

**ESTUDOS TEÓRICO E EXPERIMENTAL DE PROPRIEDADES  
ESTRUTURAIS, ELETRÔNICAS, VIBRACIONAIS E ÓPTICAS DE  
FULLERENÓIS  $C_{60}(OH)_{n=1-30}$**

Margareth Santoro Baptista de Oliveira

# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

**ESTUDOS TEÓRICO E EXPERIMENTAL DE PROPRIEDADES ESTRUTURAIS,  
ELETRÔNICAS, VIBRACIONAIS E ÓPTICAS DE FULLERENÓIS  $C_{60}(OH)_{n=1-30}$**

Margareth Santoro Baptista de Oliveira

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO MULTIDISCIPLINAR EM FÍSICA, QUÍMICA E NEUROCIÊNCIAS DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL-REI COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS.

SÃO JOÃO DEL-REI, MG – BRASIL

MAIO DE 2009

DE OLIVEIRA, MARGARETH SANTORO BAPTISTA

Estudos teórico e experimental de propriedades estruturais, eletrônicas, vibracionais e ópticas de fullerenóis  $C_{60}(OH)_{n=1-30}$  [Minas Gerais] 2009

X, 137 p. 29,7 cm (UFSJ, M.sc., Mestrado em Física, Química e Neurociências 2009)

Dissertação – Universidade Federal de São João del - Rei, Multidisciplinar em Física, Química e Neurociência, UFSJ

1. Estudo teórico das propriedades estruturais, eletrônicas, ópticas e vibracionais dos isômeros de fullerenóis  $C_{60}(OH)_{n=1-30}$ . 2. Obtenção e análise de fullerenóis.

I. UFSJ II. Título (série)

“ É bastante provável que na história do pensamento humano os desenvolvimentos mais fecundos ocorram, não raro, naqueles pontos para onde convergem duas linhas diversas de pensamento. Essas linhas talvez possuam raízes em segmentos bastante distintos da cultura humana, em tempos diversos, em diferentes ambientes culturais ou em tradições religiosas distintas. Dessa forma, se realmente chegam a um ponto de encontro - isto é, se chegam a se relacionar mutuamente de tal forma que se verifique uma interação real -, podemos esperar novos e interessantes desenvolvimentos a partir dessa convergência. “

*Werner Heisenberg*

Dedico este trabalho,  
de uma maneira muito especial,  
aos meus queridos e maravilhosos pais, **Jayrton e Faustina**,  
ao meu muitíssimo amado filho, **Thiago**, luz em minha vida e  
ao verdadeiro amor de minha existência e companheiro fiel, **Wesley**.  
E, mais do que a todos, agradeço a **DEUS**, que é minha rocha e minha fortaleza.

## AGRADECIMENTOS

---

Ao meu orientador José Luiz Aarestrup Alves, pela paciência e consideração. Por quem tenho grande admiração, principalmente pelo “saber” que possui e em não ser egoísta, passando-o adiante.

Aos Profs. Drs. Horácio W. L. Alves (UFSJ), André Motta (UFSJ), Heron Caldas (UFSJ) e Paulo Barone (UFJF), pelo apoio e pelas importantes discussões em sala de aula, no período no qual vigoraram as disciplinas de nivelamento e do curso. Ao CNPq, Fapemig, Instituto do Milênio de Nanotecnologia e Instituto do Milênio de Nanociências. Ao Laboratório de Nanomateriais do Departamento de Física do ICEX – UFMG, na pessoa do Prof. Dr. Maurício V. B. Pinheiro e à Juliana A. de Sene, pela preparação das amostras. À Escola Preparatória de Cadetes do Ar – EPCAR, a qual tenho orgulho de fazer parte do Corpo Docente.

Aos colegas, professores e funcionários do DCNAT – UFSJ, que de alguma forma contribuíram para o sucesso deste trabalho. Em especial aos amigos Claudete, Diego, Luiz Claudio, Polianna, Luelerson, Amaury, Regiane, Lucimar, Douglas, Ranyele, Erinaldo, Tiago, Harisson, Larissa e Valéria pelo auxílio prestado no decorrer do processo. Ao Prof. Dr. Claudio de Oliveira pelas discussões científicas no transcorrer dos trabalhos. À Luzia Kellen, Maria Inês Charbel, Prof<sup>a</sup>. Ângela M.<sup>a</sup> G. Hallak, Sr. Jorge e a Sr<sup>a</sup>. Bete, meu muito obrigada pelo enorme apoio e pela grande torcida de cada um.

Um agradecimento especial a Antonio Ribeiro R. Neto, irmão, companheiro de estudo, de trabalho e de viagens. E, como não poderia esquecer, aos Profs. Lílian, Anderson, Almir e Carla, da EPCAR, que se não fosse o incentivo deles não teria chegado aqui. A Prof<sup>a</sup>. Izilda e a amiga Denise, ambas da EPCAR, pela força nessa caminhada e a tantos outros que, sem querer, acabei omitindo.

A minha professora Norma do Ensino Fundamental, hoje diretora da Escola Municipal Miguel Ângelo – RJ, que me ensinou não só Ciências, mas a lutar pelos meus ideais.

Agradeço imensamente à minha família pelo apoio, paciência, torcida e carinho. E, de uma maneira mais do que especial, agradeço a **DEUS** pela Sua grandeza e fidelidade, que foram e são os grandes suportes de minha vida em todos os obstáculos ultrapassados.

Resumo da Dissertação apresentada à UFSJ como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Mestre em Ciências (M. Sc.)

## **ESTUDOS TEÓRICO E EXPERIMENTAL DE PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, ELETRÔNICAS, VIBRACIONAIS E ÓPTICAS DE FULLERENÓIS $C_{60}(OH)_{n=1-30}$**

Margareth Santoro Baptista de Oliveira

Maio / 2009

Orientador: José Luiz Aarestrup Alves

Programa: Mestrado Multidisciplinar em Física, Química e Neurociência

Os fullerenóis são derivados solúveis do fullereno que possuem grande potencial de aplicações em dispositivos ópticos moleculares e em tecnologia biomédica, entre outras. Este trabalho compõe-se de duas partes, uma teórica e outra experimental, dedicadas ao estudo de propriedades moleculares de fullerenóis  $C_{60}(OH)_{n=1-30}$ .

Na parte teórica, estudamos propriedades estruturais, eletrônicas, vibracionais e ópticas de isômeros contendo  $n = 1, \dots, 30$  grupos OH em configurações de equilíbrio. Utilizamos os métodos de química quântica PM3 (Parametric Method number 3), ZINDO (Zerner Intermediate Neglect Differential Overlap) e o método POAV ( $\pi$ -Orbital Axis Vectors) para as análises conformacionais. Na parte experimental, realizamos a síntese e caracterização de fullerenóis pelas técnicas de ressonância magnética nuclear, análise termogravimétrica, espectroscopia de infravermelho e absorção óptica. Complementamos a caracterização de nossas amostras pela comparação dos resultados experimentais com os teóricos.

Nossos resultados permitem previsões gerais sobre as variações de propriedades dos fullerenóis resultantes de diferentes graus de hidroxilização da molécula de fullereno.

Abstract of Dissertation present to UFSJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

**THEORETICAL AND EXPERIMENTAL STUDIES OF STRUCTURAL,  
ELECTRONIC, VIBRACIONAL AND OPTICAL PROPERTIES OF THE  
FULLERENOLS  $C_{60}(OH)_{n=1-30}$**

Margareth Santoro Baptista de Oliveira

May / 2009

Advisor: José Luiz Aarestrup Alves

Course: Multidisciplinary in Physics, Chemistry and Neuroscience

The fullerenols are soluble derivatives of the fullerene molecule which are compounds with great potential applicability in molecular optical devices and biomedical technologies, among others. This work is composed of two parts, a theoretical one and an experimental one, both devoted to the study of molecular properties of the fullerenols  $C_{60}(OH)_{n=1-30}$ . In the theoretical part, we study the structural, electronic, vibrational and optical properties of the several isomers having  $n = 1, 2, \dots, 30$  hydroxyl groups in equilibrium configurations. We carry out calculations using the quantum-chemistry methods PM3 (Parametric Method number 3) and ZINDO (Zerner Intermediate Neglect Differential Overlap) and the POAV ( $\pi$ -Orbital Axis Vectors) method for conformational analyses. In the experimental part, we performed the synthesis and characterization of fullerenols by means of nuclear magnetic resonance, thermal gravimetric analysis and infrared and optical absorption spectroscopies. We improved the characterization of our samples by comparing the experimental results to the theoretical ones.

Our results provide general foresights about expected changes in the properties of the fullerenols as resulting from the different degrees of hydroxylation of the fullerene molecule.



# ÍNDICE

---

<b>1. Introdução</b> .....	01
<b>2. Metodologia Teórica</b> .....	04
2.1. Introdução .....	04
2.2. O Método Hartree-Fock.....	05
2.2.1. Teoria do Orbital Molecular.....	05
2.2.2. Expansões em Conjuntos de Funções Base .....	07
2.2.2.1. Conjunto de Funções Base STO-KG.....	09
2.2.3. O Método Variacional e a Teoria Hartree-Fock.....	10
2.2.4. Análise Populacional de Mülliken.....	14
2.2.5. Momento de Dipolo Elétrico.....	17
2.2.6. Freqüências Vibracionais.....	19
2.2.6.1. Cálculo das Freqüências Vibracionais.....	19
2.3. Métodos Semi-empíricos.....	20
2.3.1. Método Semi-empírico PM3 ( <i>Parametric Method Number 3</i> ) .....	21
2.3.2. Método Semi-empírico ZINDO ( <i>Zerner Intermediate Neglect of Differential Overlap</i> ).....	26
<b>3. Estudo Teórico dos Isômeros de Fullerenol</b> .....	32
3.1. A Molécula C <sub>60</sub> .....	32
3.1.1. Introdução.....	32
3.1.2. Estrutura Atômica.....	34
3.1.3. Espectro de Infravermelho.....	34
3.1.4. Espectro de Absorção Óptica.....	36
3.1.5. Energia de Formação.....	38
3.1.6. Relação entre Energias de Formação e Tensional.....	38
3.2. A Molécula de Fullerenol C <sub>60</sub> (OH).....	40
3.2.1. Estrutura Atômica e Energia Tensional.....	40
3.2.2. Distribuição de Cargas.....	44
3.2.3. Estrutura Eletrônica.....	44
3.2.4. Espectro de Infravermelho.....	46
3.3. A Molécula de Fullerenol C <sub>60</sub> (OH) <sub>2</sub> .....	47

3.3.1. Estrutura Atômica.....	47
3.3.2. Energias de Formação e Energias Tensionais dos Diversos Isômeros.....	49
3.3.3. Distribuição de Cargas.....	52
3.3.4. Estrutura Eletrônica.....	53
3.3.5. Espectro de Infravermelho.....	55
3.3.6. Espectro de Absorção Óptica.....	57
3.4. A Molécula de Fullerenol $C_{60}(OH)_3$ .....	58
3.4.1. Estrutura Atômica e Energia Tensional.....	58
3.4.2. Distribuição de Cargas.....	60
3.4.3. Estrutura Eletrônica.....	60
3.4.4. Espectro de Infravermelho.....	62
3.5. A Molécula de Fullerenol $C_{60}(OH)_4$ .....	63
3.5.1. Estrutura Atômica e Energia Tensional.....	63
3.5.2. Distribuição de Cargas.....	65
3.5.3. Estrutura Eletrônica.....	65
3.5.4. Espectro de Infravermelho.....	66
3.5.5. Espectro de Absorção Óptica.....	67
3.6. Escolha de Procedimento para Estudo dos Fullerenóis $C_{60}(OH)_n$ para $n > 4$ .....	68
3.7. Aplicação do Procedimento Escolhido para Estudo dos Isômeros do $C_{60}(OH)_5$ .....	69
3.8. Busca e Análise das Configurações de mais Baixa Energia dos Fullerenóis $C_{60}(OH)_{n=5-30}$ .....	70
3.8.1. Energias de Formação.....	70
3.8.2. Estruturas de Equilíbrio.....	73
3.8.3. Análise da Energia Tensional na “Gaiola” dos Isômeros de Fullerenóis.....	74
3.8.4. Análise do Gap de Energia HOMO-LUMO nos Fullerenóis.....	76
3.8.5. Espectros de Infravermelho dos Fullerenóis.....	77
3.8.6. Espectros de Absorção Óptica dos Fullerenóis.....	78
<b>4. Estudo Experimental de Isômeros de Fullerenol: Síntese, Caracterização e Análise.....</b>	<b>80</b>
4.1. Introdução.....	80

4.2. Rotas de Síntese .....	80
4.2.1. Síntese de Fullerenos.....	80
4.2.2. Síntese de Fullerenóis.....	82
4.3. Caracterização e Resultados.....	83
4.3.1. Ressonância Magnética Nuclear (RMN).....	83
4.3.2. Análise Termogravimétrica (TGA).....	83
4.3.3. Espectroscopia de Infravermelho.....	84
4.3.4. Espectroscopia de Absorção Óptica.....	86
<b>5. Considerações Finais.....</b>	<b>87</b>
<b>6. Conclusões.....</b>	<b>90</b>
<b>Referências Bibliográficas.....</b>	<b>92</b>
<b>Apêndices.....</b>	<b>100</b>
A. Piramidalização e Rehibridização.....	100
B. Estruturas de Equilíbrio.....	106
C. Quadrado dos Ângulos de Piramidalização Locais em cada Isômero de Fullerenol $C_{60}(OH)_n$ .....	117
D. Curvas de Densidade de Estados das Estruturas de Equilíbrio dos Isômeros de Fullerenol.....	122
E. Espectros de Infravermelho dos Fullerenóis.....	127
F. Técnicas de Caracterização.....	134
F.1. Ressonância Magnética Nuclear (RMN).....	134
F.2. Análise Termogravimétrica (TGA).....	135
F.3. Espectroscopia no Infravermelho.....	136
F.4. Espectroscopia de Absorção Óptica.....	136

## CAPÍTULO 1

### Introdução

---

O carbono é considerado um elemento singular na tabela periódica, caracterizando-se por sua espetacular habilidade de ligar-se com outros átomos de carbono e com os demais elementos da tabela periódica nas mais variadas combinações [1].

Em 1985, Kroto e colaboradores [2] iniciaram uma nova era na química do carbono: a descoberta dos fullerenos, uma nova forma alotrópica do carbono que despertou um intenso interesse científico no estudo das propriedades físicas e químicas dessa terceira forma estável do carbono [3]. Krätschmer *et al.* [4] sintetizaram um grande número de estruturas estáveis de carbono, cuja fuligem consistia de carbono amorfo e estruturas gráficas em geral, além de fullerenos, principalmente  $C_{60}$  e  $C_{70}$ , que formam estruturas fechadas na forma de “gaiolas” [3].

Devido às suas estruturas atômica e eletrônica peculiares, o fullereno  $C_{60}$  permite ligações químicas externas à gaiola de um grande número de átomos, moléculas ou grupos funcionais. Por outro lado, átomos, como os de terra-rara e pequenas moléculas, podem ser inseridos no interior da “gaiola” de  $C_{60}$ . A combinação destas propriedades torna o  $C_{60}$ , e seus derivados, promissores para aplicações em muitos campos, tais como: conversão e armazenamento de energia solar [7], células combustíveis [8,9], biomedicina e ciências da vida [10–20].

Uma das desvantagens para aplicações biológicas do fullereno é sua baixa solubilidade em água comparada com a solubilidade em solventes orgânicos [21]. Para melhorar isso, pode-se usar a funcionalização química de sua superfície pela adição de grupos moleculares polares como  $-OH$ ,  $-COOH$  e  $-NH_2$ , ou pelo seu encapsulamento por espécies solúveis em água como as ciclodextrinas [22]. Fullerenóis [ $C_{60}(OH)_n$ ], fullerenos polihidroxilados solúveis em água [23], podem ser sintetizados de maneira simples e são de grande interesse em aplicações biomédicas como, por exemplo, atividades anti-bacteriana [12] e anti-tumoral [18]. Possuem potencial anti-microbiano em terapia fotodinâmica [13,16] e previnem danos causados por peróxido de hidrogênio no hipocampo [18].

Os fullerenos polihidroxilados foram o objeto dos estudos teórico e experimental de nosso presente trabalho. Os trabalhos experimentais de síntese foram realizados em

colaboração com os pesquisadores do Laboratório de Nanomateriais do Departamento de Física – ICEX e as caracterizações com os pesquisadores do Departamento de Química - ICEX da UFMG.

As estruturas geométricas das diversas configurações de equilíbrio das funcionalizações  $C_{60}(OH)_n$ , que podem ser estabilizadas na superfície da molécula de  $C_{60}$ , são objeto de estudo atual. O grau de solubilidade de um fullereno depende criticamente do seu número de grupos hidroxila ligados à gaiola. Por exemplo, Liu *et al.* [24] relataram que 12 grupos hidroxilas ligados ao  $C_{60}$  fornecem equilíbrio hidrofóbico – hidrofílico adequado para estabilizar camadas de Langmuir de  $C_{60}(OH)_{12}$  na interface ar – água. Rincón *et al.* [25] obtiveram filmes estáveis com  $C_{60}(OH)_{9-12}$ . Com o aumento do número de grupos OH, possivelmente podem ser obtidos fullerenóis completamente solúveis em água. Contudo, ainda persistem dúvidas relacionadas aos detalhes da estabilidade estrutural dos fullerenos  $C_{60}$  polihidroxilados. Experimentalmente, tem sido possível estimar o número médio de grupos OH ligados ao  $C_{60}$  [26], em variados processos de síntese, e identificar a natureza química das espécies ligadas à estrutura de carbono. A maioria da pesquisa envolvendo fullerenos polihidroxilados tem sido realizada sem um entendimento detalhado da organização estrutural dos grupos OH sobre a superfície de carbono [27]. Cálculos teóricos, conjugados com resultados experimentais, podem ser, então, úteis no esclarecimento dos vários pontos controversos existentes nos dados experimentais dos sistemas  $C_{60}(OH)_n$  [28].

No capítulo 2 descrevemos os métodos de química quântica utilizados no estudo das propriedades estruturais, eletrônicas, ópticas e vibracionais das moléculas de fullerenóis.

No capítulo 3 apresentamos os resultados teóricos obtidos em nossos cálculos, a partir de um detalhamento da molécula de  $C_{60}$  e dos fullerenóis  $C_{60}(OH)_{n=1-4}$ , a fim de analisar as configurações de mais baixa energia dos fullerenóis para  $n > 4$ .

No capítulo 4 descrevemos a síntese, caracterização e análise de nossa amostra de fullereno, são descritas no capítulo 4. Neste trabalho, objetivamos a produção de fullerenóis, a partir de um processo preexistente na literatura. Comparamos nossos resultados teóricos e experimentais.

Nossas observações finais e conclusões são apresentadas nos capítulos 5 e 6, respectivamente.

Também estão inclusos apêndices, nos quais descrevemos a piramidalização dos orbitais  $\pi$  na “gaiola” (Apêndice A), os diagramas de Schlegel e as respectivas estruturas dos isômeros (Apêndice B), o quadrado dos ângulos de piramidalização locais em cada isômero (Apêndice C), as densidades de estados (Apêndice D), os espectros de infravermelho das moléculas (Apêndice E), assim como as técnicas experimentais utilizadas na caracterização de nossa amostra sintetizada de fullerenol (Apêndice F).

## CAPÍTULO 2

---

### Metodologia Teórica

#### 2.1. Introdução

Atualmente o aprimoramento das linguagens computacionais facilitou o desenvolvimento de programas científicos, muitos dos quais, desenvolvidos especificamente para a resolução de problemas baseados em cálculos matemáticos avançados, que são ferramentas fundamentais para a explicação de conceitos físicos, químicos, bioquímicos, etc.

Na química computacional, devotada à estrutura de moléculas e suas reatividades, executam-se cálculos básicos como computação da energia e estrutura eletrônica de uma molécula particular, bem como as propriedades a ela relacionada; executam-se de otimizações de geometria, computação de freqüências vibracionais moleculares, cálculos de espectros ópticos, etc [29].

A utilização de programas de química quântica tem como uma das principais tarefas a solução de problemas que envolvem um grande número de equações; por exemplo, a teoria de orbitais moleculares objetiva resolver a equação de Schrödinger por métodos de aproximação, como, em geral, ocorre com os métodos de cálculo de estrutura eletrônica. Há duas classes principais desses métodos:

- *métodos semi-empíricos*, tais como PM3, ZINDO etc. [30], os quais usam parâmetros provenientes de dados experimentais ou de cálculos *ab initio* para simplificar a computação. Estes métodos resolvem uma forma aproximada da equação de Schrödinger que depende de parâmetros apropriados disponíveis para o tipo de sistema químico em questão;
- *métodos ab initio*, ou de primeiros princípios, como o Hatree-Fock, a teoria do funcional densidade (DFT), etc. [30], que diferem dos métodos semi-empíricos por não fazerem uso de parâmetros experimentais ou teóricos em suas computações. Os cálculos são baseados em princípios da mecânica quântica e nos valores de um pequeno número de constantes físicas: a velocidade da luz, as massas e cargas de elétrons e núcleos e a constante de Planck.

O custo computacional dos cálculos semi-empíricos é muito menor quando comparado ao dos cálculos de primeiros princípios e, em geral, fornecem descrições qualitativas razoáveis de sistemas moleculares, bem como previsões quantitativas

bastante precisas de energias e estruturas, para sistemas que possuem um conjunto razoável de parâmetros disponíveis.

O tratamento de um sistema molecular se inicia com a equação de Schrödinger independente do tempo [31]:

$$H\Psi(r,R) = E\Psi(r,R) \quad (2.1)$$

em que o operador  $H$  representa a energia total,  $r$  as coordenadas dos elétrons e  $R$ , as dos núcleos. O Hamiltoniano é não-relativístico e independente do tempo. Na aproximação de Born-Oppenheimer<sup>1</sup> [32], o movimento nuclear é separado do movimento eletrônico, permitindo-nos descrever um Hamiltoniano eletrônico parametrizado nas coordenadas  $R$  dos núcleos e um nuclear em que aparecem a energia cinética dos núcleos e um potencial efetivo  $E(R)$ , criado pelos elétrons. A energia total e a estrutura eletrônica de uma molécula e muitas de suas propriedades, podem ser obtidas pela resolução dessa equação.

## 2.2. O Método Hartree-Fock

A teoria de Hartree-Fock aproxima a função de onda de um sistema de muitos elétrons por um único determinante de funções spin-orbitais normalizadas. Vários níveis de teoria Hartree-Fock são possíveis e a escolha apropriada depende do tipo de sistema a ser investigado. A discussão que se segue a respeito do método Hartree-Fock baseia-se no trabalho de HEHRE *et al.* [33].

### 2.2.1. Teoria do Orbital Molecular

A teoria do Orbital Molecular é uma aproximação que usa funções de um elétron<sup>2</sup> (ou orbitais) para aproximar a função de onda total. Um orbital molecular,  $\Psi_i(x, y, z)$ , é uma função das coordenadas  $x, y, z$ . Seu quadrado,  $\Psi_i^2$ , é interpretado como a densidade de probabilidade de distribuição do elétron no espaço (probabilidade de encontrarmos determinado elétron numa determinada região). Para descrever a distribuição de um elétron completamente, a dependência nas coordenadas de spin,  $\xi$ , também deve ser incluída.

---

<sup>1</sup> Sob efeito de uma perturbação, admite-se que os elétrons de uma molécula respondem instantaneamente, sendo acompanhados posteriormente pela relaxação dos núcleos, conceito este traduzido na aproximação de Born-Oppenheimer: separa o movimento nuclear do movimento eletrônico.

<sup>2</sup> Ou seja, funções que descrevem os elétrons na aproximação de campo médio.



A função de onda completa para um único elétron é o produto de um orbital molecular  $\Psi_i$  e uma função de spin,  $\alpha$  ou  $\beta$ , ortogonais pela integração no espaço de spins,  $[\Psi_i(x, y, z) \alpha(\xi)]$  ou  $[\Psi_i(x, y, z) \beta(\xi)]$ , denominada *spin-orbital*,  $\chi_i(x, y, z, \xi)$ . A princípio, poderíamos pensar que o tipo mais simples de função de onda apropriada para a descrição de um sistema de  $n$  elétrons seria aquele na forma de um produto de spin-orbitais,

$$\Psi_{\text{produto}} = \chi_1(1)\chi_2(2)\dots\chi_i(i)\chi_n(n), \quad (2.2)$$

em que  $\chi_i(i) = \chi_i(x_i, y_i, z_i, \xi_i)$  é a função spin-orbital do elétron  $i$ . Entretanto, tal função de onda não é aceitável, uma vez que ela não possui a propriedade de antissimetria (Princípio de Pauli). Se as coordenadas dos elétrons  $i$  e  $j$  são permutadas nesta função de onda, o produto  $\dots \chi_i(i) \dots \chi_j(j) \dots$  torna-se  $\dots \chi_j(j) \dots \chi_i(i) \dots$ , o que não equivale à multiplicação por  $-1$ . Para assegurar a antissimetria, os spin-orbitais são arranjados em uma forma determinantal,

$$\Psi = \begin{vmatrix} \chi_1(1) & \chi_2(1) & \dots & \chi_n(1) \\ \chi_1(2) & \chi_2(2) & \dots & \chi_n(2) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \chi_1(n) & \chi_2(n) & \dots & \chi_n(n) \end{vmatrix}. \quad (2.3)$$

Na Eq. 2.3, os elementos da primeira linha do determinante contêm informações do elétron 1; a segunda linha contém as informações do elétron 2 e, assim, sucessivamente.

Não é possível que um orbital molecular  $\Psi_i$  seja ocupado por dois elétrons de mesmo spin. Este é o *Princípio da Exclusão de Pauli*, que fica satisfeito uma vez que a função de onda determinantal (Eq. 2.3) se anula se duas linhas forem idênticas. A maioria das moléculas possui um número par de elétrons em seus estados fundamentais de mais baixa energia que podem ser representados por funções de onda de camada fechada com orbitais moleculares duplamente ocupados.

Considerando esses aspectos, uma função de onda molecular orbital completa, para um estado fundamental de camada fechada, de uma molécula de  $n$  elétrons (sendo  $n$  par), ocupando duplamente  $n/2$  orbitais  $\Psi_i$ , é escrita como:

$$\Psi = (n!)^{-1/2} \begin{vmatrix} \Psi_1(1)\alpha(1) & \Psi_1(1)\beta(1) & \Psi_2(1)\alpha(1) & \dots & \Psi_{n/2}(1)\beta(1) \\ \Psi_1(2)\alpha(2) & \Psi_1(2)\beta(2) & \Psi_2(2)\alpha(2) & \dots & \Psi_{n/2}(2)\beta(2) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \Psi_1(n)\alpha(n) & \Psi_1(n)\beta(n) & \Psi_2(n)\alpha(n) & \dots & \Psi_{n/2}(n)\beta(n) \end{vmatrix}, \quad (2.4)$$

em que  $(n!)^{-1/2}$  é o fator de normalização.

O determinante da Eq. (2.4) é freqüentemente chamado de determinante de *Slater*.

### 2.2.2. Expansões em Conjuntos Base

Para prover um conjunto base que seja bem definido para qualquer configuração nuclear e, dessa forma, útil para um modelo teórico, é conveniente definir um conjunto particular de funções base associado com cada átomo.

Como foi descrito anteriormente, a forma pela qual uma função de onda de muitos elétrons pode ser construída a partir de orbitais moleculares na forma de um único determinante. Nas aplicações práticas, os orbitais moleculares individuais são expressos como combinações lineares de um conjunto finito de  $N$  funções de um elétron, conhecidas como funções base. Se as funções base são  $\Phi_1, \Phi_2, \dots, \Phi_N$ , então um orbital molecular individual  $\Psi_i$  é escrito como

$$\Psi_i = \sum_{\mu=1}^N c_{\mu i} \Phi_{\mu}, \quad (2.5)$$

em que  $c_{\mu i}$  são os coeficientes da expansão do orbital molecular. Os subscritos romanos são utilizados para os orbitais moleculares e os gregos, para funções base.

A função de onda total é obtida através do determinante de *Slater*. Objetivando encontrar o melhor determinante que forneça a energia total menor possível para o sistema em questão, expande-se os orbitais moleculares  $\Psi_i$  num conjunto de funções base  $\Phi_{\mu}$ . Como esse conjunto é fixo, a partir do momento que se efetua a sua escolha, para encontrar esse melhor determinante variam-se (Teorema Variacional) os coeficientes da expansão. Sendo assim, o problema de se encontrar os orbitais moleculares é reduzido a uma busca de um conjunto finito de coeficientes lineares que descreva cada função tridimensional  $\Psi_i$ .

Em versões qualitativas simples da teoria do orbital molecular, os orbitais atômicos dos átomos constituintes são usados como funções base. Tais tratamentos são freqüentemente descritos como teorias de combinação linear de orbitais atômicos (LCAO). Entretanto, o tratamento matemático é mais geral e qualquer conjunto de funções definido apropriadamente pode ser usado como uma base na expansão.

Dois tipos de funções base atômicas têm sido largamente empregados. Os orbitais atômicos do tipo *Slater* (STO'S), que apresentam parte radial exponencial e são designados como os orbitais atômicos do hidrogênio ( $1s$ ,  $2s$ ,  $2p_x$ , ...), possuindo a forma normalizada

$$\begin{aligned}\Phi_{1s} &= \left( \frac{\zeta_1^3}{\pi} \right)^{1/2} \exp(-\zeta_1 r), \\ \Phi_{2s} &= \left( \frac{\zeta_2^5}{96\pi} \right)^{1/2} r \cdot \exp\left(-\frac{\zeta_2 r}{2}\right), \\ \Phi_{2p_x} &= \left( \frac{\zeta_2^5}{32\pi} \right)^{1/2} x \cdot \exp\left(-\frac{\zeta_2 r}{2}\right),\end{aligned}\tag{2.6}$$

em que  $\zeta_1$  e  $\zeta_2$  são constantes que determinam a extensão radial dos orbitais. As funções base do tipo STO proporcionam representações razoáveis de orbitais atômicos com valores de  $\zeta$  recomendados por Slater. Entretanto, estas funções não são apropriadas para trabalhos numéricos e seu uso em cálculos práticos de orbitais moleculares tem sido limitado.

O segundo tipo de base consiste em funções atômicas do tipo *gaussianas*. Estas funções são potências de  $x$ ,  $y$ ,  $z$  multiplicadas por  $\exp(-\alpha r^2)$ , sendo  $\alpha$  uma constante que determina a extensão radial da função. Na forma normalizada, as primeiras quatro funções são:

$$\begin{aligned}g_s(\alpha, r) &= \left( \frac{2\alpha}{\pi} \right)^{3/4} \exp(-\alpha r^2), \\ g_x(\alpha, r) &= \left( \frac{128\alpha^5}{\pi^3} \right)^{1/4} x \cdot \exp(-\alpha r^2),\end{aligned}\tag{2.7}$$

$$g_y(\alpha, r) = \left( \frac{128\alpha^5}{\pi^3} \right)^{1/4} y \cdot \exp(-\alpha r^2),$$

$$g_z(\alpha, r) = \left( \frac{128\alpha^5}{\pi^3} \right)^{1/4} z \cdot \exp(-\alpha r^2).$$

As funções acima,  $g_s$ ,  $g_x$ ,  $g_y$  e  $g_z$  possuem as simetrias angulares de  $s$  e dos três tipos de orbitais atômicos  $p$ .

As funções do tipo gaussianas são menos satisfatórias que as funções do tipo STO como representações de orbitais atômicos, particularmente pelo fato de apresentarem derivada nula na origem. Entretanto, estas funções possuem a vantagem importante de que todas as integrais nas computações podem ser avaliadas explicitamente, sem recorrência à integração numérica.

Uma terceira possibilidade consiste em usar combinações lineares de funções gaussianas como funções base. Por exemplo, uma função base do tipo  $s$ ,  $\Phi_\mu$ , pode ser expandida em termos de gaussianas do tipo  $s$ ,

$$\Phi_\mu = \sum_s d_{\mu s} g_s. \quad (2.8)$$

Na Eq. 2.8, os coeficientes  $d_{\mu s}$  são fixos. Funções base deste tipo são denominadas *gaussianas contraídas*, sendo as expressões  $g_s$  denominadas gaussianas primitivas.

### 2.2.2.1. Conjunto de Funções Base STO-KG

O nível mais simples da teoria do orbital molecular *ab initio* envolve o uso de um conjunto base mínimo de funções centradas nos núcleos. Tal representação inclui estritamente o número de funções requeridas para acomodar todos os elétrons do átomo, enquanto mantém a simetria esférica global. Os conjuntos base mínimos contêm o número mínimo de funções base necessário em cada átomo de nosso interesse:

H: 1s;

C: 1s, 2s, 2p<sub>x</sub>, 2p<sub>y</sub>, 2p<sub>z</sub>

O: 1s, 2s, 2p<sub>x</sub>, 2p<sub>y</sub>, 2p<sub>z</sub>

Os conjuntos base mínimos usam orbitais atômicos de tamanhos fixos. O conjunto de base STO-KG consiste em expandir os orbitais tipo Slater em  $K$  funções gaussianas primitivas, sob a forma da expansão

$$\Phi_{n\ell}(\zeta = 1, \vec{r}) = \sum_{i=1}^K d_{n\ell,i} \cdot g_{\ell}(\alpha_{n,i}, \vec{r}), \quad (2.9)$$

em que  $n$  e  $\ell$  definem os números quânticos principal e momento angular, por exemplo,  $\Phi_{1s}$ , e  $g_{\ell}$  são funções gaussianas normalizadas. Os valores dos expoentes gaussianos,  $\alpha$ , e os coeficientes da expansão linear,  $d$ , são determinados minimizando o erro no ajuste da expansão gaussiana para o orbital Slater

$$\varepsilon_{n\ell} = \int (\Phi_{n\ell}^{Slater} - \Phi_{n\ell}^{exp\ gaussianas})^2 d\tau. \quad (2.10)$$

Duas características são notadas ao expandir em gaussianas o conjunto base STO-KG. Primeiramente, expressar os orbitais de Slater,  $\Phi_{n\ell}$ , em termos de gaussianas mais simples, pois integrais envolvendo funções gaussianas de ordem elevada são mais difíceis de calcular. A segunda característica notada é que as expansões de funções atômicas de dado número quântico principal  $n$  partem de um mesmo conjunto de expoentes gaussianos  $\alpha$ .

Enquanto valores absolutos de energia de átomos e moléculas calculados usando esse conjunto base mínimo, STO-KG, exibem forte dependência do valor de  $K$  (em geral,  $K = 3, 4, 5, 6$ ), outras propriedades, tais como diferenças de energia, otimização de geometrias, distribuições de carga e momento de dipolo elétrico, são menos sensíveis ao tamanho da expansão.

### 2.2.3. O Método Variacional e a Teoria Hartree-Fock

A Teoria Hartree-Fock é baseada no método variacional em mecânica quântica. Se  $\theta$  é alguma função antissimétrica normalizada de coordenadas eletrônicas, então um valor esperado da energia correspondente a essa função pode ser obtida pela integral

$$E' = \int \theta^* \hat{H} \theta d\tau, \quad (2.11)$$

em que a integração é feita sobre as coordenadas de todos os elétrons. Se  $\theta$  for igual à função de onda exata e normalizada,  $\Psi$ , do estado eletrônico fundamental, então,  $E'$  será a energia exata do estado eletrônico fundamental,

$$E' = \int \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau = E. \quad (2.12)$$

Entretanto, se  $\theta$  é qualquer outra função antissimétrica normalizada, pode ser mostrado que

$$E' = \int \theta^* \hat{H} \theta d\tau > E. \quad (2.13)$$

Assim, a busca da energia do estado eletrônico fundamental se resume na busca de  $\theta$  que minimiza  $E'$  (pelo método variacional).

No método Hartree-Fock o teorema variacional é aplicado para determinar os orbitais ótimos na função de onda determinantal. Selecionamos um conjunto base para a expansão do orbital e os coeficientes  $c_{\mu i}$  (como na Eq. 2.5) podem então ser variados a fim de minimizar o valor esperado da energia  $E'$ . O valor resultante de  $E'$  será tão próximo quanto possível da energia exata  $E$ , dependendo da base. Conseqüentemente, a melhor função de onda na forma de um determinante para o conjunto base particular empregado é obtida pela minimização de  $E'$  com relação aos coeficientes  $c_{\mu i}$ . Isto implica nas equações variacionais,

$$\frac{\partial E'}{\partial c_{\mu i}} = 0, \quad (\text{para todo } \mu, i) \quad (2.14)$$

A condição variacional da Eq. 2.14 leva a um conjunto de equações algébricas para os coeficientes  $c_{\mu i}$ . Estas equações foram obtidas por Roothaan e Hall, em 1951. As equações de *Roothaan-Hall* são dadas, para um sistema de camada fechada (sistema no qual os elétrons ocupam todos os orbitais moleculares aos pares), por

$$\sum_{\nu=1}^N (F_{\mu\nu} - \varepsilon_j S_{\mu\nu}) c_{\nu i} = 0, \quad \mu = 1, 2, \dots, N, \quad (2.15)$$

com as condições de normalização,

$$\sum_{\mu=1}^N \sum_{\nu=1}^N c_{\mu i}^* S_{\mu\nu} c_{\nu i} = 1 \quad (2.16)$$

Na Eq. 2.15,  $\varepsilon_i$  é um multiplicador de Lagrange do processo variacional, interpretado como a energia de um elétron no orbital molecular  $\Psi_i$ <sup>3</sup>.  $S_{\mu\nu}$  são os elementos de uma matriz  $N \times N$ , denominada matriz de *overlap*,

$$S_{\mu\nu} = \int \Phi_{\mu}^*(1) \Phi_{\nu}(1) dx_1 dy_1 dz_1 \quad (2.17)$$

e  $F_{\mu\nu}$  são elementos de uma outra matriz  $N \times N$ , a chamada matriz de Fock,

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^{CORE} + \sum_{\lambda=1}^N \sum_{\sigma=1}^N P_{\lambda\sigma} \left[ (\mu\nu | \lambda\sigma) - \frac{1}{2} (\mu\lambda | \nu\sigma) \right]. \quad (2.18)$$

Nesta expressão,  $H_{\mu\nu}^{CORE}$  é uma matriz representando a energia de um único elétron no campo dos núcleos atômicos. Seus elementos são dados [em unidades atômicas (carga do elétron = -1; massa do elétron = 1;  $\hbar = 1$ )] por

$$H_{\mu\nu}^{CORE} = \int \Phi_{\mu}^*(1) H^{\wedge CORE}(1) \Phi_{\nu}(1) \cdot d\tau, \quad (2.19)$$

$$H^{\wedge CORE}(1) = -\frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_1^2} \right) - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{1A}},$$

<sup>3</sup> Teorema de Koopmans: a função de onda permanece “congelada” quando um elétron é retirado da molécula ou quando é promovido do HOMO (orbital de mais alta energia ocupado) para o LUMO (orbital de mais baixa energia desocupado). Essa forma simples de cálculo é “não exata”, mas conduz a resultados satisfatórios, comparado com dados experimentais, para o caso de molécula com um número apreciável de elétrons de valência. Com isso, fornece um significado físico para o multiplicador de Lagrange,  $\varepsilon_i$ , que aparece na Eq. 2.15 [34].

em que o primeiro termo que surge no operador  $H^{\wedge CORE}$  é referente ao operador energia cinética e o segundo termo, ao operador energia potencial. Referente ainda à Eq. 2.19,  $Z_A$  é o número atômico do átomo  $A$  e o somatório é feito sobre todos os átomos.

Os termos  $(\mu\nu|\lambda\sigma)$ , integral de Coulomb, e  $(\mu\lambda|\nu\sigma)$ , integral de Exchange, que aparecem na Eq. 2.18 são as chamadas integrais de dois elétrons,

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = \iint \Phi_{\mu}^*(1)\Phi_{\nu}(1) \left( \frac{1}{r_{12}} \right) \Phi_{\lambda}^*(2)\Phi_{\sigma}(2) \cdot dx_1 dy_1 dz_1 \cdot dx_2 dy_2 dz_2,$$

$$(\mu\lambda|\nu\sigma) = \iint \Phi_{\mu}^*(1)\Phi_{\lambda}(1) \left( \frac{1}{r_{12}} \right) \Phi_{\nu}^*(2)\Phi_{\sigma}(2) \cdot dx_1 dy_1 dz_1 \cdot dx_2 dy_2 dz_2. \quad (2.20)$$

Os orbitais atômicos  $\Phi_{\mu}$ ,  $\Phi_{\nu}$ ,  $\Phi_{\lambda}$  e  $\Phi_{\sigma}$  podem estar todos localizados no mesmo centro, ou cada um em um centro distinto, etc. Então, no método Hatree-Fock as integrais de interação entre dois elétrons podem envolver 1, 2, 3 ou 4 centros. Na Eq. 2.18, os termos  $(\mu\nu|\lambda\sigma)$  e  $(\mu\lambda|\nu\sigma)$  são multiplicados pelos elementos da chamada matriz densidade de um elétron,

$$P_{\lambda\sigma} = 2 \sum_{i=1}^{ocup} c_{\lambda i}^* c_{\sigma i}, \quad (2.21)$$

em que o somatório é considerado somente sobre os orbitais moleculares ocupados. O fator 2 indica que cada orbital molecular é ocupado por dois elétrons, um de spin  $\alpha$  e outro de spin  $\beta$ .

A energia eletrônica resultante é então dada por

$$E^{el} = \frac{1}{2} \sum_{\mu=1}^N \cdot \sum_{\lambda=1}^N P_{\mu\nu} (F_{\mu\nu} + H_{\mu\nu}^{CORE}), \quad (2.22)$$



que ao ser somada à Eq. 2.23, referente à repulsão internuclear,

$$E^{rep\ nuclear} = \sum_A^M \cdot \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}, \quad (2.23)$$

(em que  $Z_A$  e  $Z_B$  são os números atômicos dos átomos A e B e  $R_{AB}$  é a separação entre eles) leva a uma expressão para a energia total,

$$E = E^{el} + E^{repulsão\ nuclear} = \frac{1}{2} \sum_{\mu=1}^N \cdot \sum_{\nu=1}^N P_{\mu\nu} (F_{\mu\nu} + H_{\mu\nu}^{CORE}) + \sum_A^M \cdot \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}. \quad (2.24)$$

As equações de Roothaan-Hall (Eq. 2.15) são não-lineares, uma vez que a matriz Fock,  $F_{\mu\nu}$ , depende dos coeficientes da expansão orbital molecular,  $c_{\mu i}$ , através da expressão da matriz densidade (Eq. 2.21). A solução envolve necessariamente um processo iterativo. Uma vez que os orbitais moleculares resultantes são provenientes de seu próprio potencial efetivo, a técnica é freqüentemente chamada de teoria de *campo auto-consistente* (SCF).

Após o cálculo Hartee-Fock ficam disponíveis: a energia total, os elementos da matriz densidade,  $P_{\mu\nu}$ , e os orbitais moleculares com os respectivos autovalores.

#### 2.2.4. Análise Populacional de Mülliken

Seja uma função  $\rho(\vec{r})$ , definida como

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\mu}^N \sum_{\nu}^N P_{\mu\nu} \Phi_{\mu} \Phi_{\nu}, \quad (2.25)$$

em que  $P_{\mu\nu}$  são os elementos da matriz densidade da Eq. 2.21.

A integração da Eq. 2.25 leva a

$$\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = \sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} S_{\mu\nu} = n \quad (2.26)$$

em que  $S_{\mu\nu}$  é a matriz de overlap das funções base (Eq. 2.17). É razoável, então, tomar  $\rho(\vec{r})$  como uma função definindo uma densidade eletrônica no ponto  $\vec{r}$ . Desta forma o número total de elétrons  $n$  pode ser decomposto em termos individuais  $P_{\mu\nu} S_{\mu\nu}$ . Considerando que as funções base  $\Phi_{\mu}$  sejam normalizadas, isto é,  $S_{\mu\mu} = 1$ , cada termo diagonal da Eq. 2.26,  $P_{\mu\mu}$ , pode ser tomado como representando o número de elétrons associado diretamente com uma função base particular,  $\Phi_{\mu}$ . Esses termos compõem a população “líquida”. Os termos não-diagonais, na Eq. 2.26, ocorrem aos pares,  $P_{\mu\nu} S_{\mu\nu}$  e  $P_{\nu\mu} S_{\nu\mu}$ , de magnitudes iguais. Sua soma é referida como uma população de *overlap*,

$$Q_{\mu\nu} = 2P_{\mu\nu} S_{\mu\nu}, \quad (\mu \neq \nu). \quad (2.27)$$

Podemos notar que a população de *overlap*  $Q_{\mu\nu}$  está associada a duas funções base,  $\Phi_{\mu}$  e  $\Phi_{\nu}$ , que podem ser do mesmo átomo ou de dois átomos diferentes.

A carga eletrônica total pode ser, então, separada em duas partes, sendo a primeira associada com funções base individuais e a segunda, com pares de funções base,

$$\sum_{\mu} P_{\mu\mu} + \sum_{\mu} \sum_{\nu > \mu} Q_{\mu\nu} = n. \quad (2.28)$$

Esta representação da distribuição eletrônica nem sempre é conveniente e, algumas vezes, é desejável dividir a carga total somente entre as funções base individuais. Mülliken desenvolveu uma maneira de como isso pode ser feito: dividir igualmente as populações de *overlap*,  $Q_{\mu\nu}$ , entre as funções base  $\Phi_{\mu}$  e  $\Phi_{\nu}$ , adicionando metade de cada uma às populações “líquidas”  $P_{\mu\mu}$  e  $P_{\nu\nu}$ . Define-se então a população “bruta” para  $\Phi_{\mu}$ , definida como

$$q_{\mu} = P_{\mu\mu} + \sum_{\mu \neq \nu} P_{\mu\nu} S_{\mu\nu} . \quad (2.29)$$

Assim, a soma das populações “brutas” para todas as  $N$  funções base,  $\Phi_{\mu}$ , é certamente igual ao número total de elétrons,

$$\sum_{\mu}^N q_{\mu} = n . \quad (2.30)$$

Este esquema particular de partição não é único. A escolha da divisão das populações de *overlap*,  $Q_{\mu\nu}$ , em contribuições iguais de  $\Phi_{\mu}$  e  $\Phi_{\nu}$  é arbitrária.

As populações de funções base “brutas” podem ser usadas para definir as populações atômicas “brutas”,

$$q_A = \sum_{\mu}^A q_{\mu} . \quad (2.31)$$

Nesta equação, o somatório é feito sobre todas as funções  $\Phi_{\mu}$  em um átomo particular  $A$ . Considerando que todas as funções base sejam centradas nos átomos, segue-se que a soma das populações atômicas “brutas” é igual ao número total de elétrons. Finalmente, uma carga total em  $A$  pode ser definida como  $Z_A - q_A$ , em que  $Z_A$  é o número atômico de  $A$ . A soma das cargas deve ser nula para uma molécula neutra, +1 para um monocátion e assim por diante.

Uma população total de *overlap*,  $q_{AB}$ , entre dois átomos  $A$  e  $B$ , pode ser definida de maneira similar,

$$q_{AB} = \sum_{\mu}^A \sum_{\nu}^B Q_{\mu\nu} . \quad (2.32)$$

Neste caso, o somatório é feito sobre todos os  $\mu$ 's no átomo  $A$  e sobre todos os  $\nu$ 's no átomo  $B$ . As populações totais de *overlap* fornecem informação quantitativa da ligação entre os átomos. Um valor muito negativo de  $q_{AB}$  implica que os elétrons tenham se deslocado para fora das regiões interatômicas, indicando uma interação anti-ligante.

Embora as populações de Mülliken freqüentemente forneçam informação valiosa a respeito das distribuições eletrônicas em moléculas, elas devem ser usadas com certa precaução. Como mencionado previamente, a partição de  $Q_{\mu\nu}$  em contribuições de orbitais individuais é arbitrária. Além disso, grandezas tais como populações atômicas “brutas” ou populações totais de *overlap* são fortemente dependentes do conjunto base particular empregado.

### 2.2.5. Momento de Dipolo Elétrico

Um modelo teórico geral para investigar a estrutura eletrônica conduz a uma energia,  $E$ , e uma função de onda,  $\Psi$ . O mesmo método pode ser aplicado na presença de uma perturbação externa, usando o *Hamiltoniano*

$$H(\lambda) = H(0) + \lambda \hat{M}, \quad (2.33)$$

em que  $H(0)$  é o *Hamiltoniano* completo de muitos elétrons para a molécula não perturbada,  $\hat{M}$  é um operador que descreve alguma propriedade da molécula e  $\lambda$  é um parâmetro medindo a intensidade da interação com a perturbação externa. Em muitas interações,  $\hat{M}$  é um operador de um único elétron, sendo soma de contribuições independentes de cada elétron. O operador momento de dipolo elétrico é um exemplo de tal operador; neste caso, o parâmetro  $\lambda$  corresponde à perturbação provocada por um campo elétrico aplicado sobre a molécula. Na presença de uma perturbação, a energia e a função de onda são funções de  $\lambda$ ,  $E(\lambda)$  e  $\Psi(\lambda)$ , respectivamente.

Para pequenas perturbações, o valor da propriedade correspondente ao operador  $\hat{M}$  é a derivada da energia de interação com respeito a  $\lambda$  para  $\lambda = 0$ . Isto é,

$$\left[ \frac{dE(\lambda)}{d\lambda} \right]_{\lambda=0}. \quad (2.34)$$

Alternativamente, o valor de  $\hat{M}$  pode ser considerado o valor esperado que utiliza a função de onda não perturbada. Isto é,

$$\int \Psi^*(0) \hat{M} \Psi(0) d\tau. \quad (2.35)$$

Para os valores exatos da energia e da função de onda (obtidos pela solução da Eq. 2.1), este procedimento é equivalente a

$$\left[ \frac{dE(\lambda)}{d\lambda} \right]_{\lambda=0} = \int \Psi^*(0) \hat{M} \Psi(0) d\tau. \quad (2.36)$$

Esta é a forma geral do teorema de Hellmann-Feynman [35,36].

A Eq. 2.36 é verdadeira na teoria Hartree-Fock, mesmo se um conjunto base finito é utilizado (o conjunto base independe do parâmetro  $\lambda$ ).

A avaliação do momento de dipolo elétrico correspondente à função de onda de um único determinante, para camada fechada, e é dado por

$$\mu \text{ (debyes)} = 2,5416 \left[ \sum_A Z_A R_A - \sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} r_{\mu\nu} \right], \quad (2.37)$$

em que  $Z_A$  é o número atômico do átomo  $A$ ,  $R_A$  corresponde a posição do átomo  $A$  relativa a origem,  $P_{\mu\nu}$  é um elemento da matriz densidade, definido de acordo com a Eq. 2.21, e  $r_{\mu\nu}$  é dado por

$$r_{\mu\nu} = \int \Phi_{\mu}^*(1) r(1) \Phi_{\nu}(1) d\tau. \quad (2.38)$$

Na Eq. 2.38,  $r$  é um vetor posição e a integração é sobre as coordenadas de um único elétron.

O teorema de Hellmann-Feynman [35,36] também é satisfeito para algumas funções de estado aproximadas; como regra geral, entre os métodos aproximados, satisfazem o teorema de Hellmann-Feynman os variacionais.

### 2.2.6. Freqüências Vibracionais

O cálculo das freqüências vibracionais desempenha um papel teórico importante na caracterização da superfície potencial molecular: (i) pode ser utilizado para caracterizar pontos estacionários na superfície, isto é, para distinguir mínimos locais (que possuem freqüências com valores reais) de pontos de sela (que possuem freqüências imaginárias); (ii) fornece meios de identificação da estabilidade de moléculas; (iii) através da determinação dos modos normais, fornece propriedades vibracionais e termodinâmicas de moléculas.

#### 2.2.6.1. Cálculo das Freqüências Vibracionais

A energia total de uma molécula otimizada, com  $N$  átomos, pode ser escrita como

$$E = T + V = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \dot{\mathbf{q}}_i^2 + V_{eq} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \sum_{j=1}^{3N} \left( \frac{\partial^2 V}{\partial \mathbf{q}_i \partial \mathbf{q}_j} \right)_{eq} \mathbf{q}_i \mathbf{q}_j. \quad (2.39)$$

em que  $V_{eq}$  é a energia potencial para a configuração nuclear de equilíbrio. Os deslocamentos cartesianos  $q_i$  (em que  $\dot{\mathbf{q}}_i$  representa a primeira derivada de  $q_i$ ), definidos para os núcleos de massa  $M_i$ , localizados em  $x_i$  com posições de equilíbrio  $x_{i,eq}$ , são dados por:

$$q_i = M_i^{1/2} (x_i - x_{i,eq}). \quad (2.40)$$

A expansão, na Eq. 2.39, da energia vibracional em série de potências está truncada na segunda ordem. Para um determinado sistema, as equações clássicas do movimento são da forma (em que  $\ddot{\mathbf{q}}_i$  representa a segunda derivada de  $q_i$ )

$$\ddot{\mathbf{q}}_j = - \sum_{i=1}^{3N} f_{ij} \mathbf{q}_i, \quad j = 1, 2, \dots, 3N. \quad (2.41)$$

em que a constante de força  $f_{ij}$  representa a derivada segunda da energia potencial com relação às coordenadas nucleares, estimada para a configuração nuclear de equilíbrio, ou seja,

$$f_{ij} = \left( \frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_{eq}. \quad (2.42)$$

A Eq. 2.42 fornece as constantes de força, ou seja, a curvatura da superfície de energia potencial nuclear, bem como as frequências vibracionais. Essas constantes  $f_{ij}$  podem ser estimadas por:

(a) derivada segunda numérica,

$$\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \cong \frac{\Delta(\Delta V)}{\Delta q_i \Delta q_j}, \quad (2.43)$$

(b) derivada primeira numérica da derivada primeira analítica,

$$\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \cong \frac{\Delta(\partial V / \partial q_j)}{\partial q_i}, \quad (2.44)$$

(c) ou pela segunda diferenciação analítica direta (Eq. 2.42).

A resolução da Eq. 2.41 produz um conjunto de  $3N$  modos normais de frequências vibracionais. Seis desses serão nulos pois correspondem aos graus de liberdade translacional e rotacional. Os  $3N - 6$  graus de liberdade restantes correspondem a movimentos vibracionais.

### 2.3. Métodos Semi-empíricos

Na determinação da energia e da função de onda do estado fundamental de um sistema através do método *ab initio* Hartree-Fock é envolvido um grande número de integrais de dois elétrons ( $\mu\nu\lambda\sigma$ ) (Eq. 2.20), que implicam num alto custo computacional para sistemas moleculares grandes. Para contornar essas dificuldades, podem ser feitas várias aproximações e parametrizações subseqüentes, que determinam os elementos da matriz de Fock (Eq. 2.18). Assim, ainda na teoria do orbital molecular, existem métodos semi-empíricos, cuja importância está na capacidade de prever propriedades físicas e químicas de um sistema, usando parâmetros experimentais, sendo mais rápidos se

comparados aos métodos *ab initio* e mais viáveis se aplicados a sistemas moleculares muito grandes. Serão apresentados, a seguir, dois métodos semi-empíricos utilizados neste trabalho.

### 2.3.1. O Método PM3

A discussão que se segue é baseada no trabalho de Stewart [37].

O PM3 (*Parametric Method Number 3*) é um método semi-empírico de química quântica que consiste em uma simplificação do método *ab initio* Hartree-Fock. Este método faz parte de um subconjunto de aproximações semi-empíricas denominado NDDO<sup>4</sup> (*Neglect of Diatomic Differential Overlap*). O método PM3 foi utilizado em nossos cálculos estruturais, eletrônicos e vibracionais das moléculas consideradas.

Como discutido na Secção 2.2, na teoria Hartree-Fock, a equação secular é expressa de acordo com a Eq. 2.15

$$\sum_{\nu=1}^N (F_{\mu\nu} - \varepsilon_i S_{\mu\nu}) c_{\nu i} = 0 \quad \mu = 1, 2, \dots, N.$$

Os elementos gerais da matriz de Fock ( $F_{\mu\nu}$ ) são dados pela Eq. 2.18, em que as integrais de dois elétrons do tipo  $(\mu\nu|\lambda\sigma)$  e  $(\mu\lambda|\nu\sigma)$  são determinadas na Eq. 2.20.

No método PM3, todas as integrais de dois elétrons envolvendo nuvens de cargas da sobreposição de dois orbitais atômicos centrados em átomos diferentes são desprezadas. Como as integrais de *overlap* (Eq. 2.17) surgem da sobreposição de dois orbitais atômicos, esta aproximação reduz essa matriz à matriz unidade. Como consequência, a equação secular a ser calculada é dada por:

$$\sum_{\nu=1}^N (F_{\mu\nu} - \varepsilon_i) \cdot c_{\nu i} = 0, \quad (2.45)$$

Na teoria Hartree-Fock, a matriz densidade, de forma geral, é :

$$P_{\mu\nu} = \sum_i^{\text{OCC}} c_{\mu i}^* c_{\nu i}, \quad (2.46)$$

<sup>4</sup> Os orbitais atômicos podem ser de natureza diferente, mas necessitam estar centrados no mesmo átomo; exclui as integrais de Coulomb [POPLE, J. A., SANTRY, D. P. e SEGAL, G. A., *J. Chem. Phys.*, 43, S129-S135, 1965].



em que a soma é sobre todos orbitais moleculares de spin ocupados. Em cálculos RHF (*spin-restricted Hartree-Fock* – sistema de camada eletrônica fechada nos quais os elétrons ocupam os orbitais moleculares aos pares), somente a densidade total é calculada:

$$P_{\mu\nu} = 2 \sum_i^{\text{occ}} c_{\mu i}^* c_{\nu i}, \quad (2.47)$$

em que a soma é sobre todos orbitais moleculares ocupados.

Quando um sistema tem mais da metade de orbitais moleculares disponíveis,  $N$ , preenchidos, o tempo computacional é mais rápido e a matriz densidade passa a ser

$$P_{\mu\nu} = 2 - 2 \sum_{i=\text{occ}+1}^N c_{\mu i}^* c_{\nu i}. \quad (2.48)$$

Considerando que nenhuma rotação possa converter uma integral de dois centros e dois elétrons num conjunto de integrais envolvendo termos de três e quatro centros, a invariância rotacional não é comprometida pelo abandono das integrais de *overlap* diatômicas. Já o elemento geral da matriz de Fock,  $F_{\mu\nu}$ , com  $\Phi_\mu$  e  $\Phi_\nu$  centrados em átomos diferentes, passa a ser

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^{\text{CORE}} - \frac{1}{2} \sum_{\lambda} \sum_{\sigma} P_{\lambda\sigma} (\mu\lambda | \nu\sigma). \quad (2.49)$$

Considerando-se o *spin* dos elétrons, o elemento da matriz de Fock,  $F_{\mu\nu}^\alpha$ , fica:

$$F_{\mu\nu}^\alpha = H_{\mu\nu}^{\text{CORE}} - \sum_{\lambda} \sum_{\sigma} P_{\lambda\sigma}^\alpha (\mu\lambda | \nu\sigma). \quad (2.50)$$

Expressões equivalentes existem para  $F_{\mu\nu}^\beta$  e  $P_{\lambda\sigma}^\beta$ . Assim, nenhum termo de Coulomb é presente nos elementos da matriz de Fock.

Os valores do PM3 para as integrais de dois elétrons e um centro são otimizados para reproduzirem propriedades moleculares.

A integral de um elétron e um centro,  $H_{\mu\mu}^{CORE}$ , representa a energia que um elétron, no orbital atômico  $\Phi_{\mu}$ , teria se todos os elétrons fossem removidos do sistema. Esta aproximação é feita acrescentando-se à energia de um elétron no orbital atômico do átomo totalmente ionizado, o potencial devido a todos os outros núcleos do sistema. A energia desse elétron é obtida parametricamente e é dada pelo símbolo  $U_{\mu\mu}$ .  $H_{\mu\mu}^{CORE}$  é dada pela equação

$$H_{\mu\mu}^{CORE} = U_{\mu\mu} - \sum_{B \neq A} Z_B (\mu\mu | BB). \quad (2.51)$$

Uma importante exceção na regra de negligenciar os termos que surgem da superposição de dois orbitais atômicos centrados em átomos diferentes é o cálculo da integral de um elétron e dois centros,  $\beta_{\mu\nu}$ , também conhecida como integral de ressonância, que é aproximada por:

$$\beta_{\mu\nu} = S_{\mu\nu} \frac{1}{2} (U_{\mu\mu} + U_{\nu\nu}), \quad (2.52)$$

em que  $S_{\mu\nu}$  é a integral de *overlap* entre o orbital atômico  $\Phi_{\mu}$ , num átomo, e  $\Phi_{\nu}$ , em outro.

A interação de repulsão eletrostática core-core é, em eV:

$$E_N(A,B) = \frac{14,399 \times Z_A Z_B}{R_{AB}}, \quad (2.53)$$

em que  $Z_A$  e  $Z_B$  são as cargas nucleares efetivas.

Se a expressão acima é usada, existiria uma repulsão líquida entre dois átomos neutros ou moléculas. Para corrigir essa repulsão *core-core*, é feita a seguinte aproximação ( $R_{AB}$  é a distância entre os átomos  $A$  e  $B$ ):

$$E_N(A,B) = E'_N(A,B) + \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \left( \sum_n a_{nA} e^{-b_{nA}(R_{AB}-c_{nA})^2} + \sum_n a_{nB} e^{-b_{nB}(R_{AB}-c_{nB})^2} \right) \quad (2.54)$$

em que

$$E'_N(A,B) = Z_A Z_B [(s_A s_A | s_B s_B) (1 + e^{-\alpha_A R_{AB}} + e^{-\alpha_B R_{AB}})]. \quad (2.55)$$

Essas modificações ocorrem com a adição de um termo extra para reduzir o excesso de repulsão core-core só além das distâncias de ligação. O termo adicional pode ser considerado como um termo de atração de van der Waal's. O termo extra na Eq. 2.54 define funções gaussianas esféricas, com parâmetros ajustáveis  $a$ ,  $b$  e  $c$ , a saber,  $a_{nA}$  é o multiplicador gaussiano para a  $n$ ésima gaussiana do átomo A;  $b_{nA}$  é o expoente multiplicador gaussiano para a  $n$ ésima gaussiana do átomo A, e  $c_{nA}$  é o raio de centro na  $n$ ésima gaussiana do átomo A. Já  $s_A$  e  $s_B$  são orbitais atômicos tipo Slater.

As interações O – H são tratadas diferentemente. Para essas interações, usa-se:

$$E'_N(A,B) = Z_A Z_B [(s_A s_A | s_B s_B) \left( 1 + \frac{e^{-\alpha_A R_{AB}}}{R_{AB}} + e^{-\alpha_B R_{AB}} \right) J]. \quad (2.56)$$

O calor de formação  $\Delta H_f$  é definido como

$$\Delta H_f = E_{elect} + E_{nuc} - \sum_i E_{(isol-atom)}, \quad (2.57)$$

em que o índice  $i$  é sobre todos os átomos do sistema e  $E_{elect}$  é a energia eletrônica, calculada via Eq. 2.22. O cálculo de campo auto-consistente (SCF) (a autoconsistência é feita apenas nos elétrons de valência) produz: matriz densidade  $P_{\mu\nu}$ ; matriz Fock  $F_{\mu\nu}$  e matriz Hamiltoniana de um único elétron  $H_{\mu\nu}$ .  $E_{nuc}$  é a energia total de repulsão core-core, dada por (Eq. 2.23)

$$E_{nuc} = \sum_A \sum_{B < A} E_N(A,B).$$

$\sum_i E_{(isol-atom)}$  é a energia requerida para isolar um átomo do sistema, em seu estado padrão, e retirar seus elétrons de valência. Em nosso caso, o estado padrão do carbono é o grafite; do oxigênio, o gás oxigênio; e do hidrogênio, o gás hidrogênio. Os valores de  $E_{isol}$  e  $E_{atom}$  são fornecidos na Tab. 2.1.

**Tabela 2.1.** Valores tabelados de  $E_{isol}$  e  $E_{atom}$ 

Elemento	$E_{(isol-atom)}$ (eV/átomo) PM3
Hidrogênio	-15,332633
Carbono	-118,640263
Oxigênio	-291,924879

Para o cálculo da constante de força utilizam-se coordenadas cartesianas, e todos os  $3N$  modos de frequências vibracionais são calculados,  $N$  sendo o número de átomos no sistema. Três desses modos correspondem aos graus de liberdade translacionais e outros três, aos graus de liberdade rotacionais.

O método de obtenção das constantes vibracionais se baseia no cálculo da matriz *Hessian*, cujos elementos são definidos como:

$$H_{i,j} = \frac{\partial^2 E}{\partial x_i \partial x_j}, \quad (2.58)$$

e são geradas através do uso de deslocamentos finitos, isto é, para cada coordenada atômica  $x_i$ . A coordenada é primeiramente incrementada por uma quantidade pequena, os gradientes calculados, então a coordenada é decrementada e os gradientes recalculados. A derivada segunda é obtida pela diferença das duas derivadas e o tamanho do *step*:

$$H_{i,j} = \frac{\left(\frac{\partial E}{\partial x_i}\right) + 0,5 \Delta x_j - \left(\frac{\partial E}{\partial x_i}\right) - 0,5 \Delta x_j}{\Delta x_j}. \quad (2.59)$$

Os elementos são determinados para todas as  $3N$  coordenadas Cartesianas. Porque a matriz *Hessian* é simétrica, ou seja,  $H_{i,j} = H_{j,i}$ , os erros casuais que ocorrem no cálculo do gradiente podem ser reduzidos (por um fator de  $\sqrt{2}$ ) para redefinição dos elementos da matriz *Hessian* como:

$$H_{i,j} = \frac{1}{2} \left( \frac{\left( \frac{\partial E}{\partial x_i} \right) + 0.5 \Delta x_j - \left( \frac{\partial E}{\partial x_j} \right) - 0.5 \Delta x_i}{\Delta x_j} + \frac{\left( \frac{\partial E}{\partial x_j} \right) + 0.5 \Delta x_i - \left( \frac{\partial E}{\partial x_i} \right) - 0.5 \Delta x_j}{\Delta x_i} \right). \quad (2.60)$$

A diagonalização dessa matriz fornece as constantes de força do sistema.

### 2.3.2. O Método ZINDO

A discussão que se segue é baseada nos trabalhos de Ridley e Zerner [38] e Bacon e Zener [39].

Os estados de excitação singleto foram calculados pelo método semi-empírico químico quântico ZINDO (*Zerner Intermediate Neglect Differential Overlap*), que é uma modificação do método INDO (*Intermediate Neglect Differential Overlap*). O método consiste da determinação dos orbitais moleculares, usando a aproximação INDO, para o estado fundamental do composto, seguido de um cálculo de interação de configurações resultando nas energias espectroscópicas de transição e de forças do oscilador.

Dentro da aproximação INDO, os orbitais atômicos (funções base) são ortogonais e caracterizadas por

$$\int \Phi_{\mu}^{*A}(1) \Phi_{\nu}^B(1) d\tau_1 = \int \Phi_{\mu}^{*A}(1) \Phi_{\nu}^A(1) d\tau_1 \delta_{AB} \quad (2.61)$$

e

$$(\mu\nu | \lambda\sigma) = \int \Phi_{\mu}^{*}(1) \Phi_{\nu}(1) \frac{1}{r_{12}} \Phi_{\lambda}^{*}(2) \Phi_{\sigma}(2) d\tau_1 d\tau_2 = \begin{cases} (\mu^A \nu^A | \lambda^A \sigma^A), & A=B \\ (\mu^A \nu^A | \lambda^B \sigma^B) \delta_{\mu\nu} \delta_{\lambda\sigma}, & A \neq B \end{cases} \quad (2.62)$$

em que  $\Phi_{\mu}^A$  é o orbital atômico centrado no átomo  $A$  e  $\delta$  é o delta de Kronecher. O conjunto das Eqs. 2.62 é que distingue o modelo *Neglect of Differential Diatomic Overlap* (NDDO) do INDO. Nas Eqs. 2.62, a escolha do conjunto base é a de orbitais do tipo *Slater* (STO-6G).

As integrais de atração nuclear, potencial elétron-carço, são calculadas como

$$V_{AB} = Z_A \gamma_{AB}, \quad (2.63)$$

em que  $Z_A$  é o número atômico do átomo  $A$  e  $\gamma_{AB}$  representa um valor médio das repulsões eletrostáticas entre os elétrons dos átomos  $A$  e  $B$  (integral de Coulomb).

As integrais  $H_{\mu\mu}^{CORE}$ , que representam a energia de um único elétron no campo dos núcleos atômicos, são obtidas pelos potenciais de ionização e o expoente do orbital  $s$  é suposto ser igual ao do expoente do orbital  $p$ . Assim,

$$H_{\mu\mu}^{CORE} \equiv \left( \Phi_{\mu} \left| -1/2 \nabla^2 - \frac{Z_A}{R_A} + V \right| \Phi_{\mu} \right) \quad (2.64)$$

$$= I_{\mu} - (Z_A - 1) F^0(ss) + 1/6 m G^1(sp) \text{ para o orbital atômico } s$$

$$= I_{\mu} - (Z_A - 1) F^0(ss) + 1/6 \ell G^1(sp) + \frac{2}{25} (m - 1) F^2(pp) \text{ para o orbital atômico } p,$$

em que o orbital atômico  $\Phi_{\mu}$  é centrado no átomo  $A$ ,  $V$  é um pseudo-potencial simulando as camadas internas negligenciadas e  $I_{\mu}$  o potencial de ionização. Os fatores de *Slater-Condon* ( $F^0$ ,  $G^1(sp)$  e  $F^2(pp)$ ) e os potenciais de ionização são obtidos a partir de resultados experimentais de espectroscopia atômica (parâmetros semi-empírico).

O método INDO é resumido para uma configuração de camada fechada no conjunto de Eqs. 2.65:

$$F_{\mu\mu} = H_{\mu\mu}^{core} + \sum_{\sigma} P_{\sigma\sigma} \left[ (\mu\mu | \sigma\sigma) - \frac{1}{2} (\mu\sigma | \mu\sigma) \right] + \sum_{B \neq A} (P_{BB} - Z_B) \gamma_{AB}, \quad \text{para } \mu \in A$$

$$F_{\mu\nu} = \frac{3}{2} P_{\mu\nu} (\mu\nu | \mu\nu) - \frac{1}{2} P_{\mu\nu} (\mu\mu | \nu\nu), \quad \text{para } \mu, \nu \in A$$

$$F_{\mu\nu} = \bar{S}_{\mu\nu} \frac{(\beta_A + \beta_B)}{2} - P_{\mu\nu} \frac{\gamma_{AB}}{2} \quad \text{para } \mu \in A, \nu \in B$$

$$P_{\mu\nu} = 2 \sum_i^N c_{\mu i}^* c_{\nu i} \quad (2.65)$$

$$P_{AA} = \sum_{\mu}^A P_{\mu\mu} \quad \text{para } \mu \in A$$

$$(\mu\nu | \lambda\sigma) = \int \Phi_{\mu}^* (1) \Phi_{\nu} (1) \frac{1}{r_{12}} \Phi_{\lambda}^* (2) \Phi_{\sigma} (2) d\tau_1 \cdot d\tau_2 \quad \text{e}$$

$$\gamma_{AB} = (\bar{\mu}\bar{\mu} | \bar{\nu}\bar{\nu}), \quad \text{para } \mu \in A, \nu \in B$$

em que  $F$  é a matriz de Fock,  $c_i$  os coeficientes dos orbitais moleculares  $\Psi_i$ ,  $P$  a matriz densidade,  $Z_B$  o número atômico do átomo  $B$ ,  $\gamma_{AB}$  o valor médio das repulsões eletrostáticas entre os elétrons dos átomos  $A$  e  $B$ ,  $\bar{S}_{\mu\nu}$  é uma integral de overlap especial relacionada à usual integral de overlap  $S$  (esta relação será mostrada posteriormente) e  $\bar{\mu}$  é o orbital atômico  $\mu$  tratado como possuindo simetria  $s$  (esférica).

O cálculo do espectro óptico consiste de duas partes: (i) determinação dos coeficientes da expansão do orbital molecular e dos autovalores, para o estado fundamental; (ii) cálculo da interação de configurações.

Em todos os casos, o estado fundamental considerado é de camada fechada. Os orbitais moleculares virtuais são usados para gerar as configurações puras. Excitações de um elétron de um orbital preenchido  $i$  para um orbital virtual  $a$  origina uma configuração singleto e uma tripleto. A energia correspondente a uma transição singleto-singleto entre configurações puras é dada por:

$$\Delta E_{ia} = \varepsilon_a - \varepsilon_i - J_{ia} + 2K_{ia}, \quad (2.66)$$

em que  $\varepsilon_i$  e  $\varepsilon_a$  correspondem às energias dos orbitais  $i$  e  $a$ , respectivamente;  $J_{ia}$  é a integral molecular de Coulomb:

$$J_{ia} = \int \Phi_i^* (1) \Phi_i (1) \frac{1}{r_{12}} \Phi_a^* (2) \Phi_a (2) d\tau_1 d\tau_2 = (ii | aa); \quad (2.67)$$

e  $K_{ia}$  é a integral molecular de “exchange”:

$$K_{ia} = \int \Phi_i^* (1) \Phi_a (1) \frac{1}{r_{12}} \Phi_a^* (2) \Phi_i (2) d\tau_1 d\tau_2 = (ia | ia). \quad (2.68)$$

A correspondente expressão para energia singlete-triplete é:

$$\Delta E_{ia} = \varepsilon_a - \varepsilon_i - J_{ia}. \quad (2.69)$$

Na aproximação INDO, as integrais de repulsão de dois elétrons são calculadas por:

$$\begin{aligned} (ij | k\ell) = & \sum_{\substack{\alpha \neq \beta \\ \gamma \neq \delta}} c_{i\alpha} c_{j\beta} c_{k\gamma} c_{\ell\delta} (\alpha\beta | \gamma\delta) \delta^{AB} \delta^{CD} \delta^{AC} + \sum_{\alpha\gamma} c_{i\alpha} c_{j\alpha} c_{k\gamma} c_{\ell\gamma} \delta^{AC} \Delta_{\alpha\gamma} \\ & + \sum_{\alpha\gamma} c_{i\alpha} c_{j\alpha} c_{k\gamma} c_{\ell\gamma} c_{\alpha\gamma}, \quad \alpha \in A, \beta \in B, \gamma \in C, \delta \in D, \end{aligned} \quad (2.70)$$

em que os índices  $i, j, k$  e  $\ell$  referem-se aos orbitais moleculares, e  $\alpha, \beta, \gamma$  e  $\delta$  referem-se aos orbitais atômicos e  $\Delta_{\alpha\gamma} \equiv (\alpha\alpha | \gamma\gamma) - F^0(\alpha\gamma)$ . O primeiro termo da Eq. 2.70 refere-se à situação em que  $\alpha, \beta, \gamma$  e  $\delta$  estão centrados no mesmo átomo; o segundo termo refere-se à situação em que  $\alpha$  e  $\gamma$  estão centrados no mesmo átomo. O último termo é nulo quando  $\alpha$  é um orbital *pi* e  $\gamma$ , um orbital *sigma*.

As energias de transição calculadas desta maneira entram como os elementos diagonais do Hamiltoniano da interação de configuração (CI). Os elementos fora da diagonal do Hamiltoniano CI são:



$$\begin{aligned} \langle {}^1 \Psi_0 | H | {}^1 \Psi_{i \rightarrow a} \rangle &= 0 \\ \langle {}^1 \Psi_{i \rightarrow a} | H | {}^1 \Psi_{j \rightarrow b} \rangle &= 2(ai | jb) - (ab | ij) \end{aligned} \quad (2.71)$$

Os estados tripletos também são calculados por este método, através da Eq. 2.69, do valor da integral de Coulomb.

A seguir discutiremos a parametrização do método.

Para o cálculo da integral de Coulomb usa-se a expressão de *Mataga-Nishimoto*

$$\gamma_{AB} = \frac{f_\gamma}{2f_\gamma I(\gamma_{AA} + \gamma_{BB}) + R_{AB}}, \quad (2.74)$$

em que  $R_{AB}$  é a distância entre os dois centros (raio de Bohr).  $\gamma_{AA}$  é obtida pela expressão de *Pariser*

$$\gamma_{AA} = F^0(AA) = I_A - A_A, \quad (2.73)$$

em que os valores do fator de *Slater-Condon* ( $F^0(AA)$ ) e do potencial de ionização são obtidos a partir de resultados experimentais de espectroscopia atômica (parâmetros semi-empíricos). A modificação é a introdução do parâmetro  $f_\gamma$ , sugerido por Weiss, cujo valor é igual a 1.2 para reproduzir o espectro do benzeno.

Os elementos da matriz de Fock são dados por

$$F_{\mu\nu} = \bar{S}_{\mu\nu} \frac{(\beta_A + \beta_B)}{2} - P_{\mu\nu} \frac{\gamma_{\mu\nu}}{2}, \quad (2.74)$$

em que  $\beta_A$  é um parâmetro característico do átomo  $A$  e é escolhido, na maioria dos casos, para reproduzir a energia de ligação correta da molécula em questão.  $\bar{S}$  é o valor efetivo para as integrais de *overlap* e é dado por

$$\begin{aligned} \bar{S}_{msns} &= S_{msns}, \\ \bar{S}_{msnp} &= S_{msnp} \quad \text{e} \end{aligned} \quad (2.75)$$

$$\bar{S}_{mpnp} = f_{\sigma} G_{\sigma} S_{mp\sigma p\sigma} + f_{\pi} G_{\pi} S_{mp\pi p\pi},$$

em que  $G_{\sigma}$  e  $G_{\pi}$  são constantes geométricas relativas ao movimento de rotação dos eixos do sistema  $AB$ , e  $f_{\sigma}$  e  $f_{\pi}$  são fatores para distinguir as interações  $\sigma-\sigma$  e  $\pi-\pi$  ( $f_{\sigma} = 1,266$  e  $f_{\pi} = 0,585$ , para singleto).

## CAPÍTULO 3

---

### Estudo Teórico dos Isômeros de Fullerenol

Neste capítulo, estudamos teoricamente as propriedades estruturais, eletrônicas, ópticas e vibracionais dos fullerenóis; elaboramos um modelo microscópico do processo de funcionalização do fullereno e comparamos nossos resultados com os disponíveis na literatura.

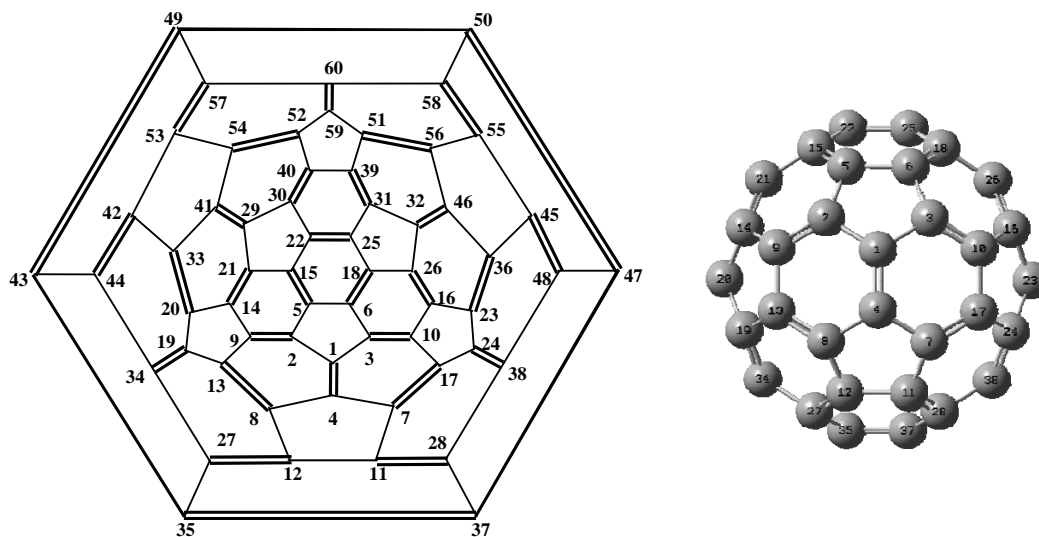
A adequação e a precisão numéricas do método PM3, para cálculo de propriedades estruturais e vibracionais, e do método ZINDO, para cálculo de propriedades eletrônicas e ópticas, foram testadas no estudo dessas propriedades para a molécula de  $C_{60}$ .

#### 3.1. A molécula de $C_{60}$

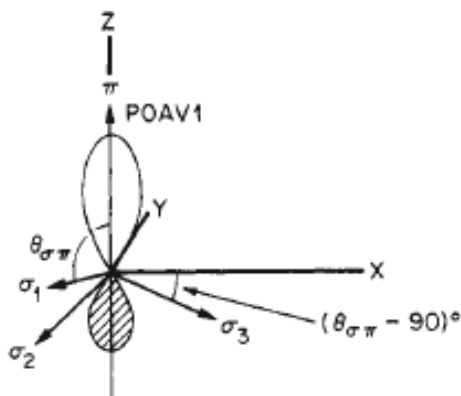
##### 3.1.1. Introdução

A molécula de  $C_{60}$  tem a forma de um icosaedro truncado (simetria  $I_h$ ) e é a principal molécula da família de fullerenos [2,40]. Nesta molécula os átomos de carbono residem numa “esfera” de diâmetro de 7,113 Å [41], com a função de onda eletrônica estendendo-se, aproximadamente, 1,5 Å para dentro e para fora da esfera, ou seja, as superfícies interna e externa são cobertas por um “mar” de elétrons [40]. Os átomos estão posicionados nos 60 vértices desse icosaedro truncado, com 90 arestas, 12 pentágonos e 20 hexágonos [42]. Nesta estrutura cada pentágono é envolvido por cinco hexágonos e contém apenas ligações simples de comprimento  $1,458 \pm 0.006$  Å [43]. As ligações duplas, de comprimento  $1,401 \pm 0.010$  Å [43] e em número de 30, ocorrem apenas em arestas comuns de hexágonos adjacentes (Fig. 3.1). A molécula possui 240 elétrons de valência; cada átomo possui três ligações sigma ( $\sigma$ ) com seus vizinhos, das quais participam 180 elétrons; os 60 elétrons restantes formam ligações pi ao redor da molécula. A curvatura do  $C_{60}$  deve implicar que ocorra em cada átomo uma hibridização intermediária entre a  $sp^2$  (encontrada no grafite) e a  $sp^3$  (encontrada no diamante) [6]. Uma forma conveniente de considerar os orbitais pi em cada átomo de carbono é por meio do chamado “ $\pi$ -Orbital Axis Vector (POAV)” [44] que define uma direção em que o orbital pi do átomo forma ângulos iguais com as suas três outras ligações sigma (POAV1). No grafite este ângulo ( $\theta_{\sigma\pi}$ ) é  $90^\circ$ ; por outro lado, no diamante o ângulo entre as ligações sigma ( $\theta_{\sigma\sigma}$ ) é  $109,47^\circ$ . No  $C_{60}$  o ângulo  $\theta_{\sigma\pi}$  é intermediário entre esses dois ângulos.

Definimos, então, o ângulo de “piramidalização”  $\theta_p = \theta_{\sigma\pi} - 90^\circ$ , Fig. 3.2, o qual fornece um índice conveniente do grau de não-coplanaridade local das ligações sigma de cada átomo [44].



**Figura 3.1.** Molécula de  $C_{60}$  e seu correspondente diagrama de Schlegel (projeção planar da “gaiola”). São indicadas as ligações simples (—) e duplas (≡) e a numeração dos átomos a ser utilizada no presente trabalho.



**Figura 3.2.** Geometria das ligações em cada átomo de carbono.  $\theta_{\sigma\pi}$ , ângulo formado entre o orbital  $\pi$  com cada ligação  $\sigma$ ;  $\theta_{\sigma\pi} - 90^\circ$ , ângulo de piramidalização. POAV1 forma ângulos iguais com os orbitais  $\sigma_1$ ,  $\sigma_2$  e  $\sigma_3$  [44].

Devido à curvatura da superfície do  $C_{60}$  ( $\theta_p = 11,46^\circ$ ), deve existir uma tensão elástica em cada sítio de carbono, em contraposição à tensão elástica nula, no caso de um plano de grafite, em que  $\theta_p = 0^\circ$ , Fig. 3.3. Neste trabalho, tentamos correlacionar o

ângulo de piramidalização  $\theta_p$  com a tensão elástica provocada pela funcionalização da superfície do  $C_{60}$  com grupos OH (Secções 3.2 – 3.6).

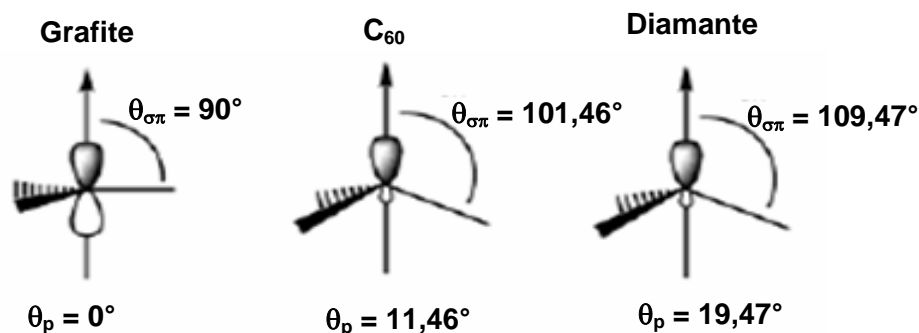


Figura 3.3. Ângulos de piramidalização.

### 3.1.2. Estrutura Atômica

Os valores teóricos obtidos no presente trabalho para os comprimentos de ligação entre os carbonos foi 1,457 Å, para as ligações simples, e 1,383 Å, para ligações duplas. Estes resultados estão em boa concordância com medidas de difração de elétrons [43] e com cálculos *ab initio* constantes da literatura: 1,446 Å e 1,406 Å [45]; 1,459 Å e 1,401 Å [46]. Os valores dos ângulos nos anéis hexagonais e pentagonais, obtidos em nossos cálculos, foram de  $120^\circ$  e  $108^\circ$ , respectivamente.

### 3.1.3. Espectro de Infravermelho

A molécula de  $C_{60}$  possui um conjunto de operações de simetria que constituem o grupo do icosaedro  $I_h$ . Por meio de uma análise de teoria de grupos é possível concluir que a molécula exibe 4 modos normais de vibração ativos no infravermelho ( $F_{1u}$ ) [47]. Os valores que encontramos para estes modos normais são 555, 736, 1377 e 1710  $cm^{-1}$ , conforme Fig. 3.4.

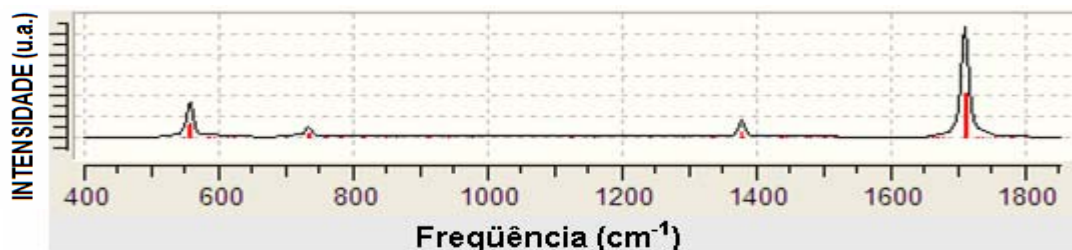
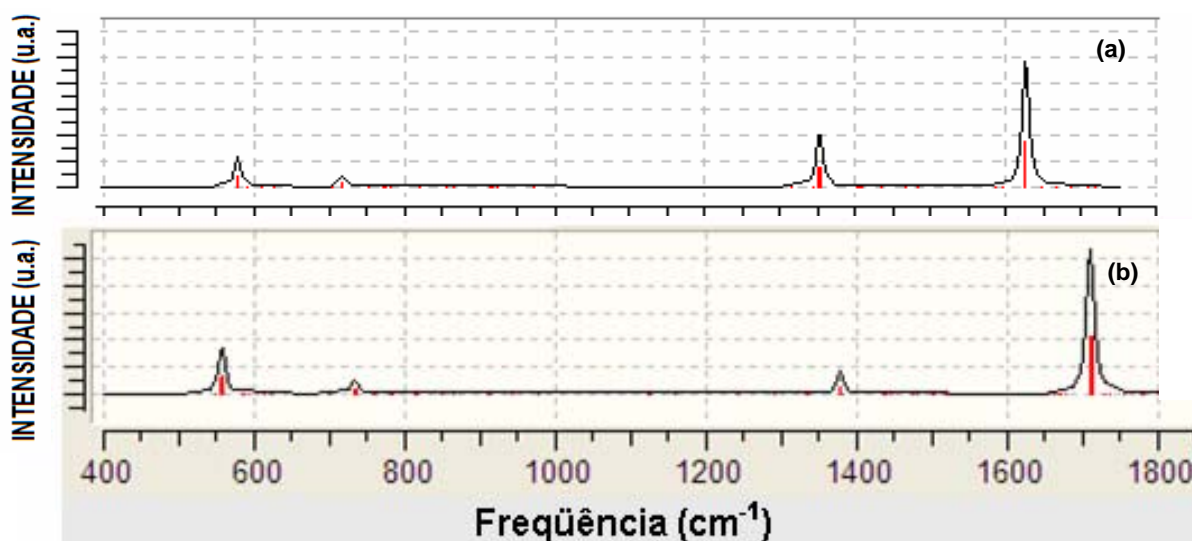


Figura 3.4. Espectro de infravermelho, calculado pelo método PM3, para a molécula de  $C_{60}$ .

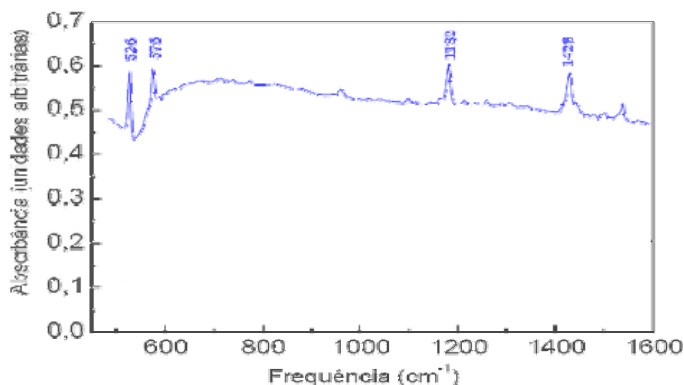
Newton e Stanton [47], utilizando o método semi-empírico MNDO, obtiveram os valores 577, 719, 1353 e 1628  $\text{cm}^{-1}$ , que estão em boa concordância com nossos resultados. Por outro lado, se considerarmos os cálculos de absorção no infravermelho relatados na literatura, encontramos uma dispersão nas posições dos picos da ordem de  $500 \pm 50$ ,  $630 \pm 100$ ,  $1300 \pm 200$  e  $1600 \pm 200$   $\text{cm}^{-1}$  [4], o que reforça a adequação do método PM3.

A Fig. 3.5 (a) mostra o espectro vibracional teórico de infravermelho para a molécula de  $\text{C}_{60}$ , calculado por Almeida [48] usando o método semi-empírico MNDO, e nosso resultado utilizando o método semi-empírico PM3. Observamos que os espectros, quando comparados entre si, apresentam uma divergência de comportamento quanto à localização do pico mais intenso. Uma possível justificativa poderia estar relacionada com a diferença de parametrização dos dois métodos semi-empíricos.



**Figura 3.5.** Espectros teóricos de infravermelho calculados para a molécula de  $\text{C}_{60}$ : (a) método MNDO [48] e (b) método PM3 – nosso trabalho.

Almeida [48], em medidas experimentais de fullerenos, obteve picos centrados em 526, 576, 1182 e 1428  $\text{cm}^{-1}$  (Fig. 3.6), assim como Gallagher *et al.* [49], e que foram reproduzidos por Alves [50].



**Figura 3.6.** Medida espectroscópica de FTIR, realizadas por Almeida [48], utilizando uma amostra de fullereno proveniente do Laboratório Sigma-Aldrich, consistindo de 25 mg de  $C_{60}$  com 99.5% de pureza.

Os valores teóricos das frequências de infravermelho computadas no nível de cálculo Hartree-Fock e de seus derivados possuem um erro sistemático devido à não consideração de efeitos de correlação resultando em uma superestimação em cerca de 10 – 20%. É costume, então, multiplicar as frequências previstas por um fator 0,84 – 0,89. Este fator, em geral, produz um bom acordo com os experimentos para uma gama variada de sistemas [29]. Assim, nossos valores a serem comparados com os experimentais do  $C_{60}$  devem ser, 466,0 – 494,0  $cm^{-1}$ , 618,2 – 670,2  $cm^{-1}$ , 1156,7 – 1225,5  $cm^{-1}$  e 1436,4 – 1521,9  $cm^{-1}$ , o que mostra a adequação do PM3.

### 3.1.4. Espectro de Absorção Óptica

Para o fullereno  $C_{60}$ , a transição óptica entre os orbitais de fronteira, orbital molecular mais alto ocupado (HOMO) e orbital molecular mais baixo ocupado (LUMO), é proibida. Sendo assim, a primeira transição opticamente permitida por dipolo elétrico ocorre entre os estados HOMO e LUMO+1. A Tab. 3.1 fornece as principais transições ópticas por dipolo elétrico obtidas em nossos cálculos.

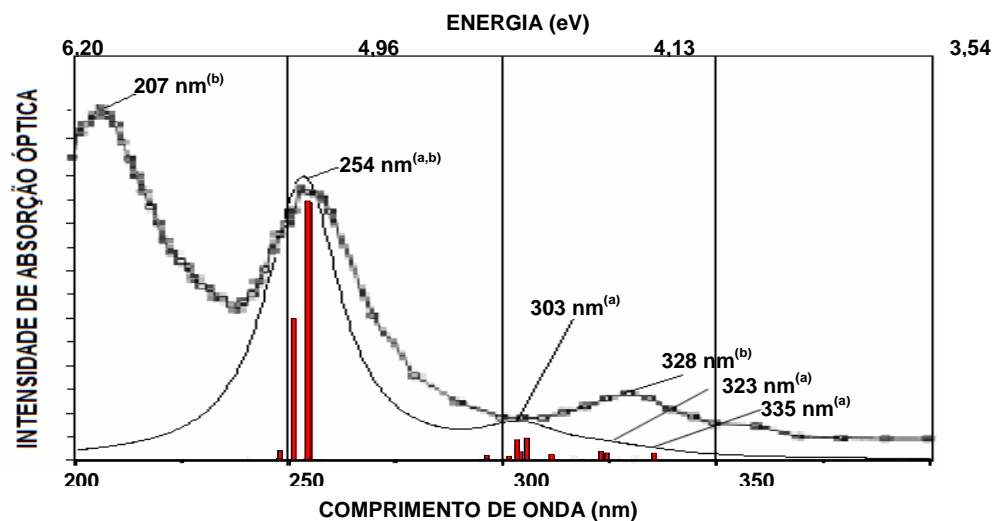
**Tabela3.1.** Valores teóricos para energia,  $E$ , comprimento de onda,  $\lambda$ , força de oscilador,  $f$ , das principais transições ópticas por dipolo elétrico na molécula de  $C_{60}$ .

ESTADO INICIAL → FINAL	$E$ (eV)	$\lambda$ (nm)	$f$ (u. a.)
HOMO → LUMO+1	3,70	335	0,1004
HOMO – 1 → LUMO+1	3,84	323	0,1286
HOMO – 1 → LUMO	4,09	303	0,2998
HOMO – 1 → LUMO+1	4,88	254	3,8828

Os resultados obtidos, que constituem um espectro de barras verticais, são traduzidos como convoluções de Lorentzianas (largura de 10 meV) para comparação com medidas experimentais.

A absorção do  $C_{60}$ , de acordo com a Fig. 3.7, possui duas bandas de larguras diferentes (uma centrada em 254 nm e outra em 303 nm), além de uma região transparente a partir de 335 nm. Num segundo momento, percebemos o surgimento de ombros discretos em 323 nm e 335 nm.

Várias análises experimentais foram desenvolvidas para caracterização do espectro de absorção da molécula de  $C_{60}$ , tanto em sua fase gasosa [51] quanto em solução [52 – 54]. Gong *et al.* [51] investigaram sistematicamente a absorção óptica da fase gasosa do  $C_{60}$ . A pureza da amostra sintetizada é de 99,9% e esses dados foram obtidos a 700 °C, conforme Fig. 3.7.



**Figura 3.7.** Espectro de absorção óptica obtido neste trabalho (a) (linha contínua), obtido a partir de convoluções de lorentzianas, comparado com dados experimentais (b) (linha + círculos) [51], na fase gasosa, à temperatura de 700 °C. As barras verticais correspondem a força de oscilador.

Nossa localização do pico principal da banda de absorção, em 254 nm, é coincidente com a medida experimental do fullereno  $C_{60}$ , em fase gasosa. Já a localização do outro pico em 303 nm está deslocada cerca de 0,31 eV em relação à medida experimental. Erros dessa ordem na posição de picos de absorção são comuns na comparação entre os obtidos pelo método ZINDO e os experimentais [54].



### 3.1.5. Energia de Formação

Na Tab. 3.2., comparamos as energias de formação do C<sub>60</sub> teóricas com experimentais. Nosso resultado é coerente com o cálculo anterior com método PM3 e também com os obtidos por meio do método MNDO. Estes valores diferem dos experimentais de uma quantidade que é típica (3,0 – 4,0 kcal/mol/átomo) neste tipo de comparação com resultados derivados de métodos oriundos do método Hartree-Fock<sup>5</sup>. Todavia, os valores teóricos permitem uma comparação das estabilidades relativas de compostos calculados com o mesmo método.

**Tabela 3.2.** Energias de formação teóricas e experimentais do C<sub>60</sub>.

Ref.	$\Delta H_f$ (kcal/mol)	Método Utilizado
Este trabalho	810,82	PM3
Matsuzawa e Dixon [55]	812	PM3
Mckinnon [56]	870	MNDO
Mckee e Herndon [57]	880,2	MNDO
Newton e Stanton [58]	870	MNDO
Xu-wu <i>et al.</i> [59]	619 ± 3	exp.
Steele <i>et al.</i> [60]	635 ± 6	exp.

Apesar dos resultados teóricos diferirem dos experimentais, nosso interesse no método PM3 é estudar a estabilidade relativa das estruturas moleculares dentro da família de C<sub>60</sub>(OH)<sub>n = 1 – 30</sub>.

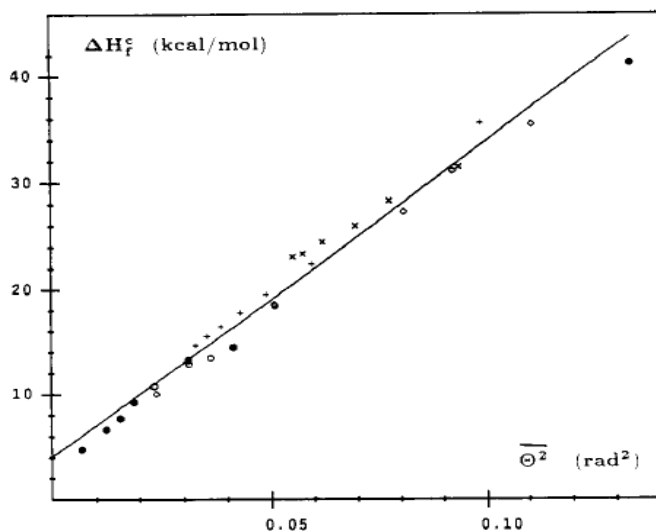
### 3.1.6. Relação entre as Energias de Formação e Tensional

É possível estabelecer uma relação entre a energia de formação por átomo de fullereno e a sua energia tensional [61]:

$$\Delta H_f = a \sum_k (\theta_p^2)_k / n + b, \quad (3.1)$$

conforme evidenciada na Fig. 3.8, para a qual  $a = 298,5 \pm 7,9$  kcal/mol e  $b = 4,0 \pm 0,5$  kcal/mol.

<sup>5</sup> O método MNDO superestima a energia por átomo de carbono em cerca de 1,0 – 2,0 kcal/mol no cálculo da energia de formação de hidrocarbonetos benzenóides [Schulman *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 111,565,1989].



**Figura 3.8.** Energia de formação por átomo de carbono, calculado pelo método MNDO, versus  $\overline{\theta^2}$ , para os diversos fullerenos  $C_n$  ( $n = 20 - 540$ ) [61].

Por outro lado,  $\sum_k (\theta_p^2)_k$  pode nos fornecer informação a respeito da energia tensional da molécula, se admitirmos que um arranjo quase-planar de átomos em torno de um vértice central dê origem a uma energia tensional devida à não-planaridade local  $\sim \frac{1}{2} k\theta_p^2$ , em que  $k$  é uma constante de força. A Eq. 3.1 sugere, então, que  $\Delta H_f$ , para os fullerenos, possa ser particionada em dois termos, um deles atribuído a energia tensional. Para o  $C_{60}$ , obtivemos  $\sum_k (\theta_p^2)_k = 2,4767 \text{ rad}^2$  e  $\Delta H_f = 810,82 \text{ kcal/mol}$ . Na expressão 3.1, o parâmetro  $b = 3,0 \text{ kcal/mol}$  se a energia de formação por átomo de grafeno (que possui energia tensional nula) é tomada como referência [61].

O parâmetro  $b$  da expressão (3.1) corresponde à energia de formação por átomo do grafeno (que possui energia tensional nula). Adotando o valor  $b = 3,0 \text{ kcal/mol/átomo}$ , conforme cálculo pelo método MNDO (Tab. I da Ref.[61]), resulta de nossos cálculos com método o PM3, a expressão:

$$\Delta H_f = 254,7 \cdot \sum_k (\theta_p^2)_k + 180,0. \quad (3.2)$$

## 3.2. A Molécula de Fullerenol C<sub>60</sub>(OH)

### 3.2.1. Estrutura Atômica e Energia Tensional

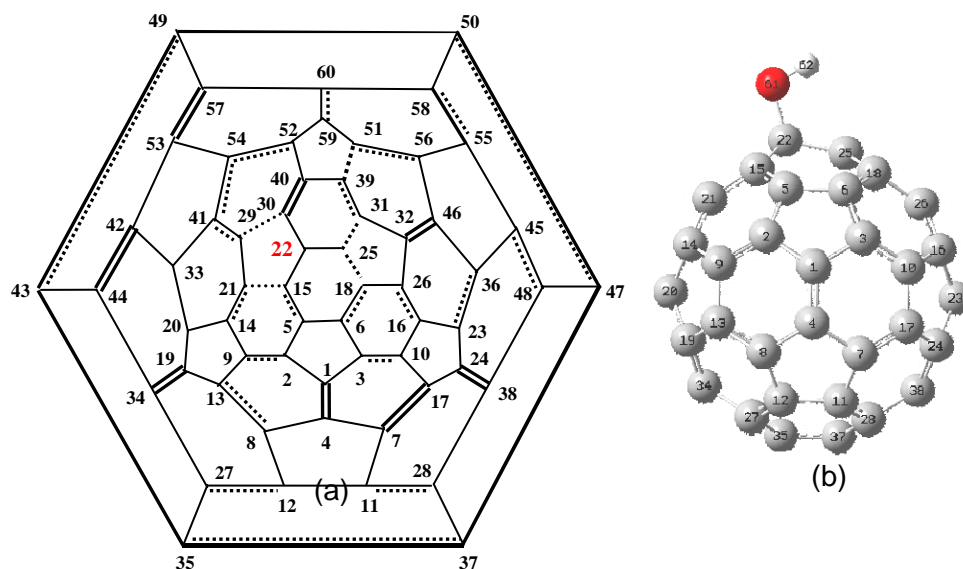
Com o objetivo de analisar a estabilidade dos isômeros C<sub>60</sub>(OH), estudamos as localizações de alta simetria possíveis do grupo OH na superfície do C<sub>60</sub>; assim, realizamos cálculos de energia total em torno dos sítios: (1) centro de uma face pentagonal; (2) centro de uma face hexagonal; (3) vértice; (4) centro de uma aresta entre dois hexágonos e (5) centro de uma aresta entre um pentágono e um hexágono. Na Tab. 3.3 mostramos as energias de formação relativas aos diversos sítios.

**Tabela 3.3.** Energias de formação calculados para os vários sítios do grupo OH.

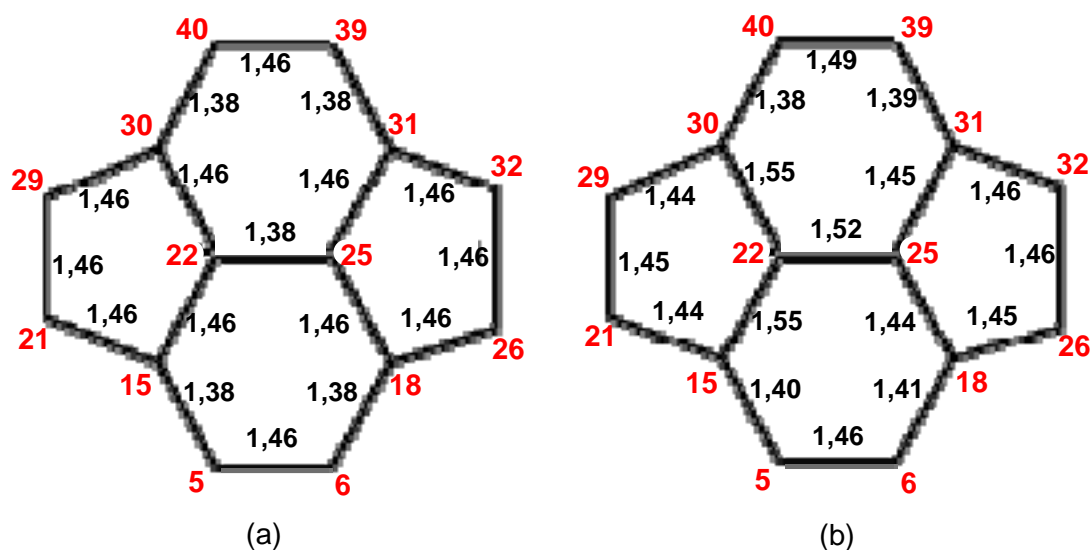
Sítio analisado do grupo OH	Estabilização do grupo OH	$\Delta H_f$ (kcal/mol)
Centro do hexágono	A 30,77 Å do centro da face.	829,54
Centro do pentágono	A 4,98 Å do centro da face.	801,07
Centro da aresta entre dois hexágonos (ligação dupla)	Liga-se simultaneamente a dois átomos de carbono a uma distância 1,42 Å de cada um	815,34
Centro da aresta entre um pentágono e um hexágono (ligação simples)	Liga-se a apenas um dos átomos de carbono a uma distância de 1,40 Å (não estabiliza no centro da ligação).	746,46
Vértice	Liga-se a átomo de carbono a uma distância de 1,41 Å.	746,40

Assim, a configuração mais estável para o grupo OH é no topo de um átomo de carbono ( $\Delta H_f = 746,40$  kcal/mol) que denominaremos *configuração C22* (carbono 22 correspondendo ao átomo ao qual ligamos o grupo OH, Fig. 3.9). Para este isômero, de mais baixa energia, o plano C22-O-H coincide com o plano formado pelo centro do C<sub>60</sub>, C22 e C25, temos: comprimento de ligação C – O = 1,41 Å, O – H = 0,95 Å e ângulo C – O – H = 107,5°. Valores semelhantes foram encontrados por Rodríguez-Zavala e Guirado-López [27,28]. Ocorre uma deformação estrutural pronunciada no entorno do sítio de

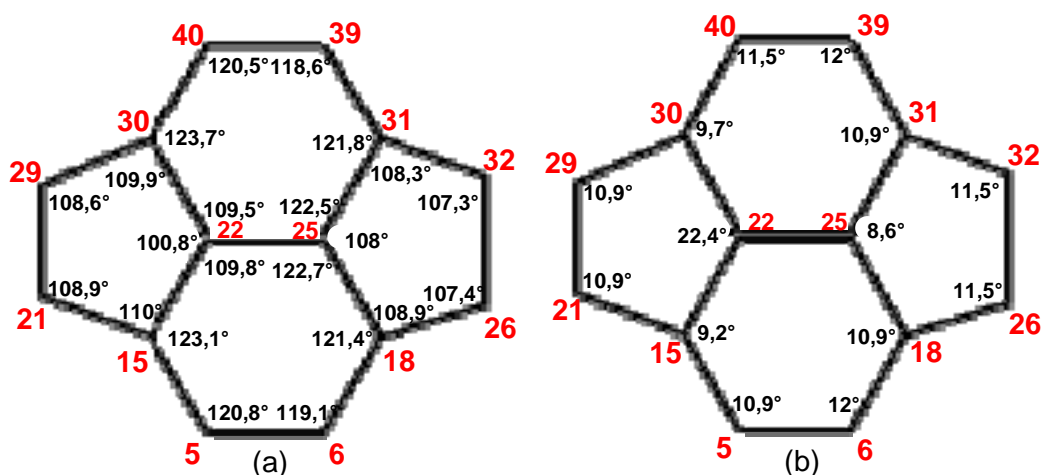
ligação do grupo OH (Figs. 3.10 e 3.11). Para os demais átomos existe uma variação do comprimento de ligação da ordem de 0,04 Å para as ligações simples e 0,07 Å para as duplas (Fig. 3.9).



**Figura 3.9.** (a) Diagrama de Schlegel de uma hidroxila ligada ao carbono 22. No diagrama também estão indicadas as ligações duplas ( $\equiv$ ), simples ( $-$ ), duplas estiradas ( $\cdots$ ) e simples encurtadas ( $\cdots$ ). (b) Estrutura otimizada do  $C_{60}(OH)$ ; o grupo OH situa-se no plano formado pelo centro, C22 e C25.



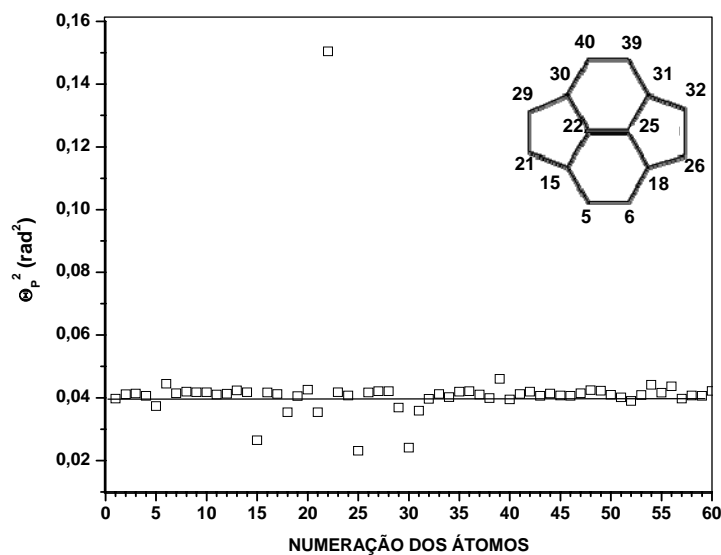
**Figura 3.10.** Comprimentos de ligação, em Å, antes (a) e depois (b) da ligação do grupo OH ao átomo C22.



**Figura 3.11.** (a)Valores dos ângulos entre os átomos e (b) valores do ângulo de piramidalização em cada sítio atômico, depois da ligação do grupo OH ao átomo C22.

O ângulo de piramidalização obtido para o átomo C22 foi  $0,39 \text{ rad} = 22,35^\circ$ , próximo do ângulo da estrutura do diamante,  $19,47^\circ$  (Fig. 3.3). Os ângulos para os demais átomos estão mostrados na Fig. 3.11(b). O ângulo de piramidalização para o  $C_{60}$  é  $0,20 \text{ rad} = 11,47^\circ$ ; observamos na Fig. 3.11 (b) que o ângulo de piramidalização para vários átomos no entorno de átomo C22 são menores que este valor. Concluimos, então, que o aumento de curvatura provocado no sítio do átomo C22 pelo grupo OH é compensado pela diminuição da curvatura em sítios de outros átomos no seu entorno, aparentemente havendo uma tendência à conservação da curvatura do  $C_{60}$ .

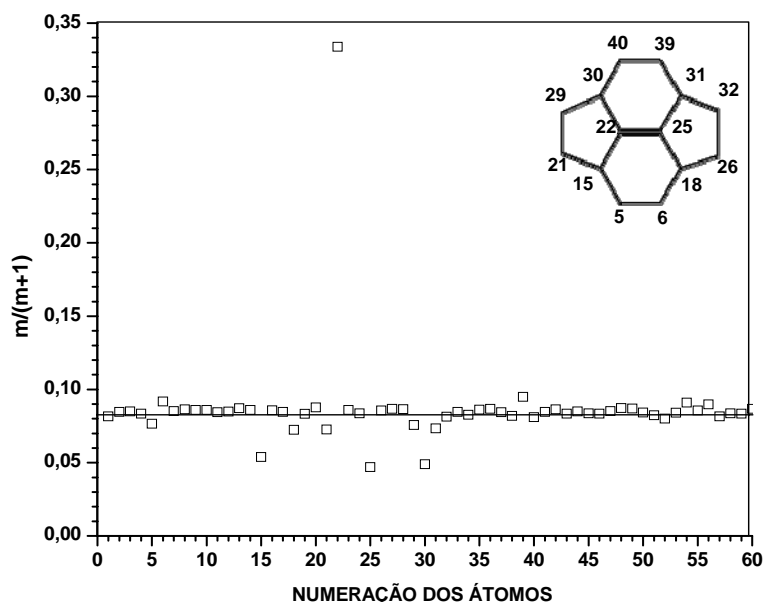
A Fig. 3.12 mostra o valor do quadrado do ângulo de piramidalização local em cada átomo de carbono na molécula  $C_{60}(\text{OH})$ .



**Figura 3.12.** Quadrado do ângulo de piramidalização,  $\theta_p^2$ , em cada átomo de carbono na molécula  $C_{60}(\text{OH})$ . A inserção mostra os átomos próximos do C22. A linha horizontal denota o valor referente ao  $C_{60}$ .

O valor de  $\theta_p^2$  para um átomo do  $C_{60}$  é  $0,041 \text{ rad}^2$  conforme indicado na Fig. 3.12. Podemos observar que após a inclusão do grupo OH as maiores variações de  $\theta_p^2$  ocorrem para os átomos no entorno do C22. Os átomos restantes conservam valores próximos de  $0,04 \text{ rad}^2$ . Ocorre um aumento grande justamente para o C22, onde foi localizado o grupo OH, e uma diminuição para os outros átomos no seu entorno. O valor médio de todos os  $\theta_p^2$  no  $C_{60}(\text{OH})$  é  $\Sigma\theta_p^2 / 60 = 2,52 / 60 = 0,042 \text{ rad}^2$ . Assim, podemos concluir que a energia tensional do  $C_{60}(\text{OH})$  permanece próxima da do  $C_{60}$ , o aumento ocorrido para o C22 sendo compensado pela diminuição nos átomos de seu entorno. Aparentemente, então, ocorre uma distribuição da energia tensional ao longo da “gaiola” do  $C_{60}$ , de modo a mantê-la constante.

A Fig. 3.13 é equivalente à Fig. 3.12 (veja Eq. A.23) e mostra a hibridização fracionária ( $m/m+1$ ) dos orbitais  $\pi$  ( $s^m p^n$ ) em cada átomo de carbono da molécula.



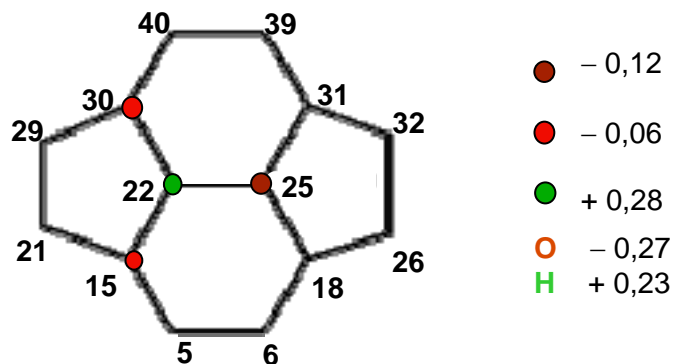
**Figura 3.13.** Hibridização fracionária ( $m/m+1$ ) dos orbitais  $\pi$  ( $s^m p^n$ ) em cada átomo de carbono na molécula  $C_{60}(\text{OH})$ . A inserção mostra os átomos próximos do C22. A linha horizontal denota o valor referente ao  $C_{60}$ , 0,083.

Para o  $C_{60}$ ,  $m = 0,09$  e  $n = 2,28$ . O valor de  $m/m+1$  para um átomo do  $C_{60}$  é  $0,083$  conforme indicado na Fig. 3.13. Podemos observar que após a inclusão do grupo OH as maiores variações de  $m/m+1$  ocorrem para os átomos no entorno do C22. Os átomos restantes conservam valores próximos de  $0,083$ . Ocorre um aumento grande justamente para o C22 ( $m = 0,5$  e  $n = 3,5$ ) e uma diminuição para os outros átomos no seu entorno ( $m \sim 0,05$ ,  $n \sim 2,2$ ). Vemos que o átomo C22 tende para uma hibridização próxima da

hibridização  $sp^3$  do diamante, coerentemente com a perturbação geométrica ocorrida no seu sítio; os outros átomos permanecem próximos da hibridização do  $C_{60}$  puro ou tendem para a hibridização  $sp^2$ .

### 3.2.2. Distribuição de Cargas

Na Fig. 3.14, mostramos as cargas atômicas no entorno do átomo C22, induzidas pela ligação do grupo hidroxila.

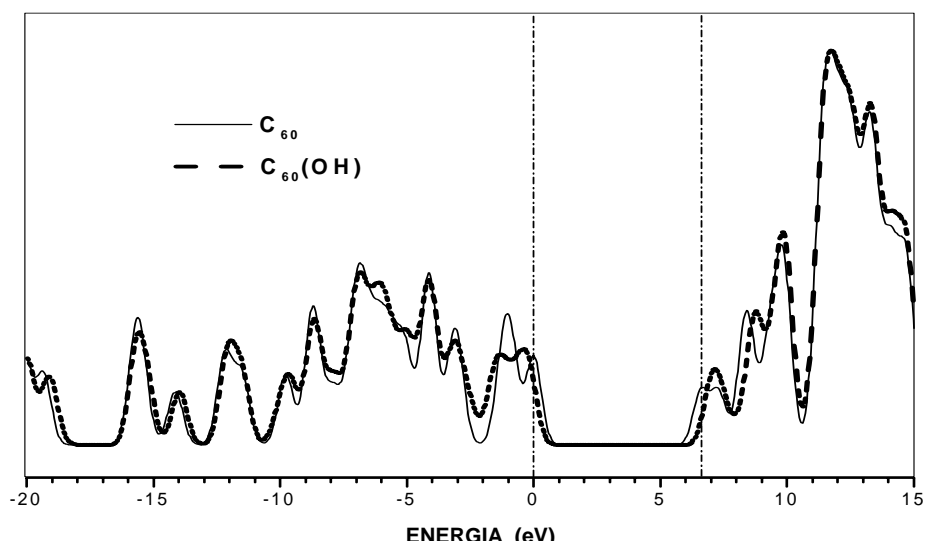


**Figura 3.14.** Cargas adquiridas pelos átomos de carbono induzidas pelo grupo OH (em unidade de módulo da carga do elétron,  $e$ ). As cargas não indicadas são desprezíveis. São também indicadas as cargas dos átomos de oxigênio e hidrogênio.

O átomo de carbono C22 envolvido diretamente na ligação assume carga positiva. Ele transfere carga não somente para o grupo OH ( $- 0,04$ ), mas também para os seus primeiros vizinhos ( $- 0,24$ ); o grupo OH se orienta na direção do átomo de carbono de carga negativa C25.

### 3.2.3. Estrutura Eletrônica

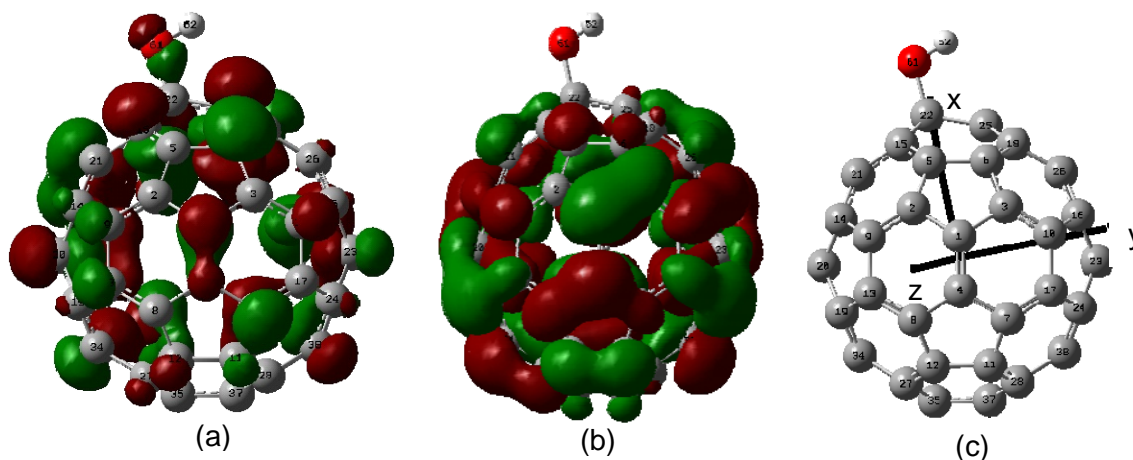
A Fig. 3.15 traduz a influência dos orbitais moleculares do grupo OH na molécula de  $C_{60}$ . O valor encontrado para a energia do *gap* HOMO-LUMO foi de  $6,92$  eV ( $0,33$  eV mais elevado se comparado à energia do *gap* do  $C_{60}$ ). A ligação do grupo OH produz, em geral, diminuição e alargamento das intensidades dos picos dos níveis de energia (possivelmente em virtude da quebra de degenerescência dos níveis de energia).



**Figura 3.15.** Comparação entre as densidades de estados (DOS), a partir de convoluções de gaussianas, das moléculas  $C_{60}$  e  $C_{60}(OH)$ . As linhas verticais tracejadas indicam as posições dos orbitais HOMO e LUMO. O zero de energia corresponde à energia do HOMO.

Os orbitais de fronteira possuem, principalmente, caráter 2p dos átomos de carbono e uma pequena contribuição, no HOMO, do orbital  $2p_x$  do átomo de oxigênio. O máximo situado em  $\sim -3$  eV tem contribuições dos orbitais 2p do oxigênio e 1s do hidrogênio, em  $\sim -4$  eV, dos orbitais 2s e  $2p_y$  do oxigênio, em  $\sim -4,5$  eV, de  $2p_{x,y}$  do oxigênio, em  $\sim -6$  eV de todos os orbitais do oxigênio e hidrogênio, em  $\sim -7$  eV de todos os orbitais do oxigênio, em  $\sim -8,7$  eV de  $2p_z$  do oxigênio, em  $\sim -9,5$  eV de  $2p_{x,y}$  do oxigênio e 1s do hidrogênio.

A Fig. 3.16 mostra as funções de onda do HOMO e do LUMO da molécula  $C_{60}(OH)$ .



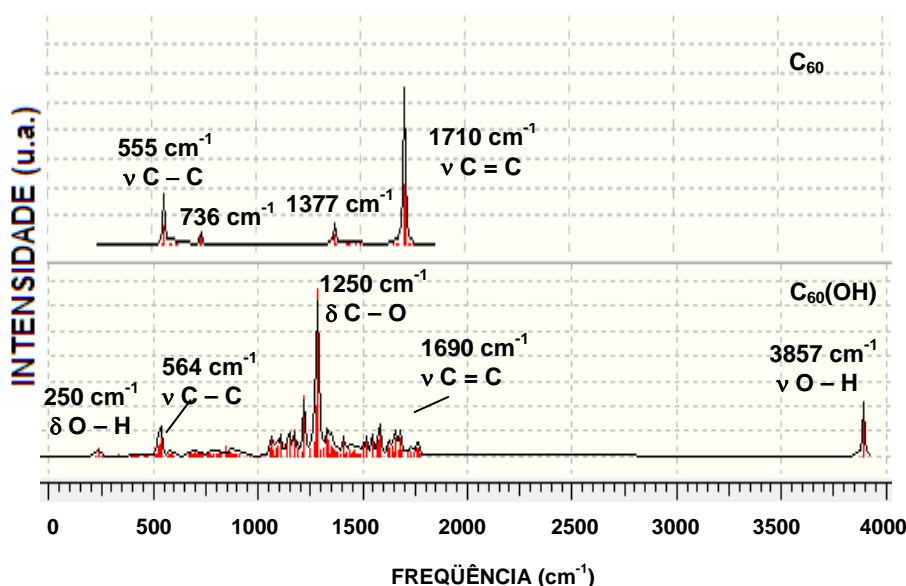
**Figura 3.16.** Contribuições dos átomos da molécula  $C_{60}(OH)$  para os orbitais de fronteira HOMO (a) e LUMO (b) e estrutura da molécula de  $C_{60}(OH)$  com a numeração dos átomos (c).



Podemos observar uma pequena contribuição do grupo OH para a função de onda do HOMO e nenhuma contribuição para a função de onda do LUMO. Por outro lado, não existem contribuições do carbono C22 tanto para o HOMO quanto para o LUMO; C25, C15 e C30 contribuem apenas para o HOMO.

### 3.2.4. Espectro Vibracional de Infravermelho

Na Fig. 3.17 comparamos os espectros de infravermelho do  $C_{60}$  e  $C_{60}(OH)$ . Podemos verificar uma distribuição mais complexa dos modos vibracionais da molécula de  $C_{60}(OH)$ ; isto é coerente com a redução de simetria estrutural ocasionada pela ligação do grupo OH.



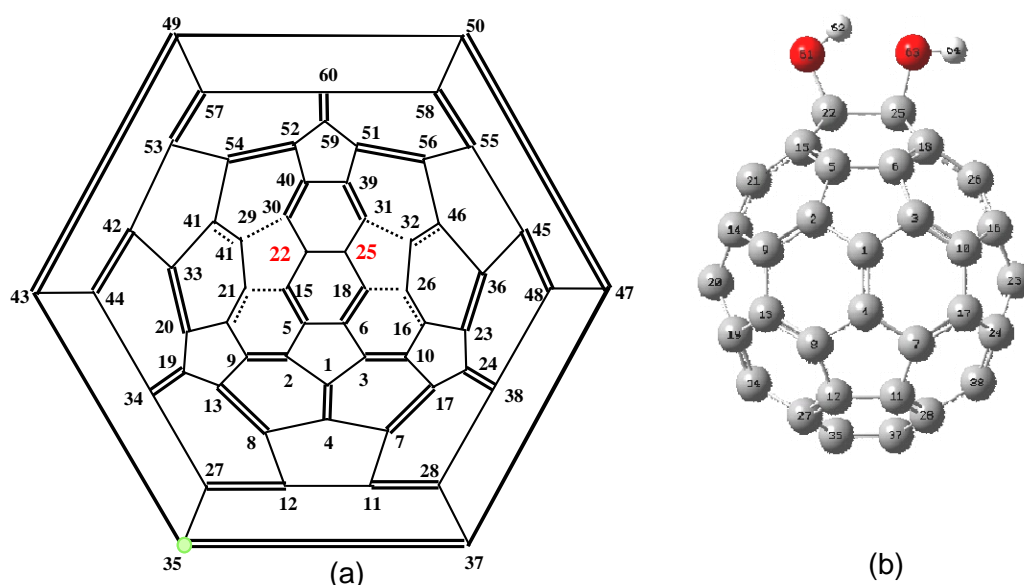
**Figura 3.17.** Espectro de infravermelho para as moléculas de  $C_{60}$  e  $C_{60}(OH)$ . São indicadas as freqüências relativas às ligações C – C, C = C, C – O e O – H.

Observamos que a inclusão do grupo OH introduz um pico correspondente à ligação C – O, possivelmente o é em  $1250\text{ cm}^{-1}$ , e um correspondente à ligação O – H em  $3857\text{ cm}^{-1}$ . No entorno do pico em  $1250\text{ cm}^{-1}$  existe uma faixa de contribuições possivelmente devidas aos vários novos modos de estiramento e de dobramentos angulares introduzidos pelo OH. Existe também uma faixa de freqüências de vibração em torno do pico em  $1690\text{ cm}^{-1}$ ; possivelmente se refere às alterações provocadas pelo grupo OH nas ligações C = C. A freqüência mais baixa, em torno de  $250\text{ cm}^{-1}$ , pode ser atribuída a torção do grupo OH [26].

### 3.3. A Molécula de Fullerenol $C_{60}(OH)_2$

#### 3.3.1. Estrutura Atômica e Energia Tensional

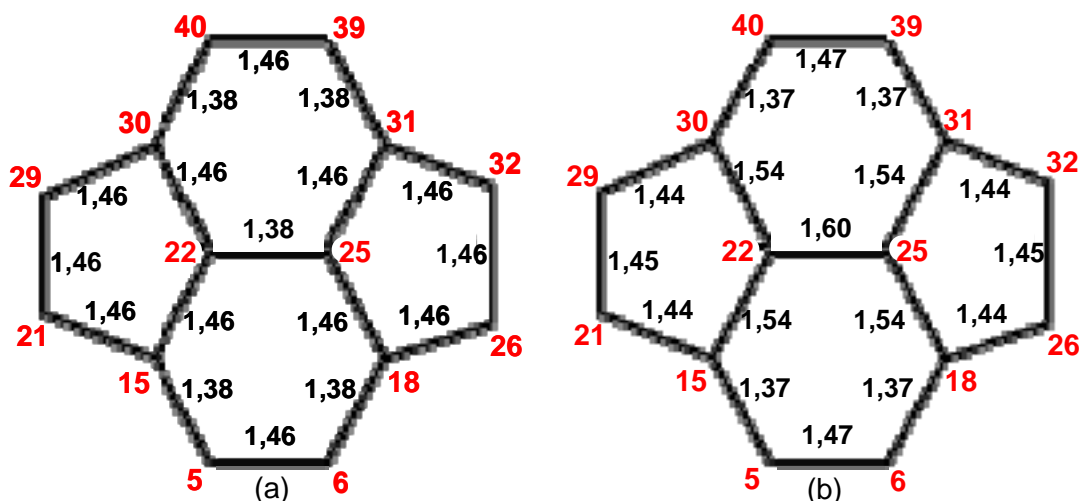
A partir da estrutura de equilíbrio do  $C_{60}(OH)$ , com o grupo OH ligado ao átomo C22, ligamos o segundo grupo OH no topo de cada um dos 59 átomos restantes do  $C_{60}$ . A configuração de mais baixa energia encontrada para o  $C_{60}(OH)_2$ , assim construído, foi a [22 – 25], em que 22 e 25 se referem aos átomos de carbono aos quais estão ligados os grupos OH, conforme Fig. 3.18. Entre todas as posições possíveis, os dois grupos hidroxila preferiram localizar-se nos sítios nos quais encontramos uma ligação dupla na molécula de  $C_{60}$ .



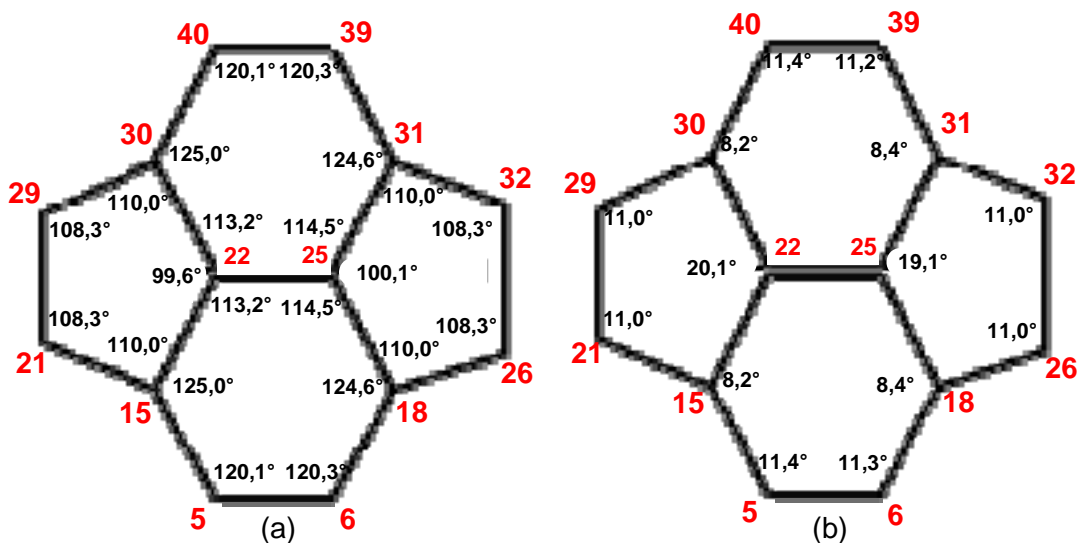
**Figura 3.18.** (a) Diagrama de Schlegel de duas hidroxilas ligadas aos carbonos C22 e C25. No diagrama também estão indicadas as ligações duplas ( $\equiv$ ), simples ( $—$ ), duplas estiradas ( $\cdots$ ) e simples encurtadas ( $\dots$ ). (b) Estrutura otimizada do  $C_{60}(OH)_2$ ; os grupos OH situam-se no plano formado pelo centro, C22 e C25.

Para este isômero, de mais baixa energia, os planos C22-O-H e C25-O-H coincidem com o plano formado pelo centro do  $C_{60}$ , C22 e C25, e temos: comprimento de ligação C – O = 1,41 Å, O – H = 0,95 Å e ângulo C22 – O – H = 108,08° e C25 – O – H = 107,25°.

Da mesma forma que para o  $C_{60}(OH)$ , ocorrem deformações estruturais pronunciadas no entorno dos sítios de ligação dos dois grupos OH (Figs. 3.19 e 3.20).



**Figura 3.19.** Comprimentos de ligação, em Å, antes (a) e depois (b) da ligação dos grupos OH aos átomos C22 e C25.



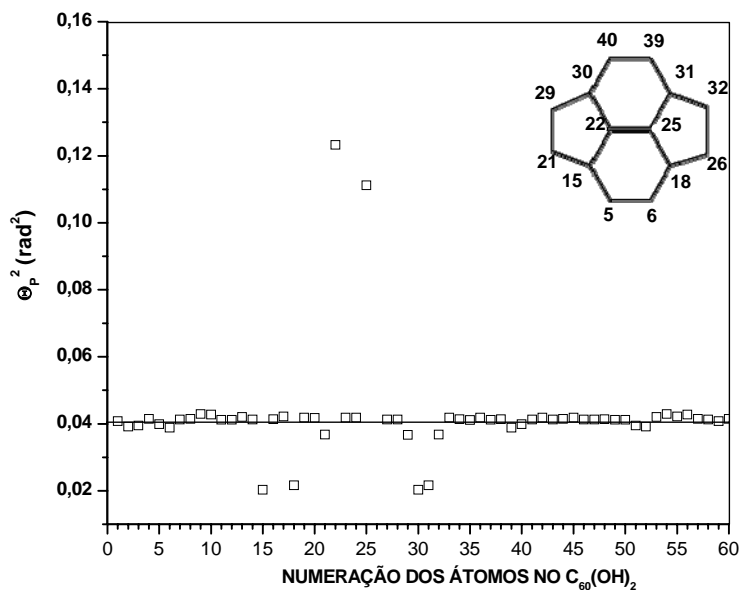
**Figura 3.20.** (a) Valores dos ângulos entre os átomos e (b) valores do ângulo de piramidalização em cada sítio atômico, depois da ligação dos grupos OH aos átomos C22 e C25.

Podemos observar que o efeito da ligação da segunda hidroxila (ao C25) se superpõe ao da ligação da primeira (ao C22), sem alterar significativamente, o efeito desta, exceto pelo fato de que agora o ângulo de piramidalização tanto do C22 quanto do C25 são próximos do ângulo do diamante ( $19,47^\circ$ ).

Analisando a Fig. 3.20 (b), da mesma forma que analisamos a Fig. 311 (b), observamos que o aumento de curvatura provocado nos sítios dos átomos C22 e C25 é compensado pela diminuição da curvatura em sítios de outros átomos nos seus entornos;

verificando, então, novamente uma tendência à conservação da curvatura do  $C_{60}$ .

A Fig. 3.21 mostra o valor do quadrado do ângulo de piramidalização local em cada átomo de carbono na molécula  $C_{60}(OH)_2$ .



**Figura 3.21.** Quadrado do ângulo de piramidalização,  $\theta_p^2$ , em cada átomo de carbono na molécula  $C_{60}(OH)_2$ . A inserção mostra os átomos próximos do C22 e do C25. A linha horizontal denota o valor referente ao  $C_{60}$ .

Assim, podemos concluir, como anteriormente para o  $C_{60}(OH)$ , que a energia tensional do  $C_{60}(OH)_2$  permanece próxima da do  $C_{60}$ , os aumentos ocorridos para o C22 e o C25 sendo compensados pela diminuição nos átomos de seus entornos. Aparentemente, então, ocorre uma distribuição da energia tensional ao longo da “gaiola” do  $C_{60}$ , de modo a mantê-la constante.

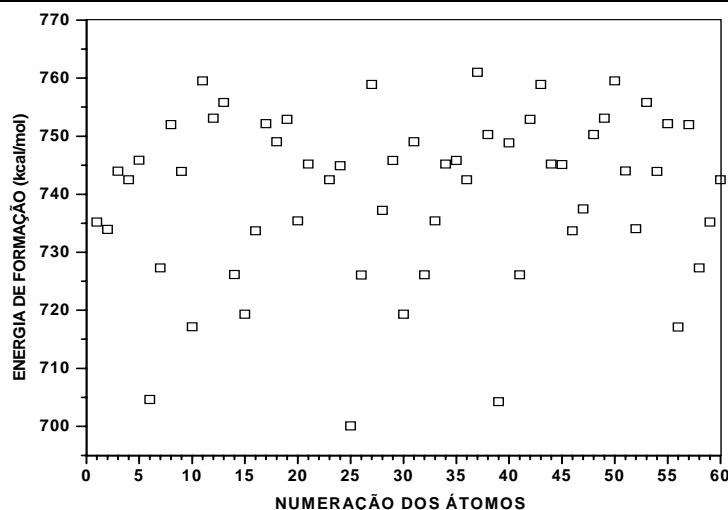
Pela análise da hibridização, análoga a estrutura anterior, encontramos que as hibridizações dos átomos C22 e C25 permanecem da mesma ordem e tendem, portanto, para a hibridização do diamante  $sp^3$ .

### 3.3.2. Energias de Formação e Energias Tensionais dos Diversos Isômeros

Fazemos a seguir uma análise das energias de formação dos diversos isômeros do  $C_{60}(OH)_2$ . Os valores de formação são mostrados na Tab. 3.4 e rerepresentados na Fig. 3.22.

**Tabela. 3.4.** Energia de formação dos isômeros do  $C_{60}(OH)_2$ , para uma hidroxila ligada ao carbono C22 e a outra ligada ao átomo indicado na coluna correspondente.

Átomos	$\Delta H_f$ (kcal.mol <sup>-1</sup> )	Átomos	$\Delta H_f$ (kcal.mol <sup>-1</sup> )	Átomos	$\Delta H_f$ (kcal.mol <sup>-1</sup> )
C25	700,06	C47	737,47	C08	751,98
C39	704,26	C04	742,48	C57	751,98
C06	704,61	C23	742,48	C55	752,17
C56	717,12	C36	742,48	C17	752,17
C10	717,16	C60	742,48	C19	752,87
C15	719,30	C09	743,92	C42	752,87
C30	719,30	C54	743,92	C12	753,08
C26	726,08	C03	743,98	C49	753,08
C32	726,12	C51	744,02	C13	755,78
C41	726,17	C24	744,90	C53	755,78
C14	726,13	C45	745,09	C27	758,91
C58	727,29	C34	745,18	C43	758,91
C07	727,29	C44	745,18	C11	759,51
C16	733,67	C21	745,18	C50	759,51
C46	733,67	C35	745,82	C37	760,99
C02	733,94	C29	745,82		
C52	734,05	C05	745,84		
C01	735,19	C40	748,82		
C59	735,19	C18	749,05		
C20	735,40	C31	749,05		
C33	735,40	C38	750,26		
C28	737,20	C48	750,26		

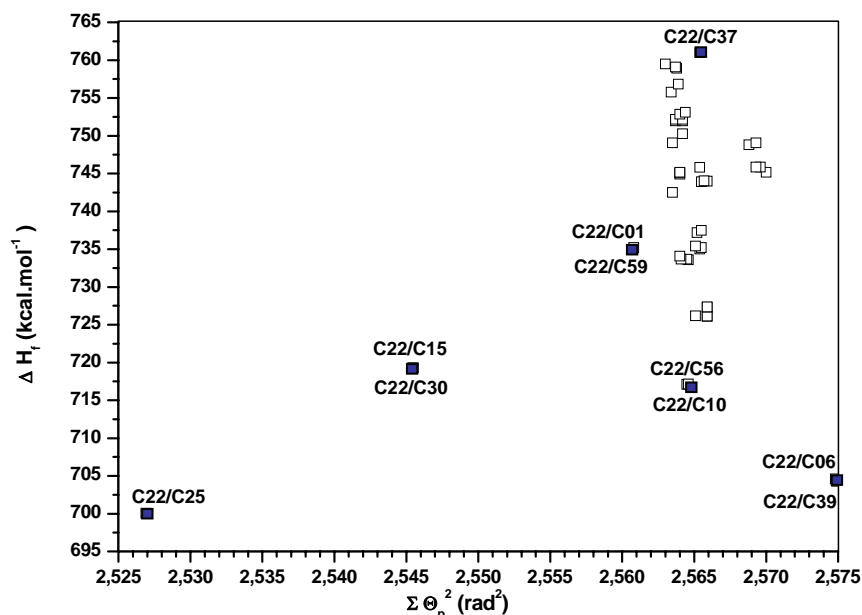


**Figura 3.22.** Energia de formação dos isômeros do  $C_{60}(OH)_2$ . Uma hidroxila está sempre ligada ao carbono C22. A numeração dos átomos se refere ao átomo ao qual é ligada a segunda hidroxila.

Observamos na Fig.3.22 que existe uma separação nítida entre o grupo de configurações C22-C25, C22-C06 e C22-C39 e as configurações restantes. O isômero mais estável C22-C25 corresponde à ligação das duas hidroxilas a dois átomos de carbono, C22 e C25, vizinhos numa ligação dupla de um anel hexagonal (que se transforma em ligação simples); os isômeros C22-C06 e C22-C39 têm energia

ligeiramente superior e correspondem à ligação das duas hidroxilas em átomos opostos ao C22, do mesmo anel hexagonal, C06 e C39 (nossos cálculos mostram, nestes casos, o surgimento de uma ligação dupla entre os átomos C25 e C18 ou C25 e C31, respectivamente). Nossos resultados parecem caracterizar uma propensão das arestas entre os anéis hexagonais de favorecer reações de adição e estão em concordância com outros resultados teóricos da literatura [62 – 68].

Na Fig. 3.23, relacionamos às energias de formação e tensional dos diversos isômeros do  $C_{60}(OH)_2$ .



**Figura 3.23.** Energia de formação dos isômeros do  $C_{60}(OH)_2$  versus suas energias tensionais.

Observamos que o isômero de mais baixa energia de formação possui menor energia tensional. Os isômeros de energia imediatamente maiores são os C22-C06 e C22-C39 que possuem a maior energia tensional. Como já observamos, em cada um destes isômeros ocorre uma ligação dupla em anel pentagonal entre os átomos C25-C18 e C25-C31, respectivamente. Os próximos em energia são C22-C10 e C22-C56 que possuem uma energia tensional também alta e neles ocorrem duas ligações duplas em anéis pentagonais (entre os átomos C03-C06 e C25-C18, e C25-C31 e C39-C51, respectivamente). Em seguida, os isômeros de maiores energias são os C22-C15 e C22-C30 que possuem a quarta maior energia tensional e neles também ocorrem duas ligações duplas em anéis pentagonais (entre os átomos C05-C06 e C25-C18, e C25-C31 e C39-C40, respectivamente). Quanto mais distante o segundo grupo OH estiver do C22, maior tende a ser os ângulos de piramidalização nos

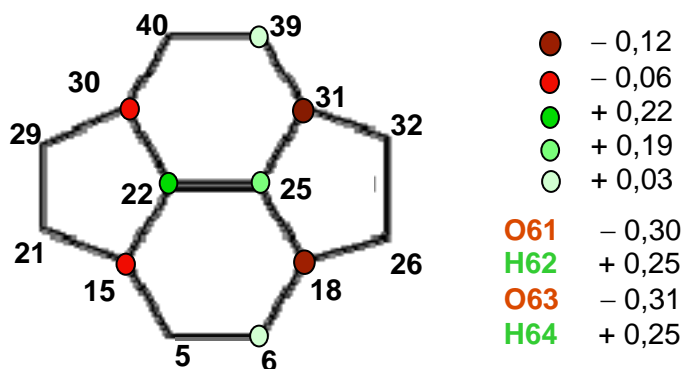
sítios de carbono em que ocorrem as ligações. Tais observações são correlacionadas com as hibridizações que ocorrem em cada isômero: (22:  $s^{0,37} p^{3,10}$ ; 25:  $s^{0,32} p^{2,95}$ ), (22:  $s^{0,56} p^{3,69}$ ; 06:  $s^{0,56} p^{3,67}$ ), (22:  $s^{0,56} p^{3,69}$ ; 39:  $s^{0,56} p^{3,67}$ ), (22:  $s^{0,52} p^{3,57}$ ; 10:  $s^{0,53} p^{3,58}$ ), (22:  $s^{0,52} p^{3,57}$ ; 56:  $s^{0,52} p^{3,57}$ ), (22:  $s^{0,39} p^{3,25}$ ; 15:  $s^{0,39} p^{3,18}$ ) e (22:  $s^{0,39} p^{3,25}$ ; 30:  $s^{0,39} p^{3,18}$ ).

Os demais isômeros possuem energias de formação altas, correspondendo a energias tensionais elevadas, no entorno de  $2,565 \text{ rad}^2$ .

Assim, embora a maior contribuição para a energia de formação pareça ser a energia tensional, outros parâmetros como, por exemplo, número de ligações duplas e suas localizações, hibridizações locais, etc., podem influenciar na ordenação das energias dos isômeros.

### 3.3.3. Distribuição de Cargas

Na Fig. 3.24, mostramos as cargas atômicas nos entornos dos átomos C22 e C25, induzidas pela ligação do segundo grupo hidroxila.

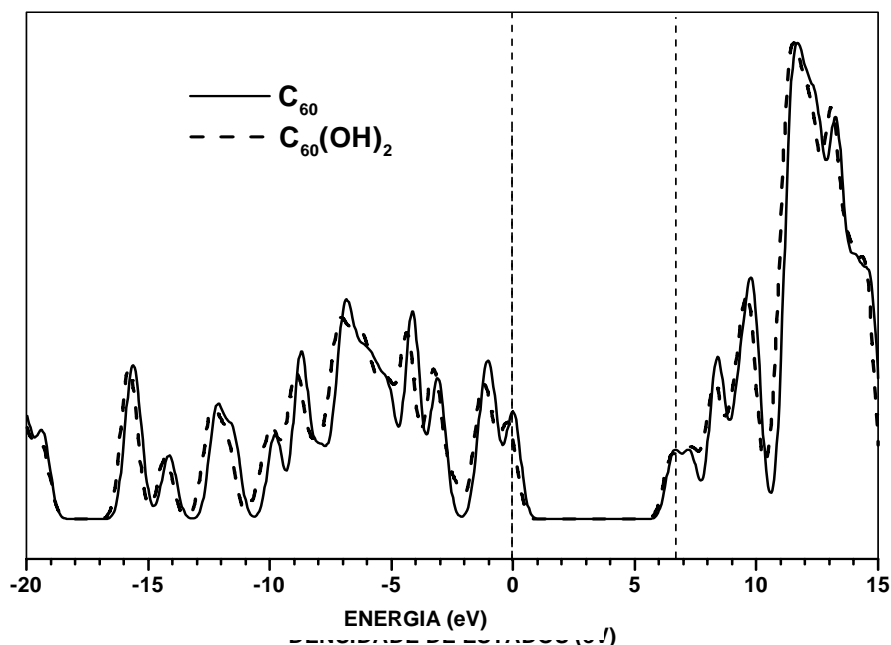


**Figura 3.24.** Cargas adquiridas pelos átomos de carbono induzidas pelos dois grupos OH (em unidade de módulo da carga do elétron,  $e$ ). As cargas não indicadas são desprezíveis. São também indicadas as cargas dos dois átomos de oxigênio e dos dois hidrogênio.

Os átomos de carbono C22 e C25 envolvidos diretamente nas ligações assumem cargas positivas. Eles transferem carga não somente para os grupos OH ( $- 0,11$ ), mas também para os seus primeiros vizinhos (C22:  $- 0,12$ ; C25:  $- 0,24$ ). Novamente observamos que o efeito dos dois grupos OH se superpõem, agora na distribuição de cargas do entorno dos sítios de ligação com os grupos OH.

### 3.3.4. Estrutura Eletrônica

A Fig. 3.25 traduz a influência dos orbitais moleculares dos grupos OH na curva de DOS da molécula de  $C_{60}(OH)_2$ . O valor encontrado para a energia do *gap* HOMO-LUMO foi de 6,38 eV (0,21 eV menor ao ser comparado à energia do *gap* do  $C_{60}$  e 0,54 eV menor se comparado a do  $C_{60}(OH)$ ), resultado em concordância com o teórico da literatura [64]. Ao compararmos com as curvas de DOS do  $C_{60}$  e  $C_{60}(OH)$  (Fig. 3.15), vemos que a ligação de dois grupos OH produz menor perturbação na curva de DOS do  $C_{60}$  do que a ligação de um único grupo OH; verificamos elevações discretas de energia dos níveis eletrônicos e pequenos deslocamentos laterais dos picos.

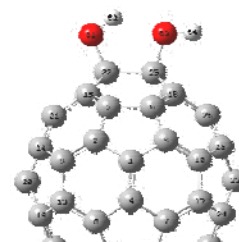


**Figura 3.25.** Comparação entre as densidades de estados (DOS), a partir de convoluções de gaussianas, das moléculas  $C_{60}$  e  $C_{60}(OH)_2$ . As linhas verticais tracejadas indicam as posições do HOMO e do LUMO. O zero de energia corresponde à energia do HOMO.

Os orbitais de fronteira HOMO e LUMO possuem essencialmente caráter 2p dos átomos de carbono (como no  $C_{60}$  e  $C_{60}(OH)$ ) e uma pequena contribuição, no HOMO, do orbital  $2p_x$  dos átomos de oxigênio. O máximo situado em  $-3,0$  eV tem contribuições preponderantes dos orbitais  $2p_z$  dos oxigênios, em  $-4,0$  eV e  $-7,0$  eV, de todos os orbitais 2s e 2p dos oxigênios e dos orbitais dos hidrogênios, em  $-8,5$  eV de todos os orbitais 2p dos oxigênios e dos orbitais dos hidrogênios, em  $-9,0$  eV de 2s e 2p dos oxigênios e 1s dos hidrogênios e em  $-10,0$  eV, 2s e  $2p_{x,y}$  dos átomos de oxigênio e 1s dos hidrogênios.



A Fig. 3.26 mostra as funções de onda do HOMO e do LUMO da molécula  $C_{60}(OH)_2$ .



Podemos observar uma pequena contribuição dos grupos OH para a função de onda do HOMO e nenhuma contribuição para a função de onda do LUMO. Por outro lado, não existem contribuições dos carbonos C22 e C25 tanto para o HOMO quanto para o LUMO. A Tab. 3.5 mostra as principais contribuições para estes orbitais moleculares.

**Tabela 3.5.** Contribuições atômicas preponderantes para o HOMO e LUMO. Estão indicados os números dos átomos e os coeficientes de suas contribuições  $p_x$ ,  $p_y$  e  $p_z$  para os orbitais moleculares.

<b>HOMO</b>	<b>33</b>	<b>20</b>	<b>23</b>	<b>36</b>	<b>31</b>	<b>18</b>	<b>30</b>	<b>15</b>	<b>05</b>	<b>40</b>	<b>39</b>	<b>06</b>
$p_x$	-	-	-	-	-0,16	-0,16	0,16	0,16	0,15	0,15	-0,13	-0,13
$p_y$	0,25	0,25	0,23	0,23	-	-	-	-	-	-	-	-
$p_z$	-	-	-	-	-	-	-	-	-0,14	0,14	-0,12	0,12
<b>HOMO</b>	<b>44</b>	<b>34</b>	<b>29</b>	<b>21</b>	<b>38</b>	<b>48</b>	<b>41</b>	<b>14</b>	<b>26</b>	<b>32</b>	<b>46</b>	<b>16</b>
$p_x$	0,12	0,12	-0,11	-0,11	-0,11	-0,11	-	-	0,10	0,10	-	-
$p_y$	-0,12	-0,12	-0,11	-0,11	-0,11	-0,11	-0,11	-0,11	-0,10	-0,10	-0,10	-0,10
$p_z$	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>LUMO</b>	<b>01</b>	<b>59</b>	<b>60</b>	<b>04</b>	<b>16</b>	<b>46</b>	<b>45</b>	<b>24</b>	<b>14</b>	<b>41</b>	<b>42</b>	<b>19</b>
$p_x$	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
$p_y$	-	-	-	-	-0,19	-0,19	0,17	0,17	0,17	0,17	-0,17	-0,16
$p_z$	0,23	-0,23	0,22	-0,22	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>LUMO</b>	<b>48</b>	<b>38</b>	<b>26</b>	<b>32</b>	<b>44</b>	<b>17</b>	<b>55</b>	<b>34</b>	<b>21</b>	<b>29</b>	<b>13</b>	<b>53</b>
$p_x$	-0,10	-0,10	-0,09	-0,09	-0,09	-	-	-0,09	-	-	-	-
$p_y$	-0,12	-0,12	0,11	0,11	0,11	-	-	0,11	-0,11	-0,11	-	-
$p_z$	-	-	-	-	-	0,11	-0,11	-	-	-	0,10	-0,10
<b>LUMO</b>	<b>06</b>	<b>39</b>	<b>56</b>	<b>10</b>	<b>54</b>	<b>09</b>	<b>05</b>	<b>40</b>				
$p_x$	0,10	0,10	-	-	-	-	0,09	0,09				
$p_y$	-	-	-	-	-	-	-	-				
$p_z$	-0,10	0,10	0,09	-0,09	0,09	-0,09	-	-				

# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)