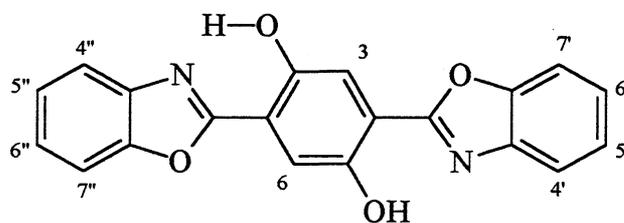
## 4.2 Geometrias Moleculares

As geometrias foram totalmente otimizadas para BBHQ e BBMP tanto na forma enólica quanto na forma ceto (FIG 10 - página 27). Os resultados obtidos estão sumarizados nas Tabelas II e III.

Os cálculos em AM1 forneceram uma estrutura totalmente planar para a BBHQ no estado fundamental ( ${}^1E_0$ ), com uma forte ligação de hidrogênio intramolecular, conforme atestado por estudos de  ${}^1H$  NMR e espectroscopia de infra-vermelho <sup>46,48</sup>.

De acordo com o AM1  ${}^1E_1$  é também planar. Quando comparamos aos resultados obtidos pelo método MNDO/H <sup>27</sup> as geometrias do AM1 concordam em um bom termo mostrando apenas pequenas diferenças.

**Tabela II:** Resultados dos cálculos AM1 para BBHQ



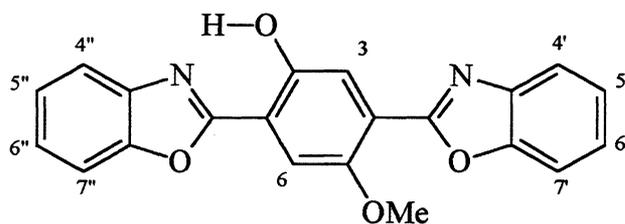
		${}^1E_0$	${}^1E_1$	${}^1K_0$	${}^1K_1$
Comprimento da ligação (Å)	N3''H	2.168	2.067	0.996	1.001
	HO	0.969	0.980	2.178	2.100
	OC4	1.370	1.344	1.252	1.268
	C4C5	1.412	1.443	1.458	1.457
	C5C2''	1.454	1.438	1.387	1.444
	C2''N3''	1.332	1.338	1.387	1.372
Ângulo (graus)	N3''HO	139.5	139.9	116.4	117.5
	HOC4	110.2	111.5	107.3	110.0
	OC4C5	126.1	124.8	123.1	121.6
	C4C5C2''	122.6	121.3	120.1	118.3
	C5C2''N3''	131.0	130.0	129.6	129.3
	C2''N3''H	90.6	92.4	123.5	123.1
Diedro (graus)	C4C5C2''N3''	0.1	0.0	0.2	0.5
	C1C2C2'N3'	0.2	0.1	31.4	6.7

Os resultados para BBHQ na forma ceto (Tabela II) mostram que a estrutura é alterada totalmente quando ocorre a ESIPT. A estrutura do anel benzênico central altera-se da seguinte forma: o caráter de dupla ligação das ligações C1C2, C3C4, C4C5 e C5C6 é reduzido enquanto que o das ligações C2C3 e C5C6 aumenta, indicando uma leve localização das ligações duplas no decorrer da ESIPT. As maiores alterações entretanto ocorrem para as ligações entre os átomos C40 e C5C2'', as quais diminuem em 0.092 Å e 0.051 Å, respectivamente, e para a ligação C2''N3'', que aumenta em 0.049 Å durante o ciclo. Estas observações surgem da estrutura de ressonância da estrutura ceto que mostram algumas evidências indiretas da predominância do tautômero <sup>46</sup>, entretanto tem sido questionado a possibilidade de um balanço entre as estruturas cetônica e zwitteriônica ser a melhor representação do fenômeno nesta família de moléculas <sup>35,108</sup>. Finalizando a análise de geometria o ângulo diedro C1C2C2''N3'' aumenta em 31.30°, o restante da molécula sofre apenas pequenas alterações.

De forma análoga as alterações para o BBMP (tabela III). Sem dúvida a troca entre os substituintes OH→OMe afeta a planaridade (este comportamento deve ser devido ao duplo efeito de quebra de uma ligação de hidrogênio somado ao efeito estérico provocado pelo grupo metóxi <sup>26</sup> levando a uma redução na conjugação do sistema  $\pi$  em comparação a BBHQ. Este efeito é

confirmado no deslocamento para o azul nos espectros de absorção e fluorescência entre BBMP comparado com a BBHQ <sup>15</sup>.

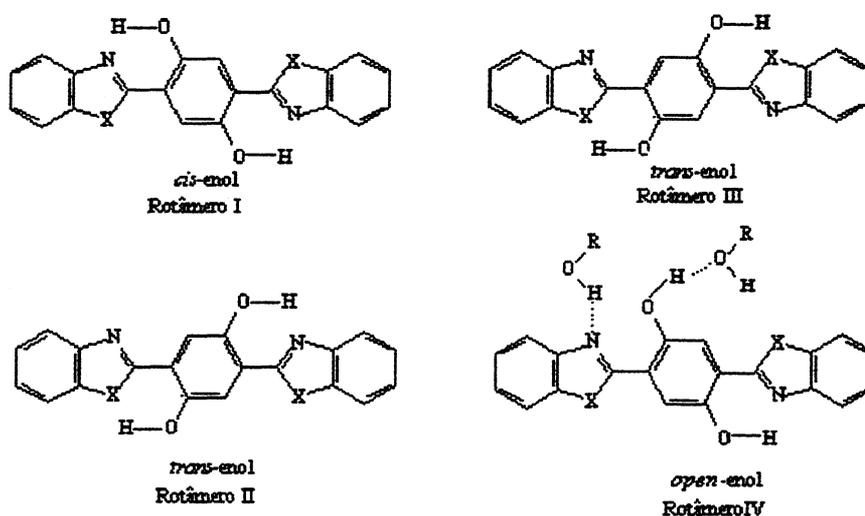
**Tabela III:** Resultados dos cálculos AM1 para BBMP



		<sup>1</sup> E <sub>0</sub>	<sup>1</sup> E <sub>1</sub>	<sup>1</sup> K <sub>0</sub>	<sup>1</sup> K <sub>1</sub>
Comprimento Da ligação (Å)	N3''H	2.171	2.057	0.996	1.002
	HO	0.970	0.980	2.181	2.104
	OC4	1.369	1.343	1.251	1.267
	C4C5	1.406	1.450	1.458	1.453
	C5C2''	1.453	1.435	1.385	1.447
	C2''N3''	1.332	1.340	1.389	1.371
Ângulo (graus)	N3''HO	139.1	140.2	116.3	117.5
	HOC4	110.4	111.5	107.3	109.8
	OC4C5	126.2	124.6	123.1	122.0
	C4C5C2''	122.7	121.1	120.2	118.3
	C5C2''N3''	130.9	130.0	129.6	129.3
	C2''N3''H	90.7	92.6	123.5	123.1
Diedro (graus)	C4C5C2''N3''	0.3	0.0	0.0	0.7
	C3C2C2'N3'	18.2	0.1	0.2	0.1

### 4.3 Assinalamento Dos Confôrmeros

Nossos cálculos para BBHQ sugerem que o confôrmero mais estável no estado fundamental é aquele com a ligação de hidrogênio entre o H e o N3" (Figura 19 - Rotâmnero I), presente em aproximadamente 77%. Este resultado é consistente com o espectro do BBHQ em matriz de argônio <sup>22</sup>. Os confôrmeros onde um ou ambos (Figura 19 - Rotâmneros II e III) os grupos benzoxazolil estão rotados em 180° em torno do centro hidroquinona apresentam energia superior e, conseqüentemente, estão presentes em menor concentração. Este fato concorda com os dados estimados experimentalmente <sup>22,47</sup> e resultados de cálculos feitos com o MNDO <sup>27</sup>.



**Figura 19:** Confôrmeros rotacionais da BBHQ.

Embora as três espécies apresentem uma forte ligação de hidrogênio intramolecular, acredita-se que a interação  $\text{OH}\cdots\text{N}$  é mais forte <sup>48</sup> que aquela entre  $\text{OH}\cdots\text{O}$ . A forma aberta está presente somente em solventes altamente polares <sup>10,47</sup> com poder de solvatação da ligação de hidrogênio e tem uma participação que pode ser desconsiderada nas condições dos cálculos (Figura 19 - *open-enol*). Os solventes polares formam espécies que são estabilizadas em um ambiente polar e, por isso, podem competir com a espécie responsável pela transferência protônica. Deve-se manter em mente para o nosso estudo que os cálculos em AM1 simulam as geometrias das moléculas isoladas (em fase gasosa), desconsiderando portanto qualquer efeito de solvente.

No estado fundamental, a energia calculada para a espécie ceto, a qual existe somente como  ${}^1\text{K}_1$  <sup>23</sup> é  $10.0 \text{ kcal mol}^{-1}$  ( $0.434 \text{ eV}$ ) acima da estrutura enólica, em concordância com a ausência de moléculas no estado  ${}^1\text{K}_0$  <sup>22</sup>.

A barreira para a transferência do próton no estado fundamental é de  $20.3 \text{ kcal mol}^{-1}$  ( $0.882 \text{ eV}$ ). Já no estado excitado, os cálculos de AM1 prognosticaram que o estado  ${}^1\text{E}_1$  é menos estável que o  ${}^1\text{K}_1$  ( $8.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ ,  $0.347 \text{ eV}$ ), em oposição aos resultados encontrados pelo MNDO<sup>27</sup>. A barreira estimada para a transferência protônica no estado excitado é um pouco menor ( $15.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ ,  $0.650 \text{ eV}$ ) do que o valor encontrado para a transferência no estado fundamental.

Outra importante característica do BBHQ é a alta contribuição HOMO→LUMO para a transição singlete de menor energia  ${}^1E_0 \rightarrow {}^1E_1$ . O HOMO mostra um caráter anti-ligante em C2C2'/C5C2" e é estabilizado com ~2.8 kcal para a rotação em torno destas ligações. Por outro lado, o LUMO é fortemente ligante nestas ligações. Este fato em muito contribui para uma falta dos confôrmeros rotacionais, com uma tendência a estabilizar uma conformação planar também no estado singlete excitado de mais baixa energia <sup>26</sup>.

Estudos prévios sobre estruturas similares como a 2-(2'-hidroxifenil)benzoxazol mostram a inter-relação de vários confôrmeros tanto no estado fundamental quanto no excitado <sup>48</sup> e discutem o papel exercido pela rotação em torno do grupo fenila. De acordo com os dados publicados, os cálculos feitos sobre os sistemas com os anéis benzazóis fora do plano mostraram altas energias e, conseqüentemente, baixa estabilidade. Estes fatos somados a evidências posteriores <sup>20,22,26</sup>, apoiam a conclusão de que a fluorescência vermelha ( $F_k$ ) observada para a BBHQ surge da estrutura excitada ceto amina  ${}^1K$ , a qual é gerada pela transferência do próton. Juntamente com esta espécie, alguns confôrmeros incapazes de realizar a ESIPT (incluindo um possível dímero<sup>22</sup>) aparecem, proporcionando a comum fluorescência azul ( $F_e$ ).

As distintas contribuições de cada um dos confôrmeros possíveis para as estruturas estudadas e suas populações relativas nos estados fundamental e excitado respectivamente levaram-nos a racionalizar os cálculos espectroscópicos. Estes cálculos foram realizados somente sobre as estruturas cuja participação é predominante.

#### 4.4 Espectro Eletrônico

4.4.1 - BBHQ. Os resultados do HAM/3 e INDO/S-CI calculados para as energias de excitação das moléculas deste estudo estão listados na tabela II e são comparados aos dados experimentais<sup>109</sup>. O espectro de absorção mostra duas bandas com máximo em 3.05 e 3.17 eV (Figura 20).

A primeira transição observada  ${}^1E_0 \rightarrow {}^1E_1$  apresenta um forte caráter HOMO  $\rightarrow$  LUMO de acordo com ambos os métodos utilizados. O estado excitado envolvido na segunda transição foi descrito pelo método HAM/3 como sendo, principalmente, contribuições das configurações dos orbitais moleculares de valência 62  $\rightarrow$  64, 60  $\rightarrow$  64, e 59  $\rightarrow$  65, enquanto o INDO/S-CI descreve estes estados principalmente pelas configurações 61  $\rightarrow$  64 e 63  $\rightarrow$  66. Isto sugere duas transições diferentes, e a transição eletrônica de menor energia pode ser atribuída como do tipo de transferência de carga. O comportamento observado para estas transições em

diferentes meios dissolventes <sup>10,47</sup> estão de acordo com esta afirmação.

A distribuição de densidade eletrônica calculada na transição  ${}^1E_0 \rightarrow {}^1E_1$  mostra que os nitrogênios no heterociclo sofrem um aumento na densidade de carga negativa, enquanto os oxigênios fenólicos submetem-se a um aumento de carga positiva. Neste ambiente espera-se que as condições para a transferência do próton sejam significativamente facilitadas <sup>35</sup>, ao mesmo tempo que um forte acoplamento entre os grupos elétron-doador e elétron aceptor que fazem parte do sistema da ligação de hidrogênio devem reduzir a conversão interna <sup>109</sup>.

O método INDO/S-CI fornece valores numéricos das energias de excitação eletrônicas mais próximos dos experimentais (Tabela II), enquanto HAM/3 garante uma melhor descrição qualitativa do envelope do espectro observado. "Ombros" podem ser assinalados no nível do HAM/3, para um desvio médio anormal de 0.4 eV. Esta discordância pode ser justificada pelo fato de que ambos os métodos não levam em consideração efeitos de interações com solvente.

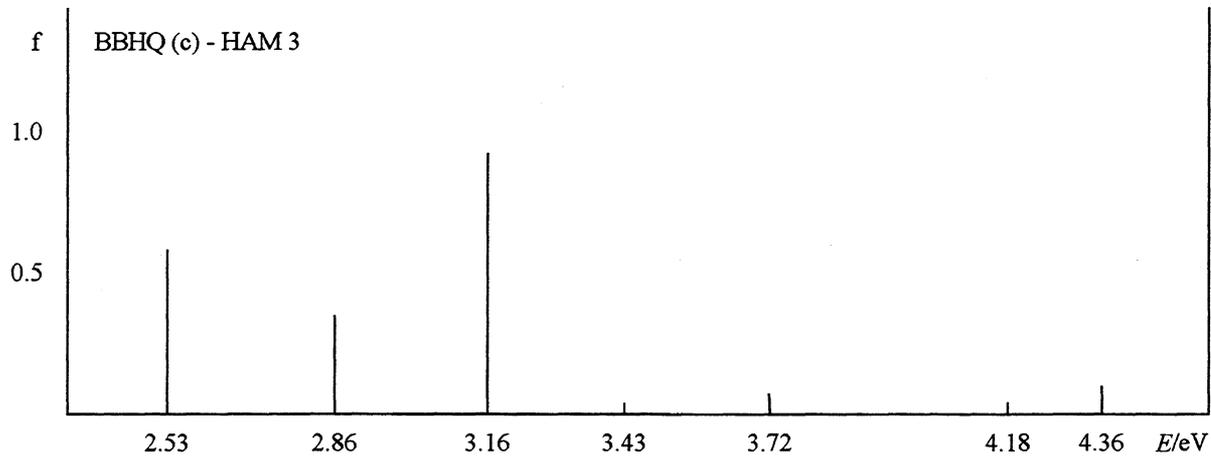
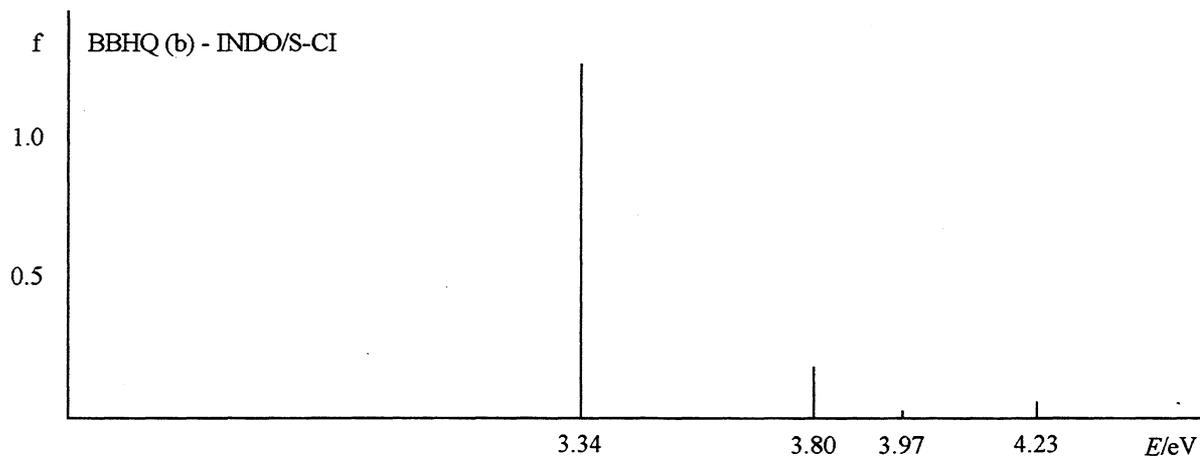
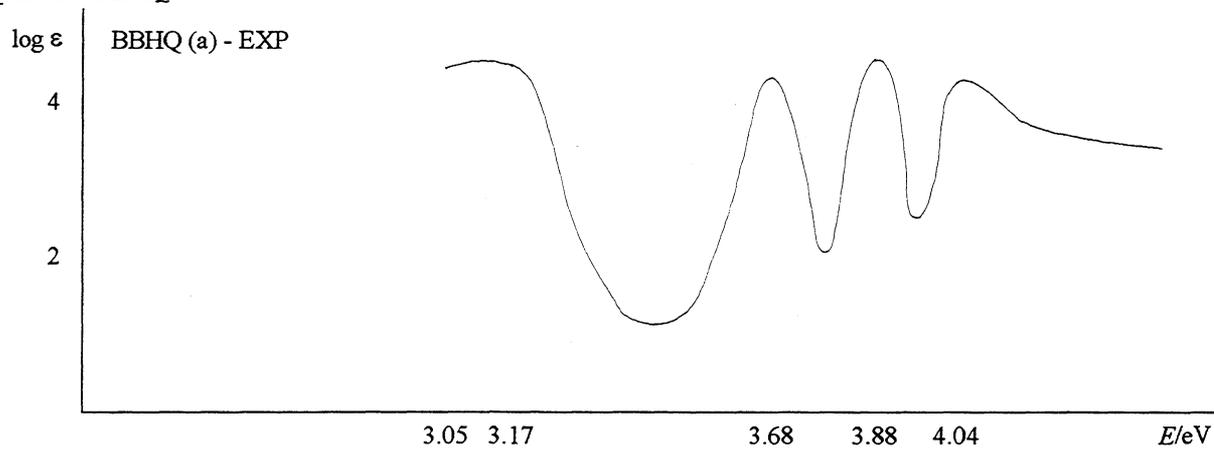
**Tabela IV:** Energias de excitação para BBHQ<sup>a</sup>

Exper. <sup>b</sup>		HAM/3			INDO/S-CI		
E/(eV)	Log $\epsilon$	E	F	CI	E	f	CI
3.05	4.27	2.53	0.57	63→64	3.34	1.25	63→64
3.17	4.26	2.86	0.34	62→64 60→64 59→65			
3.68	4.16	3.16	0.91	62→64 60→66	3.78	0.19	61→64 63→66
3.88	4.34	3.72	0.06	60→64 63→65	3.97	~0	62→64 63→65
4.04	4.10	4.18	0.04	58→64 63→66	4.23	0.05	59→65 60→64
		4.36	0.09	61→65 63→69			62→68 63→67

<sup>a</sup> E=energia; f=força do oscilador; CI contribuições inferiores a 0.3 não foram listadas.

<sup>b</sup> ref. 109

**Figura 20:** Espectro de absorção experimental [109] e calculado para BBHQ



4.4.2 - BBMP. Os valores calculados para energias de absorção encontram-se na Tabela V. As mesmas observações qualitativas discutidas para o composto BBHQ podem ser vistas neste caso. Existe uma boa correlação entre as energias de transição calculadas e as observadas experimentalmente para o INDO/S-CI, e da mesma forma o HAM/3 descreve melhor o formato das bandas encontrados no espectro de absorção (Figura 21).

Uma perda da conjugação do sistema  $\pi$  devido a substituição do grupo OH por um grupo OMe ocasiona um desvio para o azul nas energias de absorção e fluorescência, conforme mencionado previamente. A transição de menor energia mostra novamente um forte caráter HOMO $\rightarrow$ LUMO de acordo com ambos os métodos utilizados, como foi igualmente observado para o BBHQ.

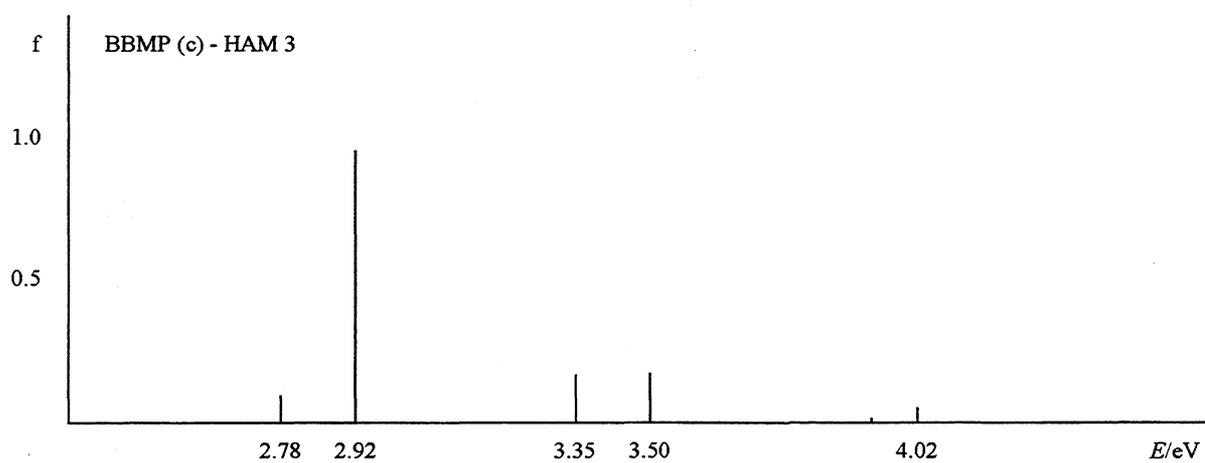
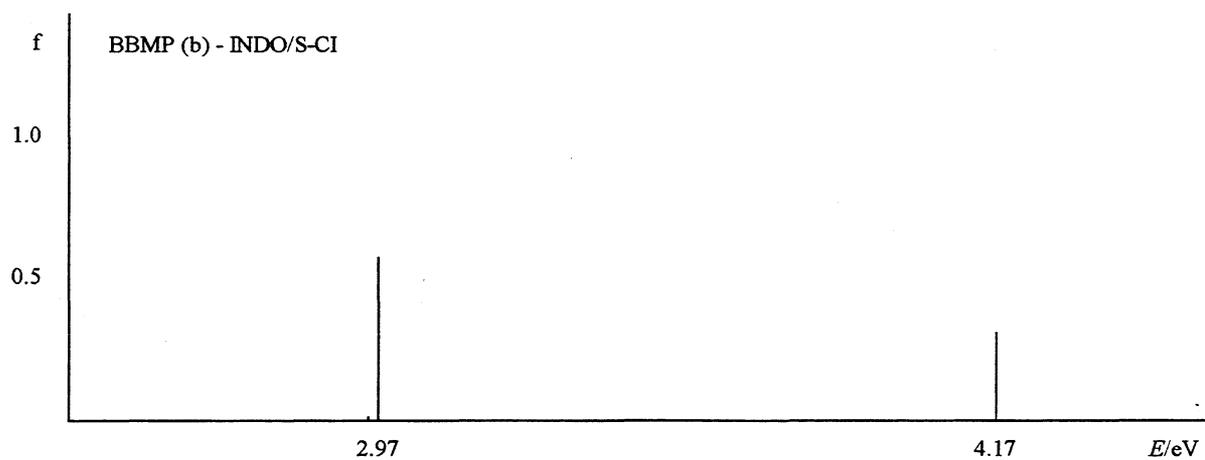
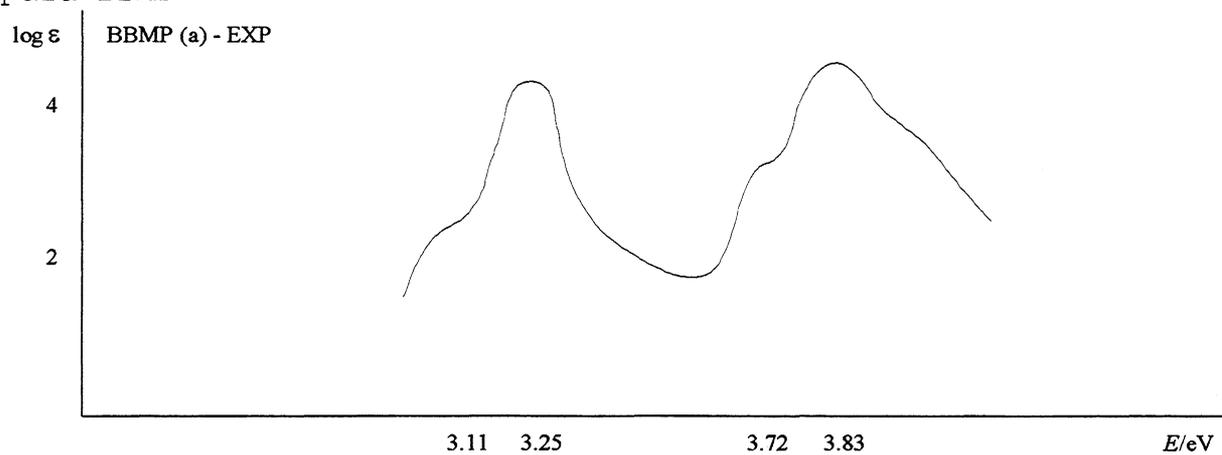
**Tabela V:** Energias de excitação para BBMP<sup>a</sup>

Exper. <sup>b</sup>		HAM/3			INDO/S-CI		
E/(eV)	Log $\epsilon$	E	F	CI	E	f	CI
3.11(O)		2.78	0.09	66→67	2.95	0.01	62→67 62→72
3.25	4.35	2.92	0.95	66→67 65→67 64→67	3.00	0.57	66→67
3.72(O)		3.35	0.16	65→67 64→67			
3.83	4.47	3.50	0.17	63→67 66→68	4.17	0.28	63→67

<sup>a</sup> E= energia; f= força do oscilador; CI contribuições inferiores a 0.3 não foram listadas

<sup>b</sup> ref. 109; (O)=ombro

**Figura 21:** Espectro de absorção experimental [109] e calculado para BBMP



#### 4.5 Espectro De Emissão

O processo de emissão acontece à partir da geometria de equilíbrio no estado excitado singlete de menor energia  $S_1$ , o qual em ambos os casos, BBHQ e BBMP, é algo diferente daquela geometria do estado fundamental. Esta característica afeta o espectro de emissão. Um valor teórico para o deslocamento de Stokes observado para a molécula sob investigação foi obtido através de cálculos de fluorescência sobre estruturas otimizadas para os estados excitados de menor energia das formas enol e ceto da BBHQ. A transição de menor energia para o conformero enol excitado fornecido pelo método HAM/3 vai de encontro com os dados experimentais para a fluorescência azul (Tabela VI), e a transição eletrônica calculada para a forma ceto excitada está em excelente concordância com a fluorescência tautomérica medida.

Por esta razão nossos resultados concordam e corroboram com prévios estudos sobre assinalamentos das espécies emitentes <sup>20,22,27</sup>.

Baseados na barreira obtida para a transferência protônica , um diagrama de Jablonski pode ser desenhado para a BBHQ mostrando alguns valores numéricos(Figura 22). Como os dados foram obtidos a partir de diferentes métodos de cálculo, uma comparação precisa e direta não seria válida, entretanto avaliações e considerações podem ser feitas por se tratarem de grandezas de mesma ordem de magnitude.

**Tabela VI:** dados de Emissão para BBHQ

Fluorescência	Exp <sup>a</sup> E/eV	HAM/3	INDO/S-CI
F <sub>e</sub>	2.69	2.42	3.17
F <sub>k</sub>	2.02	2.01	2.43

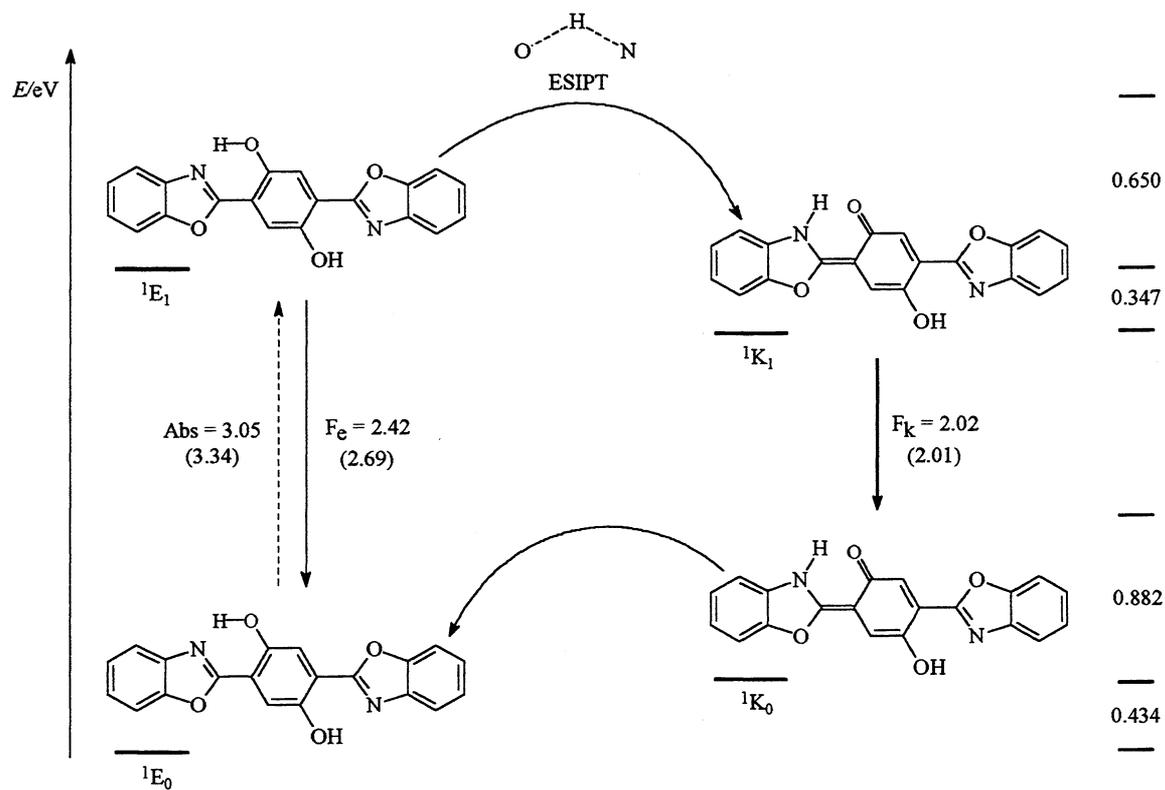
<sup>a</sup> ref. 109

Do estado fundamental, a BBHQ apresenta uma absorção do tipo de transferência de carga para um estado eletrônico simplesmente excitado (<sup>1</sup>E<sub>n</sub>). O processo de relaxação que segue após a foto-excitação é um decaimento sem emissão radiação <sup>23</sup> para o estado singlete de menor energia (<sup>1</sup>E<sub>1</sub>). Nenhuma espécie de população é observada <sup>19,22,23</sup> nos estados tripletes, muito embora o HAM/3 forneça valores de energia para estados singletes e tripletes quase isoenergéticos (2.44, 2.76, 2.83, 3.02 eV). Esta baixa taxa de cruzamento intersistemas (ISC) deve-se, provavelmente, a um baixo acomplamento spin-órbita <sup>14,28</sup>.

Uma vez que a ligação de hidrogênio conecta dois sistemas  $\pi$  um rápido meio de desativação não destrutiva pode ocorrer através do tautomerismo ceto-enol, seguido de uma rápida emissão ( $F_k$ ) e posterior decaimento para o estado  $^1K_0$ . Uma rápida volta do próton ocorre com a estrutura ceto no estado fundamental e nenhuma forma  $^1K_0$  pode ser detectada mesmo a muito baixas temperaturas <sup>22,47</sup>.

A emissão  $F_e$  surge da transição  $^1E_1 \rightarrow ^1E_0$ , a qual pode também ocorrer em uma competição com a ESIPT, mas com menores <sup>27,46,47</sup> eficiência e intensidades. Este fato sugere uma baixa velocidade para o processo <sup>27</sup>. Esta característica leva a concluir que este processo tem uma baixa velocidade. Taxas de velocidade para decaimento não radiativo (conversão interna) a partir de um estado singlete de menor energia nas formas enol e ceto devem ser muito menores que aquelas envolvidas com a ESIPT e a emissão fluorescente  $F_e$ .

**Figura 22:** Diagrama de Jablonski para BBHQ (valores experimentais entre parênteses)



Com esta primeira parte concluída obtivemos os dados que justificam o uso destes métodos sobre esta família de moléculas.

O próximo passo e o caminho óbvio a ser seguido foi o da aplicação desta seqüência de cálculos para a predição de propriedades de moléculas ainda não sintetizadas <sup>29-d</sup>. Assim então buscamos a condição almejada de correlação entre a teoria e a prática.

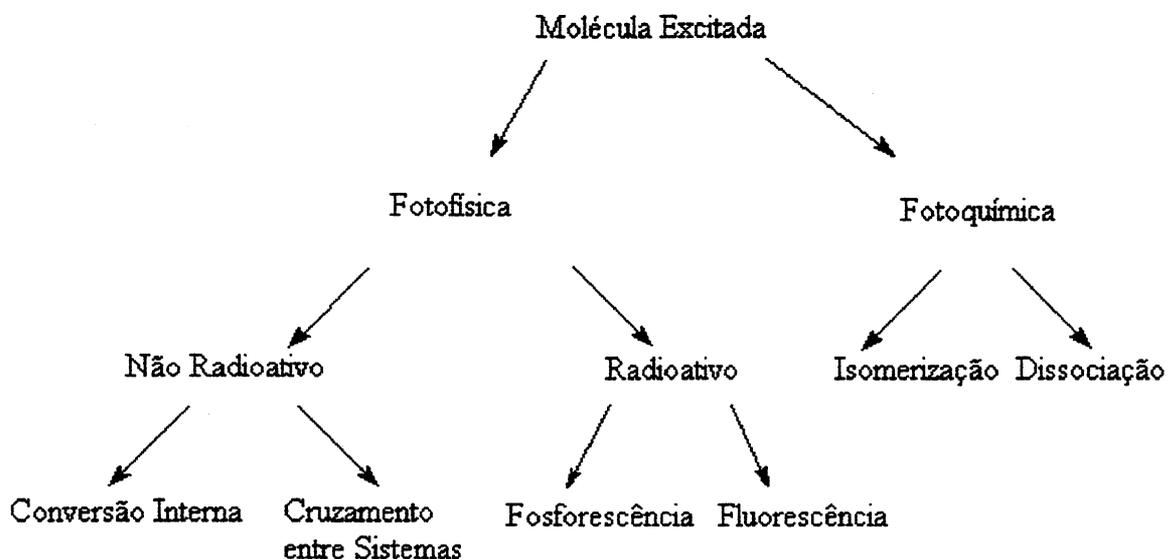
Na seqüência deste caminho esperamos alcançar o objetivo de explorar todas as potencialidades da simulação computacional e só depois disto então passarmos para o estágio de laboratório, culminando com a possibilidade de síntese apenas dos compostos calculados que atinjam plenamente as propriedades desejadas, evitando desperdícios de tempo e reagentes em compostos cuja utilidade possa ser duvidosa.

## 5 - ESTUDO TEÓRICO DO EFEITO DE SUBSTITUINTES NO

### 2-(2'-HYDROXIFENIL)BENZOXAZOL (HBO)

#### 5.1 - Introdução

Como foi extensamente discutido na primeira parte , compostos químicos que realizam ESIPT tem sido por muito tempo conhecidos por suas propriedades superiores para uso como estabilizadores poliméricos, corantes geradores de laser e sondas biológicas. Muito já foi feito e definido sobre os mecanismos que explicam o comportamento fotoquímico e formas de desativação da energia absorvida por uma molécula (Figura 23) ,<sup>110</sup> mas a forma de definirmos a sintonia do espectro eletrônico ainda segue sendo um assunto tratado com aproximações do tipo tentativa e erro, não raramente envolvendo trabalhosas e muitas vezes custosas preparações laboratoriais.



**Figura 23:** Mecanismos de desativação

Na seção anterior <sup>25-a</sup> utilizamos os métodos de computação como ferramentas para investigar os aspectos de geometria molecular e propriedades espectroscópicas da 2,5-bis(2'-benzoxazolil)hydroquinona (BBHQ, Figura 9 - pág. 21 ) e seu derivado mono metilado (BBMP).

Esta estrutura foi escolhida como composto modelo para o estudo da ESIPT, sendo os valores obtidos comparados aos resultados experimentais. Na primeira parte deste trabalho encontramos que as características estruturais e eletrônicas fornecidas pelo método semi-empírico AM1 modelam bem os mecanismos da ESIPT, gerando um assinalamento de confôrmeros consistente com os métodos de alto-nível custosos como estudos por *ab initio*. Os cálculos espectroscópicos com a utilização dos métodos INDO/S-CI e HAM/3 mostraram-se muito confiáveis para sua aplicação

sobre esta família de estruturas, bem como provaram sua adequação na avaliação e interpretação dos espectros de absorção visível e emissão para a BBHQ e BBMP <sup>25-a</sup>.

O 2-(2'-hydroxifenil)benzoxazol (HBO, **1**, Figura 24) é bem conhecido por sua importância como esqueleto básico de estruturas moleculares as quais podem realizar ESIPT, incluindo aqui a BBHQ, além disto muitos dados de estudos experimentais sobre seu comportamento ótico são disponíveis <sup>48,111</sup>.

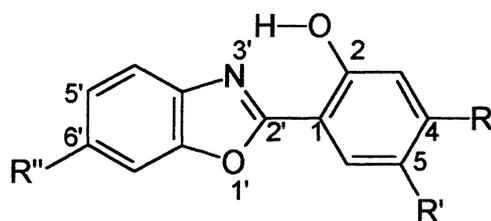
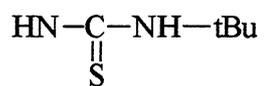


Figura 24: Estruturas do benzoxazol.

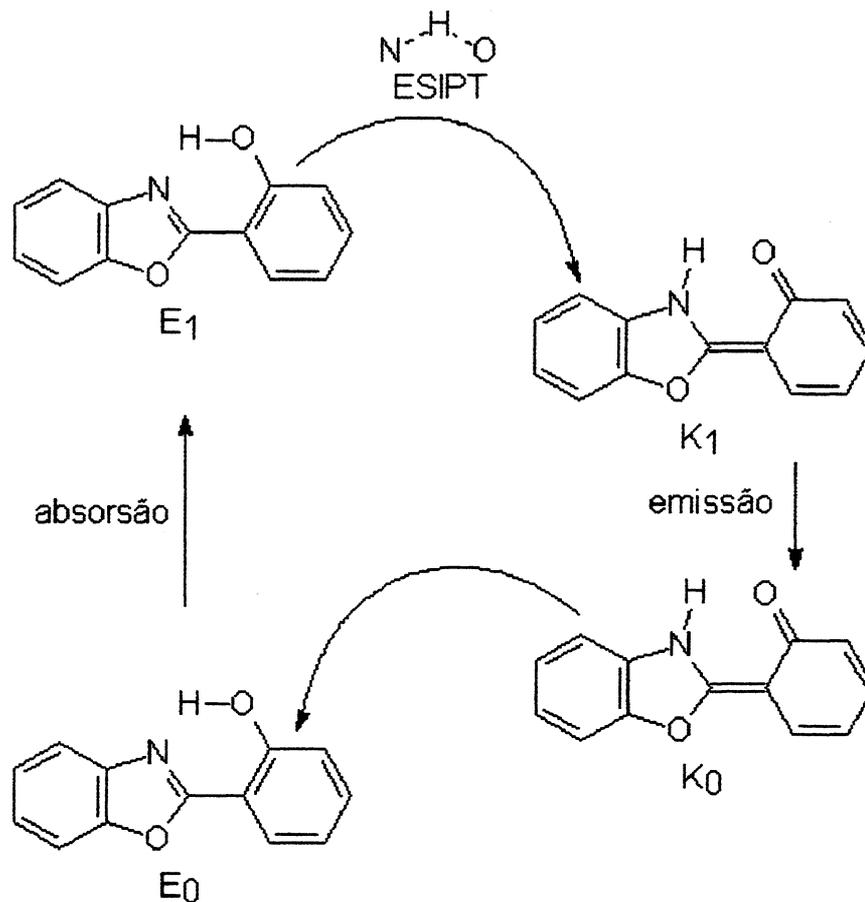
Tabela VII: Estruturas investigadas.

Composto:	R	R'	R''
1	H	H	H
2	H	NH <sub>2</sub>	H
3	H	NCS	H
4	H	*	H
5	H	H	NH <sub>2</sub>
6	COOH	H	NO <sub>2</sub>
7	COOH	OH	H
8	COOMe	OH	H
9	COOH	NO <sub>2</sub>	NH <sub>2</sub>
10	COOH	NO <sub>2</sub>	H
11	COOH	NH <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>
12	COOEt	OH	H
13	COOH	H	NH <sub>2</sub>

\*



As energias eletrônicas para os estados fundamental  $S_0$  e excitado  $S_1$  sugerem um diagrama qualitativo de quatro-níveis (Figura 25).



**Figura 25:** Mecanismo da ESIPT para o HBO.

A evidência para uma ESIPT extremamente rápida é suportada pela ausência de fluorescência primária, a qual poderia ser atribuída a forma enólica  $E_1$ . Ao invés disto observa-se uma

fluorescência com um deslocamento de Stokes maior que  $6000\text{ cm}^{-1}$ , correspondendo a transição a partir da forma ceto  $K_1$  para seu estado fundamental instável  $K_0$ . A partir de  $K_0$ , rapidamente o próton retorna regenerando a forma original  $E_0$ .

Bhattacharyya e colaboradores <sup>112</sup> discutiu as conformações preferenciais e assinalaram a forma planar com ponte de hidrogênio no átomo de nitrogênio como sendo a responsável pela absorção. De acordo com seu trabalho isto resulta da tendência a extensão de conjugação através da coplanaridade dos anéis aromáticos. De fato, a energia de ativação térmica dos rotâmeros é da mesma ordem de grandeza da energia calculada entre os rotâmeros e desta forma duas espécies devem existir, dando origem a absorções e emissões diferentes.

Uma banda larga de absorção centrada em  $318.7\text{ nm}$  foi assinalada como tendo por origem o rotâmero mais estável (forma  $E_0$  da figura 25) <sup>112</sup>. Uma emissão fluorescente intensa com máximo rendimento em  $486.2\text{ nm}$  segue com um largo deslocamento de Stokes. Este deslocamento foi explicado nos termos de uma transferência protônica ultra-rápida no estado excitado  $E_1$  levando a uma tautomerização ceto-enólica. <sup>19</sup>, nos mesmos moldes do processo observado para a BBHQ e seus derivados <sup>25</sup>. O HBO representa, pois, uma classe de compostos com uma reação exotérmica no primeiro estado excitado, com uma superfície de potencial sobre a coordenada da transferência protônica. <sup>111</sup>. Estudos semi-empíricos e *ab initio* foram realizados neste

aspecto, com ênfase nas estabilidades relativas dos tautômeros ceto e enol e seus confôrmeros nos estados  $S_0$  e  $S_1$  <sup>113,114</sup>.

Da mesma forma que na BBHQ, uma questão fundamental é a possibilidade da transferência do próton ocorrer devido a um processo de redistribuição de energia vibracional sem a evidência de uma barreira para a transferência <sup>38</sup>. A validade deste modelo foi testada para o estado excitado  $E_1$  do HBO através de medidas de absorção transiente no espectro visível na escala de tempo de femtosegundos. Encontrou-se que existe uma pequena barreira com uma distância típica para o tunelamento de 0.13 Å com uma vida estimada para o estado  $E_1$  de 30 fs. Entretanto uma excitação ótica com excesso de energia vibracional na ordem de  $1000\text{ cm}^{-1}$ , prepara uma distribuição a qual contém principalmente o estado enol localizado, com um ganho na banda de fluorescência atribuída a forma ceto, devido a transferência do próton.

Uma descrição realista da ESIPT requer que conheçamos as geometrias moleculares do enol e do produto ceto da molécula eletronicamente excitada, como demonstrado no capítulo anterior.

Os métodos computacionais parametrizados para modelagem de dados espectroscópicos vem possibilitando uma aproximação diferente para investigarmos as propriedades eletrônicas durante a excitação em compostos orgânicos. Os programas INDO/S-CI e HAM/3 vem sendo aplicados com sucesso em estudos sistemáticos sobre um amplo espectro de compostos orgânicos

Estes métodos tem sido principalmente usados para a previsão do comprimento de onda do máximo de absorção e emissão utilizando grupos de parâmetros empiricamente desenvolvidos para este propósito <sup>120</sup>.

Ambos métodos também fornecem uma indicação da intensidade da transição eletrônica através do cálculo da força do oscilador <sup>121</sup> e, embora não tão satisfatoriamente, tem sido utilizados para cálculo de outras propriedades espectroscópicas relacionadas <sup>116,120</sup>.

O êxito obtido com o BBHQ levou-nos a aplicar estes métodos para examinarmos o efeito de substituintes químicos de natureza diferente sobre a energia da primeira excitação do HBO sob um ponto de vista teórico. Desta forma com respeito a estrutura escolhida o HBO possui uma estrutura menor e deve garantir cálculos com menor consumo de tempo do que os análogos de interesse (BBHQ). Desta forma escolhemos o esqueleto do HBO como o alvo deste estudo de previsão de propriedades com o intuito de podermos fazer analogia sobre toda a família de bis-benzazóis.

Para este fim um grupo padrão de estruturas foi concebido (Tabela VI), suas estruturas foram completamente otimizadas no estado fundamental de acordo com os métodos semi-empíricos PM3 e AM1, e seu espectro de absorção visível foi simulado com o INDO/S-CI e o HAM/3. A validade destes métodos e sua combinação

é julgada com base de uma regressão feita com os dados experimentais avaliados, e no final do capítulo teremos algumas conclusões sobre o efeito dos substituintes no deslocamento do comprimento de onda máximo de absorção para o esqueleto da estrutura escolhida (HBO).

## 5.2 - Cálculos Moleculares

Os compostos modelo foram submetidos a uma seqüência de cálculos utilizando AM1<sup>89</sup> e MNDO-PM3<sup>93</sup>, implementados no pacote UniChem 4.1<sup>105</sup>. Todas as estruturas foram otimizadas em todos os parâmetros no nível Hartree-Fock com base na nossa prévia experiência<sup>25-a</sup>. O estado  $S_0$  e do conformero  $E_0$  foi assumido como o mais populado,<sup>111</sup> e responsável pela absorção principal, desta forma foi usado como input para os cálculos espectroscópicos. Os cálculos foram realizados com os programas HAM/3<sup>62,122</sup> e INDO/S-CI<sup>63</sup> para avaliar as energias das transições  $S_0 \rightarrow S_1$ . Foram consideradas nos cálculos as 100 transições de menor energia, isto significa as transições obtidas pela excitação de um elétron dos 10 orbitais moleculares ocupados de maior energia para um dos 10 orbitais moleculares desocupados de menor energia, utilizando a aproximação de half-eletron na CI<sup>67</sup>.

### 5.3 - Geometria Molecular

As geometrias foram otimizadas para as treze moléculas da Tabela VI, a partir da sua espécie mais estável ( $E_0$  da Figura 25).

Existe de uma maneira geral uma boa concordância entre os resultados gerados pelo PM3, AM1 e aqueles relatados em estudos teóricos prévios<sup>64,123</sup>. Temos que o PM3 reproduz com maior precisão as distâncias de pontes de hidrogênio no sítio da transferência do próton, desta forma fornecendo ângulos de valência menores (Tabela VIII).

**Tabela VIII:** Média das medidas obtidas nos compostos pelos métodos MNDO [111]AM1 e PM3.

		MNDO-H	AM1	PM3
Comprimento	N-3'-H	1.610	2.165	1.846
Ligação /Å	O-H	0.987	0.970	0.970
	O-C-2	1.342	1.366	1.353
	C-2-C-1	1.440	1.409	1.414
	C-1-C-2'	1.462	1.452	1.452
	C-2'-N-3'	1.349	1.332	1.337
Angulo/°	C-2'-N-3'-H	--	91.56	96.22
	N-3'-H-O	--	139.12	146.25
	H-O-C-2	112.0	110.49	108.95
	O-C-2-C-1	121.9	126.15	124.33
	C-2-C-1-C-2'	116.8	122.54	119.38
	C-1-C-2'-N-3'	121.8	130.94	125.80
Diedro/°	C-2-C-1-C-2'-N-3'	37.0	0.40	0.08

A Tabela VIII mostra os valores médios dos dados geométricos gerados pelos cálculos AM1 e PM3 para os compostos modelo. Como referencia foram incluídos os valores obtidos por Ernsting et. all.<sup>111</sup> à título de comparação. Mesmo que os valores AM1 para distâncias de ligação N-3'-H e para os ângulos O-C2-C1 (Figura 24) são maiores que aqueles previstos pelo PM3, a pequena discrepância entre os dados mostra que a diferença entre os métodos deve ser considerada em nossas análises. Em particular, os cálculos de PM3 fornecem uma estrutura planar para todos os

confôrmeros  $E_0$ , em desacordo com os resultados obtidos em MNDO-H <sup>27,111</sup>. Absorção eletrônica e espectro *jet-cooled* 1H-NMR igualmente suportam estes resultados <sup>27</sup>. Com respeito as estruturas **9** e **13** o AM1 forneceu um ângulo diedro entre um e dois graus entre os anéis aromáticos.

No caso dos resultados gerais considerando-se o encontrado pelo MNDO-H <sup>124</sup> temos que os resultados de calores de formação para o HBO (Tabela IX) mostram valores discordantes dificultando uma atribuição, por simples comparação, do melhor resultado para fins de estrutura.

**Tabela IX:** Calores de formação  $\Delta H_f$  (kcal/mol) calculados do HBO

Estrutura	Ponte de Hidrogênio	MNDO-H	AM1	PM3
[111]				
Enol ( $E_0$ )	N <sup>.....</sup> H-O	-27.6	-14.55	-5.20
$E_0$ Rotâmico	O <sup>.....</sup> H-O	-23.2	--	--
Open Enol	Nenhuma	-19.6	--	--

O método AM1 tem sido extensamente utilizado e historicamente provou ser útil na reprodução de inúmeras propriedades em muitos compostos orgânicos <sup>27,125</sup>.

Por sua vez o método PM3 ainda carece de evidências que confirmem a sua adequação em um sentido mais amplo devido ao número relativamente pequeno de trabalhos publicados <sup>125</sup>. Por outro lado este método supostamente teve uma melhora

significativa para os cálculos de efeitos de ligação a distância <sup>93</sup>.

Enquanto o AM1 e o PM3 são ambos implementados pela aproximação NDDO eles diferem entre si pelo procedimento de parametrização. Estes fatos justificam a aplicação de ambos métodos sobre um mesmo grupo de moléculas, desta forma temos disponíveis dados obtidos para comparação direta. Como fato importante desta seção temos que apesar das pequenas variações no sítio da ponte de hidrogênio, nenhum dos métodos indicou que a introdução de substituintes no HBO afeta a conformação planar e os aspectos geométricos do esqueleto básico.

#### 5.4 - Espectro de Absorção Eletrônica

Os dados computados de energia e força do oscilador para a transição  $S_1 \rightarrow S_0$  do espectro de absorção dos compostos modelo estão sumarizados na Tabela X, juntamente com os dados experimentais correspondentes.

**Tabela X:** Transição 0-0 e força do oscilador.

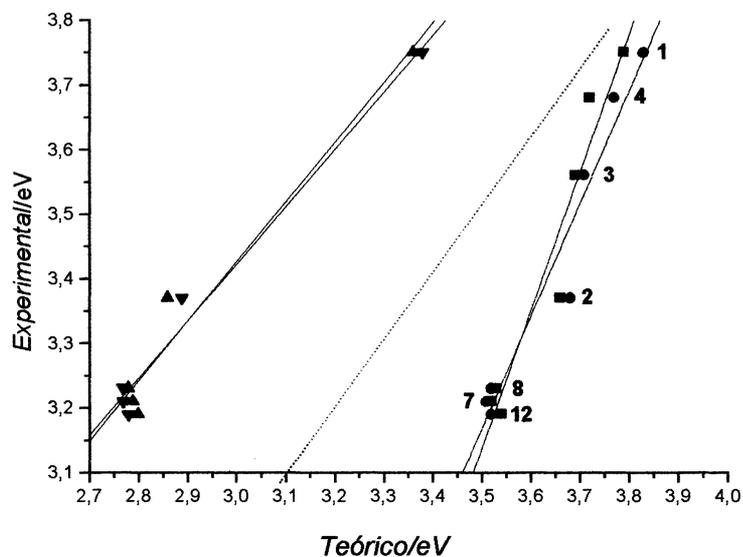
Comp.	Exper.		AM1/INDO		PM3/INDO		AM1/HAM		PM3/HAM	
	<i>E/eV</i>	<i>Log ε</i>	<i>E/eV</i>	<i>f</i>	<i>E/eV</i>	<i>f</i>	<i>E/eV</i>	<i>f</i>	<i>E/eV</i>	<i>f</i>
1	3.75	4.17	3.79	0.71	3.83	0.67	3.36	0.48	3.38	0.36
2	3.37	3.49	3.66	0.54	3.68	0.49	2.86	0.27	2.89	0.27
3	3.56	4.05	3.69	0.58	3.71	0.53	-	-	-	-
4	3.68	4.07	3.72	0.66	3.77	0.61	-	-	-	-
5	-	-	3.57	0.79	3.68	0.76	2.90	0.82	2.99	0.73
6	-	-	3.57	1.03	3.61	0.96	2.77	0.40	2.63	0.37
7	3.21	4.00	3.52	0.69	3.51	0.53	2.79	0.26	2.77	0.28
8	3.23	3.91	3.53	0.69	3.52	0.52	2.78	0.25	2.77	0.29
9	-	-	3.35	0.72	3.55	0.73	2.05	0.60	2.25	0.58
10	-	-	3.68	0.68	3.78	0.64	2.72	0.45	2.86	0.48
11	-	-	3.30	0.51	3.34	0.48	1.86	0.21	1.82	0.19
12	3.19	3.84	3.54	0.68	3.52	0.52	2.80	0.26	2.78	0.29
13	-	-	3.36	0.88	3.54	0.82	2.35	0.84	2.54	0.78

Os valores de energias referem-se as transições verticais obtidas a partir de *inputs* gerados por geometrias otimizadas pelos métodos AM1 e PM3 para o confôrmero E<sub>0</sub> com a ligação de hidrogênio envolvendo o átomo de nitrogênio, de acordo com o assinalamento da espécie mais populada no estado fundamental<sup>111,123</sup>. Os cálculos espectroscópicos no nível HAM/3 não foram realizados sobre as estruturas **3** e **4** devido a falta de dados paramétricos para o átomo de enxofre.

A comparação direta dos resultados fornecidos pelos métodos INDO e HAM mostram uma tendência similar para o efeito dos substituintes introduzidos no sistema do HBO. Este efeito pode ser visto no espectro eletrônico das estruturas sob investigação. Da mesma forma os valores obtidos são da ordem de grandeza do gerado pelo MNDO-H para o HBO (29.450 cm<sup>-1</sup>).

Uma boa correlação linear é observada entre os comprimentos de onda calculados para o máximo de absorção do HBO e seus derivados e os valores experimentais (Figura 26 - para facilitar a visualização temos uma linha tracejada da curva ideal onde os valores teóricos e experimentais coincidem). Os coeficientes de correlação linear para este estudo são: para o INDO/S-CI, 93% e 94% para os cálculos utilizando *inputs* otimizadas por AM1 e PM3 respectivamente. Para o HAM/3 temos os valores 97% e 99% para os mesmos métodos na mesma seqüência. Estes resultados indicam que as geometrias geradas pelo método PM3 produz *inputs* que reproduzem melhor as energias de

excitação experimental levando em conta os dois métodos espectroscópicos. O mesmo comportamento é observado com respeito aos valores de força do oscilador.



**Figura 26:** Energias do máximo de absorção experimental versus energia de excitação calculada:  $\square$  AM1/INDO (94 %),  $\Delta$  AM1/HAM (95 %),  $\circ$  PM3/INDO (96 %) e  $\nabla$  PM3/HAM (98 %).

Com relação ao método HAM/3, os valores relativos (isto é: comparados ao HBO) de energias de transição são bastante bons quando comparados aos dados experimentais e apresentam a mesma tendência daqueles gerados pelo método INDO/S-CI. Os valores de energia absoluto, entretanto, são mais baixos comparados a ambos valores (experimentais e INDO). Neste estudo as melhores aproximações numéricas aos dados experimentais foram sempre obtidas quando os métodos combinados eram PM3 para as

geometrias e INDO/S-CI para os cálculos espectroscópicos. As energias de excitação calculadas pelo HAM/3 para as primeiras transições  $\pi \rightarrow \pi^*$  foram subestimadas em torno de 0.5 eV. Esta característica de subestimar estas energias não é um privilégio do método HAM/3, também o método CNDO apresenta este comportamento <sup>126</sup>. Esta observação pode ser explicada em termos do princípio de Franck-Condon, uma vez que é conhecido que a excitação eletrônica induz a certas alterações na geometria da espécie absorvente, que, não necessariamente, tem menor energia no estado excitado, neste caso  $E_0$  e  $E_1$ .

Isto vai de encontro aos nossos cálculos efetuados sobre a BBHQ e seu derivado monometilado, onde as ligações C2-O e C1-C2' são especialmente afetadas, sugerindo uma leve localização de duplas ligações <sup>25-a</sup>. Desta forma as energias de excitação vertical são então maiores que a energia da transição 0-0.

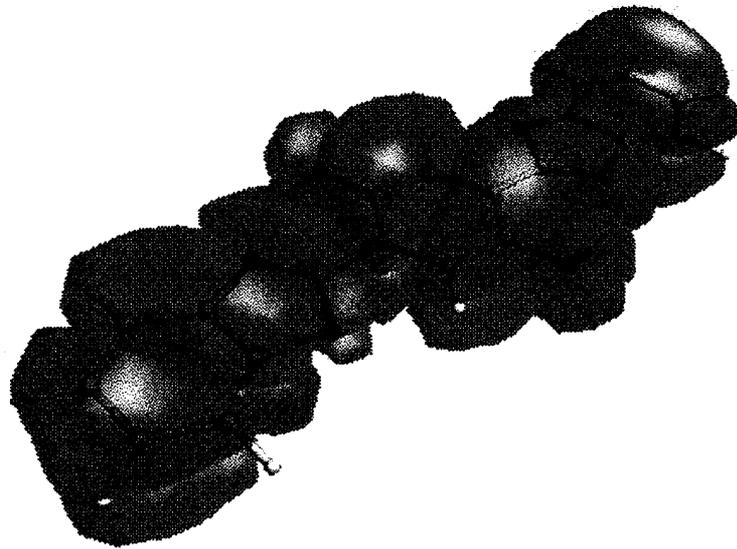
O estado eletrônico associado com cada transição pode ser quantitativamente avaliado através da força do oscilador, o qual possui uma relação direta com o coeficiente de absorção molar e também nos dá uma indicação de transições permitidas, ou proibidas <sup>121</sup>. De acordo com os nossos cálculos as transições eletrônicas envolvidas neste processo são do tipo  $\pi-\pi^*$ . É conhecido que a presença de ligações de hidrogênio em solução desestabiliza os estados  $n$ ,  $\pi^*$  e, em contrapartida, estabiliza as transições  $\pi-\pi^*$ , levando em alguns casos a inversão de

energias. Nossos cálculos mostram que este tipo de inversão ocorre para o HBO e seus derivados, o qual deve ser ocasionado pelas interações intramoleculares entre o átomo de hidrogênio e o par de elétrons livre do N3'. Por esta razão, as transições do tipo  $n \rightarrow \pi^*$  estão deslocadas para frequências maiores.

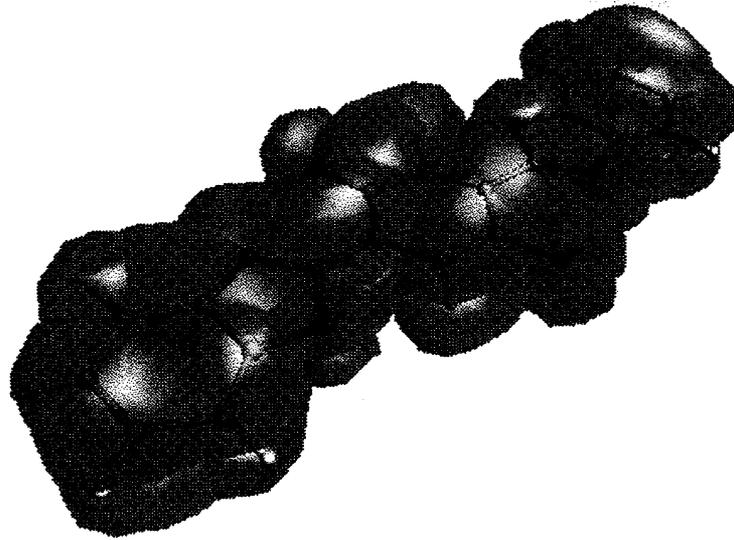
Sistemas similares mostraram o mesmo comportamento <sup>127</sup>. HAM/3 fornece estados tripletes quase isoenergéticos aos singletes o que pode sugerir cruzamento intersistemas (ISC) <sup>111,123</sup> o mesmo foi observado para a molécula BBHQ porém neste caso não se observava ISC devido ao pequeno acoplamento spin-órbita <sup>14,28</sup>.

Os dados calculados mostram que todas as transições  $S_0 \rightarrow S_1$  estão relacionadas fortemente aos orbitais HOMO-LUMO, e ambos os cálculos INDO/S-CI e HAM/3 indicam uma tendência para a transferência de carga do anel aromático para o anel oxazol. Comportamento similar foi observado nestas estruturas tanto para o HBO quanto para a BBHQ (Figura 27).

Esta afirmativa é também suportada pela variação de momento dipolar observada como consequência destas transições. Novamente o efeito dos substituintes na cor depende fortemente do poder elétron doador e elétron aceptor dos grupos em questão. Porém todos mostraram um comportamento padrão de deslocamento eletrônico durante a excitação conforme o demonstrado pelo HBO.



a) HOMO



b) LUMO

**Figura 27:** a) HOMO e b) LUMO para a BBHQ

A Tabela X mostra apenas pequenas alterações na descrição teórica do espectro de absorção eletrônica no estado singlete a partir do HBO para os seus derivados, mais especificamente existe uma leve variação de energia e da força do oscilador para as transições  $\pi \rightarrow \pi^*$ . Como uma tendência geral, todos os substituintes levam a um deslocamento para o vermelho, mas substituições do átomo de hidrogênio nas diferentes posições R, R', ou R'' do HBO (veja na Figura 24) resultam em diferentes valores para este deslocamento batocrômico do máximo de absorção. Novamente o efeito da substituição depende do caráter doador-aceptor do grupamento substituinte. Os deslocamentos calculados para os derivados dos derivados da HBO com respeito a molécula sem substituinte podem facilmente ser interpretados através do nível de energia dos orbitais de fronteira como sendo uma desestabilização do HOMO.

De acordo com nossos cálculos o comprimento de onda máximo de absorção realiza um maior deslocamento quando um grupo elétron retirador é colocado na posição R'' (estrutura 6 versus 10), e este efeito é reforçado quando a posição R' é ocupada por um grupo elétron doador (7 versus 10). Foi reportado que a modificação de 2-(2'-hidroxifenil)benzimidazol (HPB) <sup>128</sup> pela introdução de um substituinte elétron retirador na posição correspondente a R' desloca de forma considerável o máximo de absorção para a região do vermelho no espectro visível <sup>129</sup>.

Grupamentos elétron-retiradores como carboxila e nitro colocados em R e R" (composto 11) parecem ser muito efetivos na promoção do deslocamento para o vermelho, muito embora as custas de uma redução na intensidade da absorção mostrada pela força do oscilador (Tabela X). Os grupos doadores avaliados como amino, isotiocianato, e N-terc-butiltioureida (2, 3 e 4) quando colocados na posição R' tem pequeno efeito no deslocamento do máximo de absorção do HBO. A existência destes efeitos observados deve se dar devido a uma ressonância eletrônica interna nestes grupos e a configuração piramidal do nitrogênio no grupamento amina que impede uma maior extensão da conjugação do sistema de elétrons  $\pi$  do esqueleto principal <sup>111</sup>.

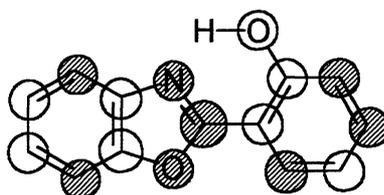
A excelente concordância entre os dados experimentais e os valores calculados para estas moléculas (Figura 26) mais uma vez prova a utilidade do emprego de métodos teóricos na previsão de propriedades óticas de desta classe de compostos.

Poderia esperar-se que o efeito sentido por uma dupla substituição deveria ser em uma aproximação grosseira a soma dos efeitos sentidos por duas substituições simples, entretanto existe um efeito sinérgico, provavelmente devido ao fato que os dois anéis aromáticos estão conectados um ao outro, não atuando como sistemas isolados. Este fato deve-se também, mas em menor extensão a interação da ligação de hidrogênio intramolecular que estabiliza o sistema e atua como grupo de

ligação <sup>35,130</sup>. Para a estrutura não sintetizada **11**, por exemplo é esperado um deslocamento para o vermelho em relação ao máximo de absorção do HBO (de um valor 3.83 eV de acordo com o método PM3-INDO) em cerca de 0.49 eV (para o valor 3.34 eV de acordo com o mesmo procedimento). O efeito pode ser atribuído a uma deslocalização eletrônica provocada pelo grupamento doador amino na posição R' somado ao efeito fortemente retirador do grupo nitro em R''. Esta hipótese encontra suporte nos valores encontrados para as moléculas **2** e **6**.

### 5.5 - DENSIDADE ELETRÔNICAS

Os resultados calculados para todas as moléculas estudadas podem ser explicados com base no caráter elétron doador-aceptor dos substituintes. Os cálculos baseados na aproximação INDO/S-CI também fornecem alguns indicativos acerca do rearranjo eletrônico que segue uma transição  ${}^1S_0 \rightarrow {}^1S_1$ . O padrão característico é ilustrado para o HBO na Figura 28 utilizando os parâmetros obtidos pela combinação INDO/PM3.



**Figura 28:** Variação da densidade de elétrons  $\pi$  para o HBO. Cálculos para transições eletrônicas  $S_0-S_1$  (círculos cheios = aumento círculos vazios = decréscimo).

A densidade dos elétrons  $\pi$  do anel de 6 membros da estrutura benzoxazólica diminui. Por sua vez, O-1', C-2', e N-3' aumentam a densidade eletrônica pela excitação molecular, enquanto C-1, C-2, e O-2 tem um comportamento oposto - caracterizando um típico cromóforo doador-aceptor conectado por ligação de hidrogênio. Espera-se que a transferência protônica seja, pois, fortemente favorecida no primeiro estado excitado, desde que estes dados indicam um aumento dos elétrons  $\pi$  no N-3' e uma redução em O-2.

Diferenças entre acidez e basicidades realmente são esperadas durante a excitação <sup>35,131</sup>.

Cálculos semi-empíricos utilizando a aproximação NDDO - AM1 para cálculo de próton afinidade (PA) de certos membros de classe de bases contendo um nitrogênio aromático deixaram resultados controversos. De um lado Katritzky <sup>132</sup> acredita no método como adequado para reprodução da basicidade de hidroxipiridinas e derivados análogos enquanto de outro lado Catalán <sup>133</sup> não considera o AM1 aplicável para a descrição de transferência protônica de pares mistos (doador-aceptor). Na sua opinião "... o método não trata corretamente a proximidade eletrostática da interação 1,2 em formas neutras, protonadas ou aniônicas..." . A validade do uso do AM1 para este tipo de estudo, embora introduza um erro ao mecanismo preciso, espera-

se que seja um erro sistemático e não impeça sua aplicação em séries de compostos relacionados. Turchaninov <sup>131</sup> mostrou que a próton afinidade de uma família de 1,2 e 1,3 diazóis foi bem descrita com o uso desta aproximação modelando quantitativamente variações na basicidade para compostos do mesmo tipo.

A análise dos calores de formação das moléculas mostrou que métodos teóricos podem fornecer valores consequentemente dentro dos limites de confiabilidade do método. As interações do sistema  $\sigma$  da molécula quando da transferência do próton e formação do cátion são de caráter desestabilizante devido a fatores eletrostáticos de ressonância.

## 6. CONCLUSÃO

Baseados na primeira parte deste estudo (capítulo 4) podemos concluir que:

(i) as características estruturais e eletrônicas apresentadas pelas moléculas e obtidas pelos cálculos semi-empíricos utilizando o Hamiltoniano AM1 para a BBHQ e BBMP concordam muito bem com o mecanismo atualmente aceito para a ESIPT.

(ii) o assinalamento dos confôrmeros forneceu resultados similares aqueles recentemente obtidos na aplicação de cálculos *ab initio* sobre uma estrutura similar <sup>64</sup>, justificando a aplicabilidade destes métodos de baixo custo computacional para o tipo de trabalho proposto.

(iii) os resultados espectroscópicos obtidos estimulam o uso simultâneo dos métodos HAM/3 e INDO/S-CI na simulação de espectros eletrônicos para o tipo de moléculas estudado.

Ambos os métodos apresentam as suas características específicas e seu uso possibilita explorarmos estas vantagens: sendo o HAM/3 adequado para a descrição do formato do espectro e o INDO/S-CI para a avaliação numérica dos valores de energia.

Espera-se que melhoras estruturais nos métodos computacionais (considerando principalmente efeitos de interação soluto-

solvente) sejam refletidos na performance dos futuros cálculos espectroscópicos.

Somadas a estas conclusões temos que , na segunda parte deste trabalho (capítulo 5) os métodos semi-empíricos testados, nominalmente AM1 (para otimização estruturas) além do INDO/S-CI e do HAM/3 (para análise espectroscópica), foram aplicados para calcular as características estruturais e eletrônicas da HBO e de uma série de derivados. A estes métodos acrescentou-se o MNDO-PM3 para avaliação dos resultados obtidos com esta aproximação. Os valores calculados foram comparados entre si e, quando disponíveis, com os dados experimentais.

A partir destes resultados pode-se notar fundamentalmente que:

(iv) os cálculos espectroscópicos sofrem influência da geometria de entrada sendo, neste caso, o método PM3 superior ao AM1 para os cálculos estruturais desta família de moléculas;

(v) quando comparado ao HAM/3, o método INDO/S-CI fornece energias para o máximo de absorção que reproduzem melhor, numericamente, os dados experimentais; porém o método HAM/3 sugere ser mais adequado para reproduzir a tendência observada para as transições.

(vi) o efeito dos substituintes sobre o espectro eletrônico calculado para as estruturas investigadas pode ser bem descrito com base no caráter elétron-doador e elétron-aceptor bem como

das variações de densidade eletrônica promovidas pela primeira excitação.

Embora algumas incertezas surjam pela desconsideração dos efeitos de solvente e pelas muitas aproximações feitas pelos métodos teóricos empregados, os resultados obtidos estão em boa concordância com os dados experimentais. Nossas descobertas apoiam todos os dados disponíveis para o HBO e seus derivados e podem, muito provavelmente, ser estendidos a um espectro maior de compostos orgânicos que realizam ESIPT.

Está claro que uma substituição adequada pode abrir um amplo campo de pesquisa para os derivados do HBO e compostos com estruturas relacionadas, e que os métodos empregados, em particular os espectroscópicos INDO/S-CI e HAM/3 permitirão novas formas de aproximarmos a construção teórica de novos materiais com propriedades desejadas para um largo espectro de aplicações. Isto ressalta, mais uma vez, a importância da complementaridade entre a teoria e o experimento para a solução rápida e eficaz de problemas complexos. Com o suporte teórico, pode-se eleger poucos candidatos para uma síntese, economizando tempo e dinheiro que poderia ser desperdiçado em um trabalho sintético duvidoso.

No momento nosso grupo está investigando a síntese dos derivados **5** e **9**, bem como efetuando novos cálculos do comportamento espectroscópico de uma série de benzimidazóis.

## REFERÊNCIAS

- <sup>1</sup> J.I. Routh , 20<sup>th</sup> Century Chemistry , W.B. Saunders Co. , Londres, 1963; 2<sup>a</sup> edição
- <sup>2</sup> T.W.G. Solomons, Organic Chemistry, John Wiley & Sons, Inc , New York, 1992; 5<sup>a</sup> edição, pp 998
- <sup>3</sup> G. Clark, *World Prehistory* Cambridge University Press: London, 1969; 2<sup>a</sup> edição, pp 57
- <sup>4</sup> C.A. Ronan, *História Ilustrada da Ciência - I* Jorge Zahar Editores: Rio de Janeiro, 1987; 1<sup>a</sup> edição, pp 30.
- <sup>5</sup> P. Gordon & E. Gregory, *Organic Chemistry in Color* ,1<sup>a</sup> edição, Springer-Verlag, (1983).
- <sup>6</sup> H. Frübeis, *Hoechst High Chem*, **2**, 22 (1986).
- <sup>7</sup> M. Matsuoka, *JSDC*, **105**, 167.(1989).
- <sup>8</sup> J. Griffths, *JSDC*, **104**, 416.(1988).
- <sup>9</sup> C.H. Wells, *Introduction to Molecular Photochemistry*, 1<sup>a</sup> edição, Chapman and Hall Ltd, 1972.
- <sup>10</sup> A. Mordzinski and W. Kühnle, *J. Phys. Chem.*, **90**, 1455 (1986).
- <sup>11</sup> A. U. Acuña, F. Amat-Guerri, J. Catalán, A. Costela, J. M. Figuera and J. M. Muñoz, *Chem. Phys. Lett.*, **132**, 567 (1986).
- <sup>12</sup> A. Costela, F. Amat-Guerri, J. Catalán, A. Douhal, J. M. Figuera, J. M. Muñoz and A. U. Acuña, *Opt. Commun.*, **64**, 457 (1987).
- <sup>13</sup> A. U. Acuña, A. Costela and J. M. Muñoz, *J. Phys. Chem.*, **90**, 2807 (1986).
- <sup>14</sup> Jan-Erik A. Ottersted, *J. Chem. Phys.*, **58**, 5716 (1973).

- 
- <sup>15</sup> W. Klöpffer, *Adv. Photochem.*, 1977, **10**, 311.
- <sup>16</sup> C. M. Orlando, J. G. Wirth and D. R. Heat, *Chem. Commun.*, 1551 (1971).
- <sup>17</sup> M. Kasha, *J. Chem. Soc. , Faraday Trans. 2*, **82**, 2379 (1986).
- <sup>18</sup> A. Mordzinski and K. H. Grellmann, *J. Phys. Chem.*, **90**, 5503 (1986).
- <sup>19</sup> A. Mordzinski and A. Grabowska, *Chem. Phys. Lett.*, **90**, 122 (1982).
- <sup>20</sup> U. Brackmann, N. P. Ernsting, D. Ouw and K. Schmitt, *Chem. Phys. Lett.*, **110**, 319 (1984).
- <sup>21</sup> N. P. Ernsting, *J. Phys. Chem.*, **89**, 4932 (1985).
- <sup>22</sup> B. Dick, *Chem. Phys. Lett.*, **158**, 37 (1989).
- <sup>23</sup> A. Grabowska, J. Sepiol and C. Rullière, *J. Phys. Chem.*, **95**, 10493 (1991).
- <sup>24</sup> V. Stefani, A. A. Souto, A. U. Acuña and F. Amat-Guerri, *Dyes and Pigments*, **20**, 97 (1992).
- <sup>25</sup> a- N.S. Domingues Jr, C. Krug, P.R. Livotto, V. Stefani, *J. Chem. Soc., Perkin Trans 2.*, **9**, 1861 (1997).
- b- M. Segala, N.S. Domingues Jr, P.R. Livotto, V. Stefani, *J. Chem. Soc., Perkin Trans 2.*, (1999) em imprenta.
- <sup>26</sup> J. Catalán, E. Mena, F. Fabero and F. Amat-Guerri, *J. Chem. Phys.*, **96**, 2005 (1992).
- <sup>27</sup> N. P. Ernsting, Th. Arthen-Engeland, M. A. Rodriguez and W. Thiel, *J. Chem. Phys.*, **96**, 3914 (1992).
- <sup>28</sup> L. Lavtchieva, V. Enchev And Z. Smedarchina, *J. Phys. Chem.*, **97**, 306 (1993).

- 
- <sup>29</sup> a- N.S. Domingues Jr., A.A. Souto, P.R. Livotto, V. Stefani  
17<sup>a</sup>. Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Caxambu,  
Maio de 1994.
- b- V. Stefani, N.S. Domingues Jr., SuperComp 94, Porto Alegre,  
Setembro de 1994.
- c- N.S. Domingues Jr., A.A. Souto, C. Krug, V. Stefani, XXXIV  
Congresso Brasileiro de Química, Porto Alegre, Outubro de 1994.
- d- M. Segala, N.S. Domingues Jr., P.R. Livotto, V. Stefani, 21  
<sup>a</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de  
Caldas, Maio de 1998.
- <sup>30</sup> a- A.A. Souto, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal  
do Rio Grande do Sul, 1992.
- b- M. Holler, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do  
Rio Grande do Sul, 1997.
- <sup>31</sup> D.S. Corrêa, Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio  
Grande do Sul, 1998.
- <sup>32</sup> S. F. Mason, "Chemical evolution - Origin of the element,  
molecules, and living systems", Clarendon Press, Oxford, 1992.
- <sup>33</sup> G.G. Stokes, *Trans. Cambridge Phil. Soc.*, 9 (1851).
- <sup>34</sup> W. Klöpffer, *Advanced Photochemistry*, v.10, (1977).
- <sup>35</sup> I. M. Brinn, C. E. M. Carvalho, F. Eiser and J. A. Miede, *J.  
Phys. Chem.*, **95**, 6540 (1991).
- <sup>36</sup> H. Zollinger, *Color Chemistry*, 1<sup>a</sup> Ed. Weinheim VHC  
Publishers, 1987.
- <sup>37</sup> M. Kasha, *J. Chem. Soc., faraday Trans. 2*, **82**, 2379 (1986).
- <sup>38</sup> P.F. Barbara, P.K. Walsh, and L.E. Bruns, *J. Phys. Chem.*,

---

93, 29 (1989).

<sup>39</sup> *Chem. Phys.* **136** (1989).

<sup>40</sup> *J. Phys. Chem.* **95** (1991).

<sup>41</sup> E. Caldin and V. Gold, *Proton Transfer Reactions*, London , Chapman & Hall , 1975.

<sup>42</sup> A. Weller, *Prog. React. Kinet.*, **10**, 188 (1961).

<sup>43</sup> D.B. O'Connor, G.W. Scott, D.R. Coulter, A. Yavroulan, *J. Phys. Chem.* , **95**, 10252 (1991).

<sup>44</sup> M.P. Cohen and S. Flavian, *J. Chem. Soc.- B*, 321, (1967).

<sup>45</sup> F.R. Prieto, M. Novo, J.A.D. Herbon and B.F.Rodriguez, *Educ. Chem.*, **9**, 139 (1992).

<sup>46</sup> A. Mordzinski et al. *Chem. Phys. Lett.*, **101**, 291 (1983).

<sup>47</sup> A. Mordzinski, A. Grabowska and K. Teuchner, *Chem. Phys. Lett.*, **111**, 383(1984).

<sup>48</sup> G.J. Woolfe, M. Melzig, S. Schneider and F. Dörr, *Chem. Phys.*, **77**, 213 (1938).

<sup>49</sup> Jan-Erik A. Ottersted, *J. Chem. Phys.*, 1973, **58**, 5716.

<sup>50</sup> S. Esener, P.M. Rentzepis, *Chem. Abs.*, **115**, (1991), 194057k.

<sup>51</sup> A. U. Acuña, F. Amat-Guerri, J. Catalán, A. Costela, J. M. Figuera and J. M. Muñoz, *Chem. Phys. Lett.*, **132**, 567 (1986).

<sup>52</sup> A. Costela, F. Amat-Guerri, J. Catalán, A. Douhal, J. M. Figuera, J. M. Muñoz and A. U. Acuña, *Opt. Commun.*, **64**, 457 (1987).

<sup>53</sup> A. U. Acuña, A. Costela and J. M. Muñoz, *J. Phys. Chem.*, **90**, 2807 (1986).

<sup>54</sup> P. Chou, D. McMorrow, T.J. Tartsma & M. Kasha, *J. Phys.*

---

*Chem.*, **84**, 4596, (1991).

<sup>55</sup> D.L. Williams and A. Heller, *J. Phys. Chem.*, **74**(26), 4473 (1970).

<sup>56</sup> E. L. Roberts, J. Dey, I.M. Warner, *J. Phys. Chem. A*, **101**, 5296 (1997).

<sup>57</sup> A. Douhal, F. Amat-Guerri, A. U. Acuña, *J. Phys. Chem.*, **99**, 76 (1995).

<sup>58</sup> S. J. Formosinho, L.G. Arnaut, *Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **75**, 21 (1993).

<sup>59</sup> S.J. Formosinho, I.G. Csizmadia, L.G. Arnaut, *Theoretical and Computational Models for Organic Chemistry*. Dordrecht, Kluwer Academic Publishers, 1991.

<sup>60</sup> U.C. Singh, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 1607, (1987).

<sup>61</sup> M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy and J. J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 389 (1985).

<sup>62</sup> E. Lindholm, L. Åsbrink and R. Manne, *Phys. Scripta*, **28**, 377 (1983).

<sup>63</sup> J. Ridley and M. C. Zerner, *Theor Chim. Acta*, **32**, 111 (1973); **42**, 223 (1976).

<sup>64</sup> M. A. Rios and M. C. Rios, *J. Phys. Chem.*, **99**, 1245 (1995).

<sup>65</sup> G.G. Hall, *Proc. Roy. Soc.*, **A205**, 541 (1951).

<sup>66</sup> C.C.J. Roothan, *Ver. Mod. Phys.*, **23**, 69 (1951).

<sup>67</sup> A. Szabo e N.S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry.*, 1<sup>a</sup> Ed, McGraw-Hill, New York, 1989

<sup>68</sup> J.A. Pople and D. L. Beveridge, *Approximate Molecular Orbital Theory*, McGraw-Hill, New York, (1970)

- 
- <sup>69</sup> N.C. Cohen, J.M. Blaney, C. Humblet, P. Gund and D.C. Barry, *J. Med. Chem.*, **33**, 883 (1990).
- <sup>70</sup> R.G. Parr, *J. Chem Phys.*, **20**, 239 (1952)
- <sup>71</sup> J.A. Pople , D.P. Santry e G.A. Segal, *J. Chem. Phys.*,**43**, 129 (1965)
- <sup>72</sup> G.A. Pople,D.L. Beveridge, e P.A. Dobosh, *J. Chem. Phys.*, **47**, 2026 (1967)
- <sup>73</sup> J.C. Slater, *Quantum Theory of Atomic Structure*, McGraw-Hill, vol 1, (1960)
- <sup>74</sup> R. Sutmann, J.E. Williams, M.J.S.Dewar, L.C. Allen, P. von Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 5350 (1969)
- <sup>75</sup> M.J.S. Dewar e W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**(15), 4899-4907 (1977)
- <sup>76</sup> W. Thiel, U.M. Voityuk, *Theor. Chim. Acta*, **81**,391 (1992)
- <sup>77</sup> W. Thiel, *Adv. Chem. Phys.*,**93**, 703 (1996)
- <sup>78</sup> W. Thiel, U.M. Voityuk, *J. Phys. Chem.*, **100**, 616 (1996).
- <sup>79</sup> W. Thiel, U.M. Voityuk, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **313**, 141 (1994).
- <sup>80</sup> W. Thiel, U.M Voityuk, *Intl. J. Quant. Chem.*, **44**, 807 (1993).
- <sup>81</sup> J.A. Pople, D.L. Beveridge e P.A. Dobosh, *J. Chem. Phys.*, **47**, 2026 (1967).
- <sup>82</sup> J.A. Pople, D.P. Santry e G.A. Segal, *J. Chem. Phys.*, **43**, 129 (1965)
- <sup>83</sup> R.C. Bingham, M.J.S. Dewar, e D.H. Lo, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 1285 (1975).

- 
- <sup>84</sup> L.Oleari, L.DiSipio, e G. DiMichelis, *Mol.Phys.*, **10**, 97 (1966).
- <sup>85</sup> R.D. Parisier, e R.G. Parr, *J. Chem. Phys.*, **21**, 466 (1953).
- <sup>86</sup> B. Voigt, *Theor. Chim. Acta*, **31**, 289 (1973)
- <sup>87</sup> N. Mataga e K. Nishimoto, *Z. Phys. Chem.*, **13**, 140 (1957).
- <sup>88</sup> K. Ruedenberg, *Rev. Mod. Phys.*, **34**, 326 (1962).
- <sup>89</sup> M.J.S. Dewar, E.G. Zoebish, E.F. Healy e J.J.P. Stewart *J. Am. Chem Soc* , **107**, 3902 (1985)
- <sup>90</sup> M. J. S. Dewar, C. Jie, G. Yu, *Tet.*, **23**, 5003 (1993).
- <sup>91</sup> A. J. Holder, R.D. Dennington, C. Jie, *Tet.*, **50**, 627 (1994).
- <sup>92</sup> A. J. Holder, E.M. Evleth, in *Modeling the Hydrogen Bond*; ACS, Washington, DC, 1994; pp 113.
- <sup>93</sup> J.J.P. Stewart, *J. Comp.Chem.*, **10**, 209 (1989)
- <sup>94</sup> J.J.P. Stewart, *J. Comp. Chem.*, **11**, 543 (1990).
- <sup>95</sup> H.S.Rzepa e M. Yi, *J. Chem Soc. Perkin Trans 2*, 943 (1990)
- <sup>96</sup> M.W. Jurema, G.C. Shields, *J. Comp. Chem.*, **14**(1), 89 (1993).
- <sup>97</sup> E V. Dagget, S. Schroeder e P. Kollman, **113**, 8926 (1991).
- <sup>98</sup> S.Schroeder, V. Daggeti e P. Kollman , *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 8922 (1991).
- <sup>99</sup> L. Asbrink, C. Fridh, E. Lindholm, S. de Bruijn e D.P. Chong, *Phis. Scrip.*, **22**, 475 (1980).
- <sup>100</sup> J.C. Slater, *Phys. Rev.* , **36**, 57 (1930).
- <sup>101</sup> E. Lindholm e l.Asbrink, *Molecular orbital and their energies studied by the semi-empirical HAM method*. Springer-Verlag, Berlin, 1985.

- 
- <sup>102</sup> R.S. Mülliken, *J. Chim. Phys.*, **46**, 497 (1949).
- <sup>103</sup> P.R. Livotto, *Tese de Mestrado*, UNICAMP (1986).
- <sup>104</sup> O. Sinanuglu e H.O. Pamuk, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 5435 (1973)
- <sup>105</sup> Thiel, W. Program MNDO91 version 3.1, 1991.
- <sup>106</sup> R. Fletcher and M.J.D Powel, *Comput. J.*, **6**, 163 (1963).
- <sup>107</sup> W.C. Davidon , *Comput. J.*, **10**, 406 (1968).
- <sup>108</sup> R. Nakagaki, T. Kobayashi and S. Nagakura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1978, **51**, 1671
- <sup>109</sup> B. Dick, *J. Phys. Chem.*, 1990, **94**, 5752.
- <sup>110</sup> M.A. Rios, M.C. Rios, . *J. Phys, Chem. A*, **102**(9), 1560 (1998).
- <sup>111</sup> Th. Arthen-Engeland, T. Bultmann, N.P. Ernsting, *Chem. Phys.*, **163**, 43 (1992).
- <sup>112</sup> K. Bhattacharyya, D. Nath, D. Majumdar, A. Ghosh, N. Sarkar, K. Das, *J. Phys. Chem.*, **98**, 9126 (1994).
- <sup>113</sup> K.C. Hass, W.F. Schneider, C.M. Estévez, R.D. Bach, *Chem. Phys. Lett.*, **263**, 414 (1996).
- <sup>114</sup> I.A.Z. Al-Ansari, *J. Luminesc.*, **71**(1), 83 (1997).
- <sup>115</sup> A.E. Obukhov, *Laser Physics*, **6**(5), 890 (1996).
- <sup>116</sup> A.L. Marzinzik, P. Radenacher, M. Zander, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **375**(1-2), 117 (1996).
- <sup>117</sup> K. Endo, Y. Kaneda, M. Ainda, D.P. Chong, *J. Physics and Chemistry of Solids*, **56**(8), 1131 (1995).
- <sup>118</sup> J.T. Francis, A.P. Hitchcock, *J. Phys. Chem.*, **98**(14), 3650 (1994).

- 
- <sup>119</sup> A. Grabowska, K. Kownacki, L. Kaczmarek, *J. Luminesc.*, (60-61), 886 (1994).
- <sup>120</sup> E. Linddholm, L. Asbrink, *Molecular Orbitals and their Energies, Studied by the Semi-empirical HAM method* - New York - Springer-Verlag (1985).
- <sup>121</sup> P.W. Atkins, *Molecular Quantum Mechanics 2<sup>a</sup> Ed.* Oxford University Press - Great Britain (1983).
- <sup>122</sup> L. Asbrink, E. Lindholm, C. Fridh, *Chem. Phys. Lett.*, **52**, 63 (1977).
- <sup>123</sup> S. Nagaoka, A. Itoh, K. Mukai, U. Nagashima, *J. Phys. Chem.*, **97**, 11385 (1993).
- <sup>124</sup> K.Y. Burnstein, e A.N. Isaev, *Theoret. Chim. Acta*, **64**, 397 (1984).
- <sup>125</sup> J.J.P. Stewart, *J. Comp.-Aided Mol. Design*, **4**(1), 1 (1990).
- <sup>126</sup> Y. Takahata, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **283**, 289 (1993).
- <sup>127</sup> J. Catalàn, J. Palomar, J.L.G. Paz, *J. Phys. Chem. A*, **101**(42), 7914 (1997).
- <sup>128</sup> A. Douhal, F. Amat-Guerri, M. P. Lillo; A. U. Acuña *J. Photochem. Photobiol. A*, **78**, 127 (1994).
- <sup>129</sup> F. Amat , *Comunicação Particular*.
- <sup>130</sup> J.J. Novoa, M.H. Whangbo, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**(24), 9017 (1991).
- <sup>131</sup> V.K. Turchaninov e S.V. Yeroshenko, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **253**, 371-375 (1992).
- <sup>132</sup> A.R. Katritzky, M. Szafran e J. Stevens, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **184**, 179 (1989)

---

<sup>133</sup> J. Catalán, J.L.G. de Paz, J. Elguero, A. Martinez, R.W. Taft e F. Anvia, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **205**, 367 (1990)

## ➤ APÊNDICE I

Neste apêndice são apresentados subsídios para a melhor compreensão das expressões matemáticas envolvidas no formalismo dos métodos semi-empíricos. Este desenvolvimento está baseado nas deduções apresentadas nas referências 69, [J.A. Pople e D.L. Beveridge, *Approximated molecular orbital theory.*, McGraw-Hill, New York, 1970.], 102 [ E. Lindholm e I. Asbrink, *Molecular orbital and their energies studied by the semi-empirical HAM method.* Springer-Verlag, Berlim, 1985.] e 68 [ A. Szabo e N.S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry.*, 1ª Ed, McGraw-Hill, New York, 1989].

### A.1. O problema do Autovalor

Quando um operador  $O$  atua em um vetor  $|\alpha\rangle$ , o vetor resultante é distinto de  $|\alpha\rangle$ . Se  $O|\alpha\rangle$  é simplesmente uma constante vezes

$|\alpha\rangle$ , temos,

$$O|\alpha\rangle = \omega_\alpha|\alpha\rangle \quad \text{A.1}$$

Então nós podemos dizer que  $|\alpha\rangle$  é um *autovetor*  $i$  do operador  $O$  com um *autovalor*  $\omega_\alpha$ . O maior interesse para o assunto que estamos abordando se dá sobre os autovetores e autovalores de operadores Hermitianos ( $O^\dagger = O$ ). Estes operadores possuem as seguintes importantes propriedades:

1. Os autovalores de um operador Hermitiano são reais.
2. Os autovetores de um operador Hermitiano são ortogonais.

Então o conjunto de autovetores de um operador Hermitiano pode ser escolhido como sendo um conjunto ortonormal

$$\langle \alpha | \beta \rangle = \delta_{\alpha\beta} \quad (\text{Delta de Kronecker}) \quad \text{A.2}$$

A matriz que representa um operador Hermitiano  $O$  em uma base arbitrária  $\{|i\rangle, i = 1, 2, \dots, N\}$  é geralmente não diagonal. Entretanto sua matriz representação formada pelos seus autovetores nesta base é diagonal. Para mostrar multiplicamos a equação de autovalor (A.1) por  $|\beta\rangle$  e utilizamos a condição de ortonormalidade (A.2) para obtermos

$$\langle \beta | O | \alpha \rangle = \omega_\alpha \delta_{\alpha\beta} \quad \text{A.3}$$

O problema de autovalor que desejamos resolver pode ser colocado da seguinte forma: dada uma matriz de representação  $\mathbf{O}$  de um operador hermitiano  $O$  na base  $\{|i\rangle, i = 1, 2, \dots, N\}$ , o que buscamos é encontrar a base ortonormal  $\{|\alpha\rangle, \alpha = 1, 2, \dots, N\}$  na qual a matriz representação,  $\mathbf{O}$ , de  $O$  é diagonal, isto é,

$O_{\alpha\beta} = \omega_{\alpha}\delta_{\alpha\beta}$ . Em outras palavras nós queremos diagonalizar a matriz  $\mathbf{O}$ . Então o problema de diagonalizar a matriz Hermitiana  $\mathbf{O}$  é equivalente ao problema de encontrar a matriz unitária  $\mathbf{U}$  que converte  $\mathbf{O}$  em uma matriz diagonal

$$\mathbf{U}^{\dagger}\mathbf{O}\mathbf{U} = \boldsymbol{\omega} = \begin{pmatrix} \omega_1 & & & \\ & \omega_2 & & \\ & & \ddots & \\ & & & \omega_N \end{pmatrix} \quad \text{A.4}$$

Fica claro a partir desta situação que uma matriz Hermitiana  $N \times N$  tem  $N$  autovalores. Existem numerosos e eficientes algoritmos para diagonalização de matrizes Hermitianas [\*]. Porém para o intuito desta abordagem os programas de computadores baseados nestes algoritmos podem ser vistos como "caixas-pretas", as quais quando dado  $\mathbf{O}$  determinam  $\mathbf{U}$  e  $\boldsymbol{\omega}$ .

Como maneira alternativa a equação de autovalor pode ser escrita na sua forma *secular*, onde

$$\mathbf{O}c = \omega c$$

Esta equação pode ser reescrita como

$$(\mathbf{O} - \omega \mathbf{1}) c = 0$$

que tem solução não-trivial ( $c \neq 0$ ) somente quando

$$|\mathbf{O} - \omega \mathbf{1}| = 0$$

Este é chamado o determinante *secular* .

É conhecido da teoria de séries Fourier [<sup>†</sup>] que é possível representar uma função bem-comportada  $f(x)$  em um intervalo como uma combinação linear infinita de senos e cossenos com os coeficientes dependendo da função. Então qualquer função pode ser representada especificando estes coeficientes . Isto parece muito similar a idéia de expandir um vetor em termos de um conjunto de vetores base. Realmente a teoria de funções ortonormais completas pode ser relacionada como uma

---

\* J.H. Wilkinson, *The Algebraic Eigenvalue Problem*, Oxford University Press, New York, 1965.

† A. Szabo e N.S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry.*, 1<sup>a</sup> Ed, McGraw-Hill, New York, 1989

generalização de álgebra linear. Para facilitar os desenvolvimentos vamos considerar a introdução da notação de Dirac onde

$$\psi_i(x) \equiv |i\rangle \qquad \psi_i^*(x) \equiv \langle i| \qquad \text{A.5}$$

ou generalizando

$$a(x) \equiv |a\rangle \qquad a^*(x) \equiv \langle a| \qquad \text{A.6}$$

e definirmos o produto escalar de duas funções como

$$\int dx a^*(x)b(x) = \langle a|b\rangle$$

da relação de ortonormalidade temos  $\langle i|j\rangle = \delta_{ij}$

## A.2 - O Método Variacional

O completo tratamento de um problema quanto-mecânico envolvendo estrutura eletrônica é o equivalente a solução completa da Equação de Schrödinger, que é uma equação de autovalor.

$$\mathbf{H} |\Phi\rangle = E |\Phi\rangle \quad \text{A.7}$$

Onde  $\mathbf{H}$  é um operador Hermitiano chamado Hamiltoniano,  $|\Phi\rangle$  é a função de onda e  $E$  é a energia.

Um tratamento matemático direto desta equação diferencial parcial é aplicável a somente sistemas de um elétron, e para sistemas multieletrônicos a solução é usualmente obtida a partir do método variacional. Cujo desenvolvimento sobre a equação de Schrödinger segue .

Dado um operador  $H$ , existe um número infinito de soluções para a equação indexados com o rótulo  $\alpha$

$$\mathbf{H} |\Phi_\alpha\rangle = E_\alpha |\Phi_\alpha\rangle \quad \alpha=0, 1, 2, \dots \quad \text{A.8}$$

$$\text{Onde } E_0 \leq E_1 \leq E_2 \leq \dots \leq E_\alpha \leq \dots$$

Assume-se que o conjunto de autovalores  $\{ E_\alpha \}$  é discreto. Desde que  $H$  é um operador Hermitiano, os autovalores  $E_\alpha$  , são reais e as correspondentes autofunções são ortonormais :

$$\langle \Phi_\alpha | \Phi_\beta \rangle = \delta_{\alpha\beta} \quad \text{A.9}$$

Então multiplicando Eq.A.8 por  $\langle \Phi_\beta |$  tem-se que

$$\langle \Phi_\beta | H | \Phi_\alpha \rangle = E_\alpha \delta_{\alpha\beta}$$

Além disto assumindo que as autofunções de  $H$  formam um conjunto completo, então qualquer função  $|\Phi'\rangle$  que satisfaça as condições de contorno do conjunto  $\{ |\Phi_\alpha\rangle \}$  pode ser escrito como combinação linear das funções  $\Phi_\alpha$ 's

$$|\Phi'\rangle = \sum |\Phi_\alpha\rangle c_\alpha \quad \text{A.9}$$

$$\langle \Phi' | = \sum c_\alpha^* \langle \Phi_\alpha | \quad \text{A.10}$$

Após este desenvolvimento podemos mostrar e enunciar o princípio variacional, que diz: dada uma função de onda normalizada  $|\Phi'\rangle$  que satisfaça as condições de contorno apropriadas, geralmente que a função vá para zero no infinito, então o valor esperado do Hamiltoniano é uma condição superior ao valor exato da energia do estado fundamental. Isto é se

$$\langle \Phi' | \Phi' \rangle = 1 \quad \text{A.11}$$

então

$$\langle \Phi' | H | \Phi' \rangle \geq E_0 \quad \text{A.12}$$

sendo que a igualdade ocorre somente quando  $|\Phi'\rangle$  é idêntica a  $|\Phi_0\rangle$ . O princípio variacional diz que a energia de uma função aproximada é sempre muito alta. Então a medida da qualidade de uma função de onda é sua energia, menor a energia, melhor é a função de onda. As funções  $\Phi_\alpha'$ s são ditas funções de base

### A.3 - O Problema Eletrônico

Objetivando encontrarmos a solução aproximada da equação de Schrödinger não-relativística e independente do tempo

$$H|\Phi\rangle = E|\Phi\rangle \quad \text{A.13}$$

Onde H é o operador Hamiltoniano para um sistema de núcleos e elétrons descritos pelos vetores posição  $\mathbf{R}_A$  e  $\mathbf{r}_i$ , respectivamente. Por analogia ao problema de autovalores  $E_i$  são os autovalores e  $\Phi_i$  as autofunções do operador H.

Sendo que em unidades atômicas o Hamiltoniano para N elétrons e M núcleos fica

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

A.14

Na equação acima temos que o primeiro termo é o operador para energia cinética dos elétrons, o segundo é o operador para energia cinética do núcleo, o terceiro representa a atração Coulômbica entre elétrons e núcleos, os quarto e quinto termos representam a repulsão entre elétrons e núcleos, respectivamente. O operador Laplaciano  $\nabla_i^2$   $\nabla_A^2$  envolve diferenciação com respeito as coordenadas do i-ésimo elétron e do A-ésimo núcleo.

### A.3.1 - Aproximação de Born-Oppenheimer

Na prática prefere-se dividir o problema de encontrar uma função de onda que descreva os movimentos nuclear e eletrônico juntos. Normalmente é suficiente dividir o problema em duas partes e considerar primeiramente o movimento dos elétrons sob ação do campo dos núcleos estacionários. Existindo assim um problema puramente eletrônico para cada conjunto de coordenadas moleculares. Este é um procedimento bastante razoável uma vez que os núcleos tem uma massa milhares de vezes superior aos elétrons, então os núcleos movem-se tão lentamente comparativamente aos elétrons, que conseguem ajustar-se rapidamente com relação a novas coordenadas nucleares. Esta simplificação é referida como Born-Oppenheimer. Dentro desta aproximação a energia cinética dos núcleos pode ser desconsiderada e a repulsão internuclear passa a ser constante. Quando uma constante é adicionada a um operador somente adiciona aos autovalores e não afeta as autofunções. Os termos restantes são designados Hamiltoniano eletrônico e descrevem o movimento de N elétrons no campo de M cargas nucleares.

$$H_{\text{elect}} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}$$

A função de onda eletrônica  $\Phi_{\text{elec}}$  descreve o movimento dos elétrons e depende explicitamente das coordenadas eletrônicas

e parametricamente das coordenadas nucleares, ou seja diferentes arranjos nucleares levam a  $\Phi_{\text{elec}}$  de coordenadas eletrônicas diferentes.

### A.3.2 - Spin Orbitais

Um orbital é definido como a função de onda de uma partícula simples, no caso o elétron. Um orbital espacial  $\psi_i(\mathbf{r})$  é uma função do vetor posição  $\mathbf{r}$  e descreve a distribuição espacial de um elétron tal que a  $|\psi_i(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r}$  é a probabilidade de encontrar o elétron no elemento de volume  $d\mathbf{r}$  em volta de  $\mathbf{r}$ . Os orbitais espaciais moleculares assumem a forma de um conjunto ortonormal. Se o conjunto de orbitais espaciais  $\{\psi_i\}$  for completo, então qualquer função arbitrária  $f(\mathbf{r})$  pode ser descrita exatamente como uma expansão

$$f(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{\infty} a_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad \text{A.15}$$

onde  $a_i$  são coeficientes constantes. Em geral o conjunto deve ser infinito para ser completo, entretanto na prática nunca teremos disponível um conjunto completo, mas apenas um grupo finito de  $K$  orbitais  $\{\psi_i | i=1,2,\dots,K\}$ . Este conjunto pode apenas cobrir uma certa região do espaço completo. Temos que

para descrever o elétron necessitamos especificar seu spin, sendo que o elétron é descrito por três coordenadas espaciais ( $\mathbf{r}$ ) e uma de spin ( $\omega$ ) {  $\alpha(\omega)$  e  $\beta(\omega)$  spin up e spin down }. A função de onda para o elétron que descreve as quatro coordenadas é chamada de *spin orbital* ,  $\chi(\mathbf{x})$ , onde  $\mathbf{x}$  descreve as três coordenadas espaciais  $\mathbf{r}$  e a do spin  $\omega$ .

Dado um conjunto de K orbitais espaciais  $\{\psi_i | i= 1,2,\dots,K\}$ , pode-se formar um conjunto de 2K spin orbitais  $\{\chi_i | i= 1,2,\dots,2K\}$  como mostrado a seguir

$$\left. \begin{aligned} \chi_{2i-1}(\mathbf{x}) &= \psi_i(\mathbf{r})\alpha(\omega) \\ \chi_{2i}(\mathbf{x}) &= \psi_i(\mathbf{r})\beta(\omega) \end{aligned} \right\} i = 1,2,\dots,K \quad \text{A.16}$$

Se os orbitais espaciais são ortonormais , também serão os spin orbitais

### A.3.3 Produto Hartree

Considerando o sistema simples contendo elétrons não interagindo entre si, teríamos o Hamiltoniano da forma

$$H = \sum_{i=1}^N h(i)$$

Onde  $h(i)$  é o operador que descreve a energia cinética e potencial do elétron  $i$ . Agora podemos aplicar este operador sobre um conjunto de spin orbitais  $\{\chi_i\}$

$$h(i)\chi_j(\mathbf{x}_i) = e_i\chi_j(\mathbf{x}_i) \quad \text{A.17}$$

devido ao fato que  $H$  é a soma dos Hamiltonianos de um elétron, a função de onda é um simples produto das funções de onda spin orbital para cada elétron.

$$\Psi^{\text{HP}}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = \chi_i(\mathbf{x}_1)\chi_j(\mathbf{x}_2) \dots \chi_k(\mathbf{x}_N) \quad \text{A.18}$$

e é uma autofunção de  $H$

$$H\Psi^{\text{HP}} = E\Psi^{\text{HP}} \quad \text{A.19}$$

com autovalor  $E$ , o qual é a soma das energias dos spin orbitais de cada spin orbital de  $\Psi^{\text{HP}}$ ,

$$E = E_i + E_j + \dots + E_k \quad \text{A.20}$$

Este tipo de função de onda multi-eletrônica é chamado *produto Hartree*, tendo o elétron um descrito pelo spin orbital  $\chi_i$ , e o elétron dois sendo descrito por  $\chi_j$ , e assim por diante.

O produto Hartree não satisfaz o princípio da antissimetria, entretanto pode-se obter funções de onda antissimetrizadas pela combinação de dois produtos Hartree multiplicando por um fator de normalização que garante o comportamento antissimétrico da função com respeito a troca de coordenadas entre dois elétrons. A função de onda antissimétrica pode ser escrita como um determinante e é chamada determinante de Slater. Para um sistema de N-elétrons este determinante toma a seguinte forma:

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = (N!)^{-1/2} \begin{vmatrix} \chi_i(\mathbf{x}_1) & \chi_j(\mathbf{x}_1) & \dots & \chi_k(\mathbf{x}_1) \\ \chi_i(\mathbf{x}_2) & \chi_j(\mathbf{x}_2) & \dots & \chi_k(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \chi_i(\mathbf{x}_N) & \chi_j(\mathbf{x}_N) & \dots & \chi_k(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix} \quad \text{A.21}$$

O fator  $(N!)^{-1/2}$  é o fator de normalização. Este determinante de Slater tem N elétrons ocupando spin orbitais  $(\chi_i, \chi_j, \dots, \chi_k)$  sem

especificar qual elétron está em qual orbital. Sendo que a linha do determinante está rotulado com os elétrons e as colunas com os spin orbitais. Intercambiando as coordenadas de dois elétrons corresponde a trocarmos duas linhas, o que altera o sinal do determinante. Então o requisito da antissimetria é alcançado. Dois elétrons ocupando o mesmo orbital significaria duas colunas iguais no determinante, o que faz com que este fique zero. Então não mais que um elétron pode ocupar um spin orbital (princípio da exclusão de Pauli).

#### A.4. - Aproximação Hartree-Fock

A aproximação de Hartree-Fock a qual equivale a aproximação do orbital molecular é de grande importância para a química. . Para fins de descrição podemos equacionar a teoria de Hartree-Fock [<sup>†</sup>] como uma teoria de determinantes e o interesse está em encontrar o conjunto de spin orbitais  $\{\chi_a\}$  cujo determinante é formado destes spin orbitais

$$|\Psi_0\rangle = |\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_N\rangle \quad \text{A.22}$$

e esta é a melhor aproximação possível para o estado fundamental de um sistema de N-elétrons descrito pelo Hamiltoniano eletrônico  $H$ . De acordo com o princípio variacional, o melhor spin orbital é aquele que minimiza a energia eletrônica.

$$E_0 = \langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle \quad \text{A.23}$$

---

<sup>†</sup> W. Kolos e L. Wolniewicz, *J. Chem. Phys.*, **49**, 404 (1968)

A equação para o melhor conjunto de spin orbitais é a equação integro-diferencial de Hartree-Fock

$$f(i) \chi(\mathbf{x}_i) = \varepsilon \chi(\mathbf{x}_i) \quad \text{A.24}$$

onde  $f(i)$  é o operador efetivo de um elétron, chamado operador de Fock, expresso da seguinte forma

$$h(1)\chi_a(1) + \sum_{b \neq a} [\int d\mathbf{x}_2 |\chi_b(2)|^2 r_{12}^{-1}] \chi_a(1) - \sum_{b \neq a} [\int d\mathbf{x}_2 \chi_b^*(2) \chi_a(2) r_{12}^{-1}] \chi_b(1) = E_a \chi_a \quad \text{A.25}$$

onde

$$h(1) = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_{A=1}^M Z_A r_{1A}^{-1} \quad \text{A.26}$$

É a energia cinética e potencial para atração do núcleo de um elétron escolhido como elétron um. A energia orbital do spin orbital  $\chi_a$  é  $E_a$ .

Os dois termos da equação A.25 envolvendo somas sobre  $b$  são os termos que representam as interações elétron-elétron. Sem estes termos a equação seria simplesmente uma equação de Schrödinger de um elétron para os spin orbitais de um elétron no campo do núcleo. O primeiro termo de dois elétrons é o termo de Coulumb. O segundo termo é o termo de troca, que surge por causa da natureza antissimétrica da função de onda.

O termo de Coulumb tem uma interpretação simples. A interação de Coulumb é representada pelo operador de dois elétrons  $r_{ij}^{-1}$ . Definindo o operador de Coulumb como

$$J_b(1) = \int d\mathbf{x}_2 |\chi_b(2)|^2 r_{ij}^{-1} \quad \text{A.27}$$

Que representa o potencial local médio em  $\mathbf{x}_1$  surgindo de um elétron em  $\chi_b$ .

O termo de troca em A.25 surge da natureza antissimétrica do determinante não possui significado físico como o de Coulumb. Sendo o operador de troca  $K_b(1)$  definido pelo seu efeito no spin orbital  $\chi_a(1)$ ,

$$K_b(1) \chi_a(1) = \left[ \int d\mathbf{x}_2 \chi_b^*(2) r_{ij}^{-1} \chi_a(2) \right] \chi_b(1) \quad \text{A.28}$$

Comparando com o operador de Coulumb aplicado sobre o spin orbital,

$$J_b(1) \chi_a(1) = \left[ \int d\mathbf{x}_2 \chi_b^*(2) r_{ij}^{-1} \chi_b(2) \right] \chi_a(1) \quad \text{A.29}$$

A equação de Hartree-Fock pode ser escrita como como uma equação de autovalores

$$[ h(1) + \sum_{b \neq a} J_b(1) - \sum_{b \neq a} K_b(1) ] \chi_a(1) = E_a \chi_a(1) \quad \text{A.30}$$

é possível mostrar que  $[ J_a(1) - K_a(1) ] \chi_a(1) = 0$

então pode-se adicionar este termo a equação A.30 para eliminar a restrição nos somatórios, e definir o operador de Fock  $f$  como

$$f(1) = h(1) + \sum 2J_b(1) - K_b(1) \quad \text{A.31}$$

então a equação de Hartree-Fock torna-se uma equação de autovalor do tipo

$$f|\chi_a\rangle = \epsilon_a|\chi_a\rangle \quad \text{A.32}$$

E o operador de Fock é a soma de um operador nuclear Hamiltoniano  $h(1)$  e um potencial mono-eletrônico efetivo chamado potencial Hartree-Fock  $v^{\text{HF}}(1)$ ,

$$v^{\text{HF}}(1) = \sum J_b(1) - K_b(1) \quad \text{A.33}$$

isto é

$$f(1) = h(1) + v^{\text{HF}}(1) \quad \text{A.34}$$

Apesar de ser escrita como uma equação de autovalor (A.32) é melhor descrita como sendo de pseudo-autovalor desde que o operador de Fock depende funcionalmente, através dos operadores de Coulomb e troca, das soluções  $\{\chi_a\}$  da equação. Então as equações de Hartree-Fock são realmente não linear e necessitam ser resolvidas por procedimentos iterativos. Na prática só é possível resolver esta equação exatamente para átomos. Normalmente utiliza-se um conjunto de funções de base para expansão dos spin orbitais e resolve-se um conjunto de matrizes, aproximando-se do limite Hartree-Fock.

#### A.5 As Equações de Roothaan [<sup>s</sup>]

Considerando as funções de onda de Hartree-Fock restritas em spin orbitais de dois tipos  $\alpha$  (spin up) e  $\beta$  (spin down) que podem ser restritos (quando tem a mesma função espacial para  $\alpha$  e  $\beta$ ) ou não-restritos (os quais tem diferente funções espaciais para os spins). Na consideração de cálculos de camada fechada, nossos estados moleculares tem somente um número par de elétrons (N), com elétrons emparelhados tal que  $n = N/2$  orbitais espaciais duplamente ocupados. Pode-se através da

---

<sup>s</sup>C.C.J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.*, **23**, 69 (1951)

transição de spin orbitais para orbitais espaciais escrever o a equação espacial de Hartree-Fock que elimina o problema da correlação dupla entre spins diferentes da forma

$$f(1) \psi_j(1) = E_j \psi_j \quad \text{A.35}$$

A grande contribuição de Roothaan foi mostrar como, através da introdução de um conjunto conhecido de funções de base espaciais, converter a equação integro-diferencial em um conjunto de equações algébricas com solução através de procedimentos de operações matriciais.

Pela introdução de um conjunto de K funções de base conhecidas  $\{\phi_\mu(\mathbf{r}) \mid \mu = 1, 2, \dots, K\}$  e expandindo os orbitais moleculares temos a expansão linear

$$\psi_i = \sum C_{\mu i} \phi_\mu \quad i = 1, 2, \dots, K \quad \text{A.36}$$

Se o conjunto de funções de base for completo teremos a expansão exata. Infelizmente não é prático trabalharmos com funções completas, por motivos computacionais trunca-se a expansão por um conjunto finito de K funções

Desta forma é importante escolhermos bases que forneçam uma expansão razoavelmente precisa para os orbitais moleculares exatos  $\{\psi_i\}$ , particularmente os quais estão ocupados e

determinam a energia do estado fundamental  $E_0$ . Da equação A.36 o problema de calcular os orbitais moleculares fica reduzido ao cálculo do conjunto de coeficientes de expansão  $C_{\mu i}$ . Pode-se obter a equação matricial para  $C_{\mu i}$  pela substituição da expansão linear na equação de Hartree-Fock

$$f(1) \sum C_{\mu i} \phi_{\mu}(1) = E_i \sum C_{\mu i} \phi_{\mu}(1)$$

Multiplicando pelo complexo conjugado ( $\phi_{\mu}^*$ ) da função  $\phi_{\mu}$  pelo lado esquerdo e integrando, obtém-se a equação matricial,

$$\sum C_{\nu i} \int d\mathbf{r}_1 \phi_{\mu}^*(1) f(1) \phi_{\nu}(1) = E_i \sum C_{\nu i} \int d\mathbf{r}_1 \phi_{\mu}^*(1) \phi_{\nu}(1) \quad \text{A.37}$$

Definindo agora duas matrizes, a matriz de interpenetração (overlap)  $\mathbf{S}$  tem os elementos  $\int d\mathbf{r}_1 \phi_{\mu}^*(1) \phi_{\nu}(1)$  e é uma matriz Hermitiana  $K \times K$ . As funções de base embora assumam-se normalizadas e linearmente independentes, em geral não são ortogonais em relação umas às outras, então pode-se obter interpenetração com valores variando entre zero e um, isto é os elementos da diagonal de  $\mathbf{S}$  são 1 e fora da diagonal são valores menores do que 1. Caso valores fora da diagonal aproximem-se da unidade a matriz está próxima da dependência linear.

A matriz de Fock  $\mathbf{F}$  tem elementos  $\int d\mathbf{r}_1 \phi_\mu^*(1) f(1) \phi_\nu(1)$  também é uma matriz Hermitiana  $K \times K$ . Onde o operador de Fock  $f(1)$  é o operador mono-eletrônico.

Com estas definições de  $\mathbf{F}$  e  $\mathbf{S}$  pode-se escrever a equação de Hartree-Fock no formato matricial

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SCE}$$

Que são ditas equações de Roothaan

Onde  $\mathbf{C}$  é uma matriz  $K \times K$  de expansão dos coeficientes  $C_{\mu i}$  e  $\mathbf{E}$  é a matriz diagonal das energias dos orbitais  $E_i$

$$\mathbf{C} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & \dots & C_{1K} \\ C_{21} & C_{22} & \dots & C_{2K} \\ \cdot & \cdot & & \cdot \\ \cdot & \cdot & & \cdot \\ \cdot & \cdot & & \cdot \\ C_{K1} & C_{K2} & \dots & C_{KK} \end{pmatrix} \quad \mathbf{E} = \begin{pmatrix} E_1 & & & \\ & E_2 & & \\ & & \cdot & \\ & 0 & & \cdot & 0 \\ & & & & \cdot & \\ & & & & & \cdot & \\ & & & & & & E_K \end{pmatrix}$$

Note que as colunas da matriz  $\mathbf{C}$  descrevem os orbitais moleculares, isto é os coeficientes de  $\psi_1$  estão na primeira coluna, aqueles de  $\psi_2$  estão na segunda e assim por diante.

Definindo a matriz de densidade  $\mathbf{P}$  em um dado conjunto de funções de base  $\{\phi_\mu\}$  como a que especifica completamente a densidade de carga  $\rho(\mathbf{r})$ . A matriz de densidade está diretamente relacionada com os coeficientes da expansão  $\mathbf{C}$  e pode ser escrita como sendo

$$\mathbf{P}_{\mu\nu} = 2 \sum_a^{N/2} \mathbf{C}_{\mu a} \mathbf{C}_{\nu a}^*$$

A matriz de Fock  $\mathbf{F}$  é a matriz de representação do operador de Fock na base  $\{\phi_\mu\}$  isto é

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_{\mu\nu} &= \int d\mathbf{r}_1 \phi_\mu^*(1) f(1) \phi_\nu(1) \\ &= \mathbf{H}_{\mu\nu}^{\text{core}} \sum_a 2(\mu\nu|aa) - (\mu a|a\nu) \end{aligned}$$

onde a matriz do Hamiltoniano nuclear  $\mathbf{H}_{\mu\nu}^{\text{core}}$  tem como elementos integrais envolvendo o operador de um-elétron, descrevendo a energia cinética e atração nuclear do elétron e o segundo termo é a parte de dois elétrons da matriz de Fock ( $\mathbf{G}_{\mu\nu}$ ). Ficamos então com a expressão final da matriz de Fock. Contendo uma contribuição de um elétron  $\mathbf{H}^{\text{core}}$  que é fixa dado um conjunto de bases, e a parte de dois elétrons  $\mathbf{G}$ , a qual depende da matriz de densidade  $\mathbf{P}$ . Devido a seu grande número, a avaliação e manipulação destas integrais de dois elétrons são a maior dificuldade nos cálculos Hartree-Fock.

Devido a dependência da matriz de Fock,  $\mathbf{F}=\mathbf{F}(\mathbf{P})$  ou, equivalentemente a expansão de coeficientes  $\mathbf{F}=\mathbf{F}(\mathbf{C})$  as equações de Roothaan são não-lineares, isto é

$$\mathbf{F}(\mathbf{C})\mathbf{C} = \mathbf{SCE} \quad \text{A.38}$$

E também necessitam ser resolvidas iterativamente.

Se  $\mathbf{S}$  é uma matriz unitária então teríamos  $\mathbf{FC} = \mathbf{CE}$  e a equação de Roothaan teria a forma de uma matriz do problema de autovalor, poderíamos encontrar os autovetores  $\mathbf{C}$  e autovalores  $E$  através da diagonalização de  $\mathbf{F}$ . Para que isto se aplique necessitamos ortogonalizar as bases e então a aproximação está pronta para receber o tratamento SCF.

A escolha das funções de base é mais uma arte do que uma ciência.

Uma proposta para as funções de base foram funções do tipo Slater

$$\frac{[2\zeta/a_0]^{n+1/2}}{[(2n)!]^{1/2}} r^{n-1} \cdot e^{-\zeta r/a_0} \cdot Y_l^m(\theta, \phi)$$

Expressões deste tipo produzem excelentes resultados, principalmente se utiliza-se um pequeno conjunto de funções por átomo, então as funções orbitais do tipo Slater fornecem resultados superiores. Contudo o número de integrais geradas é muito grande, e a medida que o número de funções por átomos aumenta, esta superioridade das funções de Slater diminui. As funções Gaussianas

$$G_{nl}(r) = K \cdot e^{-\alpha \cdot r^2},$$

apresentam grande vantagem na possibilidade de representar a combinação linear de gaussianas por uma outra gaussiana resultante. A maioria dos cálculos poliatômicos utilizam orbitais Gaussianos por causa da velocidade com que as integrais são avaliadas.

## A.6 - O Tratamento do Campo Auto-Consistente (*Self Consistent Field - SCF*)

Este procedimento trata do caminho computacional para obtenção das funções de onda HF para moléculas, conforme segue

1. Especificar uma molécula (conjunto de coordenadas nucleares  $\{\mathbf{R}_A\}$ , números atômicos  $\{\mathbf{Z}_A\}$ , e número de elétrons  $N$ ) bem como o conjunto de funções de base  $\{\phi_\mu\}$ .
2. Calcular todas as integrais moleculares  $\mathbf{S}_{\mu\nu}$ ,  $\mathbf{H}_{\mu\nu}^{\text{core}}$  e  $(\mu\nu|\lambda\sigma)$ .
3. Diagonalizar a matriz de interpenetração  $\mathbf{S}$  e obter a matriz de transformação  $\mathbf{X}$ .
4. Obter uma estimativa inicial da matriz de densidade  $\mathbf{P}$ .
5. Calcular a matriz  $\mathbf{G}$  a partir da matriz de densidade  $\mathbf{P}$  e das integrais de dois elétrons  $(\mu\nu|\lambda\sigma)$ .
6. Adicionar  $\mathbf{G}$  ao Hamiltoniano nuclear para obter a matriz de Fock  $\mathbf{F} = \mathbf{H}^{\text{core}} + \mathbf{G}$ .
7. Calcular a matriz de Fock transformada  $\mathbf{F}' = \mathbf{X}^\dagger \mathbf{F} \mathbf{X}$ .
8. Diagonalizar  $\mathbf{F}'$  para obter  $\mathbf{C}'$  e  $E$ .
9. Calcular  $\mathbf{C} = \mathbf{X} \mathbf{C}'$ .
10. Traçar a nova matriz de densidade  $\mathbf{P}$  utilizando a matriz  $\mathbf{C}$  obtida.
11. Determinar se o procedimento convergiu. Caso não convergiu recomeçar no item 5. Uma prova de convergência é se a nova

matriz de densidade  $\mathbf{P}$  é próxima da anteriormente usada dentro de um critério especificado para esta semelhança.

12. Se o procedimento convergiu então utiliza-se as soluções, representadas por  $\mathbf{C}, \mathbf{P}$  e  $\mathbf{F}$ , etc para calcular as quantidades de interesse.

Com a aproximação de Born-Oppenheimer o que é realizado no procedimento SCF é determinar a função de onda  $|\Psi_0\rangle$ , e então a energia eletrônica  $E_0$ , para um conjunto de  $N$  elétrons no campo de um grupo de  $M$  cargas pontuais ( $M$  núcleos de carga  $Z_A$ ). Pela adição da repulsão nuclear a energia eletrônica obtém-se a energia total como função das coordenadas nucleares. Pela repetição dos cálculos para diferentes coordenadas pode-se explorar a superfície de potencial para o movimento nuclear. Busca-se normalmente o conjunto de coordenadas que minimize a energia total, para então obter-se a estrutura geométrica mais estável para a molécula em estudo.

## ➤ APÊNDICE II

Este apêndice mostra o desenvolvimento completo dos elementos envolvidos na aproximação NDDO complementando a seção 3.2.3 do capítulo 3. Foi desenvolvido tendo como ponto de partida o artigo escrito por J.J.P. Stewart [\*].

### ELEMENTOS DA MATRIZ DE FOCK

Desconsiderar Integrais de TRES e QUATRO Centros

Se  $\theta\mu$  e  $\varphi\nu$  estão em centros diferentes

$$F_{\mu\nu}^{\alpha} = H_{\mu\nu}^{\alpha} - \sum_{\lambda}^A \sum_{\sigma}^B P_{\lambda\sigma}^{\alpha} \langle \mu\lambda | \nu\sigma \rangle$$

Onde

$$P_{\lambda\sigma}^{\alpha} = \sum_i^{\text{occ}} C_{\lambda i}^{\alpha} C_{\sigma i}^{\alpha}$$

Em continuidade no NDDO todas as Integrais de DOIS elétrons envolvendo nuvens que surgem do *overlap* de dois orbitais atômicos em centros diferentes são ignorados.

---

\* J.J.P. Stewart *Journal of Computer-Aided Molecular Design*, **4**, 1-105 (1990).

Onde a Matriz de Densidade  $P$  é somada em todos os orbitais ocupados.

Existindo expressões para *spin*  $\beta$ . Então nenhum termo de Coulumb está presente nos elementos da Matriz de Fock de DOIS-centros.

### Integrais de UM-CENTRO DOIS-ELÉTRONS

Para cada átomo existem um máximo de 5 integrais de 1-centro e 2-elétrons, que são:

$$\langle ss|ss\rangle \quad \langle ss|pp\rangle \quad \langle sp|sp\rangle \quad \langle pp|pp\rangle \quad \langle pp|p'p'\rangle$$

$p$  e  $p'$  são dois tipos de orbitais  $p$  diferentes.

Por conveniência estas integrais são denominadas

$$G_{ss} \quad G_{sp} \quad H_{sp} \quad G_{pp} \quad \text{e} \quad G_{p^2}.$$

- MNDO e AM1 retirado do trabalho de O'Leary; dados experimentais de átomos isolados.
- PM-3 otimizadas para reproduzirem resultados experimentais.

As integrais de um-centro e dois-elétrons são derivadas de dados experimentais de átomos isolados. A maioria dos dados para o MNDO e AM1 foi retirada do trabalho de

Oleary, [†] mas alguns foram obtidos à partir de otimizações para ajustar as propriedades moleculares. No caso do PM-3 estas integrais foram otimizadas para reproduzirem resultados experimentais.

Utilizando estes conceitos, a contribuição p/ 2 elétrons sobre um centro na matriz de Fock é:

$$F_{ss} = P_{ss}^{\alpha} G_{ss}^{\beta} + (P_{px}^{\alpha+\beta} + P_{pz}^{\alpha+\beta}) G_{sp} - (P_{px}^{\alpha} + P_{py}^{\alpha} + P_{pz}^{\alpha}) H_{sp}$$

$$F_{sp} = 2P_{sp}^{\alpha} H_{sp} - P_{sp}^{\alpha} (H_{sp} + G_{sp})$$

$$F_{pp} = P_{ss}^{\alpha} G_{sp}^{\alpha+\beta} - P_{ss}^{\alpha} H_{sp} + P_{pp}^{\beta} G_{pp} - (P_{p'}^{\alpha+\beta} + P_{p''}^{\alpha+\beta}) G_{p2} - \frac{1}{2} (P_{p'}^{\alpha} + P_{p''}^{\alpha}) (G_{pp} - G_{p2})$$

$$F_{pp'} = P_{pp''}^{\alpha} (G_{pp} - G_{p2}), - \frac{1}{2} P_{pp''}^{\alpha} (G_{pp} - G_{p2}),$$

Estas expressões são comuns a todos os métodos.

---

† L.Oleary, L.DiSipio, e G. DiMichelis, *Mol.Phys.*, **10**, 97 (1966).

## Integrais de DOIS-ELÉTRONS e DOIS-CENTROS

Para cada par de átomos pesados (não-hidrogênio) existem 22 diferentes integrais de 2-elétrons e 2-centros.

Elas são mostradas abaixo:

1.  $\langle ss|ss\rangle$
2.  $\langle ss|p_{\pi}p_{\pi}\rangle$
3.  $\langle ss|p_{\sigma}p_{\sigma}\rangle$
4.  $\langle p_{\pi}p_{\pi}|ss\rangle$
5.  $\langle p_{\sigma}p_{\sigma}|ss\rangle$
6.  $\langle p_{\pi}p_{\pi}|p_{\pi}p_{\pi}\rangle$
7.  $\langle p_{\pi}p_{\pi}|p'_{\pi}p'_{\pi}\rangle$
8.  $\langle p_{\pi}p_{\pi}|p_{\sigma}p_{\sigma}\rangle$
9.  $\langle p_{\sigma}p_{\sigma}|p_{\pi}p_{\pi}\rangle$
10.  $\langle p_{\sigma}p_{\sigma}|p_{\sigma}p_{\sigma}\rangle$
11.  $\langle sp_{\sigma}|ss\rangle$
12.  $\langle sp_{\sigma}|p_{\pi}p_{\pi}\rangle$
13.  $\langle sp_{\sigma}|p_{\sigma}p_{\sigma}\rangle$
14.  $\langle ss|sp_{\sigma}\rangle$
15.  $\langle p_{\pi}p_{\pi}|sp_{\sigma}\rangle$
16.  $\langle p_{\sigma}p_{\sigma}|sp_{\sigma}\rangle$
17.  $\langle sp_{\pi}|sp_{\pi}\rangle$
18.  $\langle sp_{\sigma}|sp_{\sigma}\rangle$
19.  $\langle sp_{\pi}|p_{\pi}p_{\sigma}\rangle$
20.  $\langle p_{\pi}p_{\sigma}|sp_{\pi}\rangle$
21.  $\langle p_{\pi}p_{\sigma}|p_{\pi}p_{\sigma}\rangle$
22.  $\langle p_{\pi}p'_{\pi}|p_{\pi}p'_{\pi}\rangle$

Cada integral representa a energia da distribuição de densidade eletrônica (do elétron 1) que surge do produto dos primeiros 2 orbitais atômicos, interagindo com a distribuição de densidade eletrônica (do elétron 2).

Se os 1<sup>os</sup> dois e os 2<sup>os</sup> dois orbitais forem os mesmos, as integrais serão positivas, e neste caso, representam um Termo de Repulsão eletrônica. Nos outros casos o sinal pode ser positivo ou negativo.

A integral numero 22 depende do valor de outras integrais.

As distribuições de Densidades eletrônicas são aproximadas por uma série de cargas pontuais.

São quatro os tipos possíveis de distribuição:

Orbitais Atômicos	Distribuição Multipolo	Numero de Cargas
$\langle ss $	Monopolo	1
$\langle sp $	Dipolo	2
$\langle pp $	Mono + Quadrupolo linear	4
$\langle pp' $	Quadrupolo $\wedge^2$	4

Cada Integral de interação de 2-elétrons é a soma de todas as interações entre as distribuições de carga representadas por um par de orbitais atômicos com as distribuições de carga representadas por outro par de orbitais atômicos.

Então no caso mais simples  $\langle ss|ss\rangle$  a interação é representada pela repulsão de DOIS MONOPOLOS.

Enquanto  $\langle p_{\pi}p_{\pi}|p'_{\pi}p'_{\pi}\rangle$  é mais complexa (16 termos) surgindo das interações entre quatro cargas em um centro interagindo com um grupo de quatro cargas no segundo centro.

A energia de interação é aproximada por:

$$\langle ss|ss\rangle = 27.21 / [ (R+C_A+C_B)^2 + \frac{1}{2} * (1/A_A + 1/A_B)^2 ]^{-1/2}$$

Tudo permanece função dos termos **c** e **A**

- c é a distância do multipolo ao seu núcleo e é função do orbital.

No caso de um produto s — p temos um vetor de comprimento D 1 Bohr sobe o eixo de p.

Definidas as condições de contorno temos que no limite R= 0.0 o valor da integral deve ser igual a integral de um centro.

Onde identifica-se três casos:

- (1) Monopolo- Monopolo → neste caso a integral converge p/  $G_{ss}$
- (2) Dipolo-Dipolo → deve convergir para  $H_{sp}$
- (3) Quadrupolo-Quadrupolo → converge para  $H_{pp}$

Os termos  $A_A$  ganham nomes especiais:

AM	Monopolo	$G_{ss}$
AD	Dipolo	$H_{sp}$
AQ	Quadrupolo	$H_{pp} = \frac{1}{2}(G_{pp} - G_{p2})$

A expressão é usada no lugar de  $H_{pp}$  para evitar a perda da invariância rotacional.

Para manter consistência o inverso de Bohr ou  $a_0^{-1}$  são usados para AM, AD e AQ e  $a_0$  para  $D_1$  e  $D_2$

A distância das cargas ao núcleo para quadrupolos quadrados são  $2D_2$  e  $\sqrt{2} D_2$

AM é dado simplesmente por  $G_{ss}/27.21$

AD e AQ são funções de termos de um centro e expoentes orbitais e são resolvidos iterativamente.

Com todos os componentes definidos as Integrais de DOIS-ELÉTRONS e DOIS-CENTROS, são montadas a soma de todas as interações de carga em um centro com aquelas do outro centro.

R é a distância inter-atômica.

c define a localização das cargas nos núcleos.

AM, AD ou AQ termos aditivos para cada interação.

Ex:

$\langle ss|ss\rangle$  é representada por um termo simples para monopolos com:

Ficando a expressão como:  $A_A = AM_A$   $A_B = AM_B$

$$\langle ss|ss\rangle = 14.399 / [ R_{AB}^2 + \frac{1}{2} [1/AM_A + 1/AM_B]^2 0.529167^2 ]^{1/2}$$

### MINDO/3 INTEGRAL DE DOIS-ELETRONS E DOIS-CENTROS

Contrastando com os outros métodos a Integral de Coulumb e Troca são simples.

Seu resultado é função somente do tipo do átomo e a distância inter-atômica:

$$\langle AA|BB\rangle = 14.399 / [ R_{AB}^2 + \frac{1}{2} [14.399/A_A + 14.399/A_B]^2 ]^{1/2}$$

Onde  $A_A$  e  $A_B$  são as médias das integrais de 1 centro e dois elétrons.

E todas as integrais sobre orbitais atômicos em 2 centros são iguais a  $\langle AA|BB\rangle$ .

## INTEGRAL DE UM-ELÉTRON E UM-CENTRO - $H_{\mu\mu}$

Isto representa a Energia que o elétron no orbital  $\phi_{\mu}$  teria se todos os elétrons fossem removidos do sistema. A energia de um elétron é obtida parametricamente e é dada por  $U_{\mu\mu}$

$H_{\mu\mu}$  é derivada da equação:

$$H_{\mu\mu} = U_{\mu\mu} - \sum_{B \neq A} Z_B \langle \mu\mu | BB \rangle$$

Equacionando a integral de core-elétron para a integral de dois-elétrons correspondente temos :

$$\Rightarrow \text{MNDO, AM1 e PM-3} \quad \langle \mu\mu | BB \rangle = Z_B \langle \mu\mu | ss \rangle$$

$$\Rightarrow \text{MINDO / 3} \quad \langle \mu\mu | BB \rangle = Z_B \langle AA | BB \rangle$$

## INTEGRAL DE DOIS-CENTROS e UM-ELÉTRON

### INTEGRAL DE RESSONÂNCIA

A integral de ressonância  $H_{\mu\nu}$  é aproximada utilizando a integral de *Overlap* ( $S_{\mu\nu}$ ).

Isto VIOLA a aproximação NDO, mas como as integrais de ressonância são grandes elas são mantidas.

Esta é a origem do *MODIFIED* dos métodos MNDO e MINDO/3.

Usando orbitais atômicos de Slater do tipo:

$$\phi_{\mu} = N r^{n-1} e^{-\xi r}$$

A integral de *Overlap* é dada por:

$$S_{\mu\nu} = \langle \phi_{\mu} | \phi_{\nu} \rangle$$

O uso do parâmetro diatômico é uma diferença grande entre a Filosofia do NDDO e a do INDO.

$$\Rightarrow \text{MNDO, AM1 e PM-3 } H_{\mu\nu} = S_{\mu\nu} \frac{1}{2} (\beta_{\mu} + \beta_{\nu})$$

$$\Rightarrow \text{MINDO / 3 } H_{\mu\nu} = S_{\mu\nu} \beta_{AB} (I_{\mu} + I_{\nu})$$

## INTEGRAL DE REPULSÃO CORE-CORE

Das repulsões simples *core-core* temos:

$$E_N(A,B) = 14.399 Z_A Z_B / R_{AB}$$

Porém ao utilizarmos esta expressão deveria haver uma repulsão entre dois átomos neutros e moléculas. Para corrigir este erro a repulsão *core-core* é aproximada como:

$$E_N(A,B) = Z_A Z_B \langle AA|BB \rangle$$

Deve-se levar em conta que a distâncias muito pequenas o termo *core-core* aproxima da teoria clássica.

Para isto adiciona-se um termo na repulsão básica, ficando a expressão :

⇒ MINDO/3

$$E_N(A,B) = Z_A Z_B [ \langle AA|BB \rangle + (14.399 / R_{AB} - \langle AA|BB \rangle ) e^{-\alpha_{AB} R_{AB}}$$

$-\alpha_{AB}$  é um parâmetro diatômico

⇒ MNDO

$$E_N(A,B) = Z_A Z_B \langle S_A S_A | S_B S_B \rangle (1 + e^{-\alpha_{AB} R_{AB}} + e^{-\alpha_{AB} R_{AB}})$$

p/ O—H e N—H utiliza:

$$E_N(A, B) = Z_A Z_B \langle S_A S_A | S_B S_B \rangle [1 + (e^{-\alpha_{BRAH}} / R_{AH}) + e^{-\alpha_{HRAH}}]$$

⇒ AM1 e PM3

Neste caso as modificações incluem um termo extra composto por funções Gaussianas esféricas (onde a, b e c são parâmetros ajustáveis). O PM3 utiliza 2 gaussianas por átomo enquanto o AM1 de duas a quatro.

$$E_N(A, B) = E_N^{MNDO}(A, B) + (Z_A Z_B / R_{AB}) [\sum a_{kA} e^{-bkA(RAB - c kA)^2} + \sum a_{kB} e^{-bkB(RAB - c kB)^2}]$$

$\Delta H_f$  - Cálculo do Calor de Formação

Para o MNDO o Calor de Formação é calculado por:

$$\Delta H_f = E_{elec} + E_{nucl} - \sum_A E_{el}(A) + \sum_A \Delta H_f(A)$$

Onde:

$\Delta H_f(A)$  é o calor de formação experimental para o átomo A.

$E_{elec}(A)$  é a energia de formação da átomo A no estado gasoso à partir do seu íon.

$$E_{elec}(A) = f(P_{ii}, U_{ii}, \langle ii | jj \rangle, \langle ij | ij \rangle)$$

-  $P_{ii}$  é a população do orbital atômico  $i$  no estado fundamental.

- $U_{ii}$  São energias de um elétron dos orbitais atômicos resultantes da remoção de todos os elétrons (representados por  $U_{ss}$  e  $U_{pp}$  )
- $\langle ii|jj \rangle$  são as integrais de dois elétrons e um centro.

A energia total de repulsão core-core é dada por:

$$E_{\text{nuc}} = \sum_{A < B} \sum E_N(A, B)$$

### ENERGIA ELETRÔNICA TOTAL

$$E_{\text{elec}} = \frac{1}{2} \mathbf{P} (\mathbf{H} + \mathbf{F})$$

Com  $\mathbf{P}$  = Matriz de Densidade

$\mathbf{H}$  = termos de um elétron

$\mathbf{F}$  = Matriz de Fock

A matriz de Fock sobre o conjunto de orbitais atômicos é composta de termos de um e dois elétrons.

Os elementos da matriz diagonal de Fock são definidos como:

$$F_{\mu\mu} = U_{\mu\mu} + \sum_{\nu} V_{\mu\nu} P_{\nu\nu} + \sum_{\nu} P_{\nu\nu} [\langle \mu\mu/\nu\nu \rangle - \langle \mu\nu/\mu\nu \rangle] + \sum_{\lambda} \sum_{\sigma} P_{\lambda\sigma} \langle \mu\mu/\lambda\sigma \rangle$$

onde o potencial atômico sentido pelo orbital  $\phi_\mu$  devido a todos os núcleos do sistema.

Os elementos da matriz que relacionam orbitais de diferentes átomos são definidos por:

$$F_{\mu\nu} = S_{\mu\nu} (\beta_\mu + \beta_\nu) / 2 - \sum P_{\lambda\sigma} \langle \mu\lambda/\nu\sigma \rangle$$

- onde  $\beta_\mu + \beta_\nu$  são parâmetros atômicos.
- overlap  $S_{\mu\nu}$  é a sobreposição de dois orbitais atômicos de Slater do tipo:

$$\phi_\mu = N r^{n-1} e^{-\xi r} Y_l^m(\theta, \phi)$$

$Y_l^m(\theta, \phi)$  são harmônicas esféricas complexas normalizadas.

$\xi$  é um expoente do orbital atômico.

- $\langle \mu\lambda/\nu\sigma \rangle$  integral de dois elétrons e um centro, cuja mais simples foi mostrada anteriormente.

INSTITUTO DE QUÍMICA DE  
BIBLIOTECA