



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
DEPARTAMENTO DE FÍSICA – CCEN
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**ESTRUTURA ELETRÔNICA E PROPRIEDADES ESPECTROSCÓPICAS DE
COMPÓSITOS POLIANILINA/OURO: UMA INVESTIGAÇÃO AB INITIO**

por

Marcus Vinicius Almeida Fernandes de Figueirêdo

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Física.

Banca Examinadora:

Prof. Celso Pinto de Melo (Orientador-UFPE)

Prof. Lúcio Hora Acioli (DF - UFPE)

Prof. Demétrio Antônio da Silva Filho (DQ - GIT)

Recife - PE, Brasil
Fevereiro – 2009

Livros Grátis

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

Milhares de livros grátis para download.

Figueirêdo, Marcus Vinícius Almeida Fernandes de
Estrutura eletrônica e propriedades espectroscópicas de compósitos
polianilina/ouro: uma investigação *ab initio* / Marcus Vinicius Almeida
Fernandes de Figueirêdo - Recife : O Autor, 2009.
xiii, 75 folhas : il., fig., tab.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Pernambuco.
CCEN. Física, 2009.

Inclui bibliografia e apêndices.

1. Física atômica e molecular. 2. *ab initio* . 3. Espectroscopia
eletrônica. 4. Localização dos orbitais moleculares . I. Título.



Universidade Federal de Pernambuco
Departamento de Física - CCEN
Programa de Pós-Graduação em Física
Cidade Universitária - 50670-901 Recife PE Brasil
Fone (+55 81) 2126-8449/2126-8450 - Fax (+55 81) 3271-0359
<http://www.df.ufpe.br/pg> e-mail: posgrad@df.ufpe.br

Parecer da Banca Examinadora de Defesa de Dissertação de Mestrado

Marcus Vinícius Almeida Fernandes de Figueirêdo

**ESTRUTURA ELETRÔNICA E PROPRIEDADES ESPECTROSCÓPICAS
DE COMPÓSITOS POLIANILINA/OURO: UMA INVESTIGAÇÃO *AB
INITIO***

A Banca Examinadora composta pelos Professores Celso Pinto de Melo (Presidente e Orientador), Lúcio Hora Acioli, ambos da Universidade Federal de Pernambuco e Demétrio Antonio da Silva Filho, do Departamento de Química do Georgia Institute of Technology, consideram o candidato:

Aprovado

Reprovado

Em exigência

Secretaria do Programa de Pós-Graduação em Física do Departamento de Física do Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal de Pernambuco em vinte e sete de fevereiro de 2009.

Prof. Celso Pinto de Melo
Presidente e Orientador

Prof. Lúcio Hora Acioli

Prof. Demétrio Antonio da Silva Filho

*Ao meu eterno avô e irmão, Vinícius
Lopes Fernandes (in memoriam).*

Agradecimentos

Primeiramente agradeço a Deus por eu ser o que sou hoje. Agradeço também aos meus pais, Teresa e Cícero, pela minha educação sempre buscando respeitar e ser justo com as pessoas que estão em minha volta. Saibam que tenho profundo orgulho de te-los como meus pais. Agradeço também a minha irmã Alicinha, minha avó Terezinha, meu amado avô Vinícius e meu tio Vinicinho, pois sem eles perto de mim tudo seria mais difícil.

Aos amigos que cultivei durante minha vida: Luis, Danilo, Claudio, Eduardo (Negão), Gerson, Antônio Mario (Cioba), Raphael (Balrog), Fred, Xéu, Xandinho, Deco. A galera da física: César, Clécio, Max, Augusto Marion, Rodrigo, Igo, Rômulo, Renata, Tallita, André e tantos outros amigos que também merecem meu sincero respeito e admiração.

Agradeço ao meu orientador Celso P. Melo pela enorme paciência e pela amizade construída nesse período trabalho.

A todos os professores do Departamento de Física que contribuíram para minha formação acadêmica. A todos os funcionários do Departamento de Física que de alguma forma contribuíram para a conclusão do meu trabalho, em especial a Sara, secretária da pós-graduação, sempre disposta a ajudar nos eventuais problemas burocráticos, além de Paulinha, secretaria da graduação e um amor de pessoa.

Agradeço ao CNPq pelo financiamento dos meus estudos no Departamento de Física da UFPE.

Nada nessa vida é em vão...tudo tem sua hora.

- MARCUS VINICIUS A. F. DE FIGUEIRÊDO

RESUMO

Este trabalho teve como propósito investigar, com base em métodos teóricos de química quântica a nível *ab initio*, a possível influência que um número pequeno de átomos de ouro possa ter sobre o espectro de absorção e fluorescência de oligômeros de polianilina. Para tal, fizemos uso do método Hartree-Fock para otimização de geometria do estado fundamental e o método CIS (interação de configuração simples) para otimização do primeiro estado excitado e obtenção do espectro eletrônico. Além de considerarmos diferentes estados de oxidação da polianilina, também variamos o tamanho do aglomerado de ouro (considerando 1, 3 e 5 átomos de ouro) ligado a cada extremidade do oligômero. Além dos espectros de absorção e fluorescência, analisamos também os diagramas de energia e o comportamento da localização espacial dos orbitais moleculares de fronteira. Uma regra geral importante pode ser identificada: qualquer transição observada no espectro do nanocompósito deve corresponder à interação entre dois orbitais moleculares com localização espacial em uma mesma região do sistema Au_n -S-polianilina-S- Au_n . Observamos também uma tendência em surgirem transições na região do visível quando o oligômero está sob a influência do aglomerado de ouro, o que está de acordo com resultados experimentais (Apêndice A). Realizamos ainda uma breve análise comparando as propriedades ópticas de conformações planas e não planas. Por fim, constatamos que um aglomerado formado apenas por um átomo de ouro já é capaz de estabelecer forte influência no espectro, na localização dos orbitais moleculares de fronteira e nos níveis de energia do oligômero com resultado muito semelhante tanto para tetrâmeros quanto octâmeros.

Palavras Chave: *ab initio*, Espectroscopia Eletrônica, Localização dos Orbitais Moleculares.

ABSTRACT

In this dissertation we use *ab initio* quantum chemistry theoretical methods to examine possible effects that the presence of a small number of attached gold atoms could have upon the spectra of polyaniline (PANI) oligomers. We have investigated in special the theoretical fluorescence spectra of the gold-polyaniline composites, by using the Hartree-Fock approximation to optimize the molecular geometry corresponding to the ground state and then applying the CIS (configuration of interaction singles) method to optimize the first excited state. We have considered different oxidation states of the polyaniline and varied the size of the gold cluster (1, 3 and 5 gold atoms) attached to each terminal side of the PANI oligomer, and determined the absorption and fluorescence spectra. We have also analyzed the diagram of energy levels and the behavior of the spatial localization of the molecular orbitals, when we established that the rules: a) relevant transitions always correspond to the interaction of occupied and unoccupied orbitals that are spatially localized in the same general region of the molecule, and b) transitions in the visible region are more likely to occur when the PANI oligomer interacts with gold electrodes (a fact in agreement with experimental results – see Appendix A). We have also examined the corresponding changes when planar and nonplanar configurations were considered for the oligomers. Finally, we found that even the presence of a single gold atom attached to each side of a PANI oligomer has a profound effect in the spectra, spatial localization of the frontier molecular orbitals and the corresponding energy levels, a fact that remains true when we double the size of the oligomers.

Keywords: *ab initio*, Visible and Fluorescence Spectroscopy, Spatial Localization of Molecular Orbitals

Sumário

INTRODUÇÃO	1
1.1 MOTIVAÇÃO.....	1
1.2 ROTEIRO DA DISSERTAÇÃO.....	1
POLÍMEROS	3
2.1 POLÍMEROS CONDUTORES	3
2.1.1 <i>Estrutura e propriedades</i>	4
2.2 POLIANILINA	8
2.2.1 <i>Condutividade na polianilina</i>	10
FUNDAMENTOS DE ESPECTROSCOPIA MOLECULAR	12
3.1 INTRODUÇÃO	12
3.2 LUMINESCÊNCIA	12
3.3 TRANSIÇÕES ELETRÔNICAS/ORBITAIS MOLECULARES	14
3.4 PRINCÍPIO DE FRANCK-CONDON / MOMENTO DE TRANSIÇÃO.....	16
3.4.1 - <i>Regras de Seleção</i>	19
3.4.2 - <i>Processos radiativos: Fluorescência e Fosforescência</i>	21
3.4.3 - <i>Processos não radiativos</i>	22
3.5 DEPENDÊNCIA DA AGREGAÇÃO DO POLÍMERO NO ESPECTRO ÓPTICO	23
ANÁLISE E DISCUSSÃO DE RESULTADOS	25
4.1 INTRODUÇÃO	25
4.2 METODOLOGIA COMPUTACIONAL	25
4.3 MODELO MOLECULAR.....	26
4.4 ANÁLISE: VARIAÇÃO DO TAMANHO DO AGLOMERADO PARA UM MESMO GRAU DE OXIDAÇÃO DA POLIANILINA.	28
a) Leucoesmeraldina	28
b) Esmeraldina.....	33
c) Pernigranilina.....	37
4.5 ANÁLISE: VARIAÇÃO DO GRAU DE OXIDAÇÃO DA POLIANILINA PARA UM AGLOMERADO DE MESMO TAMANHO	41
a) Aglomerado com um átomo de ouro.....	41
b) Aglomerado com três átomos de ouro.....	44
c) Aglomerado com cinco átomos de ouro.....	47
4.6 ANÁLISE DAS PROPRIEDADES ÓPTICAS (FLUORESCÊNCIA): CONFORMAÇÃO NÃO PLANA X CONFORMAÇÃO PLANA.....	50
4.7 ANÁLISE DAS PROPRIEDADES ÓPTICAS (FLUORESCÊNCIA) PARA CADEIAS OLIGOMERICAS DE TAMANHOS DIFERENTES PARA UM AGLOMERADO DE TAMANHO FIXO.....	53
CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	56
RESULTADOS EXPERIMENTAIS	58
A.1 INTRODUÇÃO	58
A.2 PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO NANOCOMPÓSITO	58
A.3 PROPRIEDADES DOS NANOCOMPÓSITOS	59
MÉTODO HARTREE-FOCK (HF) E INTERAÇÃO DE CONFIGURAÇÃO (CI)	63

B.1 - INTRODUÇÃO.....	63
B.2 - O PROBLEMA ELETRÔNICO	63
B.3 - APROXIMAÇÃO HARTREE – FOCK	66
B.4 - DETERMINANTES EXCITADOS.....	68
B.5 - FORMA DA FUNÇÃO DE ONDA EXATA E INTERAÇÃO DE CONFIGURAÇÃO	70
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	73

Lista de Figuras

FIGURA 2.1 - ESTRUTURAS POLIMÉRICAS: (1) – TRANS-POLIACETILENO, (2) – POLITIOFENO, (3) – POLIPARAVINILENO FENILENO (PPV), (4) – PEDOT, (5) – POLIANILINA E (6) – POLIFLUORENO.....	3
FIGURA 2.2 - TOPO: ESTRUTURA QUÍMICA DO POLIACETILENO. MEIO: ESQUEMA DO ORBITAIS HÍBRIDOS sp_2 . ABAIXO: DISTRIBUIÇÃO DOS ORBITAIS PZ ORIENTADOS PERPENDICULARMENTE COM RELAÇÃO AO POLÍMERO.	4
FIGURA 2.3 - ESTRUTURA DE BANDAS DE ENERGIA PARA UMA CADEIA POLIMÉRICA COM: (A) DOIS PÓLARONS; (B) UM BIPOLARON; (C) BANDAS BIPÓLARON FORMADAS POR ALTOS NÍVEIS DE DOPAGEM [12].....	7
FIGURA 2.4 – TETRÂMEROS DE POLIANILINA NA SUA FORMA MAIS REDUZIDA (LEUCOESMERALDINA BASE), NA FORMA 50% OXIDADA (ESMERALDINA BASE) E NA SUA FORMA TOTALMENTE OXIDADA (PERNIGRANILINA BASE).	9
FIGURA 2.5 – ESQUEMA DA PROTONAÇÃO DA ESMERALDINA BASE. PRIMEIRAMENTE OCORRE UMA RELAXAÇÃO NA GEOMETRIA E, EM SEGUIDA, UMA REDISTRIBUIÇÃO DE CARGAS E SPINS [11].	11
FIGURA 3.1 - FLUORESCÊNCIA E FOSFORESCÊNCIA COMO EXEMPLOS DE PROCESSO DE INTERAÇÃO LUZ – MATÉRIA.	13
FIGURA 3.2 - NÍVEIS DE ENERGIA DE ORBITAIS MOLECULARES PARA O FORMALDEÍDO [10].....	15
FIGURA 3.3 - TOPO: MUDANÇA NO ESPECTRO DE ABSORÇÃO QUANDO A DISTÂNCIA INTERNUCLEAR ENTRE O ESTADO FUNDAMENTAL E O PRIMEIRO ESTADO EXCITADO NÃO CORRESPONDE AO MESMO VALOR RE. ABAIXO: PROBABILIDADES DE EXCITAÇÃO CORRESPONDENTES [10].	17
FIGURA 3.4 - DISTINÇÃO ENTRE ESTADOS EXCITADOS SINGLETO E TRIPLETO [10].	20
FIGURA 3.5 - DIFERENÇA DE ENERGIA ENTRE OS ESTADOS SINGLETO E TRIPLETO, USANDO O FORMALDEÍDO (CH_2O) COMO EXEMPLO [10].	20
FIGURA 3.6 - RELAÇÃO ENTRE OS ESPECTROS DE ABSORÇÃO, FLUORESCÊNCIA E FOSFORESCÊNCIA [10].	22
FIGURA 4.1 - ESMERALDINA LIGADA A UM GRUPO TIOL EM CADA EXTREMIDADE.	27
FIGURA 4.2 – DIFERENTES GEOMETRIAS PARA OS AGLOMERADOS - S - $(Au)_N$ LIGADAS A CADA EXTREMIDADE DOS TETRÂMEROS DE POLIANILINA USADOS PARA A OTIMIZAÇÃO DE GEOMETRIA.	27
FIGURA 4.3 - ESPECTROS DE ABSORÇÃO E FLUORESCÊNCIA PARA DIFERENTES TETRÂMEROS DE LEUCOESMERALDINA, EM UMA CONFORMAÇÃO NÃO PLANAR, LIGADOS EM CADA EXTREMIDADE A UM AGLOMERADO - S - $(Au)_N$, ONDE $n = 1, 3$ E 5	29
FIGURA 4.4 - DIAGRAMA DE ENERGIA DO TETRÂMERO NA FORMA LEUCOESMERALDINA EM UMA CONFORMAÇÃO NÃO PLANAR, LIGADOS EM CADA EXTREMIDADE A UM AGLOMERADO - S - $(Au)_N$, ONDE $n = 1, 3$ E 5	31
FIGURA 4.5 - ORBITAIS MOLECULARES DO TETRÂMERO COM SUA NUMERAÇÃO CORRESPONDENTE NA FORMA LEUCOESMERALDINA LIGADOS EM CADA EXTREMIDADE A UM AGLOMERADO - S - $(Au)_N$, ONDE $n = 1, 3$ E 5	32
FIGURA 4.6 - ESPECTROS DE ABSORÇÃO E FLUORESCÊNCIA PARA DIFERENTES TETRÂMEROS DE ESMERALDINA, EM UMA CONFORMAÇÃO NÃO PLANAR, LIGADOS EM CADA EXTREMIDADE A UM AGLOMERADO - S - $(Au)_N$, ONDE $n = 1, 3$ E 5	34
FIGURA 4.7 – ORBITAIS MOLECULARES DO TETRÂMERO NA FORMA ESMERALDINA LIGADOS EM CADA EXTREMIDADE A UM AGLOMERADO - S - $(Au)_N$, ONDE $n = 1, 3$ E 5	35
FIGURA 4.8 – DIAGRAMA DE ENERGIA DO TETRÂMERO NA FORMA ESMERALDINA EM UMA CONFORMAÇÃO NÃO PLANAR, LIGADOS EM CADA EXTREMIDADE A UM AGLOMERADO - S - $(Au)_N$, ONDE $n = 1, 3$ E 5	36

FIGURA 4.9 - ESPECTROS DE ABSORÇÃO E FLUORESCÊNCIA PARA DIFERENTES TETRÂMEROS DE PERNIGRANILINA, EM UMA CONFORMAÇÃO NÃO PLANAR, LIGADOS EM CADA EXTREMIDADE A UM AGLOMERADO - S - (AU)_N, ONDE N = 1, 3 E 5.....	38
FIGURA 4.10 – DIAGRAMA DE ENERGIA DO TETRÂMERO NA FORMA PERNIGRANILINA EM UMA CONFORMAÇÃO NÃO PLANAR, LIGADOS EM CADA EXTREMIDADE A UM AGLOMERADO - S - (AU)_N, ONDE N = 1, 3 E 5.	39
FIGURA 4.11 – ORBITAIS MOLECULARES DO TETRÂMERO NA FORMA PERNIGRANILINA LIGADOS EM CADA EXTREMIDADE A UM AGLOMERADO - S - (AU)_N, ONDE N = 1, 3 E 5.	40
FIGURA 4.12 - ESPECTROS DE ABSORÇÃO E FLUORESCÊNCIA DO TETRÂMERO PARA DIFERENTES ESTADOS DE OXIDAÇÃO EM UMA CONFORMAÇÃO NÃO PLANAR, LIGADOS EM CADA EXTREMIDADE A UM AGLOMERADO - S - (AU)_N, ONDE N = 1.	41
FIGURA 4.13 – DIAGRAMA DE ENERGIA DO TETRÂMERO PARA DIFERENTES ESTADOS DE OXIDAÇÃO EM UMA CONFORMAÇÃO NÃO PLANAR, LIGADOS EM CADA EXTREMIDADE A UM AGLOMERADO - S - (AU)_N, ONDE N = 1.....	42
FIGURA 4.14 – ORBITAIS MOLECULARES PARA OS TRÊS ESTADOS DE OXIDAÇÃO DA POLIANILINA LIGADOS EM CADA EXTREMIDADE A UM AGLOMERADO - S - (AU)_N, ONDE N = 1.	43
FIGURA 4.15 - ESPECTROS DE ABSORÇÃO E FLUORESCÊNCIA DO TETRÂMERO PARA DIFERENTES ESTADOS DE OXIDAÇÃO EM UMA CONFORMAÇÃO NÃO PLANAR, LIGADOS EM CADA EXTREMIDADE A UM AGLOMERADO - S - (AU)_N, ONDE N = 3.	44
FIGURA 4.16 – DIAGRAMA DE ENERGIA DO TETRÂMERO PARA DIFERENTES ESTADOS DE OXIDAÇÃO EM UMA CONFORMAÇÃO NÃO PLANAR, LIGADOS EM CADA EXTREMIDADE A UM AGLOMERADO - S - (AU)_N, ONDE N = 3.....	45
FIGURA 4.17 – ORBITAIS MOLECULARES PARA OS TRÊS ESTADOS DE OXIDAÇÃO DA POLIANILINA LIGADOS EM CADA EXTREMIDADE A UM AGLOMERADO - S - (AU)_N, ONDE N = 3.	46
FIGURA 4.18 - ESPECTROS DE ABSORÇÃO E FLUORESCÊNCIA DO TETRÂMERO PARA DIFERENTES ESTADOS DE OXIDAÇÃO EM UMA CONFORMAÇÃO NÃO PLANAR, LIGADOS EM CADA EXTREMIDADE A UM AGLOMERADO - S - (AU)_N, ONDE N = 5.	47
FIGURA 4.19 – DIAGRAMA DE ENERGIA DO TETRÂMERO PARA DIFERENTES ESTADOS DE OXIDAÇÃO EM UMA CONFORMAÇÃO NÃO PLANAR, LIGADOS EM CADA EXTREMIDADE A UM AGLOMERADO - S - (AU)_N, ONDE N = 5.....	48
FIGURA 4.20 – ORBITAIS MOLECULARES PARA OS TRÊS ESTADOS DE OXIDAÇÃO DA POLIANILINA LIGADOS EM CADA EXTREMIDADE A UM AGLOMERADO - S - (AU)_N, ONDE N = 5.	49
FIGURA 4.21 – COMPORTAMENTO DOS ORBITAIS MOLECULARES PARA CONFORMAÇÃO PLANA (À ESQUERDA) E NÃO PLANA (À DIREITA) PARA A LEUCOESMERALDINA LIGADA A UM AGLOMERADO - S - (AU)_N, ONDE N = 1, 3 E 5.	50
FIGURA 4.22 – NÍVEIS DE ENERGIA PARA AS CONFORMAÇÕES PLANA (ACIMA) E NÃO PLANA (ABAIXO) DA FORMA LEUCOESMERALDINA LIGADA A UM AGLOMERADO - S - (AU)_N, ONDE N = 1, 3 E 5.	51
FIGURA 4.23 – ESPECTRO DE FLUORESCÊNCIA DO TETRÂMERO DE LEUCOESMERALDINA, EM UMA CONFORMAÇÃO NÃO PLANAR (À ESQUERDA) E PLANA (À DIREITA), LIGADOS EM CADA EXTREMIDADE A UM AGLOMERADO - S - (AU)_N, ONDE N = 1, 3 E 5.....	52
FIGURA 4.24 - ESPECTRO DE FLUORESCÊNCIA DO OLIGÔMERO COM QUATRO E OITO ANÉIS DE LEUCOESMERALDINA, EM UMA CONFORMAÇÃO NÃO PLANAR, LIGADOS EM CADA EXTREMIDADE A UM AGLOMERADO - S - (AU)_N, ONDE N = 1.	53
FIGURA 4.25 – COMPORTAMENTO DOS ORBITAIS MOLECULARES PARA A FORMA LEUCOESMERALDINA COM 4 E 8 ANÉIS LIGADA A UM AGLOMERADO - S - (AU)_N, ONDE N = 1.....	54
FIGURA 4.26 – DIAGRAMA DE ENERGIA DA FORMA LEUCOESMERALDINA COM 4 E 8 ANÉIS LIGADOS EM CADA EXTREMIDADE A UM AGLOMERADO - S - (AU)_N, ONDE N = 1.....	54
FIGURA A.1 – ESPECTRO DE ABSORÇÃO DA POLIANILINA COM NANOPARTÍCULAS DE OURO.	59
FIGURA A.2: LUMINESCÊNCIA TAMBÉM É AFETADA POR MUDANÇAS NO PH DA SOLUÇÃO.	60
FIGURA A.3 – IMAGENS DE TEM, MOSTRANDO NANOPARTICULAS DE OURO NA MALHA POLIMÉRICA NO MODO DARK FIELD [27].....	61

FIGURA A.4 - IMAGENS DE HRTEM DO NANOCOMPÓSITO [27].	61
FIGURA A.5 - DIFRAÇÃO DE RAIOS – X DO NANOCOMPÓSITO [27]	62
FIGURA A.6 – ACIMA: ESPECTROS EXPERIMENTAIS DE PANI / AU. ABAIXO: ESPECTROS TEÓRICOS PARA A FORMA ESMERALDINA COM O AGLOMERADO DE MAIOR TAMANHO (5 ÁTOMOS DE OURO).	62
FIGURA B.1 – O DETERMINANTE DO ESTADO FUNDAMENTAL DE HARTREE-FOCK $\Psi_0\rangle = X_1 X_2 \dots X_A X_B \dots X_N\rangle$. OS 2K SPIN ORBITAIS DE HARTREE-FOCK FORAM ORDENADOS DE ACORDO COM AS SUAS ENERGIAS (SÓ CONSIDERAMOS ENERGIAS NÃO DEGENERADAS NA FIGURA).	68
FIGURA B.2 – DETERMINANTE DE EXCITAÇÃO SIMPLES.	69
FIGURA B.3 – DETERMINANTE DE EXCITAÇÃO DUPLA.	70

Lista de Tabelas

TABELA 2.1 - CONDUTIVIDADE À TEMPERATURA AMBIENTE DE VÁRIOS POLÍMEROS CONDUTORES, SEMICONDUTORES E METAIS [11].....	7
TABELA 3.1 - OS VÁRIOS TIPOS DE LUMINESCÊNCIA [10]	13
TABELA 4.1 – IDENTIFICAÇÃO DAS TRÊS TRANSIÇÕES MAIS INTENSAS COM OS SEUS RESPECTIVOS ORBITAIS PARA TODAS AS CONFIGURAÇÕES NA FORMA LEUCOESMERALDINA NO ESPECTRO DE FLUORESCÊNCIA.	30
TABELA 4.2 – IDENTIFICAÇÃO DAS TRÊS TRANSIÇÕES MAIS INTENSAS COM OS SEUS RESPECTIVOS ORBITAIS PARA TODAS AS CONFIGURAÇÕES NA FORMA ESMERALDINA NO ESPECTRO DE FLUORESCÊNCIA.	33
TABELA 4.3 – IDENTIFICAÇÃO DAS TRÊS TRANSIÇÕES MAIS INTENSAS COM OS SEUS RESPECTIVOS ORBITAIS PARA TODAS AS CONFIGURAÇÕES NA FORMA PERNIGRANILINA NO ESPECTRO DE FLUORESCÊNCIA.	37

Capítulo 1

Introdução

1.1 Motivação

A motivação para a realização desse trabalho está associada a resultados experimentais recentemente obtidos pelo nosso grupo de pesquisa, PNC (Polímeros Não Convencionais), quando foi observada uma fluorescência intensa em amostras de nanocompósitos de polianilina e ouro. Como é bem conhecido, a polianilina em seus vários graus de oxidação e na sua forma protonada não apresenta fluorescência significativa na região do visível. Com isso em mente, buscamos, através de métodos teóricos, entender como um aglomerado de ouro pode vir a influenciar as propriedades ópticas, em especial a fluorescência, da polianilina.

Ainda de acordo com o trabalho experimental desenvolvido no Grupo de Polímeros Não-Convencionais do DF-UFPE, enquanto amostras de compósitos (nanopartículas metálicas)/(polímero condutor) que continham polianilina em meio muito ácido (ou seja, na forma esmeraldina protonada) não apresentavam sinais de luminescência, uma intensa fluorescência era observada quando o pH era variado para um meio alcalino (polianilina base). Essa foi principal razão para termos investigado o polímero apenas na sua forma base, buscando sinais de mudança nas propriedades ópticas do nanocompósito oligômero/ouro, com especial ênfase no estudo da fluorescência do material.

1.2 Roteiro da Dissertação

No capítulo 1, procuramos deixar claro para o leitor o motivo para a realização dessa dissertação e de que forma ela está organizada. No capítulo 2, fazemos uma explanação sobre polímeros, suas propriedades estruturais e condutoras. Ainda nesse capítulo destacamos a polianilina, o polímero de nosso interesse, cujos oligômeros foram usados neste trabalho. Em seguida, no capítulo 3, apresentamos, de maneira introdutória, princípios básicos de espectroscopia molecular. Falaremos sobre regras de seleção, princípio de Franck-Condon [1], transições radiativas e não radiativas, dentre outros tópicos de importância para a compreensão dos resultados teóricos obtidos nesse

Introdução

trabalho. Por fim, apresentamos uma breve sessão sobre as diferenças entre as propriedades ópticas de conformidades planas e não planas.

O capítulo 4 é dedicado à análise dos nossos resultados teóricos. A fim de investigar mudança nas propriedades ópticas ocasionadas pela influência do aglomerado de ouro no oligômero, primeiramente comparamos os espectros de absorção e fluorescência variando o tamanho do aglomerado de ouro observando o comportamento dos orbitais moleculares de fronteira e dos respectivos níveis de energia para todos os três estados de oxidação da polianilina. Repetimos a mesma análise só que dessa vez mantendo o tamanho do aglomerado de ouro fixo variando o estado de oxidação. Por fim, um breve estudo do comportamento das propriedades ópticas do nanocomposto ao variarmos o tamanho do oligômero para um aglomerado de ouro de tamanho fixo, além de compararmos as propriedades ópticas para conformações planas e não planas.

Finalmente, no capítulo 5 concluímos esta monografia, discutindo algumas perspectivas de continuidade do trabalho aqui desenvolvido.

Com o propósito de auxiliar o leitor em quaisquer dúvidas por razões teóricas ou experimentais, apresentamos nos Apêndices A e B, respectivamente, detalhes experimentais de resultados obtidos no nosso grupo de pesquisa, os quais motivaram a realização do nosso trabalho teórico, e uma breve demonstração do método teórico CIS (Interação de Configuração Simples), usado em nossos cálculos.

Capítulo 2

Polímeros

2.1 Polímeros condutores

Polímeros são macromoléculas que se caracterizam pela presença de um grande número de unidades repetitivas, chamados monômeros. Proteínas e DNA são exemplos de polímeros naturais. Por sua vez, polímeros sintéticos, normalmente de natureza orgânica, se tornam cada vez mais indispensáveis em nosso dia a dia. Oligômeros, o caso intermediário de cadeias que apresentam poucas unidades repetidas de monômeros, são bastante usados em cálculos teóricos, na expectativa de que os resultados obtidos para uma dada observável com base em oligômeros de tamanho crescente convirjam rapidamente para o valor limite correspondente do polímero infinito.

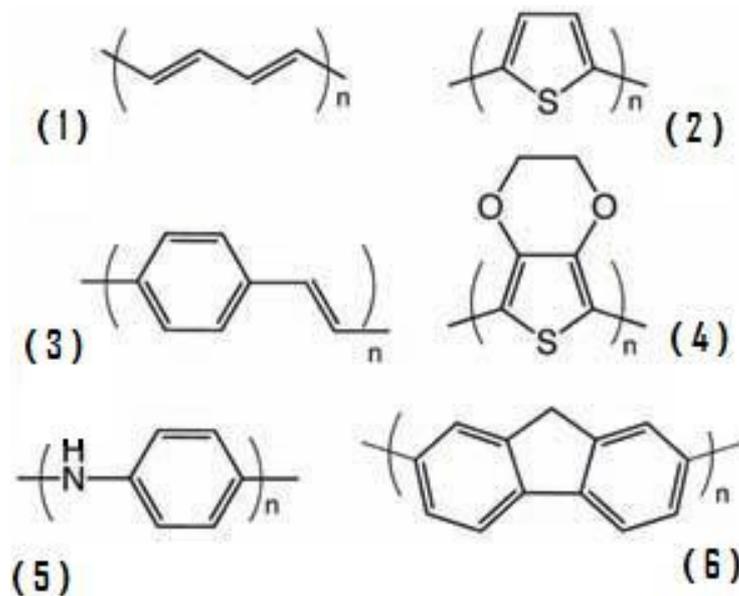


Figura 2.1 - Estruturas poliméricas: (1) – trans-poliacetileno, (2) – politiofeno, (3) – poliparavinileno fenileno (PPV), (4) – PEDOT, (5) – polianilina e (6) – polifluoreno.

2.1.1 Estrutura e propriedades

Polímeros conjugados (PC) se caracterizam pela presença de um esqueleto central consistindo de ligações simples e duplas alternadas. Há várias possibilidades conformacionais para um PC, muitas delas com estruturas de anéis de carbono como um componente de sua espinha dorsal. O trans-poliacetileno, mostrado na figura abaixo, é um modelo de PC extremamente simples. No trans-poliacetileno, os átomos de carbono vizinhos que têm hibridização sp^2 e um orbital p_z cada, são unidos por ligações insaturadas. Os orbitais híbridos sp^2 são de natureza planar e se unem por ligação σ , do que resulta uma forte localização eletrônica entre os átomos de carbonos vizinhos, como visto na Fig. 2.2.

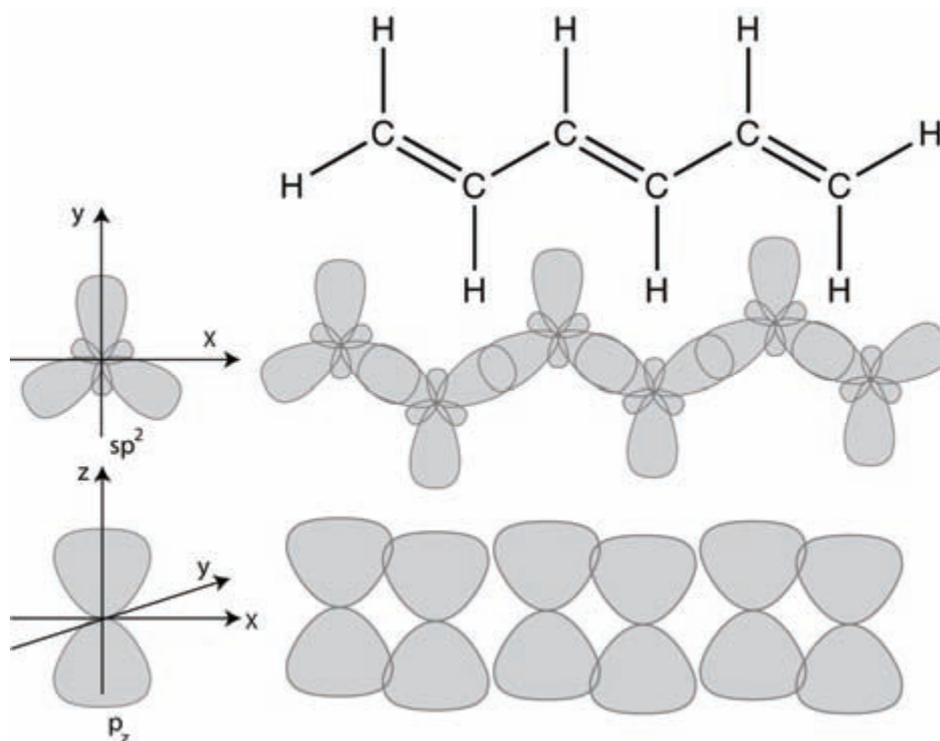


Figura 2.2 - Topo: Estrutura química do poliacetileno. Meio: Esquema do orbitais híbridos sp^2 . Abaixo: Distribuição dos orbitais p_z orientados perpendicularmente com relação ao polímero.

Já os orbitais p_z , posicionados de maneira perpendicular à espinha dorsal do polímero, interagem por superposição, formando ligações π entre átomos adjacentes, do que resulta em uma deslocalização eletrônica por toda cadeia polimérica, como pode ser visto na Fig. 2.2. São essas ligações π que possibilitam o transporte de cargas na cadeia polimérica, primeiro requisito básico para uma eletrônica molecular [2].

Como os elétrons nas ligações π não estão tão firmemente ligados aos núcleos dos átomos de carbono, requerem menor energia ao serem promovidos para um estado excitado. Dessa forma, sistemas conjugados terão mais facilidade com relação a

sistemas não conjugados para absorver luz na região do visível [3], possuindo, dessa forma, baixa energia de ionização¹.

No início do século passado, pensava-se que quando o número de unidades repetidas do polímero conjugado tendesse a infinito, a energia do gap entre o topo da banda de valência e o limite inferior da banda de condução tenderia a zero ($n \rightarrow \infty \Rightarrow E_g \rightarrow 0$), caracterizando um regime metálico. Muitos químicos tentaram sintetizar o poliacetileno (PA), polímero conjugado de estrutura mais simples. Em 1956, Natta [4] obteve sucesso em produzir um pó negro semicristalino de PA. Muitos físicos tinham um entendimento limitado sobre tal material, mas mesmo assim conseguiram mostrar que o PA, encontrado por Natta, na verdade era intrinsecamente um material semiconductor e não um metal (o gap de energia do material era diferente de zero). [5] A reviravolta no estudo de polímeros veio em 1974, quando Ito e Hideki Shirakawa [6] sintetizaram filmes de PA ao adotar um caminho diferente daquele seguido por Natta. O filme obtido por Shirakawa possibilitou aos físicos uma grande variedade de técnicas de caracterização do polímero encontrado. De toda forma, o material preparado por Shirakawa ainda se mostrava um polímero intrinsecamente semiconductor com um gap de energia da ordem de 1.4 eV. Na verdade a descoberta dos polímeros condutores resultou originalmente de um feliz acidente ocorrido no laboratório de Shirakawa no Instituto de Tecnologia de Tóquio, em 1976. Na tentativa de oxidar o pó preto de PA normalmente encontrado, seu estudante chinês, Chiang [7], seguiu o trabalho de Berets e Smith [8]. O resultado foi um filme prateado e brilhoso, parecido com uma folha de alumínio. Ao rever o que tinha feito, Chang verificou que havia utilizado uma quantidade de catalisador 1000 vezes maior que a normalmente usada [9]. Em 1977, Shirakawa, trabalhando em colaboração com A. MacDiarmid e Alan Heeger na Universidade da Pensilvânia, EUA, verificou que após a dopagem do poliacetileno com iodo, o filme prateado flexível tornava-se uma folha metálica dourada, e tinha sua condutividade elétrica sensivelmente aumentada. Até então, polímeros eram bem conhecidos por suas excelentes propriedades isolantes. Na década de 80, os pesquisadores Naarmann e Theophilou da BASF AG, em Ludwingshafen, Alemanha, conseguiram aumentar ainda mais a condutividade do poliacetileno. Usando um novo catalisador e orientando o filme por estiramento, conseguiram, após dopagem, condutividade semelhante à do cobre metálico à temperatura ambiente, 10^6 S/cm.

A descoberta do poliacetileno condutor mostrou que não havia nenhuma razão para que um polímero orgânico não pudesse ser um bom condutor de carga. Por essa descoberta e pelos seguintes trabalhos posteriores, Shirakawa, MacDiarmid e Heeger ganharam o prêmio Nobel em química no ano 2000.

¹A quantidade de energia necessária para retirar definitivamente um elétron de seu átomo isolado, no estado gasoso e no fundamental, formando um íon gasoso positivo é denominado Potencial de ionização ou Energia de ionização.

Já a partir dos anos 80, foi mostrado que outros polímeros podem também se tornar condutores pela oxidação ou redução do material polimerizado. Desde que eles não são simples cristais perfeitos, mas cadeias poliméricas flexíveis, a física desses materiais é muito diferente dos semicondutores convencionais como o Si e GaAs. Do ponto de vista da física do estado sólido, o que distingue essa característica semicondutora dos polímeros conjugados daqueles dos materiais inorgânicos, é a forte anisotropia da rede e das excitações eletrônicas. Isto tem o efeito de causar dependência local muito forte entre a geometria da cadeia polimérica e as excitações eletrônicas, tais como aquelas decorrentes da injeção de cargas ou éxcitons [10] ao longo da cadeia.

Em moléculas, para cada conformação espacial de seus átomos corresponde uma distribuição de níveis discretos de energia. Nos polímeros, as interações entre as unidades repetidas das cadeias poliméricas dão origem à formação de bandas de energia eletrônicas. O nível ocupado de mais alta energia, HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital), constitui o topo da banda de valência e o nível desocupado de mais baixa energia, LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital), corresponde ao fundo da banda de condução. A largura da banda proibida entre as bandas de valência e condução, o chamado *gap* de energia, o que no caso de oligômeros corresponde à diferença de energia entre o LUMO e o HOMO, determina as propriedades elétricas intrínsecas do material.

Da mesma forma que em semicondutores inorgânicos dopamos o material a fim de modificar as suas propriedades elétricas, isso pode ocorrer com os materiais poliméricos. Existe um grande número de métodos de dopagem dos polímeros condutores: químico, eletroquímico, foto-dopagem, dopagem por injeção de carga, e dopagem não – redox [11]. O método de dopagem mais comum é conhecido como dopagem oxidativa, realizado através da remoção de elétrons π do sistema conjugado via oxidação química ou eletroquímica. Esse é a chamada dopagem-p e resulta numa cadeia polimérica carregada positivamente e com contra-íons dispostos de maneira bem próxima, devido as interações Coulombianas. Do ponto de vista do gap de energia nos polímeros conjugados, quando um elétron é removido da banda de valência por oxidação, um buraco equivalente a uma vacância de spin $\frac{1}{2}$ é gerada. Esta densidade de carga localizada dá origem a um rearranjo conformacional no polímero, que é chamado de pólaron. Este processo causa a formação de estados eletrônicos localizados no meio do gap, como ilustrado na Fig. 2.3. Quando um segundo elétron é retirado por oxidação, podemos ter duas situações: o elétron é removido da cadeia polimérica, ocasionando a criação de mais um estado pólaron (a), ou o elétron é removido do estado pólaron já existente (b). No último caso, ocorre a formação de um bipólaron, que é definido como um par de cargas iguais, ou seja, um di-cátion com spin 0, associado a uma forte distorção do retículo como esquematizado na Fig.2.3

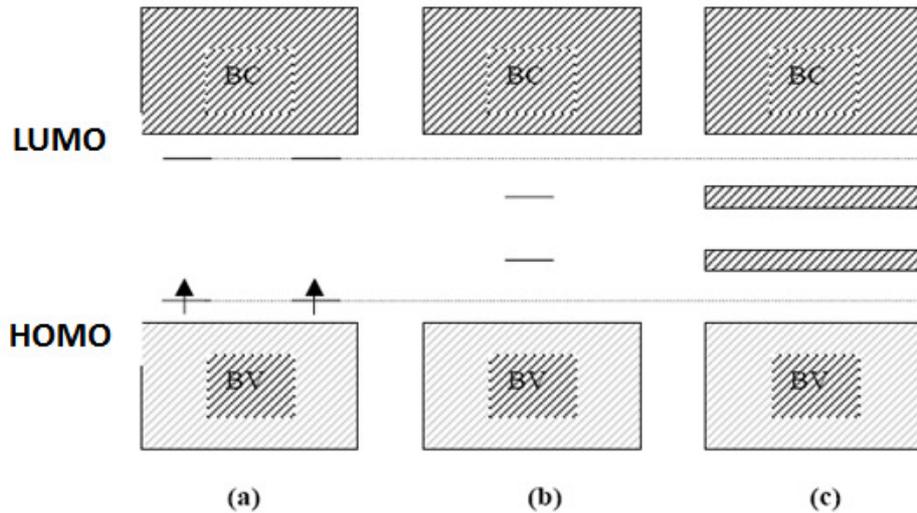


Figura 2.3 - Estrutura de bandas de energia para uma cadeia polimérica com: (a) dois pólarons; (b) um bipolaron; (c) bandas bipolaron formadas por altos níveis de dopagem [12].

A formação de bipólarons é favorecida com mais altos níveis de dopagem, quando os níveis de energia dos estados eletrônicos dos bipólarons começam a se sobrepor, dando origem a duas bandas largas de energia dentro do gap, como pode ser visto na Fig. 2.3 (c).

A condutividade de vários polímeros dopados e não dopados, semicondutores comuns e metais são apresentados na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 - Condutividade à temperatura ambiente de vários polímeros condutores, semicondutores e metais [11].

MATERIAL	CONDUTIVIDADE (S/cm)
Ouro, prata, cobre	$\sim 10^9$
Trans - poliacetileno dopado	$\sim 10^5$
Polianilina dopada	$\sim 10^1$
Germânio	$\sim 10^{-2}$
Silício	$\sim 10^{-6}$
Trans - poliacetileno não dopado	$\sim 10^{-6}$
Polianilina não dopada	$\sim 10^{-10}$
Vidro	$\sim 10^{-10}$
Quartzo	$\sim 10^{-12}$

2.2 Polianilina

Descoberta há mais de um século, a polianilina foi primeiramente encontrada na sua "forma negra", ou seja, um material escuro formado sobre o ânodo durante uma eletrólise envolvendo a anilina. O trabalho pioneiro de Green [13] e Woodhead representa a primeira tentativa de se obter com sucesso o controle da síntese química e caracterização físico-química da polianilina. Através da colaboração de Green e Woodhead, os vários estados de oxidação da polianilina e os estados protonados foram diferenciados e suas relações entre si foram descritas.

A polianilina tem atraído grande interesse científico e tecnológico, pelos mais distintos motivos, tais como: a sua estabilidade térmica, alta condutividade quando dopada, alta estabilidade química, estabilidade ambiental, reversibilidade no processo eletroquímico, propriedades físicas controladas por oxidação e protonação, além de potenciais aplicações em dispositivos opto-eletrônicos [14], sensores de pH, tinta coloidal, dispositivos de armazenamento de energia e anti-corrosivos.

A polianilina faz parte da família dos polímeros conjugados na qual o nitrogênio serve de elemento de ligação a dois anéis C_6H_4 . Graças ao nitrogênio, interações com ácidos e bases permitem uma variação no estado de oxidação da polianilina, o que as coloca em uma classe de polímeros conjugados de estruturas e propriedades diferentes, caracterizado por uma maior rigidez mecânica e flexibilidade na reatividade química do material [15]. As três formas principais da polianilina, leucoesmeraldina base (LB), esmeraldina base (EB) e pernigranilina base (PB), são mostradas na Fig 2.4 como tetrâmeros. Por motivos que veremos no capítulo 4, nosso estudo será focado no cálculo de estruturas eletrônicas de tetrâmeros. A LB é totalmente reduzida, contendo apenas nitrogênio amina (C-NH-C) e possui apenas anéis da forma benzenóide. A forma 50% oxidada é a EB, onde metade dos nitrogênios são oxidados na forma imina (C-NH=C). Os anéis da forma benzenóide também mudam, e um quarto deles se torna anéis da forma quinóide, contendo duas ligações duplas em paralelo. A PB é a forma totalmente oxidada, contendo todos os nitrogênios na forma imina e metade dos anéis de natureza benzenóide, enquanto a outra metade são anéis quinóides.

Diferentemente da maioria dos sistemas conjugados π que têm estruturas planares, a polianilina faz parte de um grupo molecular que possui uma leve torção na sua espinha dorsal, resultado da repulsão entre os átomos de hidrogênios nos anéis adjacentes e da necessidade de acomodar espacialmente os contra-íons. Muito embora esta torção de alguma forma reduza a extensão do *overlap* dos orbitais p_z , deve ser notado que a conjugação é mantida.

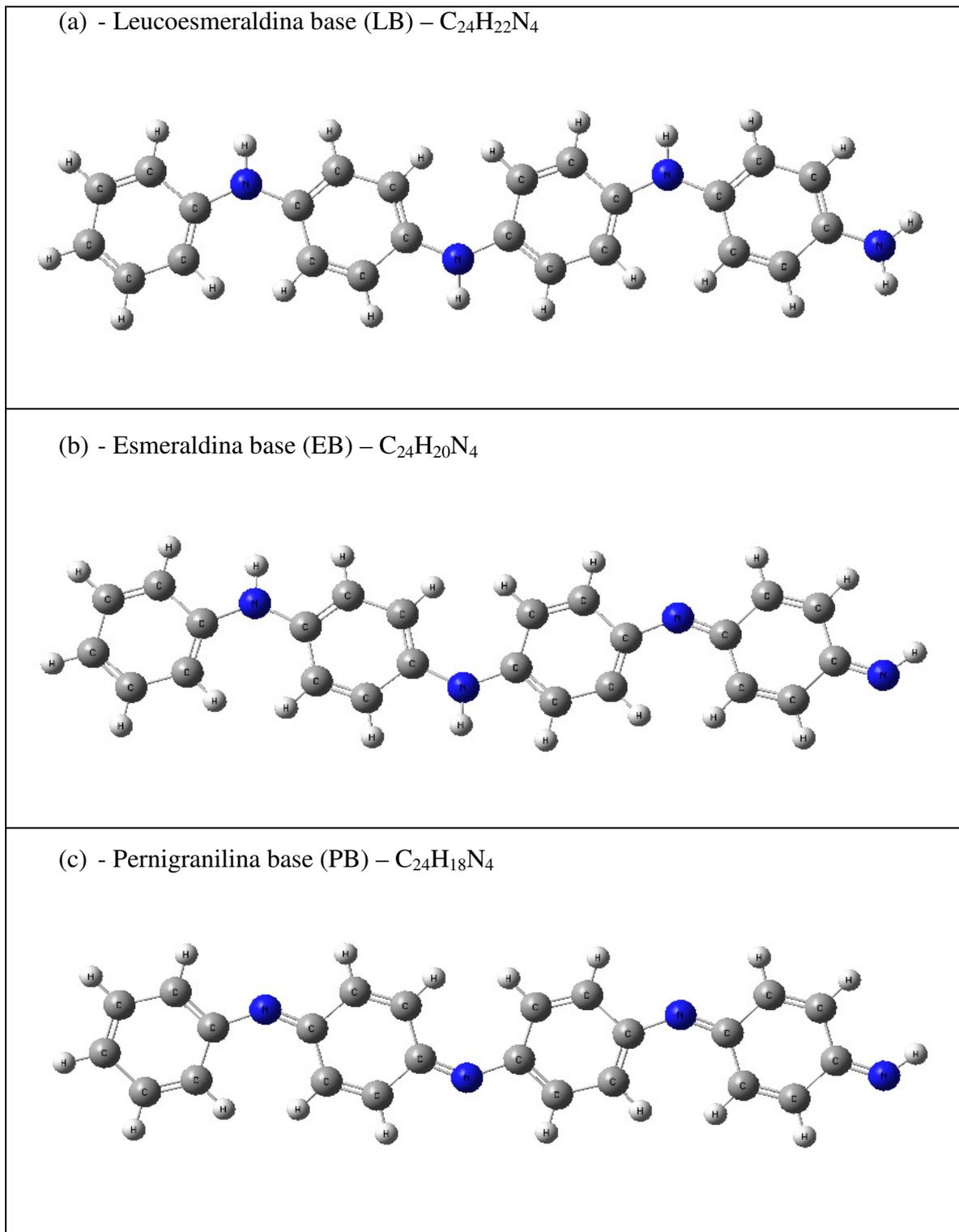


Figura 2.4 – Tetrâmeros de polianilina na sua forma mais reduzida (leucoesmeraldina base), na forma 50% oxidada (esmeraldina base) e na sua forma totalmente oxidada (pernigranilina base).

Um das dificuldades em se manipular a polianilina experimentalmente e, em especial, a esmeraldina, que é a forma mais estudada por sua propriedade de transição

isolante–metal, vem do fato da mesma ter pouca solubilidade em solventes orgânicos. Isto se deve à rigidez de sua cadeia na qual existe uma forte deslocalização do sistema de elétrons π conjugados, além de uma grande interação do polímero com cadeias poliméricas mais próximas. Uma das soluções para contornar essa dificuldade é explorar as propriedades dos polímeros derivados da polianilina, onde grupos substituintes são incorporados na estrutura original do polímero. Nesse caso, são adicionados grupos substituintes que promovem a ligação direta do polímero com o solvente, ocasionando uma separação entre as cadeias mais próximas. Essa é uma técnica muito usada quando se deseja a solubilidade da polianilina em solventes orgânicos ou na água, sendo que nesse último caso são adicionados grupos funcionais polares. Esses polímeros derivados da polianilina são também chamados de polianilinas substituídas.

2.2.1 Condutividade na polianilina

Embora seja fácil obter a oxidação da polianilina, um método mais comum de dopagem desse material se dá através da dopagem ácida, ou dopagem de prótons. Este é um método não-redox, no sentido de que o número de elétrons na espinha dorsal da cadeia é mantido sem alterações. A presença de ácido (HA) resulta na protonação dos átomos de nitrogênio, o que ocorre mais facilmente para os nitrogênios imina. Uma vez protonada, a cadeia polimérica agora se encontra carregada positivamente, e passa a ter contra-íons associados. O grau de protonação depende do estado de oxidação do polímero e do pH da solução ácida [11], [16]. A protonação é um fenômeno reversível, e assim, pode ocorrer a desprotonação do polímero.

A polianilina não dopada (neutra) exibe condutividade na ordem de 10^{-10} S/cm. Quando dopada por oxidação, protonação, ou por ácidos, pode-se ter um significativo aumento na sua condutividade, que chega a valores da ordem de 10 S/m [11].

Uma vez ocorrida a protonação dos átomos de nitrogênio imina, a relaxação geométrica rapidamente se segue, resultando em uma transição quinoidal para benzonoídica (Fig 2.5), representando um bipólaron. O portador de carga bipólaron tem uma energia relativamente alta, e dessa forma é de vida curta. Uma redistribuição de carga e spins produz um pólaron, portador de carga mais estável. A relativa estabilidade da estrutura polarônica é atribuída dentre outras coisas à separação de carga, que diminui assim as repulsões Coulombianas, e leva a um ganho de energia de ressonância [11].

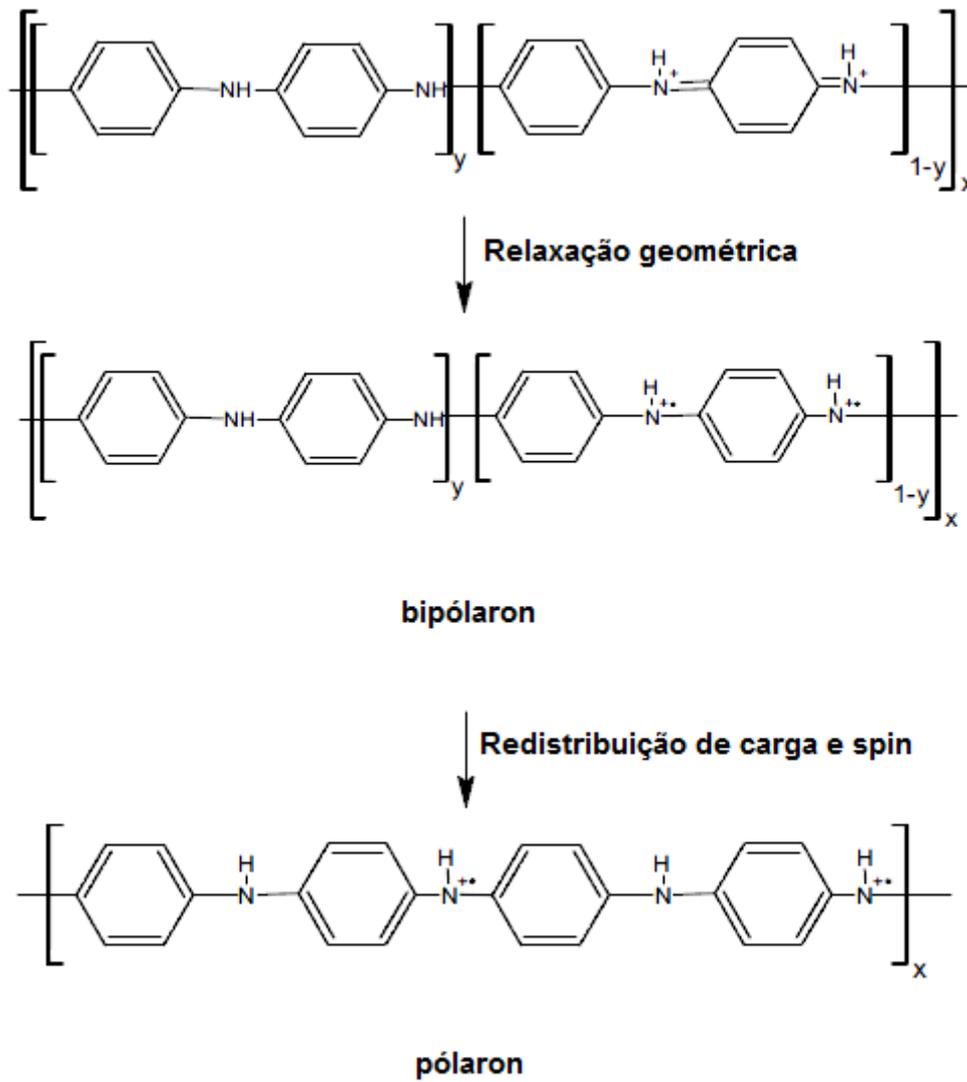


Figura 2.5 – Esquema da protonação da esmeraldina base. Primeiramente ocorre uma relaxação na geometria e, em seguida, uma redistribuição de cargas e spins [11].

Capítulo 3

Fundamentos de Espectroscopia Molecular

3.1 Introdução

Iremos apresentar nesse capítulo alguns tópicos fundamentais de espectroscopia molecular. A inclusão deste capítulo se faz necessária, pois como pretendemos investigar as propriedades ópticas, principalmente a fluorescência, para diferentes configurações de oligômero-nanopartículas de ouro utilizados em nossos cálculos, é essencial termos um entendimento da teoria em volta do problema para a compreensão de nossos resultados.

3.2 Luminescência

Luminescência é a emissão de fótons na região do ultravioleta, visível ou infravermelho a partir de um estado eletronicamente excitado. A palavra luminescência, que vem do Latin (lumen=luz), foi primeiro introduzida “luminescenz” pelo físico e cientista Eihardt Wiedemann em 1888 para descrever todos os fenômenos que envolviam luz que não são apenas associados com a elevação de temperatura, como a luz incandescente. Luminescência é a chamada *luz fria*, e a incandescência, *luz quente*. Os vários tipos de luminescência são classificados de acordo com o modo de excitação (Tabela 3.1).

Tabela 3.1 - Os vários tipos de luminescência [10]

Fenômeno	Modos de excitação
Fotoluminescência (fluorescência, fosforescência, fluorescência “atrasada”)	Absorção de luz (fótons)
Radioluminescência	Radiação de ionização (raios – X, α , β , γ)
Catodoluminescência	Raios catódicos (feixes de elétrons)
Eletroluminescência	Campo elétrico
Termoluminescência	Calor após breve armazenamento de energia (ex. irradiação radioativa)
Quimioluminescência	Processo químico (ex. oxidação)
Bioluminescência	Processos biológicos
Triboluminescência	Forças de fricção e eletrostáticas
Sonoluminescência	Ultra – som

Assim, fluorescência e fosforescência, fenômenos que fazem parte do nosso estudo, são casos particulares da luminescência. A excitação por absorção de um fóton é acompanhada da promoção de elétrons para estados excitados. A emissão de fótons, que traz com ela a desexcitação, corresponde à chamada fotoluminescência, um dos possíveis efeitos físicos resultantes da interação da luz com a matéria, como mostrado na Fig. 3.1.

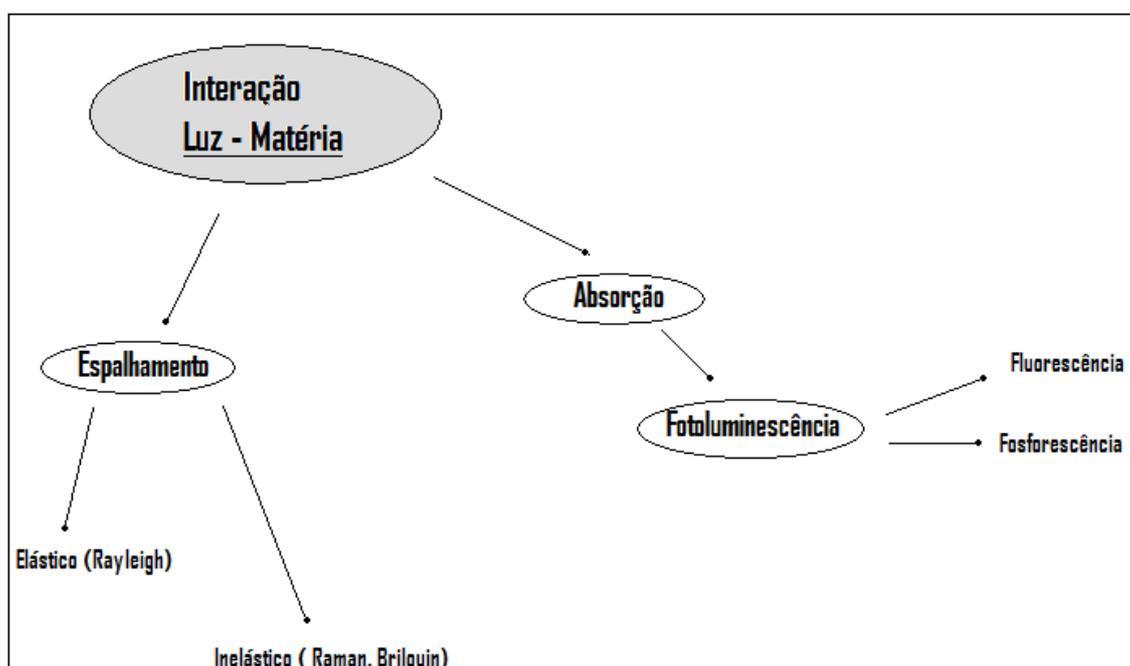


Figura 3.1 - Fluorescência e fosforescência como exemplos de processo de interação luz – matéria.

Além de ser um fenômeno físico, a fluorescência pode também ser vista como um parâmetro investigativo onde se pode estudar a estrutura e a dinâmica da matéria devido à alta sensibilidade das técnicas fluorométricas, características específicas da fluorescência resultantes de interação da molécula emissora com o meio que a envolve e a habilidade de quem usa essa técnica a fim de conseguir informações espaciais e temporais. Vários parâmetros, tais como: pH, pressão, viscosidade, temperatura, presença de “quenchers” (supressores), potencial elétrico, íons, polaridade, e ligações de hidrogênio influenciam a emissão de fluorescência [10].

3.3 Transições eletrônicas/Orbitais Moleculares

A espectroscopia eletrônica refere-se ao estudo das transições eletrônicas entre orbitais de diferentes energias. Em sistemas conjugados, uma transição muito comum envolve a remoção de um elétron do orbital ocupado de mais alta energia, HOMO, para um orbital desocupado de mais baixa energia, LUMO. A diferença de energia entre estes orbitais em moléculas orgânicas normalmente varia de 1.5 eV a 6.0 eV [17], e a transição correspondente dá origem a uma absorção nas regiões ultra-violeta e visível (uv-visível) do espectro.

Uma excitação eletrônica consiste da promoção de um elétron de um orbital de uma molécula no estado fundamental para um orbital não ocupado pela absorção de um fóton. A molécula é então dita estar em um estado excitado. Um orbital σ pode ser formado pela interação direta entre dois orbitais atômicos s, ou entre um orbital atômico s e outro p que têm em comum um eixo colinear de simetria. Tais interações são chamadas de ligação σ . Um orbital π é formado de dois orbitais atômicos p possuindo um *overlap* lateral, como já foi discutido no Capítulo 2. Por exemplo, no etileno (C_2H_4) os dois átomos de carbono são ligados por uma ligação σ e outra π . A absorção de um fóton de energia apropriada pode promover um dos elétrons π para um orbital não ligante denominado π^* , onde a transição correspondente é então chamada $\pi \rightarrow \pi^*$ (Fig. 3.2).

Os orbitais moleculares podem ser descritos em termos de uma combinação linear de orbitais atômicos (LCAO). A combinação dos orbitais 1s de dois átomos de hidrogênio, por exemplo, resulta em dois orbitais no hidrogênio molecular – um orbital molecular ligante, $|\Psi_l\rangle$, e outro orbital molecular anti-ligante, $|\Psi_a\rangle$. Os orbitais são comumente denotados pelos símbolos σ_s e σ_s^* , respectivamente. Os orbitais ligantes formados pela combinação linear dos orbitais atômicos $2p_x$ e $2p_y$ são denotados por σ_p e π_p , respectivamente, enquanto que os orbitais anti-ligantes são denotados por σ_p^* e π_p^* , onde o número de orbitais se mantém constantes antes e depois da ligação. Estes símbolos são comumente abreviados como: σ , π , σ^* e π^* . Outro tipo de orbital molecular relevante para nossa discussão é o orbital não-ligante. Em moléculas poliatômicas, os elétrons não ligantes estão localizados sobre heteroátomos, tais como o oxigênio ou o nitrogênio; um exemplo importante são os compostos que contêm

carbonilas, nos quais o par de elétrons isolados do oxigênio está acomodado no orbital não-ligante 2p localizado sobre o átomo de oxigênio. Os elétrons nos orbitais não-ligantes (orbitais n) podem ser promovidos para os orbitais σ^* e π^* de mais alta energia. A posição relativa dos níveis de energia correspondente ao formaldeído é mostrada na figura a seguir.

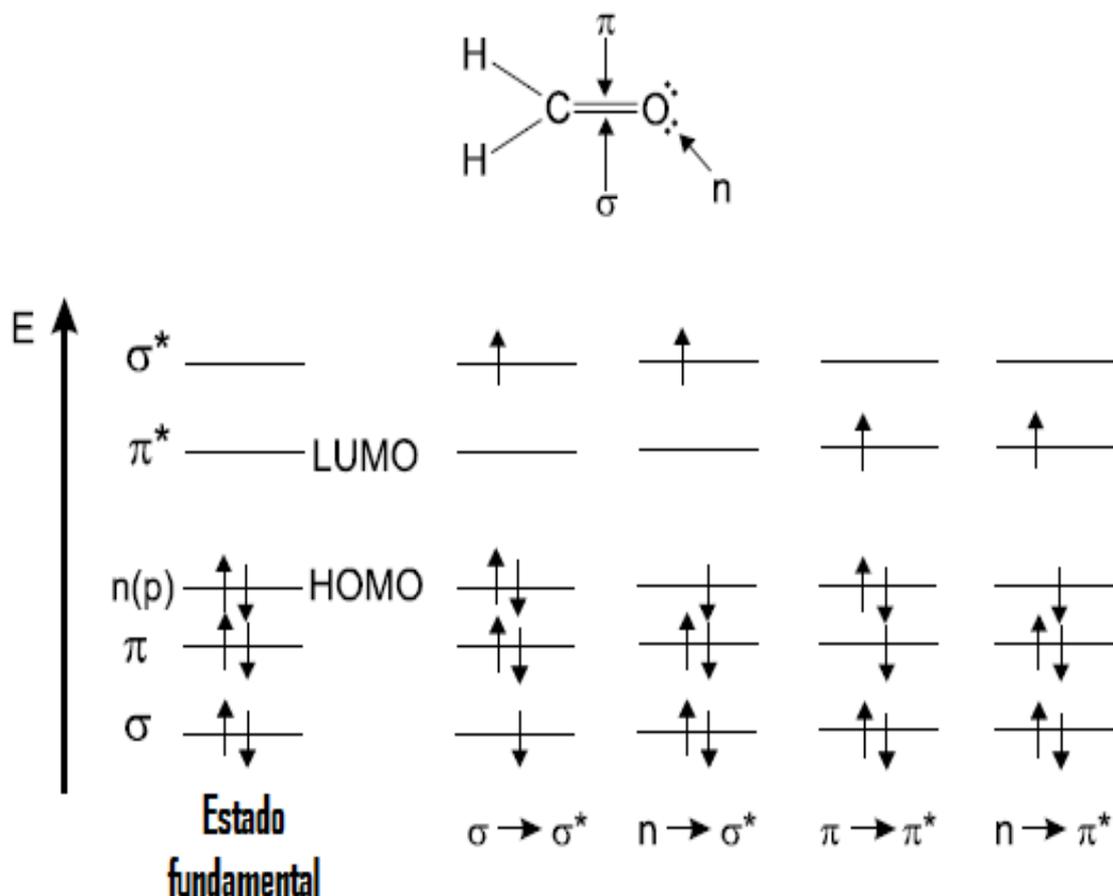


Figura 3.2 - Níveis de energia de orbitais moleculares para o formaldeído [10]

Geralmente a energia de um orbital não-ligante é maior que a dos orbitais σ e π , mas menor que a dos orbitais anti-ligantes. Entretanto, existem casos (como o de moléculas que possuem um alto grau de conjugação) em que a energia do orbital π é maior que a do orbital n . Nesses casos, é necessário menor energia para promover uma transição $\pi \rightarrow \pi^*$ e a banda de absorção correspondente à transição $\pi \rightarrow \pi^*$ irá ocorrer em um comprimento de onda maior que a da transição $n \rightarrow \pi^*$.

3.4 Princípio de Franck-Condon / Momento de Transição

De acordo com a aproximação de Born-Oppenheimer [18], os elétrons se movimentam mais rapidamente do que os núcleos (movimentos vibracionais). A promoção de um elétron para um orbital molecular antiligante, através de uma excitação, leva um tempo de 10^{-15} s, o que é muito mais rápido quando comparado com o tempo característico das vibrações moleculares ($10^{-10} - 10^{-12}$ s). Essa observação é a base do princípio de Franck-Condon [1]: uma transição eletrônica é muito mais provável de ocorrer sem que haja mudanças nas posições dos núcleos em toda a molécula e em sua volta. O estado resultante é chamado de estado de Franck-Condon, e a transição é chamada de transição vertical. À temperatura ambiente, a energia vibracional de quase todas as moléculas corresponde à energia do mais baixo nível vibracional (nível 0), em obediência à distribuição de Maxwell-Boltzmann. As transições do estado fundamental eletrônico podem assim ser consideradas como sendo originadas deste nível. Não existem regras de seleção gerais que governem a mudança no número quântico vibracional quando se passa do estado fundamental para um estado excitado, e as transições do nível 0 do estado fundamental para qualquer nível do estado excitado são possíveis.

É importante salientar o fato de que a função energia potencial para uma molécula diatômica pode ser representada por uma curva bidimensional, como mostrado no topo da Fig. 3.3 para um estado excitado e para o estado fundamental. Já no caso de moléculas poliatômicas, temos que utilizar o centro de massa do sistema a fim de visualizar a mesma curva bidimensional, considerando cada ligação entre um par de átomos por vez.

A intensidade de uma banda de absorção depende do momento de transição e este valor pode ser alto se a separação internuclear, ou configuração nuclear, no instante de transição é tal que a transição ocorre entre estados prováveis da molécula (Fig.3.3). A probabilidade de uma molécula ter uma separação internuclear particular é dada pelo quadrado da função de onda vibracional do sistema, como pode ser visto na Fig. 3.3. A separação internuclear mais provável para uma molécula no nível vibracional 0 do estado fundamental está próxima da separação internuclear, r_e . Se a função probabilidade para um nível vibracional no estado excitado tem um mínimo na separação internuclear correspondente igual a r_e , então o momento de transição para uma transição deste tipo será grande e uma banda intensa será observada no espectro. A Fig. 3.3, onde o estado fundamental e excitados têm a mesma separação internuclear, mostra que a linha vertical representando a transição $0 \rightarrow 0$ conecta estados de máxima probabilidade. Portanto, a banda no espectro de absorção representando a transição $0 \rightarrow 0$ será aquela de intensidade máxima (ver Fig. 3.3).

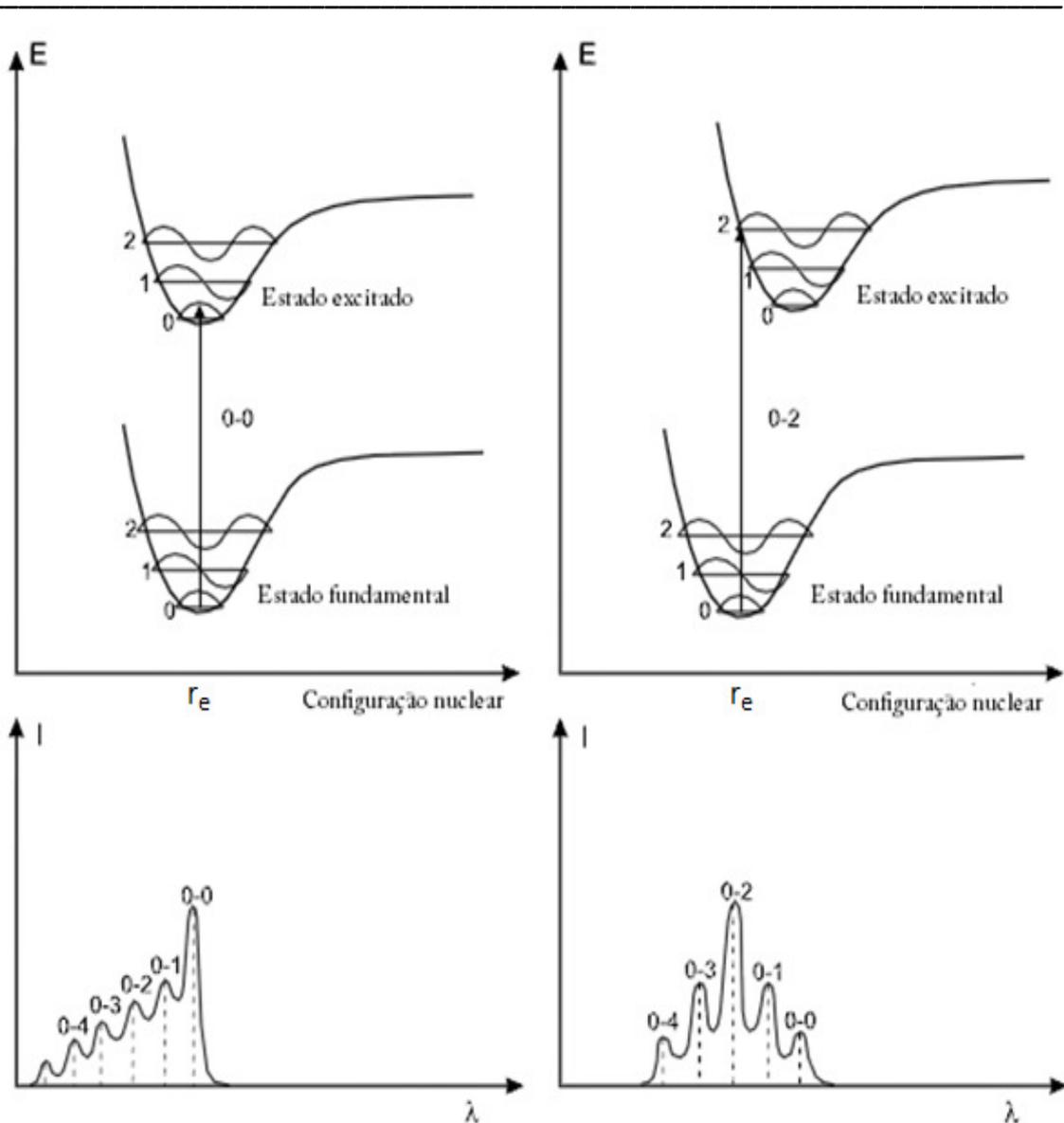


Figura 3.3 - Topo: Mudança no espectro de absorção quando a distância internuclear entre o estado fundamental e o primeiro estado excitado não corresponde ao mesmo valor r_e . Abaixo: Probabilidades de excitação correspondentes [10].

À medida que o número quântico vibracional do estado excitado aumenta, a função probabilidade aumenta próximo aos pontos de retorno (intersecção entre as linhas horizontais e a curva da energia potencial) e decresce entre estes pontos. A separação internuclear máxima no nível vibracional 0 do estado fundamental correspondente a região central dos níveis vibracionais. Neste caso, transições a partir do nível 0 para níveis mais crescentes irão se tornar cada vez menos prováveis, uma vez que o estado de probabilidade máxima nos níveis vibracionais irá ocorrer para separações que diferem cada vez mais da separação de equilíbrio internuclear do estado fundamental. O espectro de absorção será, portanto, uma progressão de bandas de intensidade decrescente (ver Fig. 3.3).

Quando a separação internuclear de equilíbrio no estado excitado é diferente do estado fundamental, o que na grande maioria das vezes ocorre, as curvas podem ser deslocadas uma com relação às outras como mostrado na Fig. 3.3. Nessa figura, a linha vertical do nível 0 intercepta a curva de energia potencial para o estado excitado no ponto de retorno para o nível 2. Do ponto de vista clássico, a probabilidade de termos uma separação internuclear correspondente àquela onde ocorre o ponto de retorno é um máximo, já que a molécula passa a maior parte do tempo nesse ponto, ao longo de uma vibração. Portanto, a linha que representa a transição $0 \rightarrow 2$ conecta estados de máxima probabilidade. Isto fará com que a banda correspondente no espectro seja mais intensa. A probabilidade de transições para outros níveis no estado excitado irá decrescer à medida que o número quântico vibracional cresce ou decresce do valor 2. O espectro aparecerá como uma progressão de bandas de intensidade decrescente em ambos os lados da banda representando a transição $0 \rightarrow 2$, como mostrado na Fig. 3.3.

A intensidade de uma banda de absorção, como já dito antes, é determinada pela probabilidade de ocorrência da transição apropriada. Através de métodos de mecânica quântica, pode ser mostrado que a probabilidade de transição espectral (o momento de transição) de uma transição eletrônica, vibracional ou rotacional de um estado de energia 1 para outro estado de mais alta energia 2 é dada por:

$$\langle \Psi_1 | \mathbf{M} | \Psi_2 \rangle = \int \Psi_1^* \mathbf{M} \Psi_2 d\tau \quad (3.1)$$

onde temos funções de onda de dois estados, M é o momento de dipolo elétrico da molécula e $d\tau$ é um elemento diferencial de volume. Os subscritos 1 e 2, que podem ser representados por i e j para quaisquer outros estados, são números quânticos que podem estar relacionados com a energia eletrônica, a energia vibracional ou a energia rotacional. A intensidade da banda, ou força do oscilador, em um espectro eletrônico, vibracional ou rotacional é proporcional ao quadrado do momento de transição correspondente e, obviamente, a intensidade de uma banda será mensurável apenas se o valor da integral acima for diferente de zero.

$$f = \frac{8\pi^2 m \nu}{3 h e^2} |\langle \Psi_1 | \mathbf{M} | \Psi_2 \rangle|^2 \quad (3.2)$$

onde m e e são a massa e a carga do elétron, respectivamente, ν é frequência da onda e h é a constante de Planck. f é um quantidade adimensional e seus valores são normalizados de tal forma que seu valor máximo é 1.

3.4 Transições radiativas e não radiativas.

A absorção de radiação de comprimento de onda de 500nm corresponde a um ganho energético de aproximadamente 2.5 eV, enquanto que para a absorção de radiação em um comprimento de onda de 200nm o ganho é de aproximadamente 6.2 eV. A absorção da radiação no ultra-violeta e no visível por uma molécula resulta na ocupação de estados de mais alta energia. Naturalmente, tais estados de mais de alta energia têm vida razoavelmente curta, e assim, a molécula rapidamente volta para o estado fundamental através da perda da energia excedente. Existem dois tipos de processos de dissipação de energia pelos quais as moléculas podem liberar a energia absorvida. Um é o chamado processo radiativo, em que energia é perdida por emissão de energia radiante, enquanto o outro é chamado de processo não-radiativo, onde temos processos como colisões intermoleculares ou com as paredes do recipiente, que não envolvem a emissão de fóton.

3.4.1 - Regras de Seleção

A multiplicidade de um estado molecular é um fator importante na caracterização de uma transição eletrônica. A multiplicidade é igual a $2J + 1$, onde J é a soma dos números quânticos, L e S , dos elétrons da molécula. Em um estado onde não existe nenhum elétron desemparelhado em toda a molécula, J será igual a zero e a multiplicidade do estado será, portanto, um. A tal estado, chamado de estado singleto, é atribuído o símbolo S . Por exemplo, na maioria das moléculas orgânicas, os elétrons estão emparelhados no estado fundamental e assim esse estado é simbolizado por S_0 , enquanto S_1, S_2, \dots denotam os sucessivos estados singleto excitados.

A absorção de radiação no uv-visível por uma molécula é geralmente acompanhada pela promoção de um único elétron para um estado não ocupado de energia orbital superior. A orientação do spin eletrônico pode ser mantida ou revertida após uma excitação. No primeiro caso, o estado excitado da molécula tem todos os elétrons emparelhados em orbitais, exceto dois, que estão em orbitais diferentes mas que têm spins opostos. Nesse caso, a multiplicidade de spin ainda é igual a um, já que a soma dos números quânticos de spin ainda é zero, e o estado é chamado de um estado singleto excitado (S_1, S_2, \dots). Se a orientação do spin do elétron promovido for revertida após a excitação, então a multiplicidade será três (já que agora J é igual a um) e temos os chamados estados tripleto excitados (T_1, T_2, \dots). Para cada estado excitado singleto existe sempre um estado excitado tripleto correspondente de menor energia, como pode ser visto na Fig. 3.5.

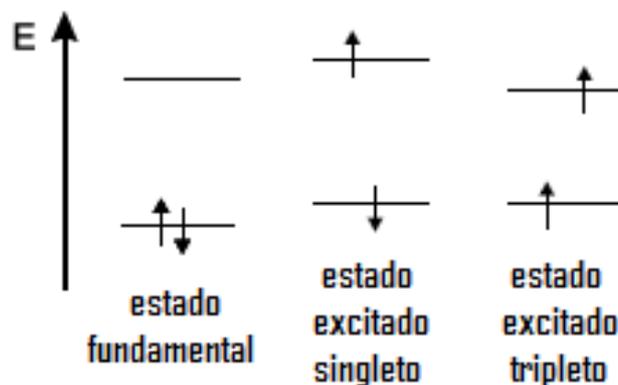


Figura 3.4 - Distinção entre estados excitados singlete e tripleto [10].

A energia mais baixa de um estado tripleto é consequência do princípio de exclusão de Pauli, que diz que elétrons com spins paralelos em diferentes orbitais não podem ocupar o mesmo lugar no espaço simultaneamente. Como este princípio não se aplica, no caso da interação de dois elétrons que formam um estado singlete, há em média uma maior repulsão colombiana no estado singlete que no estado tripleto, de modo que o primeiro tem energia maior. As energias relativas de estados singletos e tripletos de moléculas estão indicadas no diagrama dos níveis energia da Fig. 3.5.

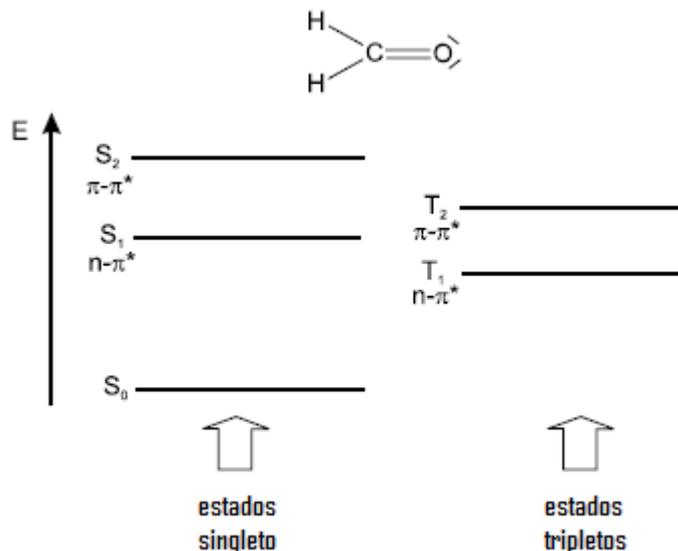


Figura 3.5 - Diferença de energia entre os estados singlete e tripleto, usando o formaldeído (CH₂O) como exemplo [10].

Resumindo, vimos que uma molécula pode ser excitada diretamente do estado fundamental S_0 para um estado excitado singlete por absorção de radiação de comprimento de onda apropriado, mas uma transição para um estado tripleto só pode

acontecer se houver uma reversão da orientação de spin do elétron que está sendo excitado. A vida média de uma molécula em um estado excitado de mais alta energia singlete (S_2, S_3, \dots) ou tripleto (T_2, T_3, \dots) é extremamente curta. Dentro de um intervalo da ordem de 10^{-13} s existe uma transferência sem emissão de radiação da molécula para seu meio e a molécula é desativada para um estado singlete (S_1) ou tripleto (T_1) de mais baixa energia. Uma vez que a molécula se encontre em qualquer um desses estados, a energia pode ser dissipada por emissão de radiação.

3.4.2 - Processos radiativos: Fluorescência e Fosforescência

A fluorescência ocorre quando a radiação emitida envolve uma transição entre estados de mesma multiplicidade de spin, por exemplo, $S_2 \rightarrow S_3$. Já a fosforescência, corresponde a uma transição entre estados de diferentes multiplicidades, por exemplo, $T_1 \rightarrow S_1$.

A relação entre o espectro de absorção, fosforescência e fluorescência para uma molécula com um estado fundamental singlete está ilustrada na Fig. 3.6. Após a absorção de radiação, a molécula pode ser excitada para um nível vibracional superior ao primeiro estado excitado singlete, ou acabar neste nível após a desativação a partir de um nível de energia superior. O excesso de energia vibracional é rapidamente perdido por uma desativação por colisão e a molécula finaliza no nível vibracional mais baixo antes que a fluorescência seja emitida. A emissão associada à fluorescência corresponde à transição do nível vibracional mais baixo do primeiro estado excitado singlete para os vários níveis vibracionais do estado fundamental. Podemos ver na Fig. 3.6 que existe uma relação muito próxima entre o espectro de absorção e o espectro de fluorescência, no espectro de absorção o espaçamento entre as bandas é igual à diferença de energia entre os níveis vibracionais do estado excitado, já no espectro de fluorescência diferença é entre os níveis vibracionais do estado fundamental.

Já a fosforescência, resulta de uma transição radiativa do estado vibracional mais baixo do primeiro estado tripleto para os vários níveis vibracionais do estado fundamental singlete. Como a energia do estado tripleto de mais baixa energia é menor que a do estado excitado singlete de mais baixa energia, a fosforescência ocorre num comprimento de onda maior que o da fluorescência. As transições entre os estados de diferentes multiplicidades são proibidas por regra de seleção e conseqüentemente a fosforescência é geralmente menos intensa, já que a fluorescência corresponde a uma transição entre estados de mesma multiplicidade. Além da diferença de intensidade, a fluorescência difere da fosforescência pelo fato de ocorrer geralmente depois de cerca de 10^{-6} s que a luz que excitou o sistema foi suprimida, enquanto que a fosforescência pode ser emitida em tempos que podem chegar até vários segundos após o final da excitação.

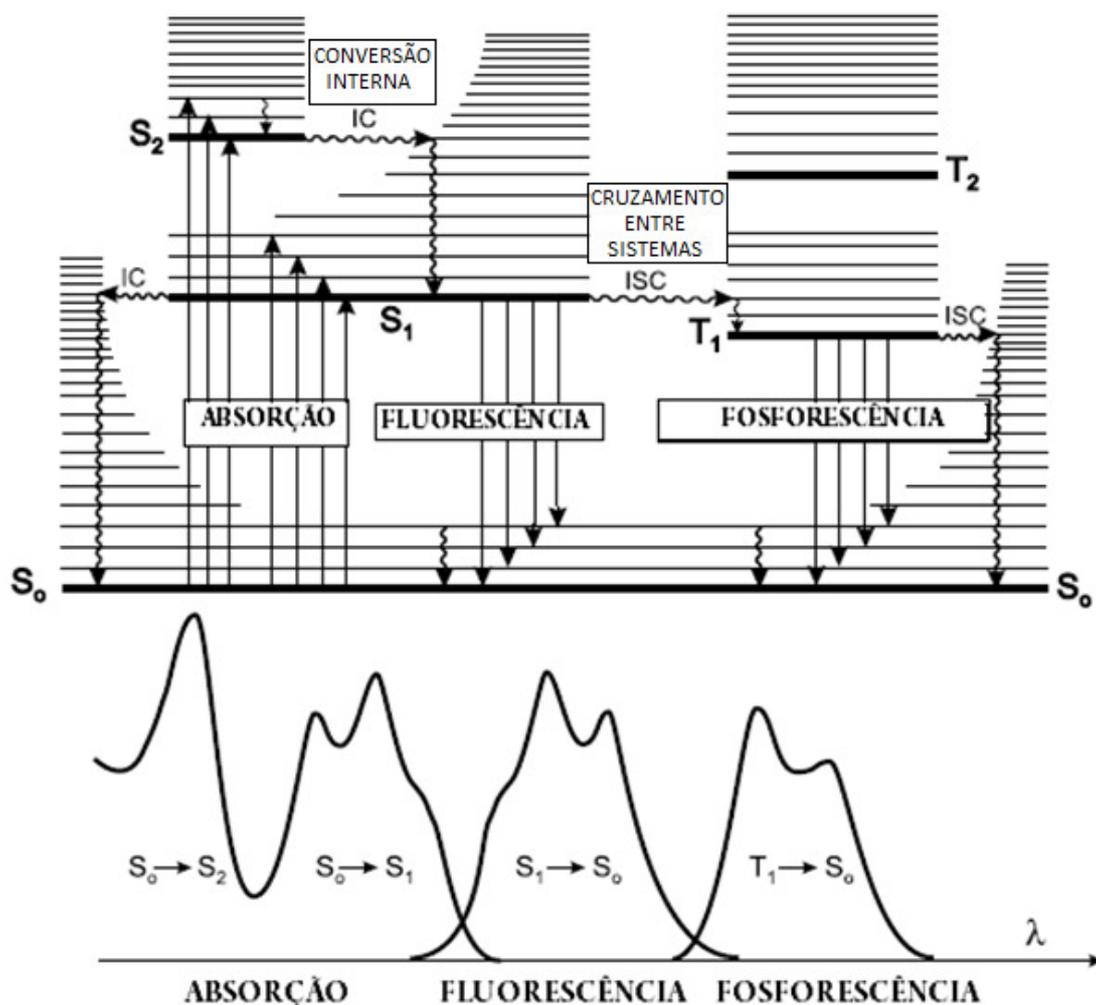


Figura 3.6 - Relação entre os espectros de absorção, fluorescência e fosforescência [10].

A fosforescência pode ser observada apenas se a taxa de transferência do primeiro estado excitado singleto (S_1) para o estado tripleto associado (T_1) for comparável ou maior que a taxa de desativação do estado singleto S_1 para o estado singleto fundamental S_0 .

3.4.3 - Processos não radiativos

A maioria dos compostos não apresenta espectros de fluorescência nem de fosforescência, mas para aqueles que as exibem, a energia emitida tanto por um processo quanto pelo outro é geralmente menor que a energia absorvida. Obviamente existem outros processos através dos quais a energia pode ser perdida de modo a desativar a molécula. São estes processos que discutiremos agora.

Ao absorver radiação, uma molécula pode ser excitada do mais baixo nível vibracional do estado fundamental para um nível vibracional mais elevado do estado

excitado. Para moléculas em solução, as colisões moleculares com o solvente resultam numa rápida desativação do estado excitado, provavelmente de um nível vibracional por vez, com a energia vibracional sendo transferida para o solvente como energia cinética.

Se outra curva de energia potencial cruza aquela que corresponde a um estado excitado, então durante um processo de desativação vibracional, a molécula, no percurso de uma vibração, passará pelo ponto de intersecção das curvas. No ponto de cruzamento, a molécula pode mudar para a configuração representada pela curva de energia potencial S' , ou pode ficar na configuração representada pela curva de energia potencial representada por S_1 . Se a molécula permanecer na configuração representada por S_1 , então o processo de desativação vibracional irá continuar até que outro ponto de cruzamento seja atingido. A mudança de um estado excitado para outro é conhecida como *conversão interna* (IC). Já para cruzamentos entre estados de multiplicidades diferentes, ditas transições proibidas, temos o chamado *cruzamento entre sistemas* (ISC), como ilustrado na Fig. 3.6. Para moléculas poliatômicas, pode existir uma série de superfícies de energia potencial que se cruzam, e se uma destas superfícies cruzarem a superfície do estado fundamental, então a molécula poderá, eventualmente, retornar ao estado fundamental antes que qualquer emissão de radiação aconteça. Se uma molécula for inicialmente excitada para um estado de energia eletrônica com energia mais alta que a do primeiro estado excitado, então ela quase que certamente irá retornar ao primeiro estado excitado antes que haja tempo de ocorrer uma emissão de radiação. Entretanto, uma vez no primeiro estado excitado, a energia remanescente pode ser perdida tanto por processos radioativos quanto por processos não radioativos.

3.5 Dependência da agregação do polímero no espectro óptico

O espectro de absorção e emissão de polímeros conjugados geralmente apresenta uma banda larga, o que pode ser explicado tanto pela poli-diversidade do material, quanto pela existência de interações internas na cadeia do polímero. Mudanças espectrais são observadas como uma resposta dos polímeros conjugados a estímulos externos, como a temperatura, presença de íons, pH, polaridade, dentre outros.

Deslocamentos no espectro de absorção e emissão estão fortemente associados com mudanças conformacionais na espinha dorsal do polímero e/ou o grau de interações internas na cadeia do polímero. Desvios do ângulo de torção entre anéis do polímero, através de rotação ao redor das ligações σ , terão influência sobre o comprimento da conjugação de um polímero conjugado. Em uma mudança de conformação não planar para uma planar, o ângulo de torção se aproximará de 180° (na conformação trans) ou 0° (na menos comum conformação cis), do que resultará um maior comprimento da

conjugação, visto como um “red shift” (deslocamento para o vermelho) no espectro de absorção e emissão [2].

Uma estrutura mais planar aumenta a chance de possíveis migrações internas de energia na cadeia polimérica devido à maior proximidade nas ligações π nas cadeias poliméricas, acarretando assim em um “red shift” no espectro óptico (preserva a conjugação π). “Red shifts” associados com a agregação são muitas vezes vistos como uma nova estrutura vibracional, um ombro distinto nos comprimentos de onda de maior tamanho do espectro visível. A intensidade da emissão de um polímero conjugado é altamente dependente da agregação, uma consequência de uma maior probabilidade de um decaimento não radiativo na fase agregada. A diferença de intensidade no espectro de absorção ou emissão entre estados separados e agregados é de uma ordem de grandeza.

Capítulo 4

Análise e Discussão de Resultados

4.1 Introdução

No presente capítulo, analisaremos resultados para os espectros de absorção e fluorescência, e a localização espacial dos orbitais moleculares de fronteira (orbitais moleculares próximos ao *gap* óptico) e seus respectivos diagramas de energia, todos obtidos a partir de cálculos teóricos de caráter *ab initio* nas seguintes configurações: para cada um dos três estados de oxidação da polianilina, variamos o número de átomos¹ (1, 3 e 5) presentes no aglomerado de ouro ligado às extremidades do polímero através do átomo de enxofre, tratando a molécula tanto em uma conformação plana quanto não plana. É nossa expectativa que, com base nesses resultados, tenhamos dados suficientes para analisarmos a influência dos aglomerados de ouro sobre as propriedades ópticas e elétricas da polianilina, do que poderá ser identificado em um nanocompósito de propriedades particulares.

4.2 Metodologia computacional

Utilizamos o software Gaussian03 [19] para nossos cálculos em um cluster com até 22 processadores trabalhando em paralelo. Para a otimização da geometria do estado fundamental, utilizamos o método Hartree-Fock restrito (Apêndice B) (uma vez que todas as configurações usadas continham um número par de elétrons) com base 6-31G [20] para todos os átomos, com exceção do ouro, na qual fizemos uso da base LANL2DZ [20], indicada para átomos pesados que estejam além da terceira linha da tabela periódica (desconsiderando a linha do H e do He). O mesmo vale para a otimização da geometria do primeiro estado excitado, estado de interesse para estudo de transições radiativas (Capítulo 3), no nosso caso, fluorescência.

1 – Foi escolhida uma quantidade ímpar de átomos de ouro ligada às extremidades do oligômero devido a uma maior difusão de tal assunto na literatura.

Para o caso planar, chegamos a um mínimo local na superfície do potencial de energia através do processo de otimização da molécula na qual “montamos” planarmente a molécula usando o software GaussView3, de tal forma que sua geometria se manteve plana até o fim de sua otimização, mesmo levando em conta a repulsão entre os átomos de hidrogênio. Isso pode ser entendido como um vínculo de planaridade. Para o caso não planar, ao construirmos a molécula antes do processo de otimização da geometria, deslocamos um hidrogênio de um dos anéis da polianilina de maneira que o mesmo saía do plano da molécula. Dessa forma, encontramos um mínimo local (ou até mesmo global) de energia diferente do encontrado na configuração planar.

No que tange ao cálculo do espectro eletrônico, usamos o método de interação de configuração simples restrita (RCIS) (Apêndice B) utilizando o mesmo esquema de funções de base citado no parágrafo acima. Nos cálculos de absorção, usamos 80 estados excitados. Já para os cálculos de fluorescência, otimizamos a geometria do primeiro estado excitado utilizando 20 estados excitados e em seguida, determinamos o espectro da geometria otimizada com 80 estados excitados. O motivo de nos limitarmos ao uso de 20 estados excitados para o cálculo de otimização de geometria do primeiro estado excitado se deu através de uma prévia análise de resultados satisfatórios/tempo computacional gasto.

Vale salientar que apesar do método CIS ser uma ferramenta teórica bastante usada em muitos cálculos de excitações, ele é um método que superestima o espectro óptico apresentando transições um pouco além de seu original comprimento de onda, o que não nos afeta por estamos interessados na tendência de comportamento do espectro óptico quando adicionamos átomos de ouro ao sistema. Por outro lado, não deve ser esquecido também, que estamos trabalhando com métodos de primeiros princípios e átomos metálicos, o que gera uma significativa demanda em termos de tempo computacional.

4.3 Modelo molecular

Em sua maioria, a estrutura molecular da polianilina usada em nossos cálculos se constitui de tetrâmeros. A fim de melhor se aproximar de uma molécula polimérica [21] de inúmeros monômeros, mantivemos apenas um anel na extremidade do oligômero, e conservamos quatro átomos de nitrogênio no oligômero, como pode ser observado na Fig. 2.4 (Capítulo 2). Para a junção METAL – MOLÉCULA, usamos enxofre como intermediador da ligação. Sua inclusão no sistema se dá por sua excelente afinidade para com o ouro [22, 23] e por não modificar as propriedades ópticas do polímero. Na Fig. 4.1 mostramos a estrutura da polianilina, exemplificada por sua forma esmeraldina, ligada ao enxofre. Ligamos o aglomerado de átomos de ouro nas extremidades do oligômero pelo fato de já haverem referências [24, 25], ainda que para o estudo de

transporte cargas na molécula (que não é o nosso caso), procedendo de maneira semelhante.

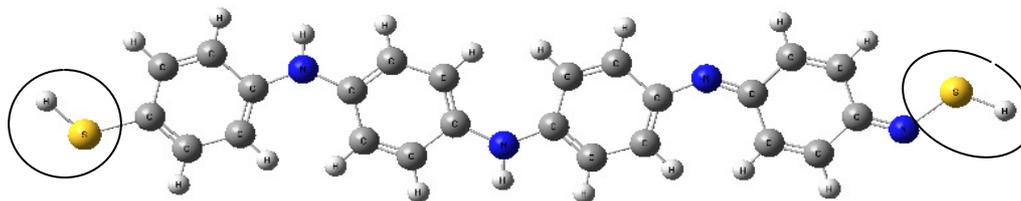


Figura 4.1 - Esmeraldina ligada a um grupo tiol em cada extremidade.

No aglomerado, utilizamos um número crescente de átomos de ouro (1, 3 e 5) a cada extremidade do oligômero, como podemos ver na Fig.4.2 (mais uma vez, para o caso da esmeraldina). Importante salientar que não utilizamos aglomerados com geometria pré-otimizada, todo o sistema, $Au_n - S - PANI - S - Au_n$, foi otimizado de uma só vez.

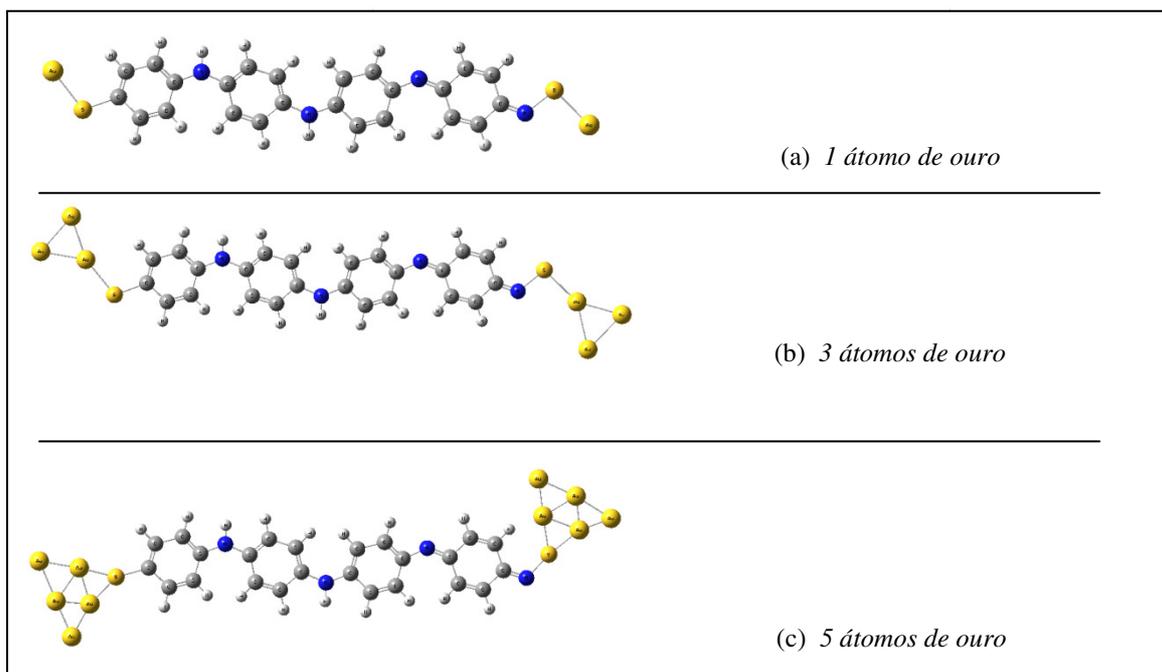


Figura 4.2 – Diferentes geometrias para os aglomerados - S - $(Au)_n$ ligadas a cada extremidade dos tetrâmeros de polianilina usados para a otimização de geometria.

A geometria dos pequenos aglomerados de ouro utilizada nos cálculos foi escolhida com base nos resultados da literatura [22], onde foram selecionados aqueles considerados os mais estáveis para cada um dos valores de n previamente a otimização de sua geometria. Para o caso não planar, a busca por um mínimo local de energia leva

o nanocompósito a uma estrutura torcida com os mais variados ângulos diedrais conseqüência de: efeitos de conjugação, que favorecem a estrutura plana, e a repulsão entre os hidrogênios, que favorece a forma não-plana [26].

Todos os nossos resultados foram colhidos usando o tetrâmero de polianilina como modelo molecular. A exceção ocorreu quando comparamos as propriedades ópticas entre o nanocomposto contendo tetrâmero e outro, contendo octâmero. Também vale ressaltar que todos os casos estudados aqui tratam do nanocomposto na conformação não planar (3D), exceto quando comparamos as propriedades ópticas entre o sistema com a geometria plana e não plana.

A fim de representar os espectros de absorção ou emissão, geralmente são usadas convoluções de gaussianas ou lorentzianas. Mas no nosso caso se faz necessário identificar com maior precisão que estados estão envolvidos nas principais transições eletrônicas. Para tal, fizemos uso de um gráfico que mostra os picos de cada transição de maneira isolada, com intensidades não normalizadas, o que nos dá informação a respeito das variações de intensidade entre os diferentes espectros.

A fim de analisar todos os resultados, iremos trabalhar com quatro parâmetros. São eles: tamanho do aglomerado, grau de oxidação, planaridade do nanocomposto e o tamanho do oligômero.

4.4 Análise: Variação do tamanho do aglomerado para um mesmo grau de oxidação da polianilina.

Aqui, variaremos o tamanho do aglomerado ligado as extremidades do oligômero da polianilina na forma leucoesmeraldina, esmeraldina e pernigranilina.

a) Leucoesmeraldina

No caso da leucoesmeraldina observamos uma diminuição na intensidade dos espectros (Fig. 4.3) de absorção e fluorescência quando adicionamos átomos de ouro no sistema. Observamos também o surgimento de picos próximos à região do visível em todos os aglomerados contendo ouro. Com cinco átomos de ouro no sistema, observamos no espectro de fluorescência um pico com força do oscilador no valor de 0,25 de intensidade na região do visível com comprimento de onda 660nm, cuja origem surge de uma transição HOMO – LUMO.

Análise e Discussão de Resultados

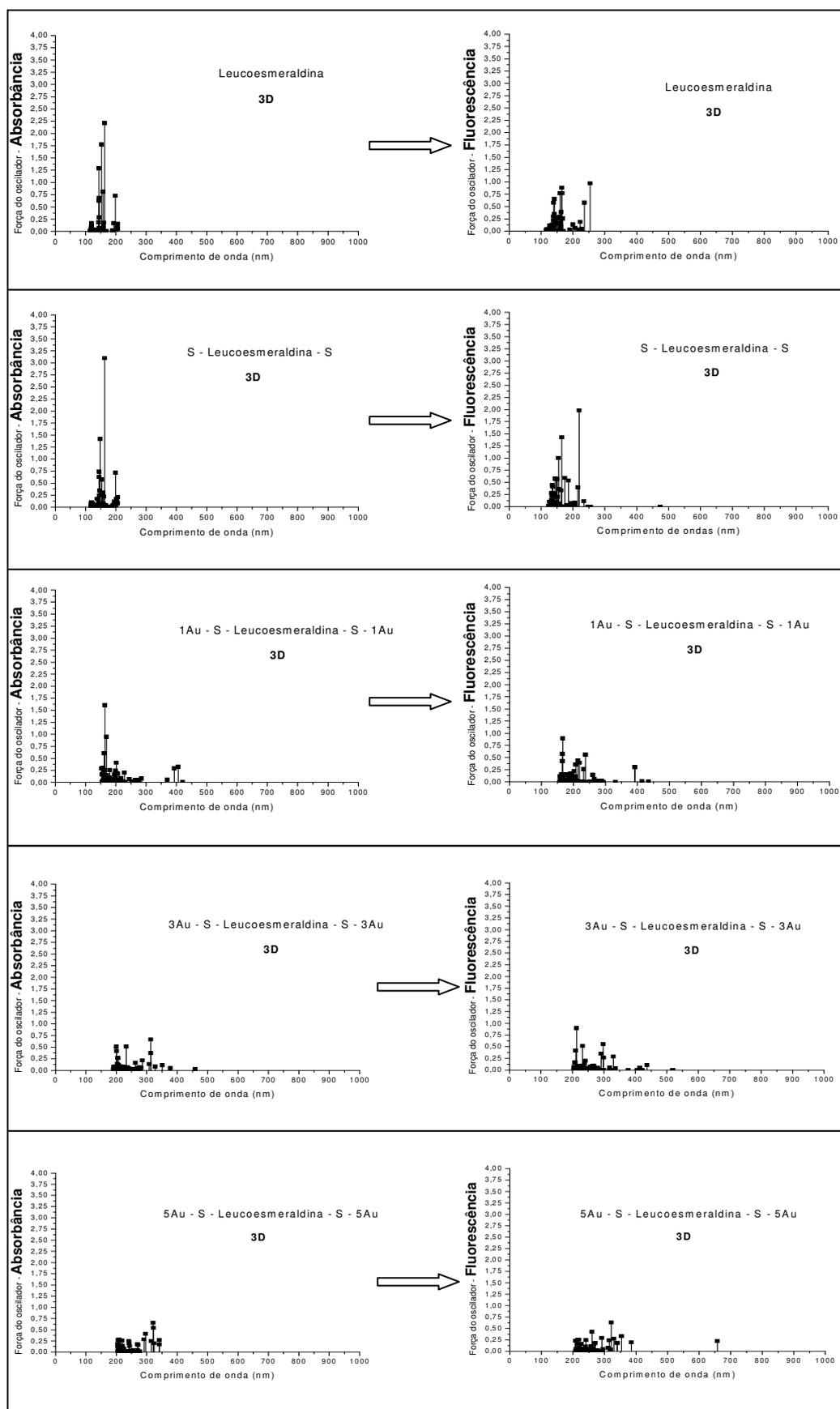
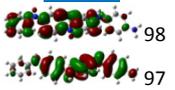
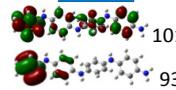
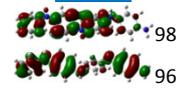
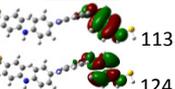
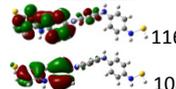
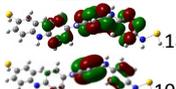
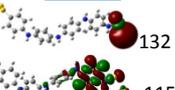
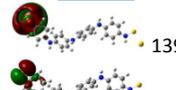
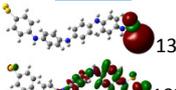
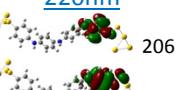
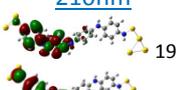
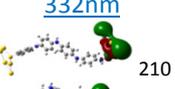
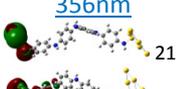


Figura 4.3 - Espectros de absorção e fluorescência para diferentes tetrâmeros de leucoesmeraldina, em uma conformação não planar, ligados em cada extremidade a um aglomerado - S - (Au)_n, onde n = 1, 3 e

5.

Análise e Discussão de Resultados

Tabela 4.1 – Identificação das três transições mais intensas com os seus respectivos orbitais para todas as configurações na forma leucoesmeraldina no espectro de fluorescência.

	1° λ (orbitais)	2° λ (orbitais)	3° λ (orbitais)
leucoesmeraldina	<u>260nm</u>  98 97	<u>164nm</u>  101 93	<u>165nm</u>  98 96
S – leucoesmeraldina – S	<u>223nm</u>  113 124	<u>160nm</u>  116 108	<u>151nm</u>  118 109
1Au – S – leucoesmeraldina – S – 1Au	<u>170nm</u>  132 115	<u>164nm</u>  139 123	<u>240nm</u>  132 103
3Au – S – leucoesmeraldina – S – 3Au	<u>220nm</u>  206 169	<u>298nm</u>  173 168	<u>210nm</u>  193 168
5Au – S – leucoesmeraldina – S – 5Au	<u>332nm</u>  210 202	<u>270nm</u>  209 192	<u>356nm</u>  214 207

Com o auxílio da Fig. 4.3, analisaremos os três picos de maior força do oscilador nos espectros de fluorescência, através da análise de localização espacial dos orbitais moleculares envolvidos em tais transições (Tabela 4.1).

Não só as transições de maior força do oscilador, mas todas as transições representadas em todos os espectros mostram uma regra geral entre os orbitais ligados às transições correspondentes. Como pode ser visto na tabela acima, os orbitais moleculares correspondentes a uma transição parecem sempre estão do mesmo lado da molécula seja qual for a configuração (por exemplo, a força do oscilador de 3° maior intensidade para a leucoesmeraldina com o aglomerado de 5 átomos de ouro, apresentam os orbitais 207 – 214, cuja se encaixam na regra). Essa regra geral pode ser interpretada como sendo uma consequência do princípio de Franck-Condon (Capítulo 3).

No diagrama de energia para o sistema com a leucoesmeraldina, Fig. 4.4, vemos que quando aumentamos o tamanho do aglomerado de ouro no sistema, o nível de energia dos estados não ocupados do composto têm, na média, uma queda de energia de aproximadamente 4 eV. Outro fato que fica evidente na figura é a tendência em se formar bandas de energia quando aumentamos o número de átomos de ouro, o que fisicamente já seria de se esperar devido às propriedades do metal se tornarem dominante no sistema. A energia do *gap* que antes era de 9,551 eV cai progressivamente até 3,374 eV, mas ao adicionarmos mais átomos de ouro, ela volta a aumentar para 5,388 eV. Observamos um processo de convergência na diminuição do *gap* óptico, mais uma vez indicando a forte influência do ouro no sistema.

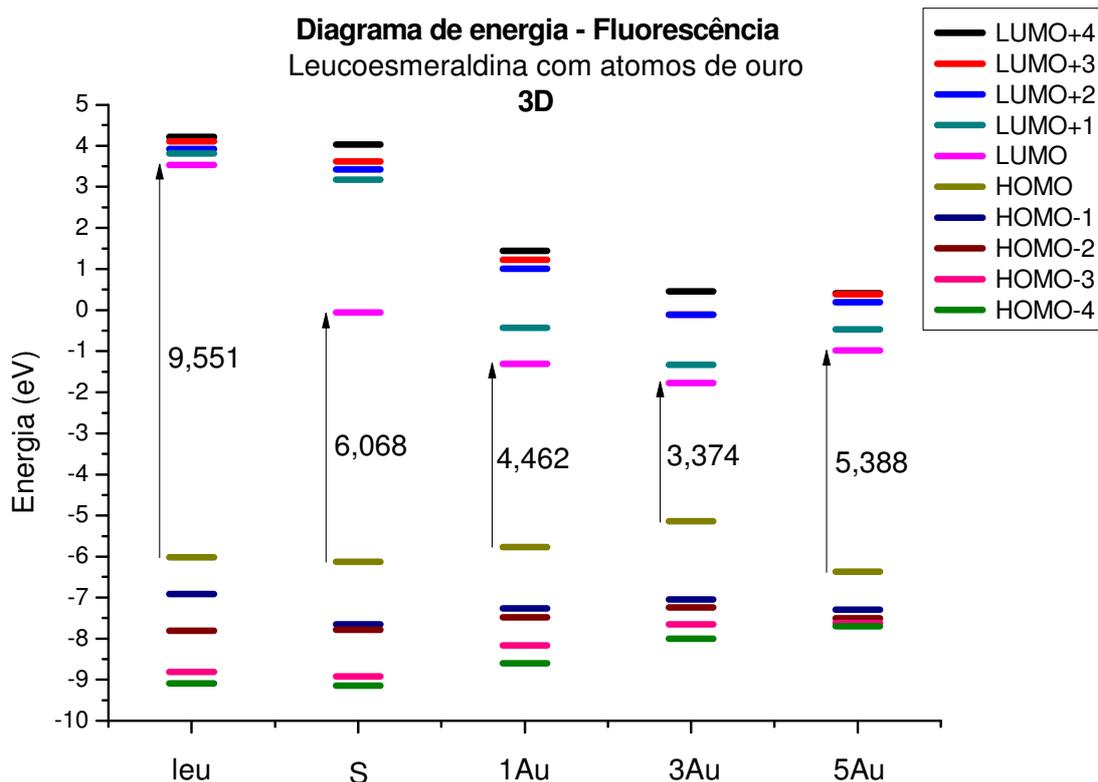


Figura 4.4 - Diagrama de energia do tetrâmero na forma leucoesmeraldina em uma conformação não planar, ligados em cada extremidade a um aglomerado - S - (Au) n , onde $n = 1, 3$ e 5 .

Uma maneira de melhor entender o comportamento do espectro de fluorescência de todas as configurações resulta da análise do comportamento dos orbitais moleculares de fronteira. Para tal, estudamos em cada caso os cinco orbitais moleculares ocupados de mais alta energia, os cinco orbitais moleculares não ocupados de menor energia, além daqueles que mesmo não estando nessa faixa de energia, participam ativamente das principais transições.

Na Fig. 4.5, vemos como se comportam os orbitais de fronteira à medida que vamos adicionando átomos de ouro na leucoesmeraldina. Como podemos ver, os estados ocupados e os não ocupados são significativamente modificados já a partir do sistema com um átomo de ouro em cada extremidade, indicando a forte influência que um único par (um átomo em cada extremidade) de ouro faz no nanocompósito. Outro fato curioso se dá pela localização dos orbitais moleculares nos aglomerados de ouro, principalmente nos orbitais não ocupados.

Análise e Discussão de Resultados

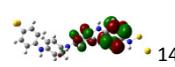
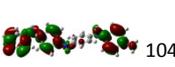
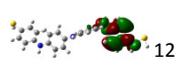
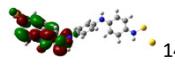
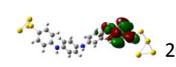
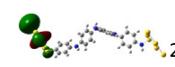
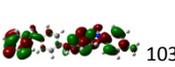
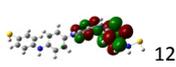
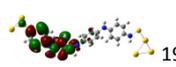
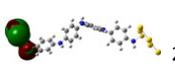
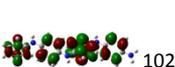
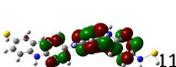
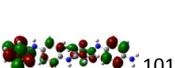
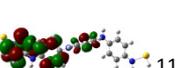
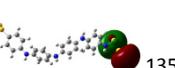
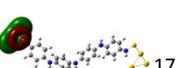
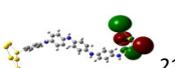
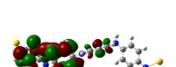
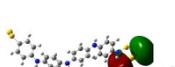
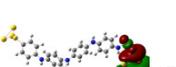
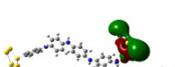
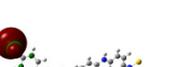
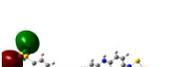
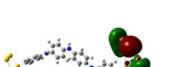
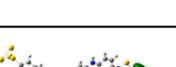
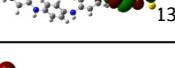
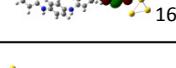
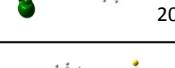
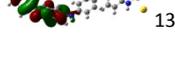
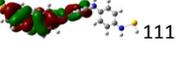
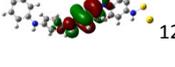
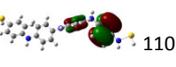
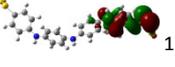
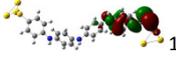
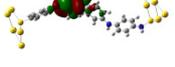
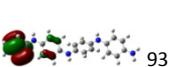
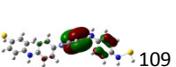
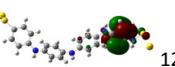
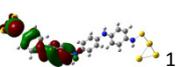
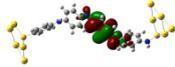
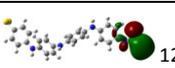
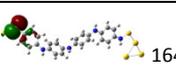
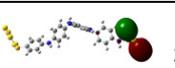
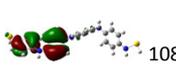
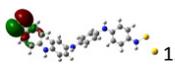
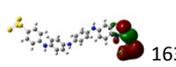
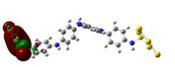
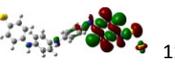
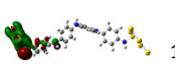
Leu	S	1Au	3Au	5Au	
 108		 145			
 104	 124	 140	 206	 218	
 103	 120	 139	 193	 214	
 102	 118	 136	 174	 212	LUMO+4
 101	 117	 135	 173	 211	LUMO+3
 100	 116	 134	 172	 210	LUMO+2
 99	 115	 133	 171	 209	LUMO+1
 98	 114	 132	 170	 208	LUMO
 97	 113	 131	 169	 207	HOMO
 96	 112	 130	 168	 206	HOMO-1
 95	 111	 129	 167	 205	HOMO-2
 94	 110	 128	 166	 204	HOMO-3
 93	 109	 127	 165	 203	HOMO-4
 92	 106	 124	 164	 202	
	 108	 123	 163	 201	
	 103	 115	 158	 194	
		 157	 192		

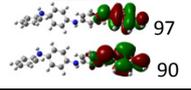
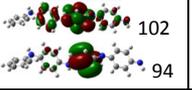
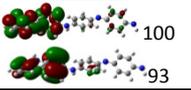
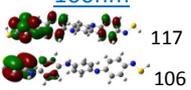
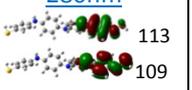
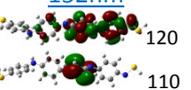
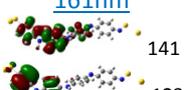
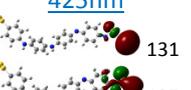
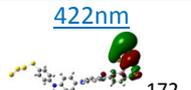
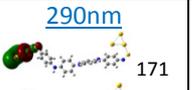
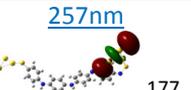
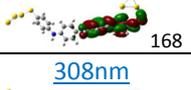
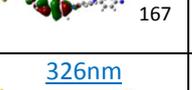
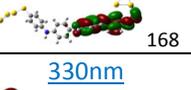
Figura 4.5 - Orbitais moleculares do tetrâmero com sua numeração correspondente na forma leucoesmeraldina ligados em cada extremidade a um aglomerado - S - (Au)_n, onde n = 1, 3 e 5.

A seguir, vamos analisar os resultados para o sistema com o oligômero na forma esmeraldina. Mais uma vez, estudando o espectro de fluorescência, localização espacial dos orbitais moleculares e seus níveis de energia.

b) Esmeraldina

Da mesma forma que no caso da leucoesmeraldina, analisaremos na Tabela 4.2 os orbitais moleculares correspondentes às transições com maior força do oscilador nos espectros de fluorescência.

Tabela 4.2 – Identificação das três transições mais intensas com os seus respectivos orbitais para todas as configurações na forma esmeraldina no espectro de fluorescência.

	1° λ (orbitais)	2° λ (orbitais)	3° λ (orbitais)
esmeraldina	<u>275nm</u> 	<u>153nm</u> 	<u>161nm</u> 
S – esmeraldina – S	<u>160nm</u> 	<u>280nm</u> 	<u>152nm</u> 
1Au – S – esmeraldina – S – 1Au	<u>161nm</u> 	<u>330nm</u> 	<u>425nm</u> 
3Au – S – esmeraldina – S – 3Au	<u>422nm</u> 	<u>290nm</u> 	<u>257nm</u> 
5Au – S – esmeraldina – S – 5Au	<u>308nm</u> 	<u>326nm</u> 	<u>330nm</u> 

Mais uma vez observamos que todas as transições (representadas na Tabela 4.2 pelas três transições mais intensas) observadas nos espectros de fluorescência se adequam à regra geral que prevê que os orbitais moleculares correspondentes a uma transição devem estar localizados na mesma região da molécula, seja qual for a configuração.

Na Fig. 4.6, novamente vemos o surgimento de picos próximo à região do visível nos espectros de absorção e fluorescência quando o aglomerado de ouro faz parte do sistema.

Análise e Discussão de Resultados

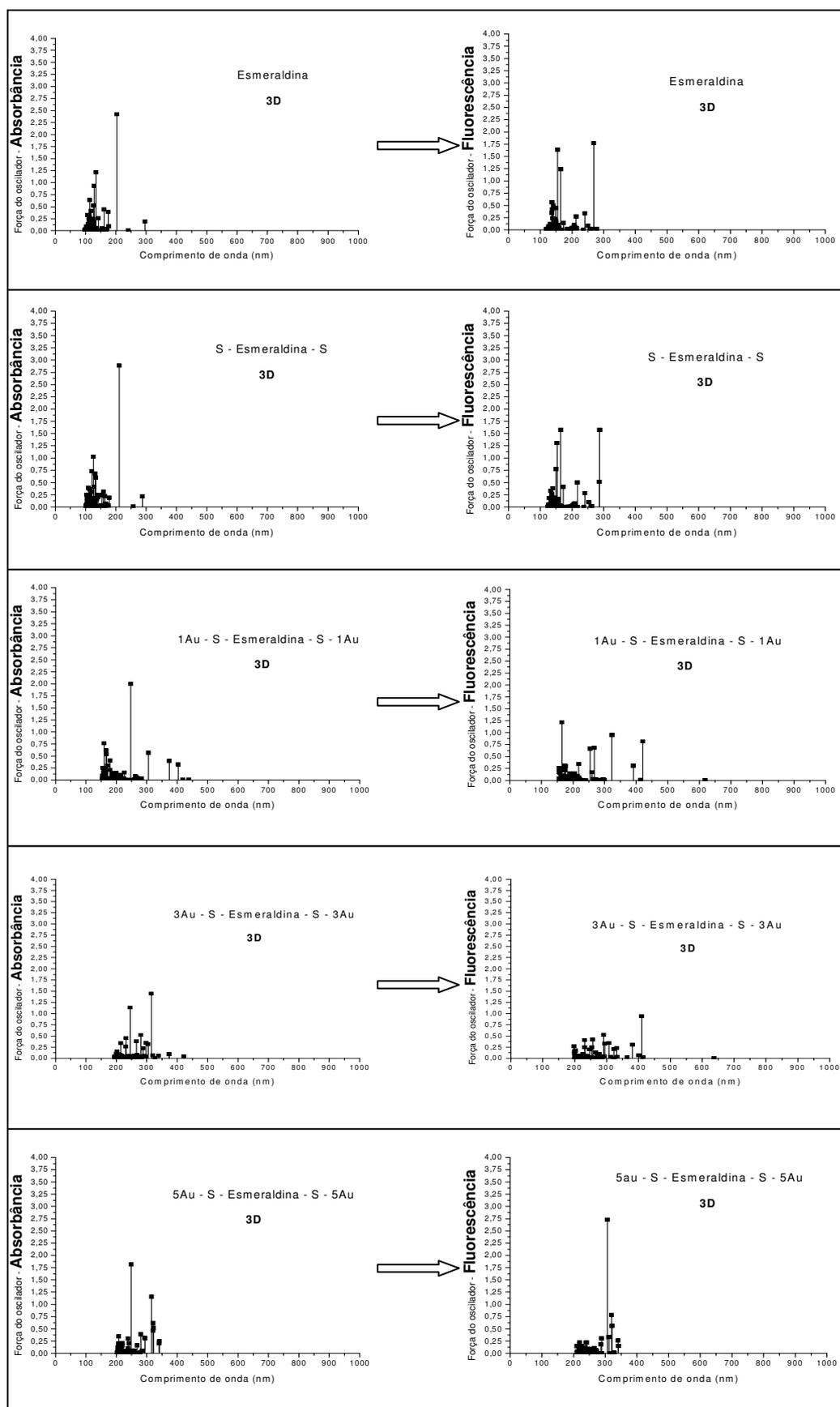


Figura 4.6 - Espectros de absorção e fluorescência para diferentes tetrâmeros de esmeraldina, em uma conformação não planar, ligados em cada extremidade a um aglomerado - S - (Au) n , onde $n = 1, 3$ e 5 .

Análise e Discussão de Resultados

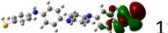
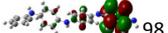
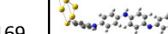
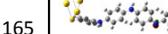
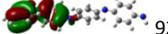
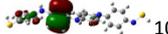
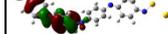
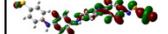
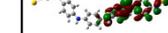
Eme	S	1Au	3Au	5Au	
 102	 118	 136	 176	 249	
 101	 117	 135	 173	 211	LUMO+4
 100	 116	 134	 172	 210	LUMO+3
 99	 115	 133	 171	 209	LUMO+2
 98	 114	 132	 170	 208	LUMO+1
 97	 113	 131	 169	 207	LUMO
 96	 112	 130	 168	 206	HOMO
 95	 111	 129	 167	 205	HOMO-1
 94	 110	 128	 166	 204	HOMO-2
 93	 109	 127	 165	 203	HOMO-3
 92	 108	 126	 164	 202	HOMO-4
 90	 106	 123	 160	 200	
	 103	 103	 157	 199	
	 101		 154		

Figura 4.7 – Orbitais moleculares do tetrâmero na forma esmeraldina ligados em cada extremidade a um aglomerado - S - (Au)_n, onde n = 1, 3 e 5.

Ao analisar o comportamento dos orbitais moleculares de fronteira (Fig. 4.7), novamente nos deparamos com visíveis mudanças na localização espacial dos orbitais moleculares à medida que aumentamos o tamanho do aglomerado de ouro, comprovando a forte influência do átomo de ouro no nosso sistema. Também percebemos ser maior a localização dos orbitais moleculares nos aglomerados de ouro para orbitais não ocupados que para os ocupados.

Esse comportamento nos orbitais não ocupados também pode ser visualizado no diagrama de energia do sistema com a forma esmeraldina (Fig. 4.8), onde temos novamente uma queda de 4 eV na energia dos orbitais virtuais, em média. Mais uma vez, presenciemos uma tendência em se formar bandas de energia com o aumento no número de átomos de ouro no sistema. Com relação à energia do gap HOMO - LUMO do tetrâmero de esmeraldina, não houve mudança significativa sob a influência do aglomerado e sim apenas um discreto aumento quando passamos de três para cinco átomos de ouro como visto no caso da leucosmeraldina.

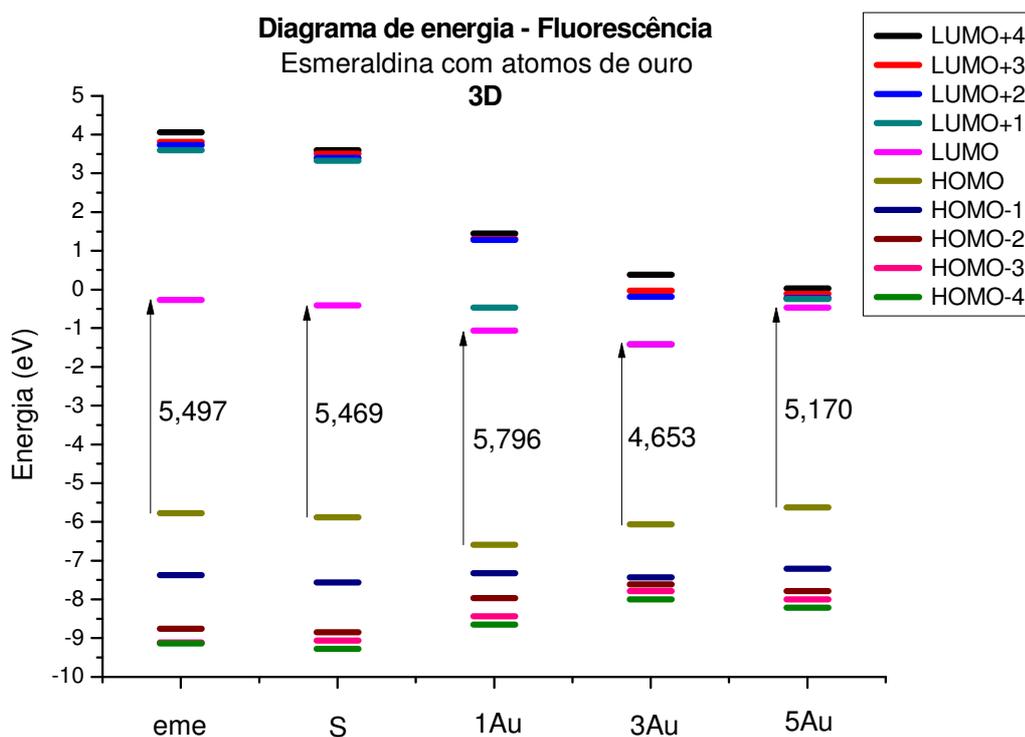
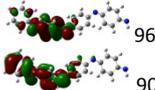
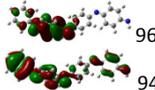
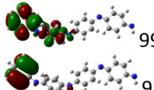
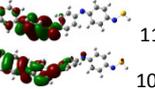
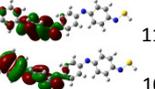
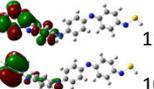
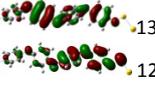
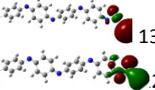
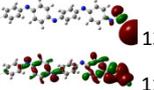
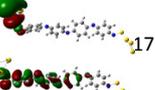
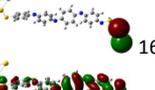
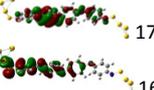
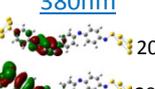
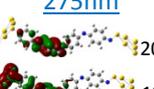


Figura 4.8 – Diagrama de energia do tetrâmero na forma esmeraldina em uma conformação não planar, ligados em cada extremidade a um aglomerado - S - (Au) $_n$, onde $n = 1, 3$ e 5 .

c) Pernigranilina

Analisamos as três transições de maior força do oscilador através dos orbitais moleculares envolvidos em tais transições nos espectros de fluorescência separadamente através da Tabela 4.3. Os resultados para o sistema com a forma pernigranilina não foram muito diferentes dos dois casos anteriores, e mais uma vez observamos em todas as transições representadas nos espectros de fluorescência à regra de localização dos orbitais para a transição correspondente, a qual como nos outros dois casos, independe da presença do aglomerado de ouro.

Tabela 4.3 – Identificação das três transições mais intensas com os seus respectivos orbitais para todas as configurações na forma pernigranilina no espectro de fluorescência.

	1° λ (orbitais)	2° λ (orbitais)	3° λ (orbitais)
pernigranilina	<u>280nm</u>  96 90	<u>370nm</u>  96 94	<u>155nm</u>  99 91
S – pernigranilina – S	<u>280nm</u>  112 106	<u>369nm</u>  112 109	<u>152nm</u>  115 107
1Au – S – pernigranilina – S – 1Au	<u>338nm</u>  132 129	<u>254nm</u>  130 26	<u>268nm</u>  130 116
3Au – S – pernigranilina – S – 3Au	<u>250nm</u>  171 167	<u>295nm</u>  169 166	<u>342nm</u>  174 167
5Au – S – pernigranilina – S – 5Au	<u>380nm</u>  206 202	<u>278nm</u>  207 202	<u>275nm</u>  206 198

Na Fig. 4.9, novamente vemos o surgimento de picos próximo à região do visível nos espectros de absorção e fluorescência quando o aglomerado de ouro faz parte do sistema. Vemos também que o átomo de enxofre, ligado em cada extremidade do tetrâmero, praticamente não afeta o espectro óptico do sistema.

Análise e Discussão de Resultados

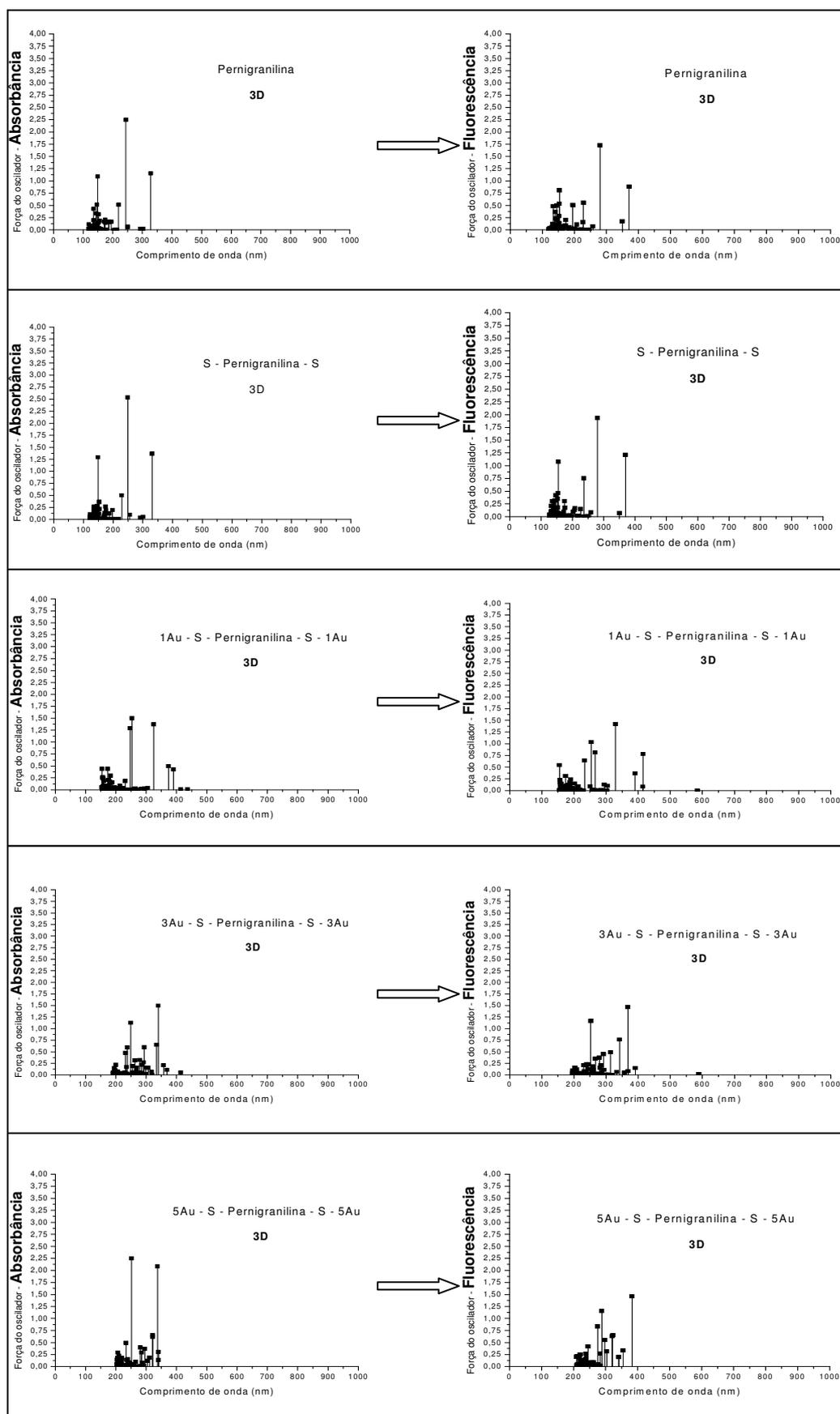


Figura 4.9 - Espectros de absorção e fluorescência para diferentes tetrâmeros de pernigranilina, em uma conformação não planar, ligados em cada extremidade a um aglomerado - S - $(Au)_n$, onde $n = 1, 3$ e 5 .

Análise e Discussão de Resultados

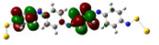
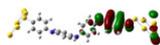
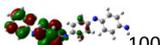
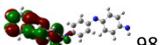
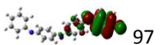
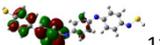
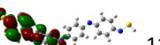
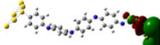
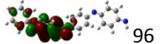
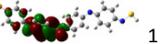
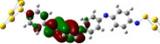
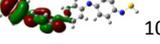
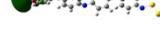
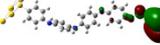
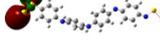
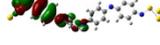
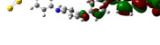
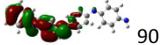
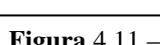
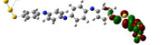
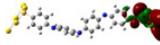
Per	S	1Au	3Au	5Au	
		 150  147  141	 179  174	 216	
 100  99  98  97	 116  115  114  113	 134  133  132  131	 172  171  170  169	 210  209  208  207	LUMO+4 LUMO+3 LUMO+2 LUMO+1
 96  95	 112  111	 130  129	 168  167	 206  205	LUMO HOMO
 94  93  92  91	 110  109  108  107	 128  127  126  125	 166  165  164  163	 204  203  202  201	HOMO-1 HOMO-2 HOMO-3 HOMO-4
 90  89  88  87	 106  100	 124  116	 142	 200  198  190	

Figura 4.11 – Orbitais moleculares do tetrâmero na forma pernigranilina ligados em cada extremidade a um aglomerado - S - (Au)_n, onde n = 1, 3 e 5.

4.5 Análise: Variação do grau de oxidação da polianilina para um aglomerado de mesmo tamanho

O próximo passo de nossa análise será comparar os resultados de espectros de fluorescência, a localização espacial dos orbitais moleculares de fronteira e a posição dos níveis de energia para os três estados de oxidação da polianilina mantendo fixa a quantidade de aglomerados de ouro em suas extremidades. Temos por objetivo, verificar alguma mudança nas propriedades do nanocomposto à medida que vamos aumentando o grau de oxidação do tetrâmero.

a) Aglomerado com um átomo de ouro

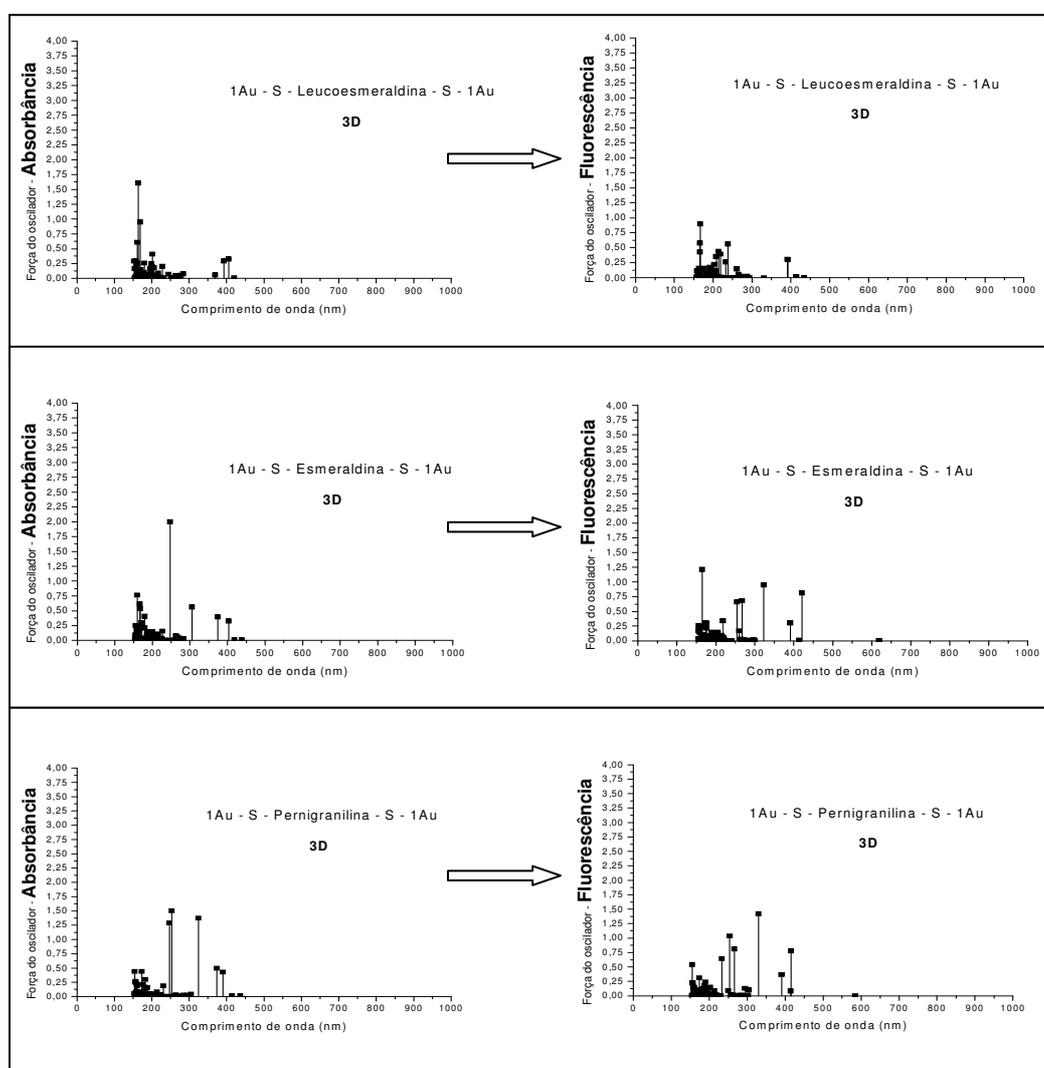


Figura 4.12 - Espectros de absorção e fluorescência do tetrâmero para diferentes estados de oxidação em uma conformação não planar, ligados em cada extremidade a um aglomerado - S - (Au)_n, onde n = 1.

Na Fig. 4.12 podemos perceber que o nanocompósito com esmeraldina e o outro com pernigranilina apresentam espectros semelhantes, tanto para o caso da absorção quanto fluorescência.

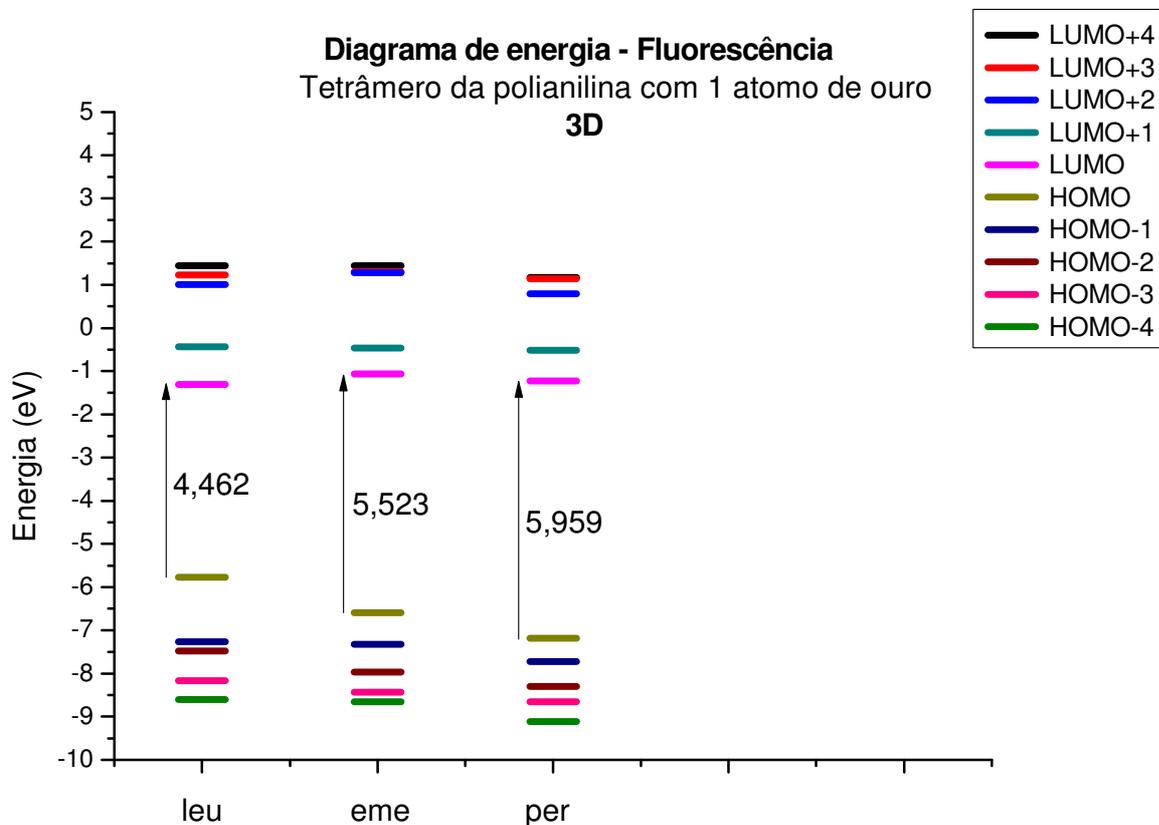


Figura 4.13 – Diagrama de energia do tetrâmero para diferentes estados de oxidação em uma conformação não planar, ligados em cada extremidade a um aglomerado - S - (Au) n , onde $n = 1$.

Por sua vez, observando os níveis de energia, reconhecemos que houve um suave aumento no *gap* óptico HOMO – LUMO deve acompanhar o processo químico de redução.

De acordo com a Fig. 4.14, quando temos um átomo de ouro em cada extremidade do sistema nenhuma mudança significativa é observada para os orbitais moleculares dos três estados de oxidação do tetrâmero da polianilina, apesar de serem oligômeros, cuja estrutura molecular apresenta diferenças (Fig. 2.2).

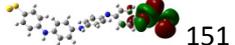
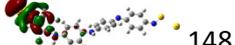
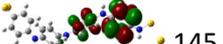
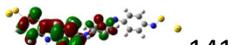
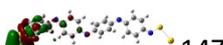
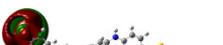
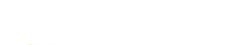
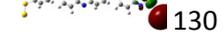
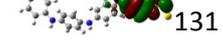
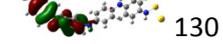
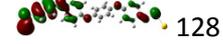
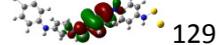
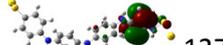
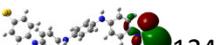
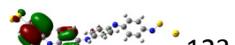
Leu	Eme	Per	
	 151		
	 148		
 145	 142	 150	
 140	 141	 147	
 139	 136	 141	
 136	 135	 134	LUMO+4
 135	 134	 133	LUMO+3
 134	 133	 132	LUMO+2
 133	 132	 131	LUMO+1
 132	 131	 130	LUMO
 131	 130	 129	HOMO
 130	 129	 128	HOMO-1
 129	 128	 127	HOMO-2
 128	 127	 126	HOMO-3
 127	 126	 125	HOMO-4
 124	 123	 124	
 123	 103	 116	

Figura 4.14 – Orbitais moleculares para os três estados de oxidação da polianilina ligados em cada extremidade a um aglomerado - S - (Au)_n, onde n = 1.

b) Aglomerado com três átomos de ouro.

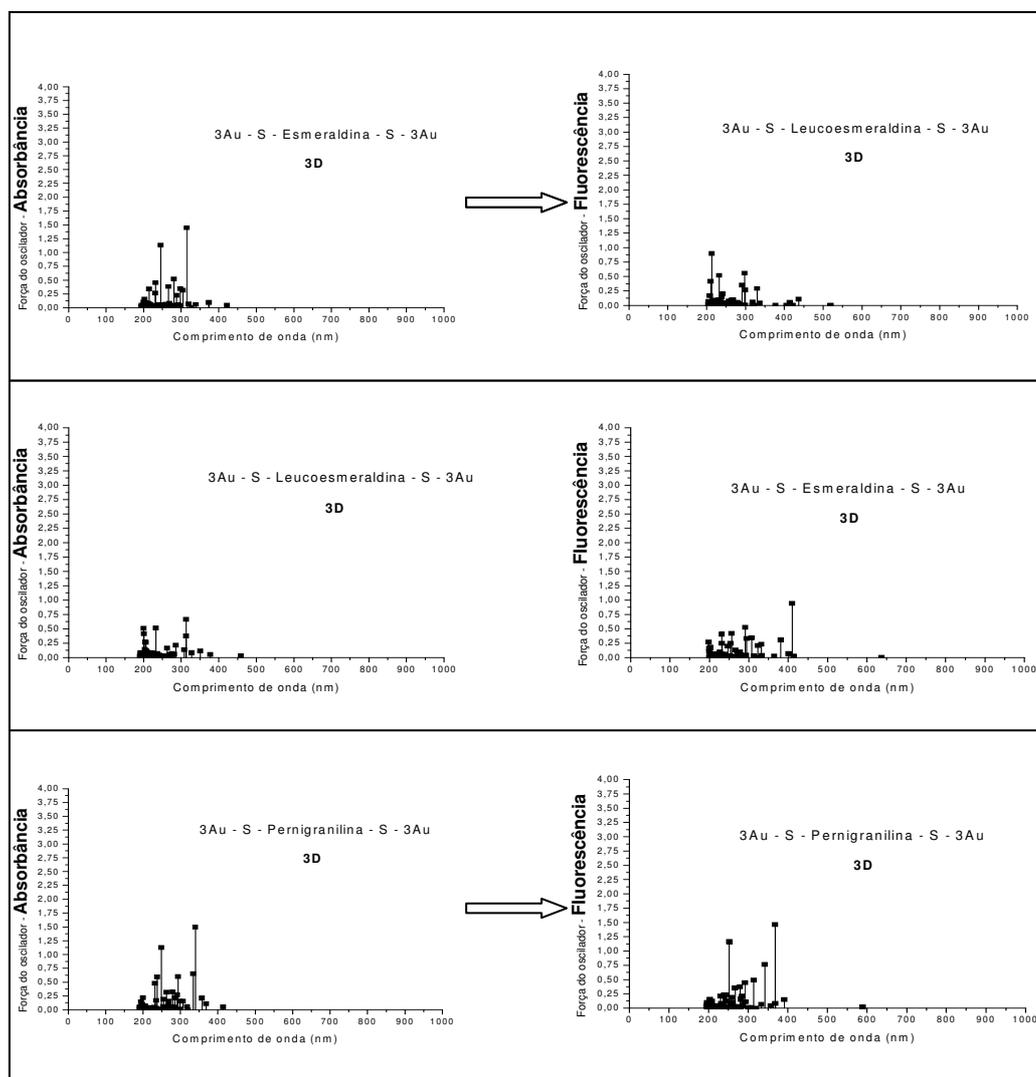


Figura 4.15 - Espectros de absorção e fluorescência do tetrâmero para diferentes estados de oxidação em uma conformação não planar, ligados em cada extremidade a um aglomerado - S - (Au)_n, onde n = 3.

Na Fig. 4.15, as três formas de oxidação da polianilina apresentam uma transição na fluorescência acima de 500nm que, embora com intensidade próxima de zero, pode ser interpretado como uma tendência segundo a qual a intensidade pode crescer quando aumentarmos o tamanho do aglomerado ligado ao oligômero.

Com um aglomerado de 3 átomos de ouro ligado a cada extremidade do tetrâmero também fica evidente um aumento no *gap* óptico HOMO –LUMO com o processo de oxidação, como pode ser visto nos níveis de energia da Fig. 4.16.

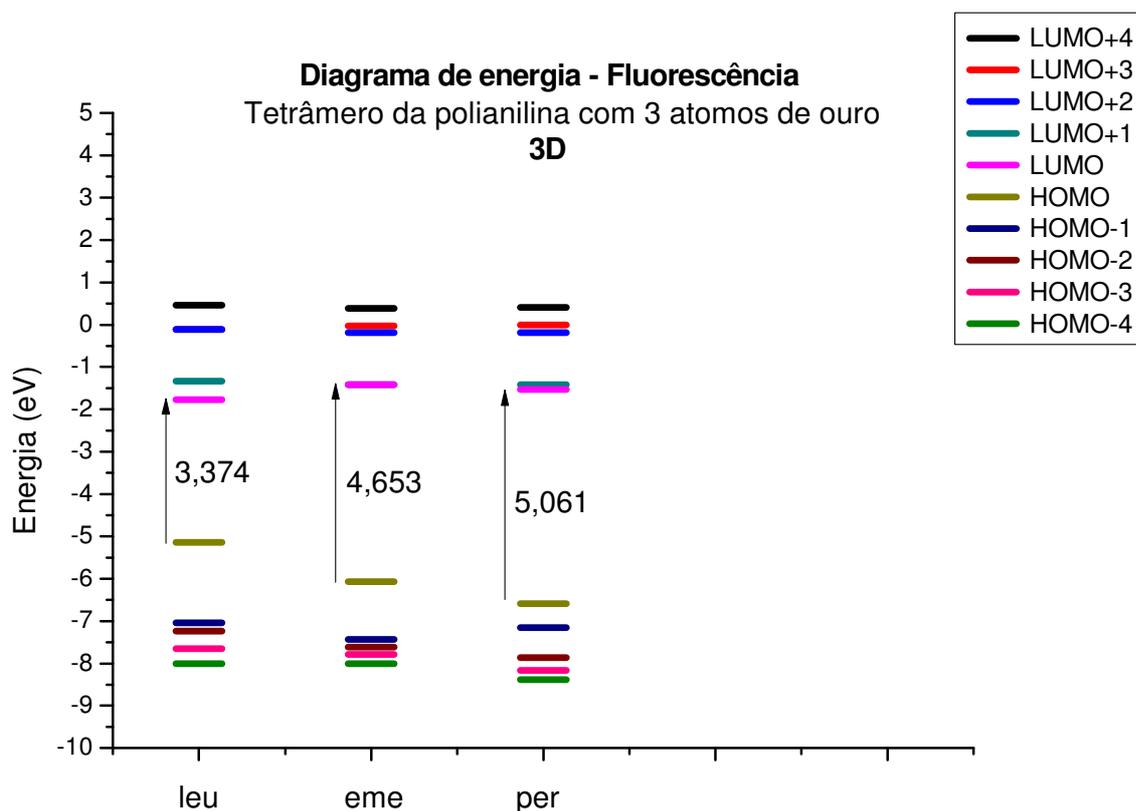


Figura 4.16 – Diagrama de energia do tetrâmero para diferentes estados de oxidação em uma conformação não planar, ligados em cada extremidade a um aglomerado - S - (Au)_n, onde n = 3.

Diferente do caso de 1 átomo de ouro, agora a localização espacial dos orbitais moleculares não mantém qualquer tipo de simetria espacial entre os três graus de oxidação do polímero (Fig. 4.17).

Análise e Discussão de Resultados

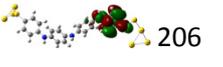
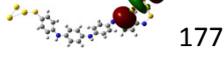
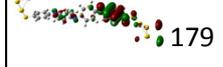
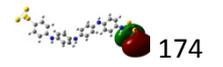
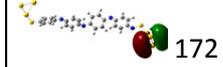
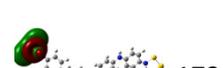
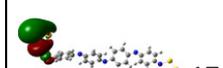
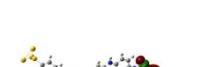
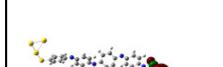
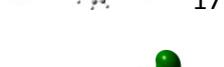
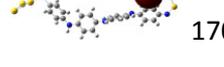
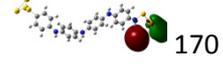
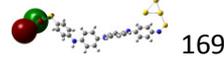
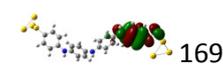
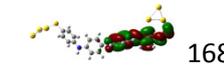
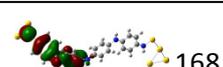
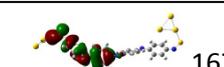
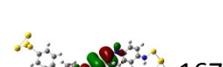
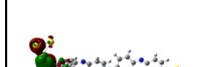
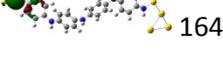
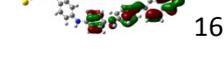
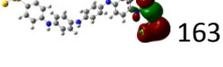
Leu	Eme	Per	
 206	 177	 179	
 193	 176	 174	
 174	 173	 172	LUMO+4
 173	 172	 171	LUMO+3
 172	 171	 170	LUMO+2
 171	 170	 169	LUMO+1
 170	 169	 168	LUMO
 169	 168	 167	HOMO
 168	 167	 166	HOMO-1
 167	 166	 165	HOMO-2
 166	 165	 164	HOMO-3
 165	 164	 163	HOMO-4
 164	 160	 142	
 163	 157		
 158	 154		
 157			

Figura 4.17 – Orbitais moleculares para os três estados de oxidação da polianilina ligados em cada extremidade a um aglomerado - S - (Au)_n, onde n = 3.

c) Aglomerado com cinco átomos de ouro.

Já com 5 átomos de ouro no sistema, através dos espectros ópticos (Fig. 4.18), orbitais moleculares de fronteira (Fig. 4.19) e o diagrama de energia (Fig. 4.20) o entendimento fica um pouco prejudicado, pois, a princípio, não indica claramente qualquer tipo de tendência.

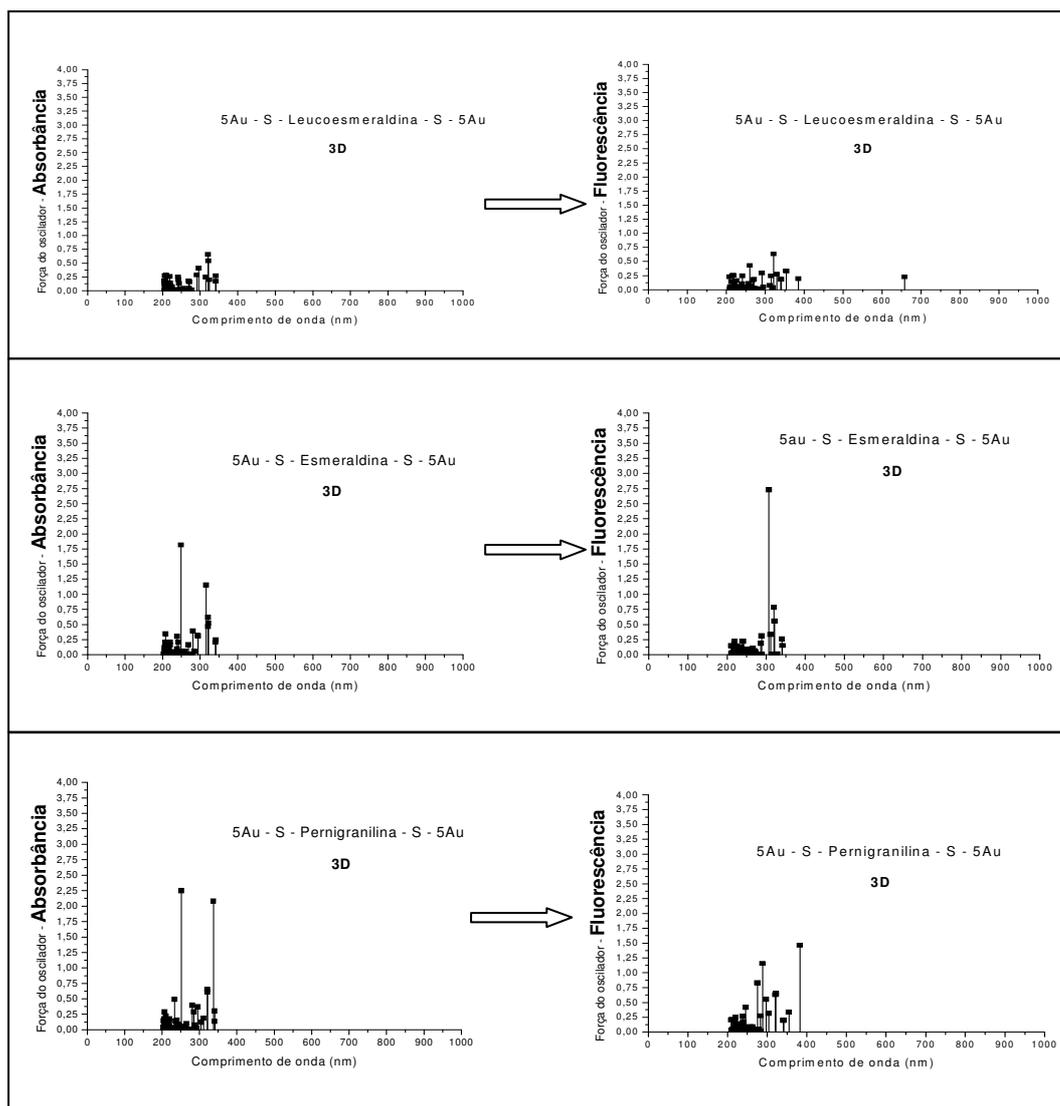


Figura 4.18 - Espectros de absorção e fluorescência do tetrâmero para diferentes estados de oxidação em uma conformação não planar, ligados em cada extremidade a um aglomerado - S - (Au)_n, onde n = 5.

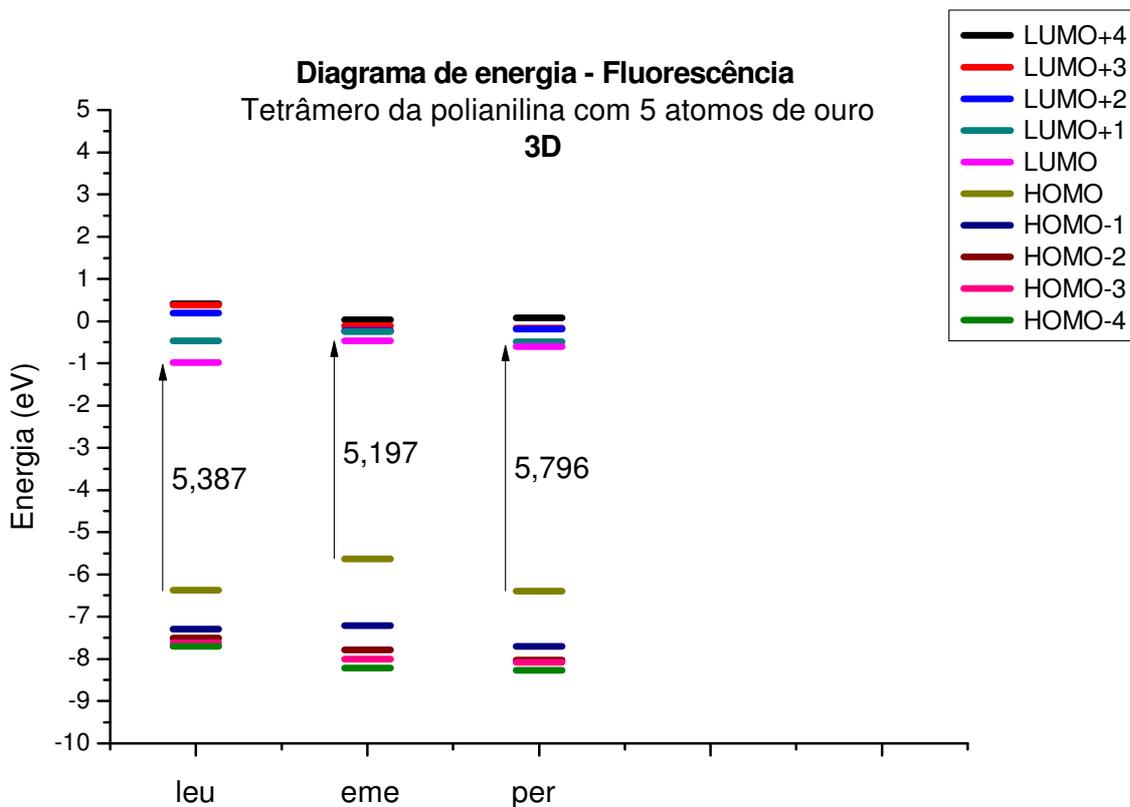


Figura 4.19 – Diagrama de energia do tetrâmero para diferentes estados de oxidação em uma conformação não planar, ligados em cada extremidade a um aglomerado - S - (Au)_n, onde n = 5.

Apesar de termos dificuldades para interpretar os resultados com o aglomerado com 5 átomos de ouro quando variamos a oxidação da polianilina, tal dificuldade é compreensível, já que estamos lidando com três níveis de oxidação, o que em certos momentos, como esse, se torna insuficiente para analisar uma tendência no comportamento das propriedades ópticas do material.

Outra observação importante se dá em relação ao comportamento dos níveis de energia quando temos o aglomerado contendo 5 átomos de ouro. Na Seção 4.4, podemos ver que os níveis de energia, à medida que aumentamos o aglomerado, seguem uma tendência em convergir para um *gap* próximo de zero. E coincidentemente, quando se tinha o aglomerado com 5 átomos de ouro, havia uma “quebra” nessa tendência.

Análise e Discussão de Resultados

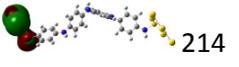
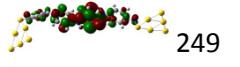
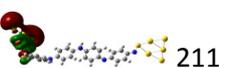
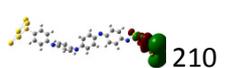
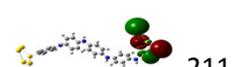
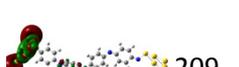
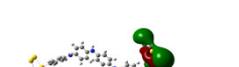
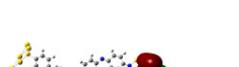
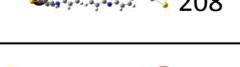
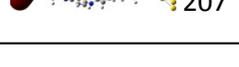
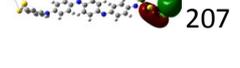
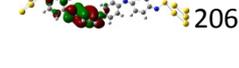
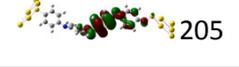
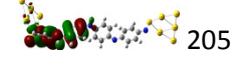
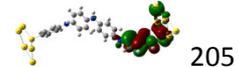
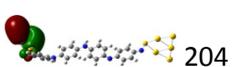
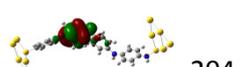
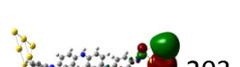
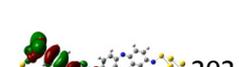
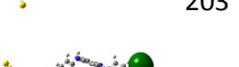
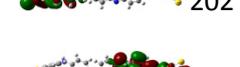
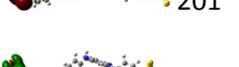
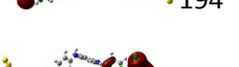
Leu	Eme	Per	
 218			
 214	 249	 216	
 212	 211	 210	LUMO+4
 211	 210	 209	LUMO+3
 210	 209	 208	LUMO+2
 209	 208	 207	LUMO+1
 208	 207	 206	LUMO
 207	 206	 205	HOMO
 206	 205	 204	HOMO-1
 205	 204	 203	HOMO-2
 204	 203	 202	HOMO-3
 203	 202	 201	HOMO-4
 202	 200	 200	
 201	 199	 198	
 194		 190	
 192			
 167			

Figura 4.20 – Orbitais moleculares para os três estados de oxidação da polianilina ligados em cada extremidade a um aglomerado - S - (Au)_n, onde n = 5.

4.6 Análise das propriedades ópticas (fluorescência): Conformação não plana X Conformação plana

Como forma de melhor compreender de que maneira a presença dos clusters de ouro realmente contribuem para modificar as propriedades ópticas do sistema, compararemos o espectro de fluorescência, os orbitais moleculares de fronteira e os diagramas de energia da leucoesmeraldina nas conformações plana e não plana.

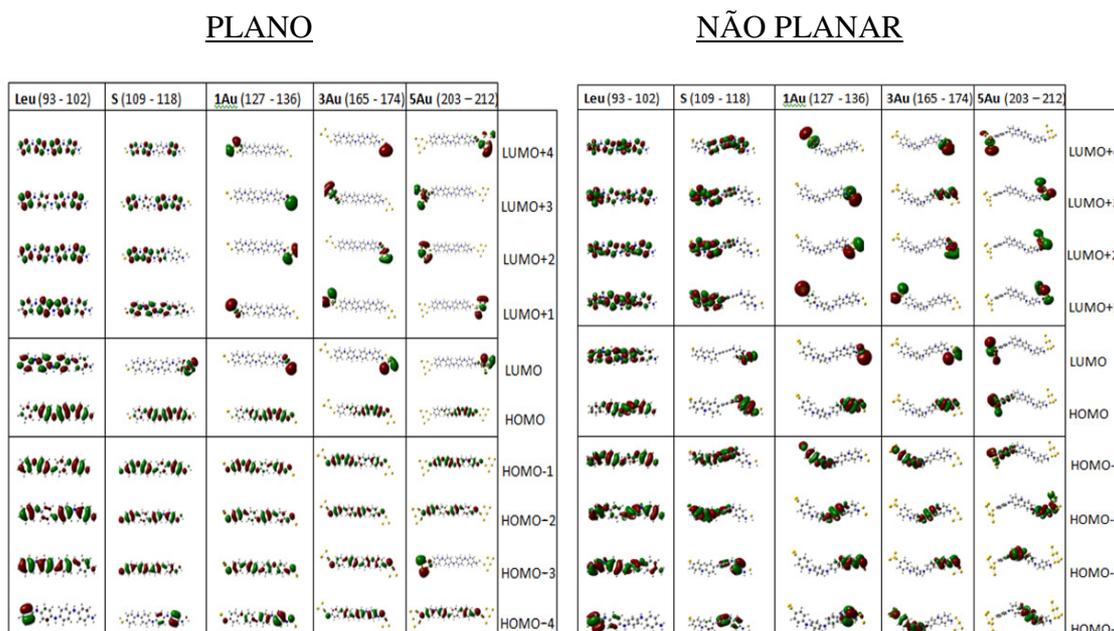


Figura 4.21 – Comportamento dos orbitais moleculares para conformação plana (à esquerda) e não plana (à direita) para a leucoesmeraldina ligada a um aglomerado - S - (Au)_n, onde n = 1, 3 e 5.

Na Fig. 4.21 podemos observar algumas características a respeito da simetria espacial dos orbitais moleculares não ocupados entre as duas conformações. Todos estão localizados sobre o aglomerado de ouro, e em sua maioria não há modificação importante quanto à simetria, mas quando alcançamos 5 átomos no aglomerado os orbitais HOMO - LUMO trocam de simetria. Já para os orbitais ocupados, o aglomerado de ouro praticamente não é sentido no sistema. Situação diferente ocorre para a conformação não plana, onde pode ser observada uma maior localização dos orbitais ocupados, embora de maneira aleatória, como pode ser visto na Figura 4.22.

Ainda na Fig. 4.22, temos uma grande semelhança entre os níveis de energia das duas conformações, desde a tendência da energia do *gap* HOMO - LUMO com o aumento do tamanho do aglomerado de ouro, até a queda da energia dos orbitais virtuais em média 4 eV.

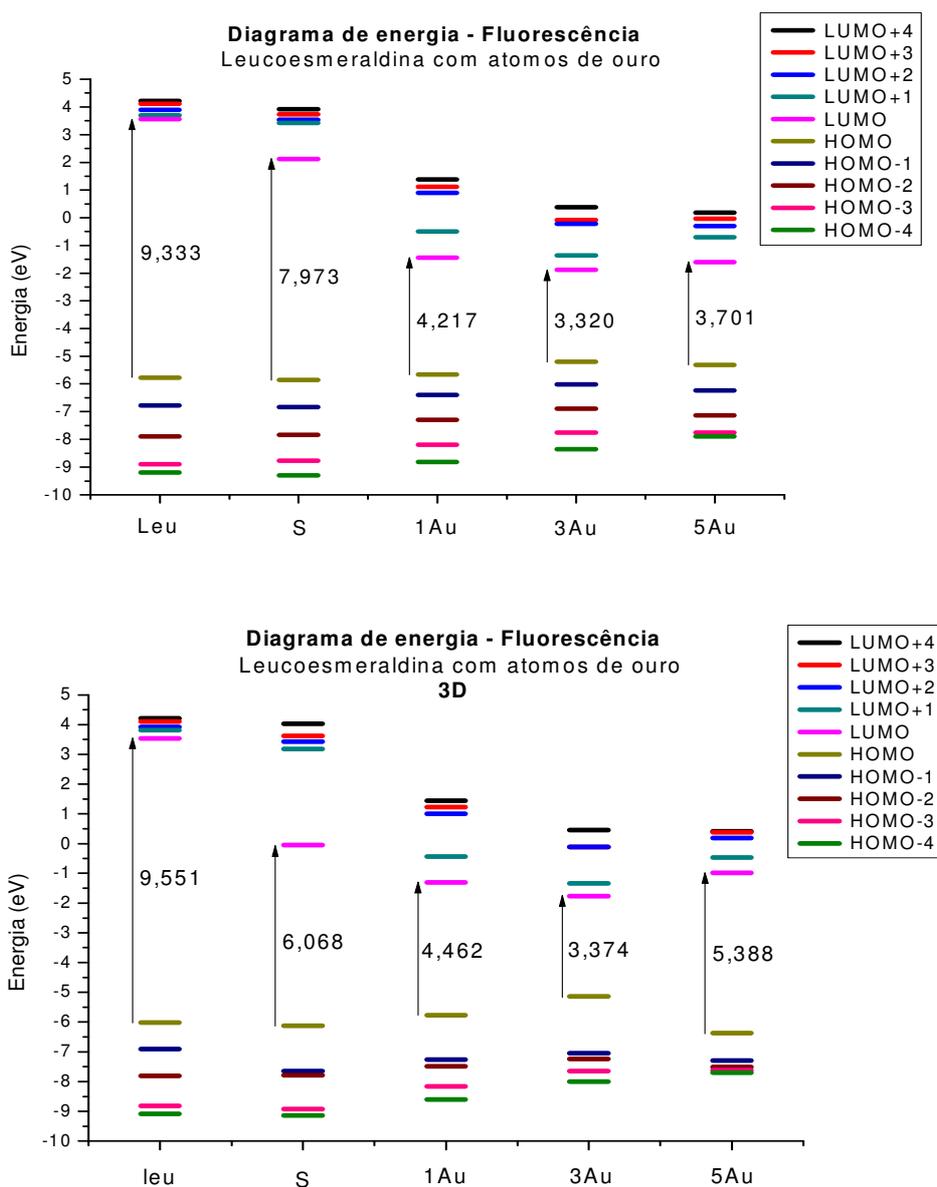


Figura 4.22 – Níveis de energia para as conformações plana (acima) e não plana (abaixo) da forma leucoesmeraldina ligada a um aglomerado - S - (Au)_n, onde n = 1, 3 e 5.

Um detalhe importante nessa comparação pode ser visualizado nos níveis de energia dos orbitais não ocupados da conformação plana, diferente da não plana, não sofrem nenhuma mudança com a presença do aglomerado de ouro. Por conta disso, nessa conformação, a tendência dos níveis de energia em se reaglomerar, formando bandas de energia, se torna menos evidentes. Já a comparação entre os espectros de fluorescência nas conformações plana e não plana, nos revelam uma suave diminuição na intensidade nas transições na conformação não plana com relação à estrutura planar.

Análise e Discussão de Resultados

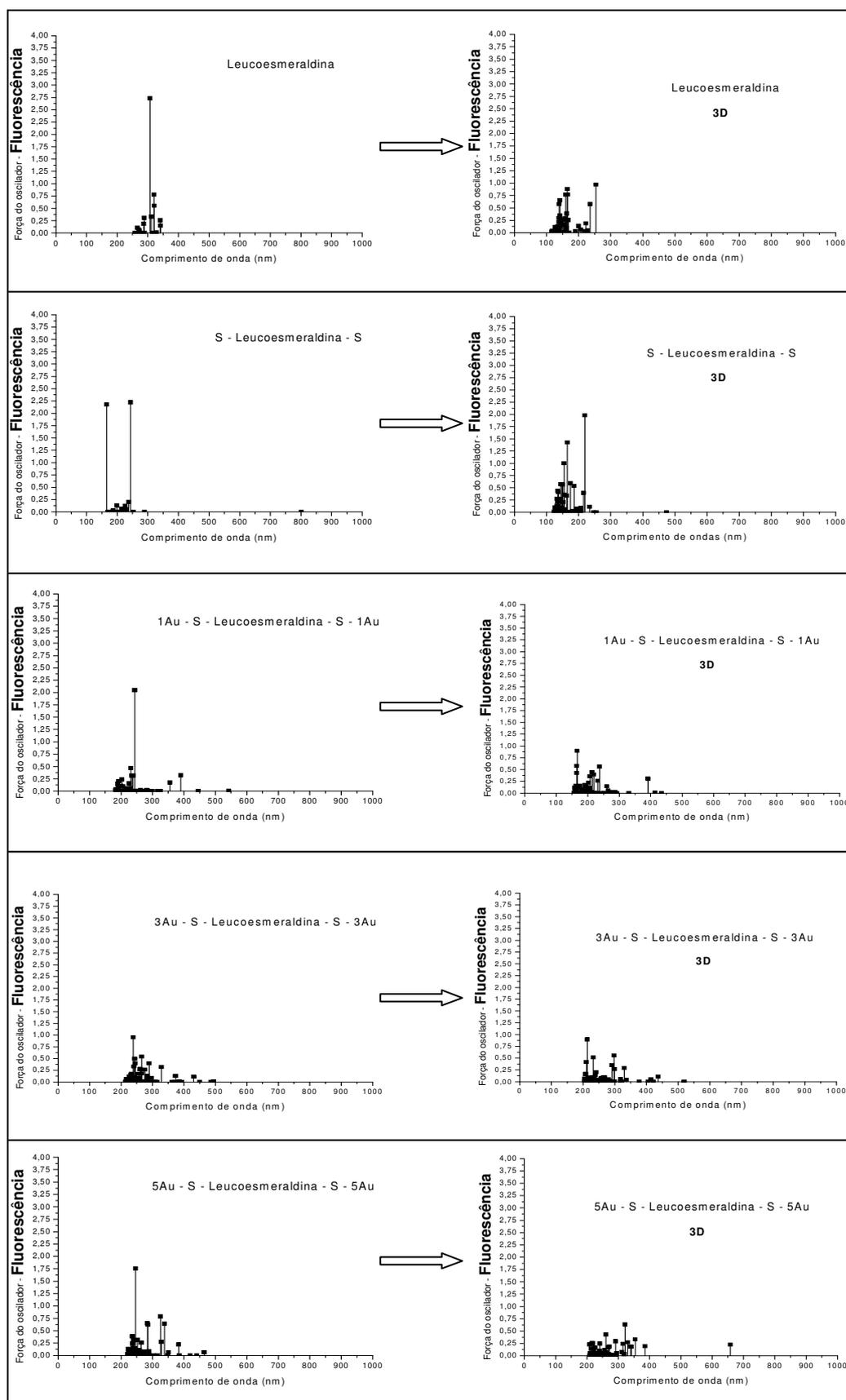


Figura 4.23 – Espectro de fluorescência do tetrâmero de leucoesmeraldina, em uma conformação não planar (à esquerda) e plana (à direita), ligados em cada extremidade a um aglomerado - S - (Au)_n, onde n = 1, 3 e 5.

4.7 Análise das propriedades ópticas (fluorescência) para cadeias oligoméricas de tamanhos diferentes para um aglomerado de tamanho fixo

Em todas as configurações calculadas até aqui, trabalhamos com tetrâmeros de polianilina, mantendo fixo o tamanho do oligômero. A fim de conhecer um pouco melhor o comportamento das propriedades ópticas do composto em função do comprimento da cadeia polimérica mantendo uma quantidade fixa de átomos de ouro ligado ao polímero, comparamos, dessa vez, um tetrâmero e um oligômero com oito unidades repetitivas (8 anéis) da forma leucoesmeraldina mantendo fixa apenas um átomo de ouro ligado em suas extremidades.

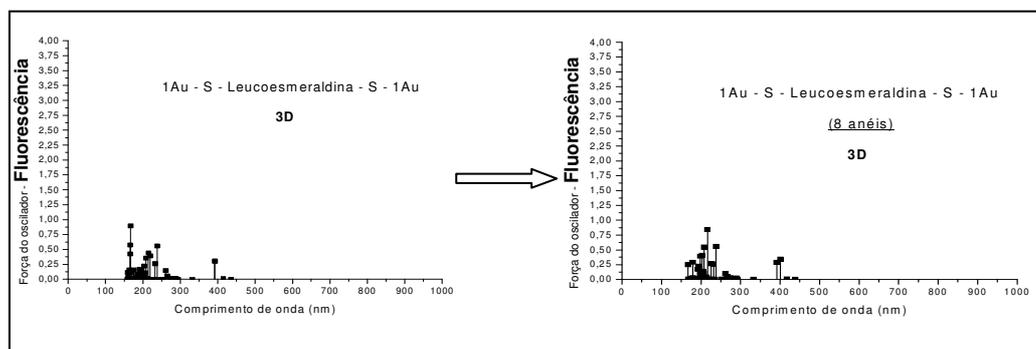


Figura 4.24 - Espectro de fluorescência do oligômero com quatro e oito anéis de leucoesmeraldina, em uma conformação não planar, ligados em cada extremidade a um aglomerado - S - (Au)_n, onde n = 1.

Os dois espectros acima apresentam uma visível semelhança com relação aos picos de intensidade, o que nos leva a entender que não houve nenhuma mudança significativa no que tange ao surgimento das transições com o aumento da cadeia do oligômero.

Também não vemos nenhuma mudança significativa entre a localização dos orbitais moleculares de fronteira para o polímero com quatro e oito anéis, indicando que mesmo dobrando o tamanho do oligômero, apenas um átomo de ouro ligado nas extremidades já é o suficiente para manter o sistema sem praticamente nenhuma alteração na localização dos orbitais moleculares.

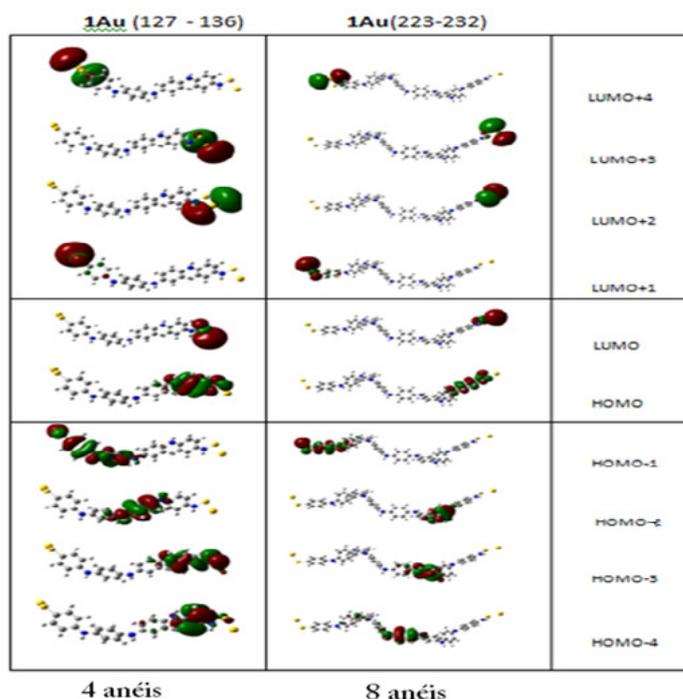


Figura 4.25 – Comportamento dos orbitais moleculares para a forma leucoesmeraldina com 4 e 8 anéis ligada a um aglomerado - S - (Au)_n, onde n = 1.

Conferindo os níveis de energia de ambas as estruturas mostradas na Fig. 4.26, confirmamos o que já tinha sido citado antes, não há mudança significativa nos níveis de energia, salvo o HOMO-3 e HOMO-4, que tiveram sua energia elevada em aproximadamente 0,8 eV e 1 eV sob a influência do aumento da cadeia do oligômero respectivamente.

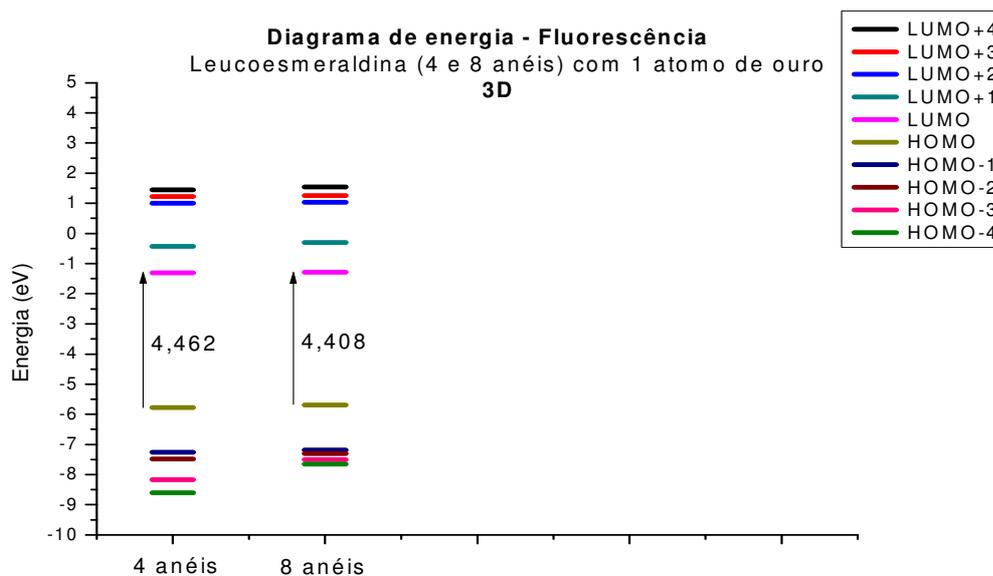


Figura 4.26 – Diagrama de energia da forma leucoesmeraldina com 4 e 8 anéis ligados em cada extremidade a um aglomerado - S - (Au)_n, onde n = 1.

Análise e Discussão de Resultados

Esse resultado demonstra a forte influência que apenas um átomo de ouro já exerce em cada extremidade do oligômero, o que mostra a não necessidade de buscar resultados com aglomerados de maior tamanho. Isso nos diz que não importa o tamanho da cadeia polimérica, poucas unidades de ouro já farão diferença no sistema.

Tendo essa comparação em mente, podemos ficar tranquilos quanto a manter o oligômero com apenas quatro anéis que não comprometerá as propriedades ópticas do material.

Capítulo 5

Conclusões e Perspectivas

O nosso trabalho foi especialmente voltado para a investigação teórica do espectro de fluorescência de oligômeros de polianilina em seus três estados de oxidação (leucoesmeraldina, esmeraldina e pernigranilina) ligados em suas extremidades à aglomerados de ouro. Através da análise dos orbitais moleculares de fronteira e dos diagramas de energia, pudemos estabelecer algumas regras características da influência de um aglomerado de ouro sobre as propriedades do nanocompósito $Au_n-S-PANI-S-Au_n$ (onde $n = 1, 3$ e 5).

Tivemos sucesso em reproduzir resultados experimentais através de cálculos teóricos, onde demonstravam presença de fluorescência na região do visível em nanocompósitos de PANI/Ouro.

Identificamos, também, uma regra que pode ser expressa da seguinte forma: qualquer transição no espectro de fluorescência deve envolver um par de orbitais moleculares que tenham sua localização espacial em uma mesma região da molécula. Vimos também que quando aumentamos o tamanho do aglomerado de ouro para um determinado estado de oxidação do polímero, os níveis de energia ocupados e não ocupados tendem a coalescer nas bandas de valência e de condução, respectivamente. Outro ponto interessante foi o discreto aumento do gap para todos os estados de oxidação do tetrâmero da polianilina, quando comparamos os aglomerados com $n = 3$ e 5 .

Observamos ainda que para o caso $n = 1$, com a polianilina no seu estado de oxidação leucoesmeraldina, ao dobrarmos o tamanho do oligômero não ocorre nenhuma mudança significativa no espectro de fluorescência nem nas características dos orbitais moleculares de fronteira. Assim, podemos chegar à conclusão que mesmo algumas poucas unidades de átomo de ouro ligados nas extremidades do oligômero de polianilina já provocam uma forte influência nas características ópticas do nanocompósito, similar aquelas esperadas para cadeias oligoméricas relativamente grandes.

Mostramos rapidamente que, a princípio, não existe relação simples e direta entre o espectro de fluorescência de oligômeros de PANI em suas conformidades planas e não planas ligadas ao aglomerado de ouro. Além disso, vimos também que os orbitais ocupados da conformação plana praticamente não são influenciados pelos átomos de ouro, em um comportamento bastante distinto da conformação não planar.

Conclusões e Perspectivas

Cálculos teóricos envolvendo oligômeros de polianilina da forma protonada para os três graus de oxidação podem ser apresentados futuramente de maneira a confirmar nossas expectativas experimentais de que, quanto mais condutora a polianilina, menor a fluorescência do nanocompósito PANI / Au .

Apêndice A

Resultados Experimentais

A.1 Introdução

Este apêndice tem como objetivo permitir, quando possível, a comparação dos resultados teóricos de primeiros princípios obtidos no nosso estudo com os espectros obtidos experimentalmente. Apesar das aproximações feitas em nossos cálculos, como a escolha de um conjunto de base finita, a aproximação de campo médio e a não inclusão de efeitos de solvente, é possível esperar ao menos a identificação da existência de uma tendência explícita do comportamento das grandezas. Esse, sem dúvida, deve ser o objetivo primordial de um cálculo de Química Quântica, uma vez que estamos diante de uma situação física em que se está ainda muito longe de conseguir simular todos os efeitos da natureza.

Aqui, apresentaremos a preparação, caracterização e propriedades encontradas no composto: polianilina / ouro obtidas experimentalmente através do nosso grupo de pesquisa PNC.

A.2 Preparação e caracterização do nanocompósito

A preparação do composto metal / polímero condutor foi feita em um frasco Erlenmeyer pela reação, em meio etanólico, de anilina, 3 – mercaptopropil – trimetoxi – silano (MPS) e HAuCl_4 [27].

As propriedades de fotoluminescência foram verificadas com um espectrofluorímetro PC1 (ISS, USA) a 20 ± 1 °C usando uma cubeta de quartzo (1cm e 5ml). As amostras, preparadas com diferentes valores de pH, foram monitoradas em duas matrizes de luminescência: (1) excitação de 200 a 360nm e emissão de 370 a 600nm e (2) excitação de 270 a 330nm e emissão de 280 a 600nm. Análises morfológicas foram realizadas por microscópio eletrônico de varredura (MEV) utilizando um microscópio JSM – 5900. As amostras foram adicionadas em uma superfície de vidro fixada com uma fita de carbono.

Após esse processo, as amostras foram recobertas por uma camada fina de ouro (BalTec SCD 050). Medidas de tamanho de partículas foram realizadas pelo uso de um Zetasizer Nano – ZS90.

A.3 Propriedades dos nanocompósitos

Nanopartículas de ouro com diâmetros da ordem de 5nm possuem uma banda de absorção associadas aos plasmons superficiais (PS) centrada em 525nm. Uma análise do espectro de UV-Visível do nanocompósito é apresentado na Fig. A.1, onde podemos observar uma forte banda de PS em torno de 560nm. Sabemos que, no espectro de absorção, o comprimento de onda relacionado aos PS varia de acordo com o tamanho, a forma e o meio dielétrico. Trabalhos recentes mostram que a banda de PS do ouro muda em função da estrutura do nanoagregado metálico, seu tamanho e da fração molar do estabilizante usado: Au na faixa de 1 – 2000 [28]. Lembremos que a polianilina (esmeraldina sal) apresenta duas bandas (324nm e 625nm) de absorção característica em seu espectro na região do UV-visível.

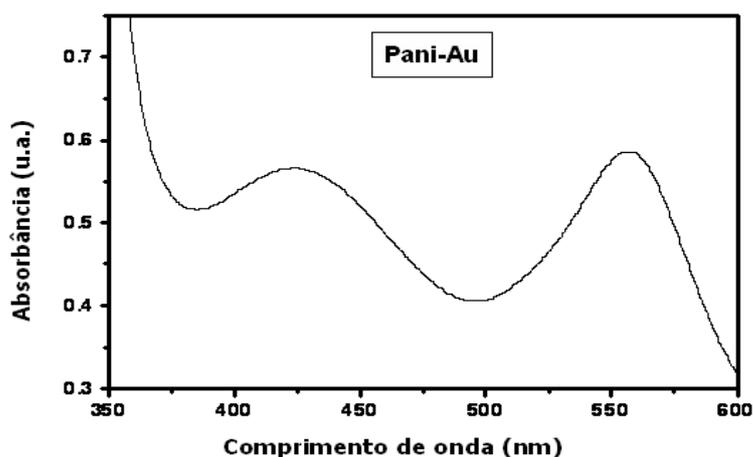


Figura A.1 – Espectro de absorção da polianilina com nanopartículas de ouro.

Na matriz de fluorescência obtida para algumas de nossas amostras de PANI - Au, podemos observar que o nanocompósito apresenta propriedades luminescentes na região do visível (Fig. A.2). Quando excitado com uma fonte de luz com comprimento de onda de 360nm, o nanocompósito apresenta um pico de fotoluminescência em torno de 400nm. Deve ser notado que o emprego de nanocompósitos de nanopartículas de ouro e polímeros conjugados em diodos emissores de luz, visando o aumento da estabilidade e do rendimento quântico da eletroluminescência de polímeros emissores, foi objeto de recente artigo [29] no qual se propõe como explicação o aumento da rugosidade da superfície sobre o catodo metálico e o balanço da injeção de carga promovido pelas nanopartículas metálicas.

Resultados Experimentais

Por outro lado, exemplos de nanopartículas de ouro altamente luminescentes solúveis em água também foram recentemente obtidas [30], cuja forte luminescência foi atribuída à formação de agregados metálicos, o que levaria a um processo de injeção e transporte de carga através de níveis discretos de energia.

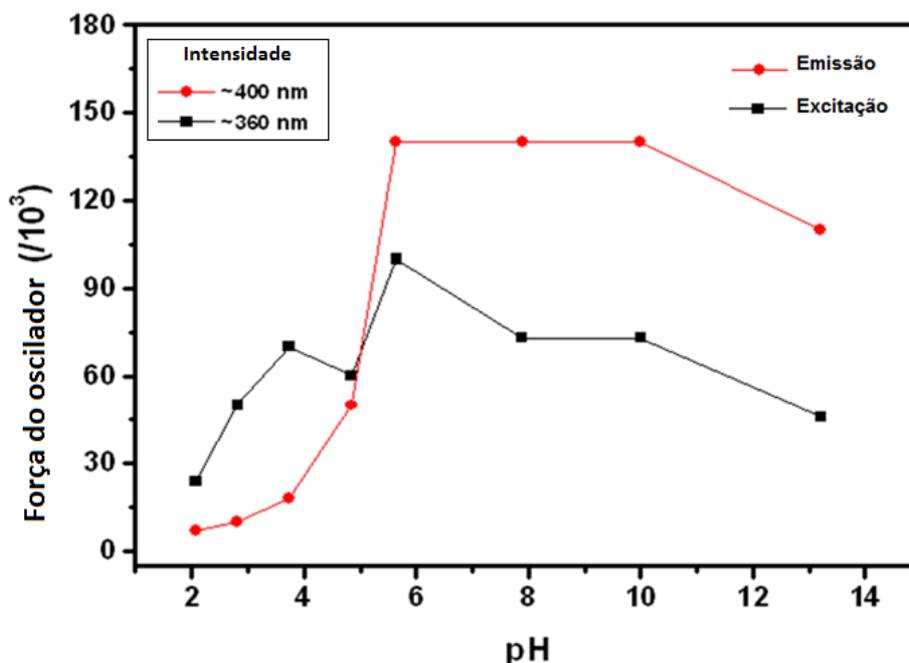


Figura A.2: Luminescência também é afetada por mudanças no pH da solução.

No presente caso, a metodologia utilizada nos permite preparar nanopartículas de ouro com tamanho da ordem de 5nm (ou menos) envolvidas por uma “casca” de polianilina cujas propriedades dielétricas podem ser alteradas tanto por meio de seu estado de oxidação, quanto pelo pH. Sendo assim, podemos a princípio sintonizar o comprimento de onda de emissão do nanocompósito através das propriedades dielétricas do polímero que envolve o núcleo metálico. Resultados de medidas de rendimento quântico ϕ [5] das primeiras amostras do nanocompósito apresentam resultados que variam de 1,5 a 7,5%. No entanto, modificações já em curso na metodologia de preparação nos permitiram aumentos de até uma ordem de grandeza no rendimento, bem como o deslocamento do pico de emissão do mesmo sistema para outros comprimentos de onda.

Obtivemos imagens de TEM (Microscopia Eletrônica de Transmissão) em *Bright Field*, onde podemos observar a presença de aglomerados com diâmetro médio de 50nm. Claramente, podemos visualizar no modo *Dark Field*, a presença das nanopartículas de ouro no interior da malha polimérica (Fig. A.3), apresentando uma distribuição bastante homogênea. Por sua vez, através de análises ao utilizarmos espalhamento de luz determinamos que o tamanho médio dos aglomerados do nanocompósito se encontra na faixa entre 150 e 300nm.

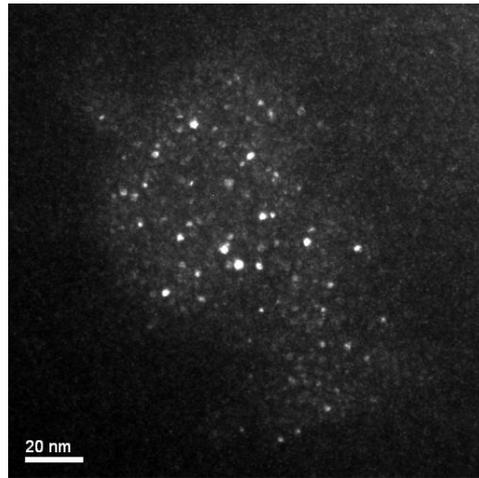


Figura A.3 – Imagens de TEM, mostrando nanopartículas de ouro na malha polimérica no modo Dark Field [27].

A Fig. A.3 (A.4) revela que as nanopartículas se apresentam em uma distribuição monodispersa embora, em algumas situações, haja também formação de partículas geminais, uma característica conhecida das nanopartículas de ouro. Podemos ainda perceber que as mesmas partículas possuem tamanho que varia entre 2 e 3nm. A Fig. A.4 apresenta uma HRTEM (High Resolution Transmission Electron Microscopy) do nanocompósito híbrido confirmando a existência de estruturas cristalinas. A imagem de difração de raios - X correspondente pode ser vista na Fig. A.5.

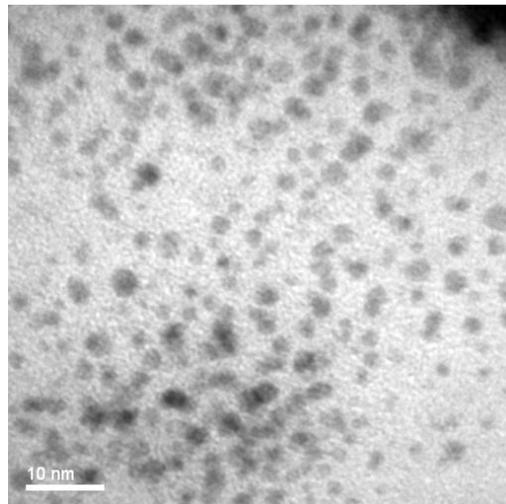


Figura A.4 - Imagens de HRTEM do nanocompósito [27].

Resultados Experimentais

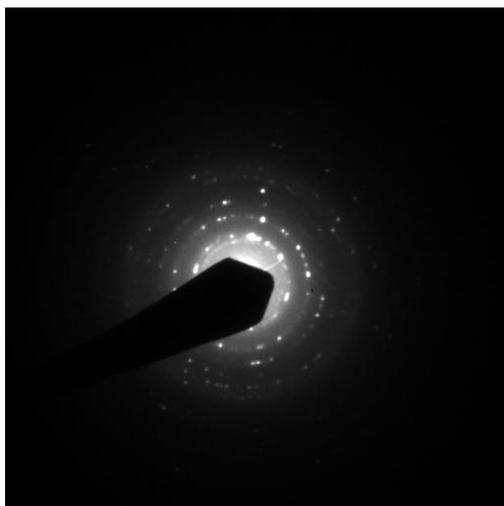


Figura A.5 - Difração de raios – X do nanocompósito [27]

E por fim, apresentamos uma breve comparação entre espectros de PANI / Au de origem experimental e teórica (Fig. A.6). Podemos perceber no espectro experimental, que a emissão máxima, em aproximadamente 340 nm, relacionada com a excitação em 220 nm, se comporta de maneira semelhante com o caso teórico, onde a excitação máxima se mostra em 250 nm com sua emissão correspondente em 320 nm. Resultados significantes, uma vez consideradas as várias aproximações em nosso cálculo teórico.

ABSORÇÃO

FLUORESCÊNCIA

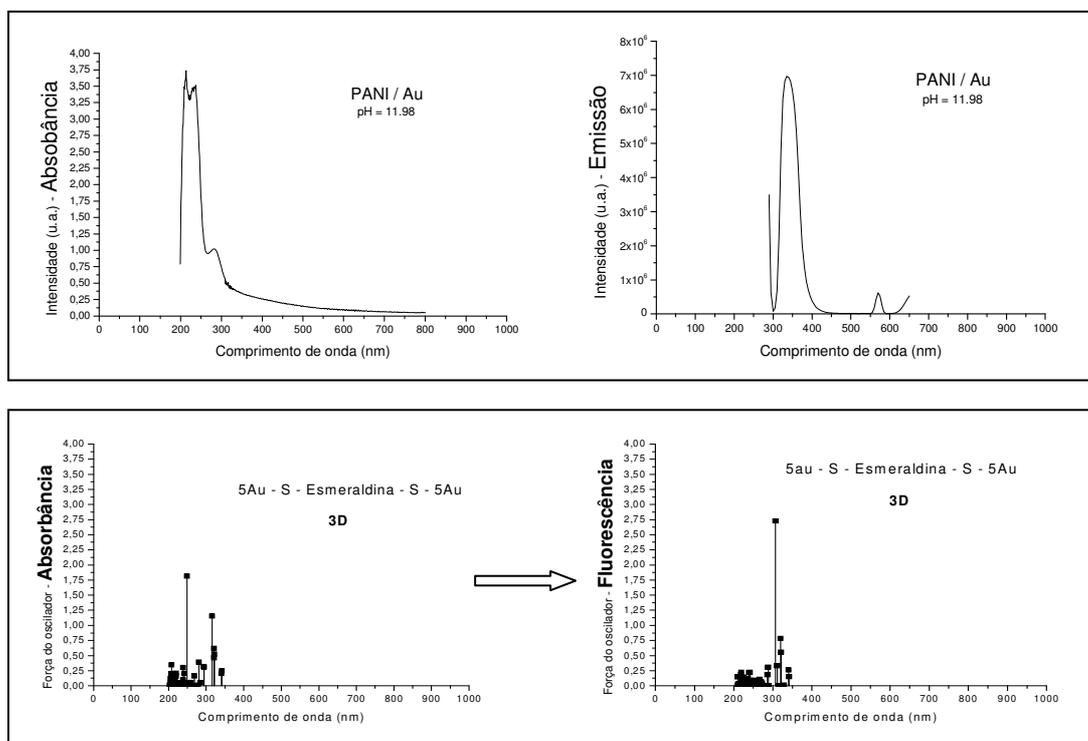


Figura A.6 – Acima: Espectros experimentais de PANI / Au. Abaixo: Espectros teóricos para a forma esmeraldina com o aglomerado de maior tamanho (5 átomos de ouro).

Apêndice B

Método Hartree–Fock (HF) e Interação de Configuração (CI)

B.1 - Introdução

O objetivo deste apêndice é apresentar uma breve descrição dos métodos Hartree-Fock (HF) e de interação de configuração (CI), já que em nossos cálculos, além de adotarmos a aproximação HF, fizemos uso do método CIS (interação de configuração simples), um caso particular do CI, onde apenas as excitações simples são levadas em consideração. Para quem deseja se aprofundar nos detalhes do método, o livro [31] do Szabo (Cap. 2, 3 e 4) é uma referência apropriada.

B.2 - O problema eletrônico

Nosso principal interesse aqui é encontrar soluções aproximadas da equação de Schrodinger não dependente do tempo e não relativística

$$H |\Psi\rangle = E |\Psi\rangle \quad (\text{B.1})$$

onde H é o operador hamiltoniano para um sistema molecular composto por núcleos e elétrons.

Pelo uso da aproximação de Born-Oppenheimer¹, chegamos a uma função de onda que depende das três coordenadas espaciais, x , y e z .

¹ – A aproximação de Born–Oppenheimer considera os elétrons se movendo no campo gerado por núcleos fixos, o que se justifica pelo fato de serem os núcleos bem mais pesados que os elétrons, e assim se moverem bem mais lentamente que os elétrons.

Mas, para descrever completamente um elétron se faz necessário especificar mais uma componente, o spin. No contexto não relativístico, introduzimos duas funções de spin, $\alpha(w)$ e $\beta(w)$, correspondendo respectivamente ao spin para cima e spin para baixo. Tais funções formam um conjunto completo e são ortonormais entre si. Sendo assim, um elétron será descrito não apenas por três coordenadas espaciais \mathbf{r} , mas também por uma coordenada de spin, w , ou seja

$$\mathbf{x} = \{\mathbf{r}, w\}. \quad (\text{B.2})$$

A função de onda para um sistema de N elétrons é então descrita como

$$\Phi\{x_1, x_2, \dots, x_N\}. \quad (\text{B.3})$$

A estatística de Fermi-Dirac impõe um requerimento adicional para uma função de onda ser fisicamente aceitável:

Uma função de onda de muitos elétrons deve ser antissimétrica com respeito à troca de coordenadas \mathbf{x} (parte espacial e de spin) de qualquer par de elétrons,

$$\Phi\{x_1, \dots, x_i, \dots, x_j, \dots, x_N\} = - \Phi\{x_1, \dots, x_j, \dots, x_i, \dots, x_N\}. \quad (\text{B.4})$$

Esse requerimento, muitas vezes chamado de princípio da antissimetria, é um tratamento muito geral do princípio da exclusão de Pauli. Sendo assim, a função de onda exata não tem de apenas satisfazer a equação de Schrödinger, mas também ser antissimétrica no sentido da equação acima.

A função de onda para um elétron que descreve tanto a distribuição espacial e a parte de spin é chamada de spin orbital $\chi(\mathbf{x})$, onde \mathbf{x} indica tanto as coordenadas espacial quanto a de spin (B.2). De cada orbital espacial, podemos formar dois diferentes spin orbitais – um correspondente ao spin para cima e o outro com spin para baixo – pela multiplicação do orbital espacial pelas funções α e β de spin

Tendo em mente que a função de onda que descreve um simples elétron é apenas uma função do tipo spin-orbital, trataremos de encontrar a função de onda apropriada para um sistema de N elétrons. Primeiramente consideraremos um sistema mais simples de N elétrons interagentes pelo uso de um hamiltoniano da forma

$$H = \sum_{i=1}^N h(i), \quad (\text{B.5})$$

onde $h(i)$ é o operador que descreve a energia cinética e energia potencial do elétron i . Alternativamente, $h(i)$ deve ser um hamiltoniano de um único elétron que inclua efeitos de repulsão elétron – elétron (considerando uma média). Dessa forma, o operador $h(i)$ terá um conjunto de autofunções spin-orbital $\{\chi_j\}$,

$$h(i) \chi_j(x_i) = \epsilon_j \chi_j(x_i) \dots \quad (\text{B.6})$$

Método Hartree–Fock (HF) e Interação de Configuração(CI)

Como H é a soma de N hamiltonianos de um único elétron, a função de onda será um simples produto das funções de onda spin-orbital de cada elétron chamado de produto de Hartree (HP)

$$\Psi^{\text{HP}}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = \chi_1(\mathbf{x}_1) \chi_2(\mathbf{x}_2) \dots \chi_k(\mathbf{x}_N) . \quad (\text{B.7})$$

Ψ^{HP} será, no entanto, uma autofunção de H ,

$$H \Psi^{\text{HP}} = E \Psi^{\text{HP}} , \quad (\text{B.8})$$

com E sendo a soma das energias de cada spin-orbital que aparece em Ψ^{HP} ,

$$E = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \dots + \varepsilon_k . \quad (\text{B.9})$$

No entanto, o produto de Hartree não inclui correlação eletrônica, como se cada elétron não sentisse a presença dos outros. Isso pode ser mostrado quando verificamos um sistema de apenas dois elétrons. Nesse caso a probabilidade de encontrar o elétron 1 no volume $d\mathbf{x}_1$, centrado em \mathbf{x}_1 , o elétron 2 em $d\mathbf{x}_2$, etc., é simplesmente igual ao produto das probabilidades individuais, isto é,

$$|\Psi^{\text{HP}}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)|^2 d\mathbf{x}_1 \dots d\mathbf{x}_2 = |\chi_1(\mathbf{x}_1)|^2 d\mathbf{x}_1 |\chi_2(\mathbf{x}_2)|^2 d\mathbf{x}_2 \dots |\chi_k(\mathbf{x}_N)|^2 d\mathbf{x}_N . \quad (\text{B.10})$$

Dessa forma, quando é usada a função de onda do tipo produto de Hartree, a probabilidade de encontrar o elétron 1 em um dado ponto do espaço é independente da posição do elétron 2, uma hipótese que não leva em consideração a interação de Coulomb entre os elétrons.

Além de não incluir efeitos de correlação, o produto de Hartree não leva em conta a indistinguibilidade dos elétrons, o que fere o princípio da antissimetria. Para corrigir isso, considere o caso de apenas dois elétrons. Fazendo uma combinação linear dos dois produtos de Hartree

$$\Psi_{12}^{\text{HP}}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \chi_1(\mathbf{x}_1) \chi_2(\mathbf{x}_2) , \quad (\text{B.11})$$

$$\Psi_{21}^{\text{HP}}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \chi_2(\mathbf{x}_1) \chi_1(\mathbf{x}_2) , \quad (\text{B.12})$$

e a seguir, ser feita a combinação linear abaixo que preserva de forma clara o princípio da antissimetria, por:

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = - \Psi(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_1) , \quad (\text{B.13})$$

que se anula quando ambos os elétrons ocupam o mesmo spin-orbital (isto é, $i=j$).

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = 2^{-1/2} (\chi_1(\mathbf{x}_1) \chi_2(\mathbf{x}_2) - \chi_2(\mathbf{x}_1) \chi_1(\mathbf{x}_2)) . \quad (\text{B.14})$$

A função de onda antissimétrica citada acima também pode ser expressa na forma de um determinante (o chamado determinante de Slater) que é facilmente generalizado para o caso de N elétrons. Geralmente representamos o determinante apenas pelos elementos da diagonal principal

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = |\chi_i(\mathbf{x}_1) \chi_j(\mathbf{x}_2) \dots \chi_k(\mathbf{x}_N)|, \quad (\text{B.15})$$

ou, até mais simplificada, ocultando as variáveis \mathbf{x}_i , como se segue

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = |\chi_i \chi_j \dots \chi_k|. \quad (\text{B.16})$$

Através do processo de antissimetização do produto de Hartree, de forma a obter o determinante de Slater, são introduzidos efeitos de troca, assim chamados pelo fato de que isso satisfaz o requerimento que $|\Psi|^2$ seja invariante sob a troca das coordenadas de espaço e spin de qualquer par de elétrons. Em particular, um determinante de Slater incorpora *correlação de troca*, que significa que o movimento de dois elétrons com spins paralelos está correlacionado, o que não acontece quando os spins são opostos. Para comprovar tal fato, pode-se considerar o caso de dois elétrons calculando-se a probabilidade, $P(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$, com o spin em ambas as configurações.

B.3 - Aproximação Hartree – Fock

Encontrar e descrever soluções aproximadas da equação eletrônica de Schrödinger é o que mais desperta interesse desde o nascimento da mecânica quântica. É com esse objetivo que usamos a aproximação de Hartree–Fock.

A função de onda antissimétrica mais simples, que pode ser usada para descrever o estado fundamental de um sistema de N elétrons é o determinante de Slater

$$|\Psi_0\rangle = |\chi_1 \chi_2 \dots \chi_N|. \quad (\text{B.17})$$

O princípio variacional diz que a função de onda de valor mais aproximado com a realidade vem do menor valor esperado da energia

$$E_0 = \langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle, \quad (\text{B.18})$$

onde H é o hamiltoniano eletrônico. A flexibilidade permitida pelo princípio variacional na função de onda está na escolha dos spins-orbitais. Minimizando E_0 com respeito à escolha dos spins-orbitais, podemos derivar [31] a chamada equação Hartree-Fock, que determina os spins-orbitais otimizados, na forma

$$f(i) \chi_i(\mathbf{x}_i) = \varepsilon \chi_i(\mathbf{x}_i). \quad (\text{B.19})$$

Esta é uma equação de autovalor, onde $f(i)$ é um operador para um elétron, chamado de operador de Fock, que tem a forma

$$f(i) = -1/2\nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M Z_A/r_{ia} + V^{\text{HF}}(i) , \quad (\text{B.20})$$

onde $V^{\text{HF}}(i)$ é o potencial médio sentido pelo i -ésimo elétron devido à presença dos outros elétrons. A essência da aproximação Hartree-Fock se dá por tratar o problema de muitos elétrons como um problema de apenas um elétron, onde a repulsão elétron – elétron é vista como um valor médio.

O potencial Hartree – Fock $V^{\text{HF}}(i)$ ou, equivalentemente, o campo visto pelo i -ésimo elétron, depende dos spins-orbitais dos outros elétrons (isto é, o operador de Fock depende dessas autofunções). Dessa forma, a equação Hartree-Fock é não-linear e deve ser resolvida iterativamente. O procedimento para resolvê-la é chamado de método do campo auto consistente (SCF). A idéia básica do método SCF é simples. Fazendo uma sugestão inicial dos spins-orbitais, calcula-se o campo médio (isto é, $V^{\text{HF}}(i)$) visto por cada elétron, e então resolve-se a equação de autovalor para um novo conjunto de spin-orbitais. Usando esses novos spin-orbitais, obtemos um novo campo e repetimos o procedimento até atingirmos a auto-consistência.

A solução do problema de autovalor de Hartree-Fock nos dá um conjunto $\{\chi_k\}$ de spin-orbitais ortonormais com energias $\{\varepsilon_k\}$. Os N spin-orbitais com as menores energias deverão ser aqueles ocupados pelos elétrons presentes. O determinante de Slater formado desses orbitais é a função de onda fundamental de Hartree-Fock e é a melhor aproximação variacional para o estado fundamental do sistema, na forma de um simples determinante. Nós nomearemos os spins-orbitais ocupados por a, b, c, \dots (isto é, χ_a, χ_b, \dots). Os membros restantes do conjunto $\{\chi_k\}$ são chamados de spin-orbitais virtuais, ou não ocupados. Nomeamos os spins-orbitais virtuais pelos índices r, s, t, \dots (isto é, χ_r, χ_s, \dots).

A princípio, há um número infinito de soluções para a equação Hartree-Fock e um número infinito de spin-orbitais virtuais. Na prática, a equação Hartree-Fock é resolvida pela introdução de um conjunto finito de funções de base espaciais $\{\varphi_\mu(\mathbf{r})\}_{\mu = 1, 2, \dots, K}$. A parte espacial dos spins-orbitais com função de spin α pode então ser expandida em termos do conjunto de funções citados acima $\{\varphi_\mu\}$. A parte espacial dos spins-orbitais com spins β pode ser expandida da mesma maneira, e ambas as expansões serão substituídas dentro do problema de autovalor para obter a equação (equações de Roothaan) [31] de matriz de autovalores a fim de achar os coeficientes das expansões.

De maneira resumida, temos o seguinte: usando um conjunto de base de K funções espaciais $\{\varphi_\mu\}$ que nos deixam com $2K$ spins-orbitais (K com spin α e K com spin β). Dessa forma, ficaremos com N spins-orbitais ocupados $\{\chi_a\}$ e um conjunto complementar de $2K - N$ spins-orbitais não ocupados ou virtuais $\{\chi_r\}$. Um único determinante de Slater formado do conjunto $\{\chi_a\}$ é chamado de estado fundamental Hartree-Fock variacional, que pode ser representado por Ψ_0 ou $|\Psi_0\rangle$. Uma figura representativa de $|\Psi_0\rangle$ pode ser encontrada na Fig. B1.

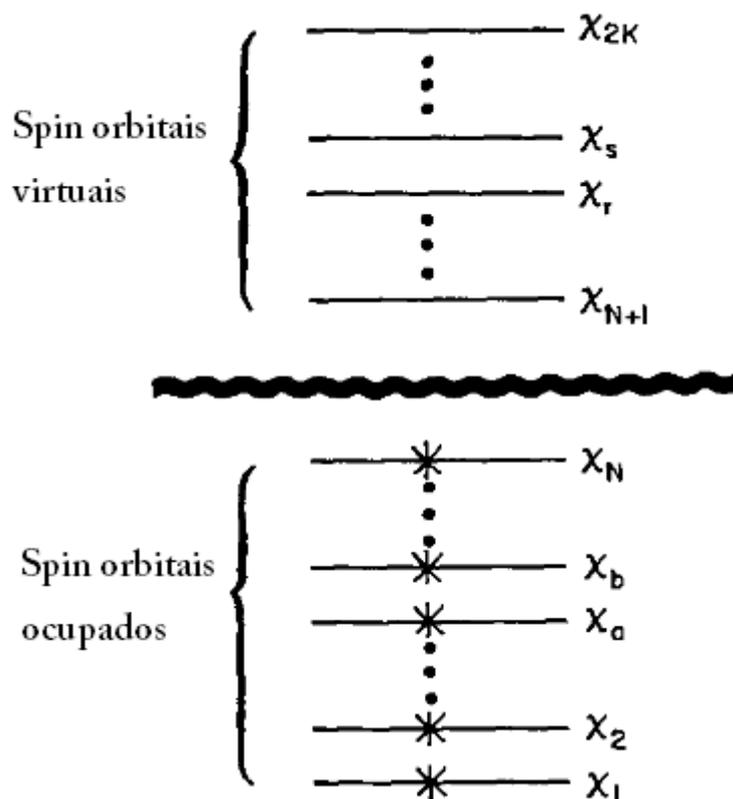


Figura B.1 – O determinante do estado fundamental de Hartree-Fock $|\Psi_0\rangle = |\chi_1\chi_2\dots\chi_a\chi_b\dots\chi_N\rangle$. Os $2K$ spin orbitais de Hartree-Fock foram ordenados de acordo com as suas energias (só consideramos energias não degeneradas na figura).

Quanto maior e mais completo for o conjunto de funções de base $\{\varphi_\mu\}$, maior será o grau de flexibilidade na expansão para spin-orbitais e menor será o valor esperado $E_0 = \langle\Psi_0|H|\Psi_0\rangle$. O uso de conjuntos de bases cada vez maiores, permitirá obter menores energias de Hartree-Fock E_0 , até que seja alcançado um valor limite, chamado limite Hartree-Fock. Na prática, qualquer valor finito de K , acarretará em uma energia um pouco acima do limite de Hartree-Fock.

B.4 - Determinantes excitados

O estado fundamental Hartree-Fock,

$$|\Psi_0\rangle = |\chi_1\chi_2\dots\chi_a\chi_b\dots\chi_N\rangle, \quad (\text{B.21})$$

é a melhor aproximação no sentido variacional para o estado fundamental de um único determinante. Contudo, esse é apenas um dos muitos determinantes que se pode formar

Método Hartree–Fock (HF) e Interação de Configuração(CI)

dos $2K > N$ spins-orbitais. O número de combinações possíveis se dá pelo coeficiente binomial

$$\binom{2K}{N} = \frac{2K!}{N!(2K-N)!} . \quad (\text{B.22})$$

Esse é o número de diferentes determinantes únicos que se pode formar de N elétrons e $2K$ spins-orbitais; o estado fundamental de Hartree-Fock é apenas um deles. Uma maneira conveniente de descrever esses outros determinantes é considerar o estado fundamental Hartree-Fock como um estado de referência e classificar os outros possíveis estados a partir de quanto eles diferem do estado de referência. Esses outros determinantes podem ser vistos como uma representação aproximada dos estados excitados do sistema, ou, como nós veremos mais adiante, eles podem ser usados como em uma combinação linear com $|\Psi_0\rangle$ para uma descrição mais precisa do estado fundamental ou estado excitado do sistema.

Um determinante correspondente a uma única excitação é descrito quando um elétron que ocupava χ_a no estado fundamental de Hartree-Fock, é promovido a um spin-orbital χ_r , pode ser escrito como mostrado na Fig. B2,

$$|\Psi_a^r\rangle = |\chi_1\chi_2\dots\chi_r\chi_b\dots\chi_N\rangle . \quad (\text{B.23})$$

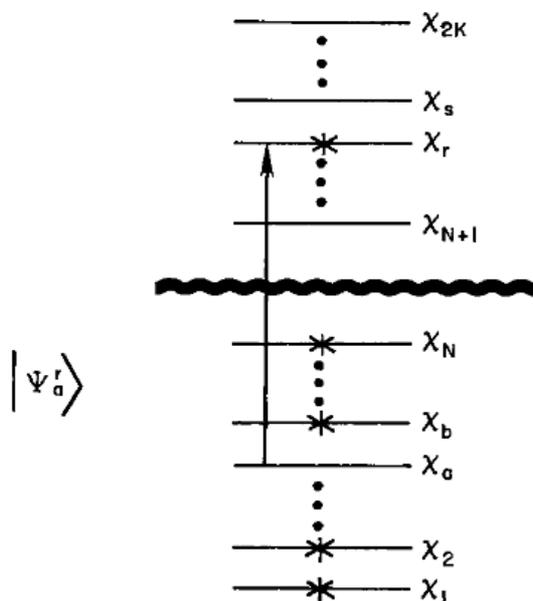


Figura B.2 – Determinante de excitação simples.

Por sua vez, um determinante correspondente a uma dupla excitação, como mostrada na Fig. B3, pode ser escrito quando se tem elétrons excitados de χ_a e χ_b para χ_r e χ_s respectivamente na forma,

$$|\Psi_{ab}^{rs}\rangle = |\chi_1\chi_2\dots\chi_r\chi_s\dots\chi_N\rangle. \quad (\text{B.24})$$

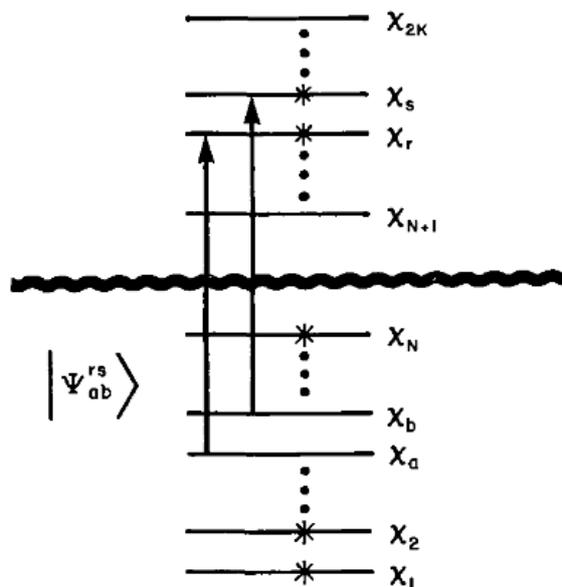


Figura B.3 – Determinante de excitação dupla.

Todos os $\binom{2K}{N}$ determinantes podem ser classificados como: ou o estado Hartree-Fock fundamental de excitação simples, dupla, tripla e assim sucessivamente. A importância desses determinantes como uma representação aproximada dos “verdadeiros” estados do sistema diminui, no sentido matemático, na ordem estabelecida acima. Enquanto os determinantes excitados não são representações precisas dos estados excitados do sistema, eles por sua vez, são importantes funções de base de N elétrons para uma expansão dos estados de valor exato em um sistema de N elétrons.

B.5 - Forma da função de onda exata e interação de configuração

Agora, vamos considerar o uso de determinantes excitados como uma função de base para N elétrons. Suponha que nós temos um conjunto completo de funções $\{\chi_i(x)\}$. Qualquer função $\varphi(x_1)$ de uma simples variável pode então ser exatamente expandida como

$$\varphi(x_1) = \sum a_i \chi_i(x_1) , \quad (\text{B.25})$$

onde a_i é um coeficiente da expansão. Para o caso de uma função de duas variáveis, manteremos x_2 fixo e expandimos $\varphi(x_1, x_2)$ como

$$\varphi(x_1, x_2) = \sum a_i(x_2) \chi_i(x_1) , \quad (\text{B.26})$$

onde os coeficientes da expansão são funções de x_2 . Desde que $a_i(x_2)$ é uma função de uma única variável, ela pode ser expandida em um conjunto completo $\{\chi_j\}$ como

$$a_i(x_2) = \sum b_{ij} \chi_j(x_2) . \quad (\text{B.27})$$

Substituindo esse resultado em B.25, temos

$$\varphi(x_1, x_2) = \sum b_{ij} \chi_i(x_1) \chi_j(x_2) . \quad (\text{B.28})$$

A fim de ter φ antissimétrica,

$$\varphi(x_1, x_2) = - \varphi(x_2, x_1) , \quad (\text{B.29})$$

e então $b_{ij} = - b_{ji}$ e $b_{ii} = 0$, ou

$$\varphi(x_1, x_2) = \sum \sum b_{ij} [\chi_i(x_1) \chi_j(x_2) - \chi_j(x_1) \chi_i(x_2)] \quad (\text{B.30})$$

$$\varphi(x_1, x_2) = \sum 2^{1/2} b_{ij} |\chi_i \chi_j\rangle \quad (\text{B.31})$$

Dessa forma, uma função antissimétrica arbitrária de duas variáveis pode ser exatamente expandida em termos de todos os determinantes únicos formados de um conjunto completo de funções de uma variável $\{\chi_i(x)\}$. Esse argumento é prontamente estendido para mais de duas variáveis, tal que a função de onda exata para os estados fundamental e excitados de nosso problema de N elétrons pode ser escrito como uma combinação linear de todos os possíveis determinantes de Slater formados de um conjunto completo de spin-orbitais $\{\chi_i\}$.

Desde que todos os possíveis determinantes podem ser descritos por referência ao determinante de Hatree-Fock, nós podemos escrever a função de onda exata de qualquer estado do sistema como

$$|\Phi\rangle = c_0 |\Psi_0\rangle + \sum c_a^r |\Psi_a^r\rangle + \sum c_{ab}^{rs} |\Psi_{ab}^{rs}\rangle + \sum c_{abc}^{rst} |\Psi_{abc}^{rst}\rangle + \dots \quad (\text{B.32})$$

Dessa forma, o conjunto infinito de determinantes $\{|\Psi_i\rangle\} = \{|\Psi_0\rangle, |\Psi_a^r\rangle, |\Psi_{ab}^{rs}\rangle, \dots\}$ de N elétrons é um conjunto completo para a expansão de qualquer função de onda de N elétrons. As energias exatas dos estados fundamental e excitados do sistema são autovalores da matriz hamiltoniana (isto é, matriz com elementos $\langle \Psi_i | H | \Psi_j \rangle$) formado de um conjunto completo $\{|\Psi_i\rangle\}$. Desde que cada $|\Psi_i\rangle$ pode ser definido por especificar uma configuração de spin-orbitais na qual ele é formado. Esse procedimento é chamado *interação de configuração* (CI) [31]; O menor autovalor da matriz hamiltoniana,

denotado por ε_0 , é a energia exata do estado fundamental não relativística de um sistema dentro da aproximação de Born-Oppenheimer. A diferença entre esta energia, ε_0 , e a energia limite de Hartree-Fock, E_0 , é chamada de *energia de correlação*

$$E_{corr} = \varepsilon_0 - E_0 , \quad (\text{B.33})$$

devido ao fato de que o movimento dos elétrons com spins opostos não é correlacionado na aproximação Hartree-Fock.

Contudo, o procedimento acima para solução completa para o problema de muitos elétrons não pode ser implementado por não podermos manipular conjunto de bases infinitas. Se nós trabalhamos com um conjunto finito de spin orbitais $\{\chi_i | i = 1, 2, \dots, 2K\}$, então $\binom{2K}{N}$ determinantes formados desses spin orbitais não formam uma base completa de N elétrons. De toda forma, diagonalizando a matriz hamiltoniana finita formada deste conjunto de determinantes nos trará soluções que são exatas dentro do subespaço de N elétrons gerado por $\binom{2K}{N}$. Esse procedimento é chamado de “*full CI*”. Mesmo para sistemas relativamente pequenos e para conjuntos de bases mínimas, o número de determinantes que deve ser incluído no cálculo de “*full CI*” é extremamente grande. Dessa forma, na prática, devemos truncar a expansão “*full CI*” e usar apenas uma pequena fração dos $\binom{2K}{N}$ determinantes possíveis.

Referências Bibliográficas

1. N.J. Turro, *Modern Molecular Photochemistry*. University Science Books, Columbia University, South Carolina, USA, 1991.
2. A. Herland, *Conjugated Polymers, Amyloid Detection and Assembly of Biomolecular Nanowires*, in *Department of Physics, Chemistry and Biology*. Linköping University: Linköping, Sweden, 2007
3. M. C. Petty, M.R.B.D.B., *Introduction to Molecular Electronics*. Centre for Molecular Electronics, University of Durham, UK, 1995.
4. G. Natta, G. Mazzanti, and P. Corrandini, *Att. Acad. Naz. Lincei. A. Sci. Fis. Mat. Nat. Rend.*, 1958. **25**(2).
5. A. Graja, *Low-Dimensional Organic Conductors*. World Scientific, Institute of Molecular Physics Polish Academy of Sciences Poznan, Poland, 1992.
6. T. Ito, H. Shirakawa, and S. Ikeda, *Journal Polymer Society Journal Chemical* 1974. **12**(11).
7. C.K. Chiang, C.Z. Fincher, and Y.W. Park, *Phys. Rev. Lett.*, 1977. **39C**(1098).
8. D.J. Berets and D.S. Smith, *Trans. Faraday Soc.*, 1968. **64**(823).
9. S. Canuto, J.D.A.e. Castro, and F.J. Paixão, *Electronic Structure of Atoms, Molecules and Solids*. World Scientific, Brazilian School on Electronics Structure, 1990.
10. B. Valeur, *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*. Wiley-VCH, 2001.
11. T.A. Huber, *A Literature Survey of Polyaniline, Part 1 Polyaniline as a Radar Absorbing Material*, in *Defence Research and Development Canada*. 2003.
12. J.R.C. Nieto, *Produção de Heterojunções de Polianilina/Silício e Nanofibras de Polianilina para Aplicações em Dispositivos Híbridos*, in *Departamento de Física*. 2006, UFPE: Recife.
13. A.G.a.W. Green, A. E., *Journal Chemical Society*. **1910**, **2388**.
14. Y. Dong, et al., *A novel approach to the construction of core-shell gold-polyaniline nanoparticles*. *Nanotechnology*, 2007. **18**(45): p. 6.
15. Z.T.d.O. Junior, *Estrutura Eletrônica de Oligoanilinas*, in *Instituto de Física Gleb Wataghin*. 1999, Unicamp: Campinas.

Referências Bibliográficas

16. W.S. Huang, B.D. Humphrey, and A.G. Macdiarmid, *Polyaniline, a Novel Conducting Polymer - Morphology and Chemistry of Its Oxidation and Reduction in Aqueous-Electrolytes*. Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions I, 1986. **82**: p. 2385-&.
17. D.A.d.S. Filho, *Estudo teórico da fluorescência dupla em 9-antril oligotiofenos e da adsorção de moléculas orgânicas em uma superfície de grafite*, in *Instituto de Física Gleb Wataghin*. 2000, Unicamp: Campinas.
18. M. Born, and J.R. Oppenheimer, *Ann. Phys.*, 1927. **85**(457).
19. M.J. Frisch, , G.W. Trucks, and H. Scuseria, *Gaussian 03, Revision D.01*. 2004.
20. J.B. Foresman, and A. Frisch, *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*. Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, USA, 1996.
21. H. Zhekova, et al. *Theoretical study of the structure and electronic spectra of fully protonated emeraldine oligomers*. 2007: John Wiley & Sons Inc.
22. D. Kruger, et al., *Interaction of short-chain alkane thiols and thiolates with small gold clusters: Adsorption structures and energetics*. Journal of Chemical Physics, 2001. **115**(10): p. 4776-4786.
23. G. Bravo-Pérez, and I.L. Garzón, *Ab initio study of small AunS, (n=1-5), and AunS2, (n=1-4), clusters*. Journal of Molecular Structure: THEOCHEM, 2002. **619**(1-3): p. 79-89.
24. M.K. Shukla, M. Dubey, and J. Leszczynski, *Theoretical investigation of electronic structures and properties of C-60-gold nanocontacts*. *ACS Nano*, 2008. **2**(2): p. 227-234.
25. M.H. Lee, G. Speyer, and O.F. Sankey, *Theory of electron transport through single molecules of polyaniline*. Journal of Physics-Condensed Matter, 2007. **19**(21): p. 16.
26. H. Zgou, et al., *Theoretical study of structural and electronic properties of oligo(thiophene-phenylene)s in comparison with oligothiophenes and oligophenylenes*. Chinese Chemical Letters, 2008. **19**(1): p. 123-126.
27. C.P. Melo, C.A.S. Andrade, and C.G. Santos, *Compósitos de Nanopartículas Fluorescentes em Si, Processo Para a Preparação dos Mesmos, e Uso em Sistemas de Diagnóstico Rápido com Afinidade a Moléculas Biológicas.*, in *INPI*. 2008: Brazil.
28. M.M. Maye, et al., *Size-Controlled Assembly of Gold Nanoparticles Induced by a Tridentate Thioether Ligand* Journal American Chemical Society, 2003. **125**(33): p. 9906-9907.
29. J.H. Park, Y.T. Lim, and O.O. Park, *Polymer/Gold Nanoparticle Nanocomposite Light-Emitting Diodes: Enhancement of Electroluminescence Stability and*

Referências Bibliográficas

- Quantum Efficiency of Blue-Light-Emitting Polymers* Chem. Mater., 2004. **16**(4): p. 688–692
30. J. Zheng, C. Zhang, and R.M. Dickson, *Highly Fluorescent, Water-Soluble, Size-Tunable Gold Quantum Dots*. Physical Review Letters, 2004. **93**(7): p. 077402.
31. A. Szabo, *Modern Quantum Chemistry - Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. 1947.

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](#)