



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

*Estudo Teórico das Propriedades Eletrônicas, Estruturais e
Espectroscópicas de Nitrofulerenos*

Alexsandro Ricardo da Silva

Instituto de Física

Universidade Federal da Bahia

Salvador - BA, 2014.



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

*Estudo Teórico das Propriedades Eletrônicas, Estruturais e
Espectroscópicas de Nitrofulerenos*

Alexsandro Ricardo da Silva

Orientador: Prof. Dr. Roberto Rivelino de Melo Moreno

Co-orientador: Prof. Dr. Jailton Souza de Almeida

Dissertação apresentada ao Instituto de Física da
Universidade Federal da Bahia, sob orientação do
Prof. Dr. Roberto Rivelino de Melo Moreno,
como requisito parcial para a obtenção do grau de
Mestre em Física.

Salvador – BA, 2014

SILVA, Alexsandro Ricardo.

Propriedades Eletrônicas, Estruturais e Espectroscópicas de Nitrofulerenos / Alexsandro Ricardo da Silva - Salvador:

Universidade Federal da Bahia, 2014.

112 páginas f. : il

Dissertação (Mestrado) – Instituto de Física da Universidade Federal da Bahia.

Orientador: Dr. Roberto Rivelino de Melo Moreno

Co-orientador: Dr. Jailton Souza de Almeida

1. Fullerenos
2. Nanoestruturas
3. Grupo Nitro
4. Propriedades Moleculares

I. Moreno, Roberto Rivelino. II. Almeida, Jailton Souza. III.

Universidade Federal da Bahia. Instituto de Física IV.

Título.

UFBA / IF / 2014

“Só uma coisa torna nossos sonhos impossíveis: o medo de fracassar”.

Paulo Coelho.

“Às vezes a gente tem que se afastar das pessoas que a gente ama. Mas nem por isso
nosso amor por elas é menor”.

A última música.

Dedico esse trabalho a minha família: Ana Paula, Raul Ricardo, Isadora, Luciana,
Vinicius, Alfredo e Maria Ester (*in memoriam*).

AGRADECIMENTOS

Humildemente a Deus em primeiro lugar, pelo dom da vida!

Agradeço ao professor Dr. Roberto Rivelino pela elucidação dos meus questionamentos, pelo direcionamento, incentivo e encorajamento no desenvolvimento deste trabalho. Também agradeço ao professor Dr. Jailton Souza, pelas sugestões que enriqueceram este trabalho e pela paciência.

A minha família, em especial a minha mãe, Ana Maria de Paula, por ser uma mulher batalhadora, exemplo que levo na vida e por fornecer a base do que eu sou hoje, como também pelo apoio e segurança que me passou nesse tempo em que estive longe de casa.

Ao meu Pai, Raul Ricardo, por me ajudar em toda essa caminhada, ao meu avô, Alfredo de Paula, por minha criação juntamente com minha avó (*in memoriam*) Maria Ester de Paula, por ser exemplo de mãe. A minha irmã, Luciana de Paula, pela ajuda e compreensão quando precisei.

Ao meu sobrinho, Vinicius de Paula, pelos plenos questionamentos quando estamos juntos e a minha filha, Isadora Silva, pela inspiração desse trabalho. Agradeço também a Ana Lima, pela dedicação, paciência e companheirismo. Sem ela teria sido mais difícil.

Quero agradecer a todos aqueles que me incentivaram durante minha formação no ensino médio, em especial ao professor José Basílio e Márcia Mayra pela confiança depositada em mim. Aos meus primos e primas pela força e apoio.

Às amigas conquistadas durante o convívio no instituto de física da UFBA: Elenilson, Tércio, Josenilton, Vitor, Vanessa, Eduardo, Tamila, Wanderson, Aureliano, Rafael e Bruno.

Também agradeço a Geórgia Dias e Rosineuda Cruz, pela plena e sincera amizade adquirida.

Agradeço a Maria Isabel e a Renato Batista pelas plenas discussões e sugestões que foram substanciais para o desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço a Pós-Graduação do IF da UFBA pelo pleno conhecimento adquirido.

E finalmente agradeço à CAPES pelo apoio financeiro.

RESUMO

A utilização de fulerenos funcionalizados como unidades básicas de nanoestruturas moleculares de carbono tem aberto novas perspectivas para aplicações desses sistemas em dispositivos optoeletrônicos. A primeira etapa para entender as propriedades eletrônicas de uma nanoestrutura de fulerenos substituídos por grupos funcionais de interesse é o estudo das propriedades e estruturas das unidades básicas. Neste trabalho, investigamos os derivados da nitração do C_{60} , através da adição do grupo funcional nitro ($-NO_2$) na parte externa da gaiola de carbono, que em geral leva a formação do composto $C_{60}(NO_2)_n$, utilizando a Teoria do Funcional da Densidade (DFT). Estes compostos podem ser utilizados na obtenção de complexos nanoestruturados. Neste sentido, o estudo teórico da nitração do C_{60} , bem como a determinação de isômeros estáveis de $C_{60}(NO_2)_n$, é de fundamental importância para a caracterização destes sistemas. Utilizando a DFT, calculamos as estruturas moleculares de energia mínima para o $C_{60}(NO_2)_{1-6}$ e analisamos os estados eletrônicos e o espectro vibracional de cada estrutura, dando atenção ao espalhamento Raman e às blindagens magnéticas. Para os sistemas de camada aberta, calculamos também as Interações Hiperfina (HI), dando atenção para os termos de contato de Fermi. Nossos cálculos foram realizados utilizando o funcional PBE com bases localizadas gaussianas, i.e., 6-31G(d, p). Devido ao caráter retirador de elétrons do grupo nitro, os carbonos mais blindados são aqueles ligados a este grupo. Também, no caso dos sistemas de camada aberta os termos de contato de Fermi são maiores nos primeiros vizinhos dos carbonos contendo o grupo nitro, onde analisamos um conjunto de relações a partir das propriedades hiperfinas e da estrutura eletrônica. Nossos resultados também mostram que os grupos nitro tendem a ser mais distribuídos na superfície do fulereno.

Palavras-chave: Fulerenos. Nanoestruturas. Grupo Nitro. Propriedades Moleculares.

ABSTRACT

Functionalized fullerenes have been employed as molecular nanotemplates and have opened new perspectives for applications of carbon-based nanostructures in optoelectronic devices. To understand the electronic properties of nanostructures assembled from functionalized fullerenes with chemical groups of interest it is necessary investigating the corresponding properties of the basic units. In the present study, we have investigated fullerene derivatives upon nitration of C_{60} , i.e., by adding nitro groups ($-NO_2$) on the surface of the fullerene cage, leading to the formation of $C_{60}(NO_2)_n$, performing density functional theory (DFT) calculations. These functionalized fullerenes can be used to obtain nanostructured complexes. In this sense, theoretical studies on the stability and properties of intermediate structures, $C_{60}(NO_2)_n$, as well as their different isomers are essential for further characterization of the molecular nanostructures. Employing DFT, we have calculated the minimum-energy structures of $C_{60}(NO_2)_{1-6}$ and the corresponding electronic properties. For all of them, we have analyzed the vibrational spectra, giving attention to the Raman scattering properties, and the magnetic shielding. Additionally, for the open shell systems the Fermi contact terms have been examined in connection with the nitration mechanism. All calculations were performed within the gradient corrected approximation using the PBE density-functional and Gaussian basis sets, i.e., 6-31G (d, p). Results of the magnetic shielding calculated for these structures show that the deactivating character of NO_2 (electron withdrawing group) may play an important role for the nitration mechanism of fullerenes. Our results also indicate that the nitro groups tend to be more distributed on the fullerene surface instead of forming 'islands'.

Key Words: Fullerenes. Nanostructures. Nitro Group. Molecular Properties.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	6
RESUMO	7
ABSTRACT	8
SUMÁRIO	9
INTRODUÇÃO	10
CAPÍTULO 1 – O PROBLEMA QUÂNTICO MOLECULAR	14
1.1 – EQUAÇÃO DE SCHRÖDINGER INDEPENDENTE DO TEMPO	15
1.2 – APROXIMAÇÃO DE BORN-OPPENHEIMER	17
1.3 – O MÉTODO VARIACIONAL	20
1.4 – O PROBLEMA ELETRÔNICO	21
1.4.1 – O MÉTODO DE HARTREE-FOCK	22
1.4.2 – CORRELAÇÃO ELETRÔNICA.....	25
1.4.3 – A TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE (DFT-KS)	26
1.4.3.1 – TEOREMAS DE HOHENBERG E KOHN	27
1.4.3.2 – TEORIA DE KOHN-SHAM	30
1.4.3.3 – APROXIMAÇÕES PARA OS POTENCIAIS DE TROCA E CORRELAÇÃO	34
CAPÍTULO 2 - INTERAÇÕES DE MOLÉCULAS COM CAMPO ELETROMAGNÉTICO	378
2.1 – RESPOSTA A CAMPOS ELÉTRICOS	378
2.1.1 – ESPECTRO NO INFRAVERMELHO E ESPALHAMENTO RAMAN.....	40
2.2 – RESPOSTA A UM CAMPO MAGNÉTICO	412
2.2.1 – RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR E DESLOCAMENTO QUÍMICO.....	456
2.2.2 – INTERAÇÕES HIPERFINAS.....	499
CAPÍTULO 3 – RESULTADOS E DISCUSSÕES	522
CAPÍTULO 4 – CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	101
APÊNDICE	1054
BIBLIOGRAFIA	1076

INTRODUÇÃO

A entusiasmante proposta de uma nova forma de materiais constituídos estruturalmente de carbono representou o estabelecimento de um novo paradigma na ciência atual e abriu um leque investigativo nos últimos anos, o que possibilitou e/ou possibilitará surgimentos de novas tecnologias [1]. O carbono tornou-se o elemento fundamental na tentativa de encontrar novas perspectivas no campo da física e novos fenômenos ligados ao mundo nano (nanotecnologia: pesquisas realizadas na escala nanométrica: $1\text{ nm} = 10^{-9}\text{ m}$), bem como a principal esperança de levar a nanociência para a vida diária das pessoas, nas mais iminentes formas de potenciais aplicações dentre os diversos campos da ciência, dos quais podemos citar alguns mais proeminentes como eletrônica, ciências dos materiais ou medicina.

Uma molécula em especial, constituída totalmente de átomos de carbono, tem atraído bastante atenção dos cientistas e culminou em um novo campo excitante e bastante promissor da química (a química do carbono). Os fulerenos [2] em geral são de uma grande classe de moléculas constituídas integralmente por átomos de carbono, possuem as valências correspondidas por ligações simples e duplas, apresentando hibridização sp^2 , com um elétron π para cada átomo de carbono [3].

Apesar de estudos teóricos em 1966 demonstrarem a possibilidade da existência de “gaiolas” estáveis fechadas formadas exclusivamente por átomos de carbono [4], os fulerenos C_{60} foram descobertos (experimentalmente) apenas em setembro de 1985 por H. W. Kroto, R. F. Curl e R. E. Smalley [5], em um experimento no qual um feixe de *laser* vaporizava uma amostra de grafite em uma atmosfera de hélio. Os átomos de carbono, rearranjados entre si, constituem um *cluster* com 60 átomos de carbonos localizados em posições simétricas, em uma superfície fechada compostas somente de hexágono e pentágonos, similar a uma bola de futebol e semelhante às cúpulas geodésicas criadas pelo arquiteto Buckminster Fuller (1895 - 1983) [6], o que rendeu a esta molécula o nome de *buckminsterfulereno* ou simplesmente *buckyball*, mostrados na Fig. 1.

Os fulerenos possuem uma forma geométrica icosaédrica truncada de 32 faces, sendo 20 faces hexagonais ligadas por 12 faces pentagonais com as ligações carbono-carbono situadas nos vértices das fusões entre pentágonos e hexágonos do hexaedro, constituindo um grupo de simetria I_h . O teorema de *Euler* garante exatamente que 12 configurações

pentagonais são necessárias para fechar toda a superfície, porém, o número de hexágonos pode variar.

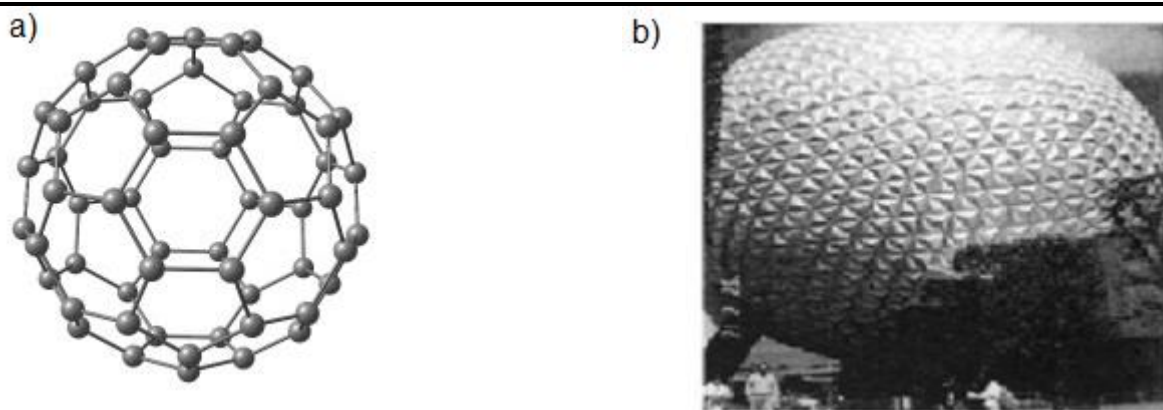


Figura 1 – (a) Na molécula C_{60} cada átomo de carbono está em uma posição equivalente nos cantos de um icosaedro truncado regular. (b) Foto de um domo geodésico localizado na Disneyworld, Orlando, Florida.

Embora, historicamente a estrutura de um icosaedro truncado já fosse conhecida no século XV por Leonardo da Vinci [7-8], na qual confrontava a alta simetria entre a formação dos átomos de carbono, identicamente ao mostrado na Fig. 1 (a), estes estudos não foram amplamente difundidos até meados dos anos 80, aonde vieram à tona com o trabalho experimental de H. W. Kroto *et al*, como descrito acima, trabalho este que rendeu a Kroto *et al*, o premio Nobel de Química em 1996.

H. W. Kroto e seus colaboradores foram os pioneiros nas observações a partir da caracterização do espectro de massa, mostrando que o C_{60} tinha uma estrutura surpreendente formada por hexágonos e pentágonos com átomos de carbono situados nos 60 vértices de um icosaedro truncado regular, sendo que nessa estrutura não havia ligações pendentes entre os carbonos e que os pentágonos na gaiola do fulereno estariam isolados uns dos outros, como mostrados na Fig. 2 (b), o que permitia a alta estabilidade química dessa molécula.

Do ponto de vista de uma rede hexagonal fechada, a inclusão dos pentágonos é de suma importância para dar a característica simétrica deste tipo de molécula, bem como a forma estrutural adquirida e estabilidade química. Limitando uma porção da estrutura da molécula C_{60} , podemos perceber todas as ligações (mostrada na Fig. 2 (b)) que são feitas

pelos átomos de carbono, sendo que as ligações simples {6,5} estão relacionadas entre dois átomos do mesmo pentágono, totalizando 60 ligações simples. As ligações duplas {6,6} são mais curtas do que as simples, sendo que cada hexágono compartilha três arestas com seus hexágonos vizinhos, totalizando 30 ligações duplas. As junções do tipo sp^2 entre os átomos de carbono são as responsáveis pela estrutura em forma de gaiola dessa molécula.

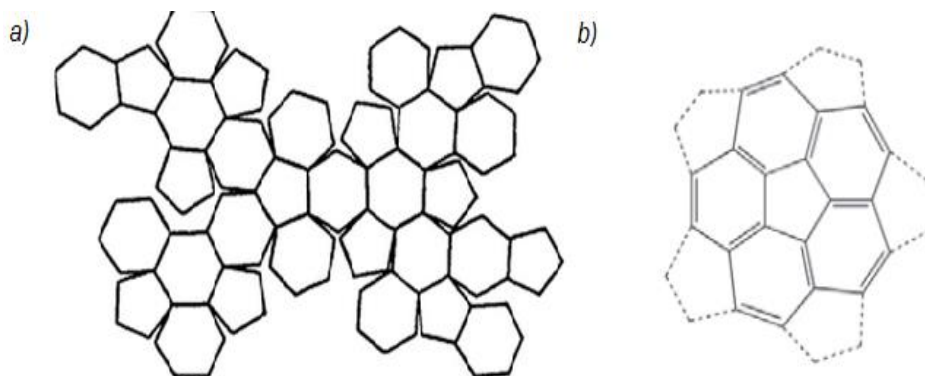


Figura 2 - (a) Desenho de um icosaedro truncado onde vemos 12 faces pentagonais e 20 hexagonais. Os pentágonos (isolados) são necessários para dar a forma icosaédrica curvada da gaiola do fulereno, (b) Porção da molécula C_{60} indicando as ligações simples e duplas.

Os fulerenos (nomenclatura usada para designar a toda classe de molécula de gaiolas fechada constituído unicamente de carbono), devido sua grande estabilidade química e estrutural, usualmente são referidos como a terceira forma alotrópica do carbono, anteriormente conhecido como alótropos apenas o diamante e o grafite. A intrigante estrutura e propriedades únicas associadas à molécula têm atraído muita atenção para sua utilização numa ampla gama de aplicações e com isso, impulsionando o surgimento de novas pesquisas no âmbito da nanociência ou mais enfaticamente a nanoquímica, como também abriu um campo de pesquisa bastante promissor e atrativo.

Os fulerenos têm uma família extensa, onde o C_{60} pode ser o membro mais estável desse grupo de moléculas [9], sendo o segundo membro mais estável desta o C_{70} , uma molécula oval que possui 10 átomos a mais que o C_{60} . Este grupo de moléculas pode ser composto por estruturas formadas a partir de 20 carbonos podendo chegar a mais 540 carbonos, formando estruturas gigantes.

A funcionalização dos fulerenos pode ocorrer por varias maneiras de dopagem, dependendo do tipo de dopante e do método a ser utilizado, sendo este um mecanismo abordado para a modificação de suas propriedades [10]. Tendo em vista que essa molécula

possui uma cavidade central suficientemente grande, o que pode alocar átomos ou conjunto de átomos através de ligações em sua estrutura interna, dando origem aos fulerenos endoédricos [11], ou externa, o que leva aos fulerenos exoédricos [12], neste trabalho utilizaremos a funcionalização exoédrica, adicionando o grupo funcional nitro (-NO₂) e otimizando as estruturas dos fulerenos funcionalizados via métodos computacionais. O processo de nitração pode nos dar informações sobre os parâmetros estruturais e propriedades moleculares dos nitrofulerenos. Para isto, fizemos uma investigação sistemática das propriedades eletrônicas, estruturais e energéticas para os sistemas C₆₀(NO₂)_n, com n = 1, 2, 3, 4, 5 e 6, comparando, quando possível com dados experimentais disponíveis. [13-15]

A abordagem teórica escolhida neste trabalho deveu-se a estudos anteriores de sistemas correlatos, tais como os fulerenóis [16-18], que são fulerenos funcionalizados com grupos hidroxila (-OH). Este trabalho também é precursor de modelos moleculares para coordenação de complexos metálicos nanoestruturados [15].

Para traçar o nosso caminho, estruturamos o texto da seguinte forma: no Capítulo 1, discutimos o problema molecular e apresentamos uma breve discussão dos métodos de aproximação usados nos cálculos das propriedades. O Capítulo 2 discorre sobre os cálculos de estrutura eletrônica e os métodos computacionais empregados em nosso trabalho, bem como as propriedades moleculares. No Capítulo 3, mostramos os resultados obtidos e fazemos as discussões dos dados extraídos durante toda nossa pesquisa. Por fim, no Capítulo 4, apresentamos nossas conclusões e abordamos algumas perspectivas futuras.

CAPITULO 1 – O PROBLEMA QUÂNTICO MOLECULAR

A nossa compreensão sobre as propriedades da matéria é fundamentalmente alicerçada no comportamento macroscópico da matéria conhecida e nas suas respostas quando em interação com um meio externo. Entretanto, para compreendermos a matéria em sua essência, temos que partir para o mundo microscópico, ou seja, para o nível atômico [19-20]. A mecânica newtoniana não é capaz por si só de descrever o comportamento da matéria em nível molecular; sendo assim, uma nova teoria foi desenvolvida. Teoria esta capaz de esclarecer os questionamentos relacionados às menores partículas da matéria. Essa nova teoria é a mecânica quântica, a qual fornece a base de sustentação para o entendimento das propriedades dos átomos e moléculas.

A área da física molecular teve um grande desenvolvimento desde o advento da física atômica, com o desenvolvimento da mecânica quântica que se baseia, dentre outros aspectos, em estudar a estrutura microscópica de moléculas e sólidos. Com a formulação da equação de Schrödinger em meados de 1926, equação desenvolvida pelo físico austríaco Erwin Schrödinger (Nobel de 1933), surgiu várias possibilidades para investigar a fundo a estrutura eletrônica de materiais. A existência de uma equação fundamental na mecânica quântica permitiu um avanço extraordinário em física molecular, mas isso ocorreu paralelamente ao desenvolvimento na área computacional com o surgimento de novos *software* e *hardware*, evento este ocorrido a partir da segunda metade do século 20 [21].

Na maioria dos sistemas físicos, a possibilidade de se obter a solução exata da equação de Schrödinger é bastante desafiador. Para a grande maioria dos problemas existentes na natureza, as respectivas equações de Schrödinger não podem ser resolvidas exatamente devido a sua complexidade matemática. Sendo assim, é necessário desenvolver métodos de aproximação para procurar expressões aproximadas das funções de onda e dos níveis de energia de um sistema. Potenciais envolvendo mais de duas partículas que interage uma com a outra já se tornam problemas grandes e a equação já não pode ser resolvida exatamente [22].

1.1 – EQUAÇÃO DE SCHRÖDINGER INDEPENDENTE DO TEMPO

O principal interesse da mecânica quântica molecular é encontrar soluções aproximadas da equação de Schrödinger independente do tempo [23], que é dada, de maneira simplificada, como:

$$\hat{H}|\Phi\rangle = E|\Phi\rangle \quad (1.1)$$

Nesta equação, \hat{H} é o operador hamiltoniano, descrito numa aproximação não relativística, para um sistema de núcleos e elétrons caracterizados pelos vetores de posição nucleares e eletrônicos, \vec{R}_A e \vec{r}_i , respectivamente. Um sistema de coordenadas molecular é mostrado na Fig. 1.1. A distância entre o i -ésimo elétron (i) e o A -ésimo núcleo (A) é $r_{iA} = |\vec{r}_i - \vec{R}_A|$ e a distância entre o i -ésimo elétron (i) e o j -ésimo elétron (j) é $r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$, e a distância entre o A -ésimo núcleo (A) e o B -ésimo núcleo (B) é $R_{AB} = |\vec{R}_A - \vec{R}_B|$.

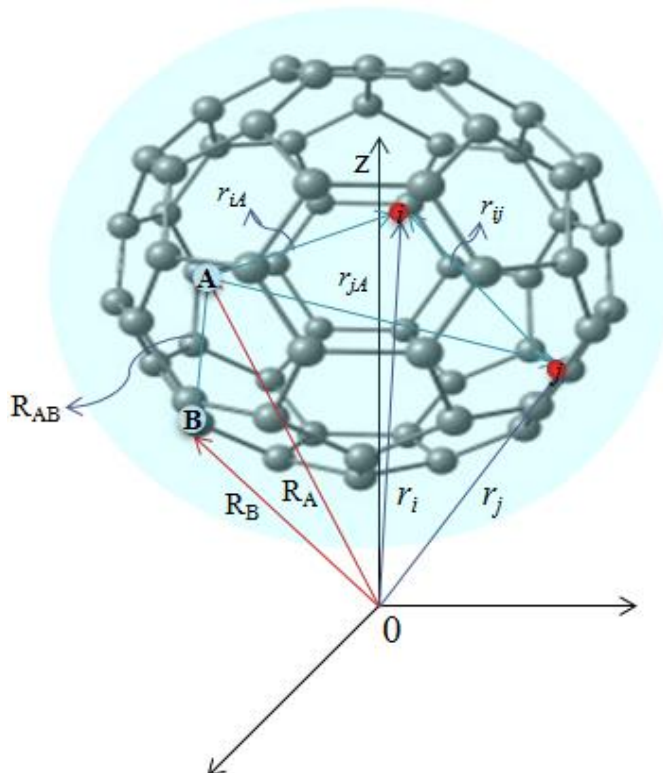


Figura 1.1 - Sistema de coordenadas destacando dois núcleos e dois elétrons na molécula C_{60} : $i, j =$ elétrons; $A, B =$ núcleos.

Usualmente, os métodos de cálculos de estrutura eletrônica em sistemas atômicos (átomos, moléculas e sólidos) baseiam-se na resolução da equação de Schrödinger. O operador hamiltoniano total da equação de Schrödinger, independente do tempo (em unidades atômicas), para um sistema composto de N elétrons e M núcleos é dado por:

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (1.2)$$

Ou, de forma mais compacta:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN} \quad (1.3)$$

Assim, podemos descrever:

$$\left\{ \begin{array}{l} M_A \rightarrow \text{é a massa do núcleo } A; \\ Z_A \rightarrow \text{é o número atômico do núcleo } A; \\ \nabla_i^2 \text{ e } \nabla_A^2 \rightarrow \text{os laplacianos envolve a diferença com respeito as coordenadas} \\ \text{do } i\text{-ésimo elétron e o } A\text{-ésimo núcleo} \end{array} \right.$$

O primeiro termo da equação (1.3) acima é o operador energia cinética dos elétrons (\hat{T}_e), o segundo termo é o operador energia cinética dos núcleos (\hat{T}_N), o terceiro termo representa a atração coulombiana entre elétrons e núcleos (\hat{V}_{Ne}). O quarto e quinto termos representa a repulsão entre elétrons e entre núcleos, respectivamente ($\hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN}$).

A separação feita entre os movimentos nuclear e eletrônico é preterivelmente o primeiro passo em qualquer aplicação da mecânica quântica para moléculas e cristais. Fisicamente a separação considera que a massa do núcleo é vários milhares de vezes a massa dos elétrons, sendo essa desigualdade a responsável pela premissa de imaginar que os núcleos se movem bem mais devagar que os elétrons. Esse tipo de mecanismo é tido como uma boa aproximação, sendo que essa separação será discutida na seção a seguir [24].

1.2 – A APROXIMAÇÃO DE BORN-OPPENHEIMER

A aproximação de Born-Oppenheimer proposta em meados dos anos de 1920 é uma abordagem fundamental na química quântica [25-26]. Sendo assim, podemos separar a equação de Schrödinger em duas partes, resolvendo primeiramente a parte eletrônica para cada posição fixa dos núcleos e, posteriormente, resolvendo o movimento nuclear. Nesse sentido, uma vez que os núcleos são mais pesados do que os elétrons, eles se movem mais lentamente.

Dentro dessa aproximação, a equação de Schrödinger independente do tempo pode ser escrita da seguinte forma:

$$\hat{H}\psi(\vec{r};\vec{R}) = E\psi(\vec{r};\vec{R}) \quad (1.4)$$

onde a função de onda eletrônica $\psi_{ele}(\vec{r};\vec{R})$ é calculada para posições fixas do núcleo (\vec{R}). Ela depende diretamente de \vec{r} e parametricamente de \vec{R} . Sendo assim, podemos escrever a equação de Schrödinger eletrônica como

$$\hat{H}_{ele}(\vec{r};\vec{R})\psi_{ele}(\vec{r};\vec{R}) = E_{ele}(\vec{R})\psi_{ele}(\vec{r};\vec{R}) \quad (1.5)$$

sendo o operador hamiltoniano eletrônico dado por

$$\hat{H}_{ele}(\vec{r};\vec{R}) = \hat{T}_e(\vec{r}) + \hat{V}_{Ne}(\vec{r};\vec{R}) + \hat{V}_{ee}(\vec{r}) \quad (1.6)$$

Com essas considerações, tem-se:

- $\hat{T}_N(\vec{R}) = 0 \rightarrow$ Energia cinética dos núcleos sem movimento (núcleos fixos)
- $\hat{V}_{NN}(\vec{R}) \rightarrow$ Não atua sobre \vec{r} e pode ser negligenciada.

O cálculo de ψ_{ele} leva em conta as interações eletrônicas de núcleos e elétrons, porém, não seu acoplamento dinâmico. A solução da equação de Schrödinger é bem complicada, mas possível. As autofunções $\psi_{ele}^n(\vec{r};\vec{R})$ formam um conjunto completo de funções ortogonais.

Com isso, a função de onda total pode ser expandida sob a forma

$$\psi_{ele}^n(\vec{r},\vec{R}) \rightarrow \psi(\vec{r},\vec{R}) = \sum_n \chi_n(\vec{R})\psi_{ele}^n(\vec{r};\vec{R}) \quad (1.7)$$

Inserindo na equação de Schrödinger (1.5) e multiplicando a esquerda por $\psi_{ele}^{m*}(\vec{r};\vec{R})$ e integrando sobre todas as coordenadas eletrônicas \vec{r} , sendo o operador hamiltoniado dado pela equação (1.3) chegamos a

$$[\hat{T}_N(\vec{R}) + E_{ele}^m(\vec{R}) + \hat{V}_{NN}(\vec{R}) - E]\chi_m(\vec{R}) = -\sum_n \hat{C}_{mn}(\vec{R})\chi_n(\vec{R}) \quad (1.8)$$

sendo

$$\hat{C}_{mn}(\vec{R}) = -\sum_A \frac{1}{2M_A} [\langle \psi_{ele}^m | \nabla_A^2 | \psi_{ele}^n \rangle + 2\langle \psi_{ele}^m | \nabla_A | \psi_{ele}^n \rangle \cdot \nabla_A] \quad (1.9)$$

Os termos de acoplamento $\hat{C}_{mn}(\vec{R})$ são devido a ação de $\hat{T}_N(\vec{R})$ sobre $\psi_{ele}^n(\vec{r};\vec{R})$.

Nesse caso, as possíveis aproximações são:

- $\hat{C}_{mn} = 0$ para $m \neq n$ \rightarrow Aproximação adiabática
- $\hat{C}_{mn} = 0$ para todo m, n \rightarrow Aproximação Born - Oppenheimer

Ambas as aproximações levam a um sistema de equações não acopladas para a função nuclear $\chi_n(\vec{R})$. Depois do desacoplamento nuclear, obtemos para cada estado eletrônico uma equação de Schrödinger para o movimento dos núcleos

$$\hat{H}_N(\vec{R})\chi_m(\vec{R}) = E\chi_m(\vec{R}) \quad (1.10)$$

Com

$$\hat{H}_N = \hat{T}_N(\vec{R}) + \hat{V}_{eff}(\vec{R}) \quad (1.11)$$

onde $\hat{V}_{eff}(\vec{R})$ é um potencial efetivo correspondente ao movimento nuclear, obtido a partir da solução do Hamiltoniano eletrônico, definido para todo \vec{R} .

Considerando a aproximação adiabática, ($\hat{C}_{mn} = 0$ para todo $m \neq n$) o potencial efetivo fica

$$\hat{V}_{eff}(\vec{R}) = E_{ele}^m(\vec{R}) + \hat{V}_{NN}(\vec{R}) + \hat{C}_{mm}(\vec{R}) \quad (1.12)$$

e para a aproximação de Born-Oppenheimer ($\hat{C}_{mn} = 0$ para todo m, n), teremos

$$\hat{V}_{eff}(\vec{R}) = E_{ele}^m(\vec{R}) + \hat{V}_{NN}(\vec{R}) \quad (1.13)$$

Estas imposições feitas acima são referidas como *aproximação de Born-Oppenheimer*, e têm como consequência a separação da equação de Schrödinger (1.4) em uma equação eletrônica (1.5) e uma equação para o movimento nuclear (1.10) [27].

1.3 – O MÉTODO VARIACIONAL

O método variacional [28] é uma ferramenta essencial em quase toda a física e também na química quântica, que, permite obter soluções aproximadas para equações importantes. No nosso caso, a equação da Schrödinger pode ser resolvida via o método variacional para um valor mínimo de energia. Este método consiste em aplicar uma função teste com um ou mais parâmetros a fim de minimizar o funcional energia. Em outras palavras, a função teste conduz à menor energia. Quando um sistema está no estado ψ , na qual pode ou não satisfazer a equação de Schrödinger

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (1.14)$$

onde E é a energia eletrônica, ψ é a função de onda e \hat{H} é o operador Hamiltoniano dado pela equação (1.4), podemos escrever a média da energia como o funcional abaixo

$$E[\psi] = \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \rightarrow \text{onde } \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = \int \psi^* \hat{H} \psi d^3r \quad (1.15)$$

de modo que, cada medida particular da energia dá um autovalor de \hat{H} , com isso, temos imediatamente

$$E[\psi] \geq E_0 \quad (1.16)$$

A energia calculada a partir de um dado ψ qualquer é sempre um limite superior ou igual à verdadeira energia do estado fundamental E_0 . A minimização completa do funcional $E[\psi]$ com respeito a todas as funções de onda permitidas dos N -elétrons dará o verdadeiro estado fundamental ψ_0 e energia $E[\psi_0] = E_0$, isto é

$$E_0 = \min E[\psi] \quad (1.17)$$

1.4 – O PROBLEMA ELETRÔNICO

Um dos principais objetivos da mecânica quântica molecular é estabelecer soluções para a equação de Schrödinger independente do tempo e, conseqüentemente, calcular a estrutura eletrônica de átomos e moléculas [29]. Como nem sempre é possível resolver de forma exata esta equação, faz-se necessário à utilização de métodos aproximados para tentar resolvê-la. Neste capítulo, abordaremos técnicas de aproximação que são usadas na resolução da equação de Schrödinger para sistemas moleculares e também funcionam como pontos de partida para métodos mais sofisticados. Um dos métodos aproximados mais conhecidos para resolver o problema de muitos elétrons é o método de Hartree-Fock (HF), proposto na década de 1920 [30-34] e grandemente desenvolvido a partir da década 1950 [35-38]. Além de fornecer soluções aproximadas para átomos, moléculas e até mesmo para um cristal, o método HF também serve como ponto de partida para aproximações mais precisas, incluindo os efeitos de correlação eletrônica [39-41].

Outra maneira interessante de resolver o problema eletrônico é baseada na densidade eletrônica do sistema, a qual é considerada como variável básica, em vez da função de onda. Este procedimento foi inicialmente proposto por Thomas, Fermi e Dirac também no final da década de 1920 [42-43] para resolver o problema de átomos com muitos elétrons. Apesar da sua importância, a teoria de Thomas-Fermi-Dirac não era suficientemente precisa para muitas aplicações em estrutura eletrônica. Os maiores problemas estavam na representação da energia cinética, no termo da energia de troca e na negligência completa da energia de correlação. Além disso, em 1962, Teller [44] mostrou que a equação de Thomas-Fermi não descrevia ligações químicas em moléculas. Na década de 1960, a ideia de usar a densidade eletrônica como variável fundamental foi aprimorada com sucesso por Kohn, Hohenberg e Sham [45-46]. Este novo método consiste na teoria do funcional da densidade ou DFT (na sigla em inglês) de Kohn-Sham (KS). Discutiremos brevemente nesta Seção os métodos HF e a DFT de KS.

1.4.1 – O MÉTODO DE HARTREE-FOCK

O método de Hartree-Fock (HF) em cálculo de estrutura eletrônica busca uma solução aproximada para o estado fundamental de um sistema de muitos elétrons em um átomo, molécula ou em um sólido, considerando o estado de muitos corpos composto apenas por um determinante de Slater [24-47]. Admitindo a aproximação de Born-oppenheimer e desprezando quaisquer efeitos relativísticos, o problema consiste em resolver a eq. de Schrödinger eletrônica

$$H\Phi = E\Phi \quad (1.18)$$

sendo Φ um determinante de Slater e o hamiltoniano eletrônico molecular dado por

$$H = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^M \frac{1}{r_{ij}} \quad (1.19)$$

A principal complicação em cálculos de estrutura eletrônica é a presença da energia potencial de repulsão elétron-elétron, a qual depende da interação r_{ij} como dado pelo terceiro termo na eq. (1.19). Como se trata de sistemas fermiônicos então as funções de onda devem ser antissimétricas perante a troca das coordenadas de dois elétrons para não violar o princípio da indistinguibilidade quântica. Slater [34-48] percebeu que as funções de onda poderiam ser escritas como um determinante. Neste sentido, uma primeira aproximação consiste em utilizar um único determinante otimizado para descrever o estado fundamental do sistema de muitos elétrons. Então a função de onda HF fica

$$\Phi_0 = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(x_1) & \Psi_2(x_1) & \cdots & \Psi_N(x_1) \\ \Psi_1(x_2) & \Psi_2(x_2) & \cdots & \Psi_N(x_2) \\ \Psi_1(x_3) & \Psi_2(x_3) & \cdots & \Psi_N(x_3) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \Psi_1(x_N) & \Psi_2(x_N) & \cdots & \Psi_N(x_N) \end{vmatrix} \quad (1.20)$$

onde os Ψ 's são funções de coordenadas espaciais e de spin, x_i .

O que torna o método HF viável é que ele equivale resolver o problema de N elétrons, resolvendo N problemas de um elétron. Na prática, a aproximação HF pode ser obtida a partir da descrição abaixo:

$$\Psi_i(x) = \phi_i(\vec{r}) |\sigma(1)\rangle = \begin{cases} \phi_i(\vec{r})\alpha(1) \\ \phi_i(\vec{r})\beta(1) \end{cases} \quad (1.21)$$

sendo o ϕ é o orbital espacial.

Podemos reescrever a função de onda HF como um produto antissimétrico dos spins orbitais, satisfazendo o princípio de Pauli, com uma série de permutações, ou seja,

$$\Phi_0 = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{i=1}^N (-1)^{P_i} P_i \{\Psi_1(x_1)\Psi_2(x_2)\dots\Psi_N(x_N)\} \quad (1.22)$$

sendo P_i é o operador permutação e os índices 1, 2, ..., N agora incorpora os estados de spin bem como os estados espaciais, onde admitimos que as funções HF são ortonormais ($\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij}$). O termo $(-1)^{P_i}$ admite permutações com valores pares (+1) ou ímpares (-1). Com isso, podemos calcular o valor esperado do hamiltoniano que pode ser separado em duas partes, uma que depende só dos operadores de 1 elétron e outra que aparecem operadores de 2 elétrons, ou seja

$$H = H_1 + H_2 \quad (1.23)$$

onde

$$H_1 = \sum_{i=1}^N h(i) \text{ com } h(i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} \quad (1.24)$$

e

$$H_2 = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (1.25)$$

Então, a equação de Schrödinger pode ser reescrita da seguinte forma:

$$(H_1 + H_2)\Phi_0 = E\Phi_0 \Rightarrow E = \langle \Phi_0 | H_1 | \Phi_0 \rangle + \langle \Phi_0 | H_2 | \Phi_0 \rangle \quad (1.26)$$

onde o valor esperado do hamiltoniano eletrônico é a energia eletrônica E_{el} das funções de onda de N elétrons, logo

$$\begin{aligned}
E_{HF} &= \sum_{i=1}^N \langle i|h|i\rangle + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (\langle ij|ij\rangle - \langle ij|ji\rangle) \\
&= \sum_{i=1}^N h_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (J_{ij} - K_{ij})
\end{aligned} \tag{1.27}$$

onde o segundo termo da eq. (1.27) inclui o termo de Coulomb J_{ij} e a integral de troca K_{ij} . O operador de Coulomb é a repulsão coulombiana entre os elétrons e o operador de troca representa a modificação desta energia que pode ser atribuídas aos efeitos de correlação de spin (não tem análogo clássico).

O procedimento de minimizar o valor esperado da energia na eq. (1.27) leva a equação canônica de Hartree-Fock para os spin-orbitais individuais

$$\mathfrak{F}(1)\psi_i(1) = \varepsilon_i \psi_i(1) \tag{1.28}$$

onde ε_i é a energia orbital do spin orbital e $\mathfrak{F}(1)$ é o operador de Fock (hermitiano), definido como

$$\mathfrak{F}(1) = h_i + \sum_{i=1}^N \{J_i(1) - K_i(1)\} \tag{1.29}$$

Os spins orbitais $\psi_i(1)$, que satisfaz a equação (1.28), são chamados spin-orbitais canônicos.

Usando a eq. (1.29), podemos expressar a energia do orbital [49] como

$$E_{HF} = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}) \tag{1.30}$$

Como o valor médio da energia potencial entre cada par de elétrons é contato duas vezes, a energia de Hartree-Fock é dada pela soma dos autovalores dos orbitais de Fock menos metade da energia potencial interelétrica. É importante observar que

$$E_0 = E_{HF} \neq \sum_{i=1}^N \varepsilon_i \tag{1.31}$$

significando que a energia do estado fundamental não é simplesmente a soma das energias dos orbitais.

O operador de Fock depende das soluções da eq. (1.28), ou seja, dos spin-orbitais moleculares, onde há uma equação para cada orbital que depende dos outros orbitais. Com isso, as equações devem ser resolvidas de forma acoplada, por meio de aproximações (solução iterativa). Por esta razão, diz-se que o método HF é um método autoconsistente, pois os mesmos orbitais (que geram as soluções da eq. (1.28)) no final do processo, são os mesmos usados para obter o operador de Fock.

1.4.2 – CORRELAÇÃO ELETRÔNICA

O método HF é um dos principais métodos utilizados em cálculos de estrutura eletrônica devido a sua fácil interpretação dos resultados e um custo computacional relativamente baixo. Fundamentalmente, o método HF é uma aproximação de campo médio, onde cada elétron se move na influencia de um campo médio produzido por todos os elétrons. Neste contexto, significa que não há um tratamento para o movimento entre os elétrons, ou seja, é negligenciado o movimento de correlação entre os elétrons. É habitual se definir como *energia de correlação* [50] a diferença entre a energia exata (E_{exata}) do sistema eletrônico e a energia Hartree-Fock (E_{HF})

$$E_{corr} = E_{exata} - E_{HF} \quad (1.32)$$

Embora o erro na energia de HF não seja tão grande, o método HF na maioria das vezes é insuficiente para dar valores precisos da energia. A fim de recuperar a energia de correlação, é necessário ir além da aproximação de Hartree-Fock via métodos perturbativos ou variacionais [39-52]. Uma alternativa ao método HF que tem grande aceitação entre os teóricos é a DFT de Kohn-Sham (DFT-KS). Em contraste com os métodos anteriores, ela prioriza o conceito de densidade eletrônica [22]. Um motivo principal para a grande utilização dessa teoria é que ela leva em conta a correlação eletrônica, como também é menos exigente computacionalmente, quando comparado a outros métodos como Interação de Configurações (CI) [53] ou métodos perturbativos de Møller-Plesset [39]. A Seção a seguir discutirá como a correlação eletrônica pode ser introduzida na DFT-KS, bem como suas aproximações.

1.4.3 – A TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE (DFT-KS)

Atualmente, a Teoria do Funcional da Densidade ou DFT (sigla do inglês *Density Functional Theory*) tem sido largamente usada para estudar as propriedades eletrônicas (particularmente o estado fundamental) de sistemas contendo muitos corpos, especificamente em relação a átomos, moléculas e sólidos. Com esta teoria, as propriedades de um sistema podem ser estudadas utilizando funcionais apropriados da densidade eletrônica. A DFT pode ser vista por uma nova perspectiva da mecânica quântica, baseada não em funções de onda, mas no conceito de densidade eletrônica [54]. A grande vantagem de se aplicar essa metodologia em relação aos métodos baseados em função de onda, como nos métodos pós-HF, é que podemos reduzir um problema de $3N$ variáveis em um problema de apenas três variáveis. Com isso, há um ganho em velocidade de processamento computacional.

A DFT [28] propõe resolver o problema de estrutura eletrônica usando como variável fundamental a densidade eletrônica, onde para um sistema de N partícula é dado por:

$$\rho(\vec{r}) = N \int d\vec{r}_2 \int d\vec{r}_3 \dots \int d\vec{r}_N \Psi^*(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \Psi(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \quad (1.33)$$

Para um dado sistema composto de N elétrons, $\rho(\vec{r})$ indica a densidade eletrônica total em um ponto \vec{r} particular do espaço. Dessa forma, a energia eletrônica pode ser escrita como função da densidade eletrônica, ou seja, $E[\rho]$, o que significa que para uma dada função $\rho(\vec{r})$, existe apenas uma única energia.

A ideia inicial de um modelo baseado na densidade eletrônica surgiu com os trabalhos aproximativos empregados nos modelos de Thomas-Fermi (TF) na década de 1920 [42], onde ambos propuseram um modelo estatístico para a distribuição dos elétrons no átomo, originado o modelo conhecido como aproximação de Thomas-Fermi, e assim, fixando os alicerces da DFT. Em seu modelo, TF desenvolveram um novo esquema baseado na densidade eletrônica, $\rho(\vec{r})$. Ela implica em substituir a complexa função de onda de N elétrons pela densidade eletrônica. Também serviu como precursores os trabalhos de Dirac [43] e Slater [55-56], dentre outros. Embora o método de TF não detalhasse de forma clara os sistemas reais, serviu como ponto de partida para a hoje conhecida Teoria do Funcional da Densidade. Uma abordagem contextual histórica mais completa pode ser visto na referencia [28].

1.4.3.1 – TEOREMAS DE HOHENBERG E KOHN

O modelo de Thomas-Fermi comporta todos os ingredientes importantes que deram luz a moderna Teoria do Funcional da Densidade, mesmo não gerando bons resultados quando aplicado a átomos ou moléculas, tendo em vista a deficiência tratada da energia cinética e negligenciado os termos de troca e correlação. Um novo panorama surge com os trabalhos defendidos por P. Hohenberg e W. Kohn, que admitia de forma contundente o uso da densidade eletrônica como variável básica e mostraram que a teoria desenvolvida por Thomas-Fermi pode ser considerada como uma aproximação exata da DFT.

Vamos relembrar a equação de Schrödinger para um sistema multi-eletrônico dentro da aproximação de Born-Oppenheimer, que é dada por:

$$\begin{aligned}
 H\psi &= [T + V + U]\psi = \left[-\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N v(\vec{r}_i) + \sum_{i=1}^N \sum_{i < j}^N U_{ee}(\vec{r}_i, \vec{r}_j) \right] \psi \\
 &= E\psi
 \end{aligned}
 \tag{1.34}$$

onde H é o hamiltoniano eletrônico molecular, N é o número de elétrons, U é a interação elétron-elétron e $v(\vec{r}_i) = -\sum_l \frac{Z_l}{r_{il}}$ é o potencial externo. Os operadores T e U são chamados “universais” pelo fato de serem os mesmos para qualquer sistema eletrônico, enquanto V é dependente do sistema em estudo, ou seja, não universal. A variável essencial da DFT é a densidade eletrônica, dada pela equação (1.33). Hohenberg e Kohn provaram que para uma densidade de estado fundamental ρ_0 é possível calcular a função de onda $\psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ correspondente, isto é, ψ_0 é um funcional unívoco de ρ_0 , ou seja, $\psi_0 \rightarrow \psi_0 = \psi_0[\rho_0]$. Consequentemente, todos os outros observáveis O também serão funcionais de ρ_0 , podendo ser escritos como

$$\langle O \rangle[\rho_0] = \langle \psi_0[\rho_0] | O | \psi_0[\rho_0] \rangle
 \tag{1.35}$$

Com isso, a energia do estado fundamental pode se expressada também como funcional de ρ_0

$$\begin{aligned}
E[\rho_0] &= \langle \psi_0[\rho_0] | T + V + U_{ee} | \psi_0[\rho_0] \rangle \\
&= T[\rho_0] + U_{ee}[\rho_0] + \int v(\vec{r}) \rho_0(\vec{r}) d\vec{r}
\end{aligned}
\tag{1.36}$$

Então, para um sistema descrito pela equação (1.34) com N elétrons e $v(\vec{r})$ representando algum potencial externo, tanto a energia quanto a função de onda do estado fundamental podem ser determinados minimizando o funcional energia. Com isso, N e $v(\vec{r})$ determinam todas as propriedades do sistema no estado fundamental (não degenerado). Hohenberg e Kohn demonstraram que se pode usar a densidade eletrônica ρ como variável básica ao invés de N e $v(\vec{r})$. A Teoria do Funcional da Densidade está fundamentada em dois teoremas propostos por Hohenberg e Kohn (HK), publicadas em 1964 [45].

Primeiro Teorema: *Estabelece que o potencial externo $v(\vec{r})$ sentido pelos elétrons é determinado pela densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$, a menos de uma constante aditiva irrelevante.*

Essa afirmação traz consequências elementares. Desde que $\rho(\vec{r})$ determina $v(\vec{r})$ e trivialmente N , conseqüentemente determina o hamiltoniano H , com isso, todas as propriedades eletrônicas decorrentes de H . A prova deste teorema de HK é feita por contradição, ou seja, por absurdo (*reductio ad absurdum*), que tem como princípio o fato de que dois potenciais externos $v(\vec{r})$ e $v'(\vec{r})$, que diferem apenas por uma constante, cada um dando o mesmo $\rho(\vec{r})$ para seu estado fundamental. Com isso, teríamos dois hamiltonianos H e H' e duas funções de onda normalizadas ψ e ψ' diferentes. Esquemáticamente temos:

$$\begin{aligned}
1) \quad & \rho \rightarrow v \rightarrow H \rightarrow \psi \\
& \hspace{15em} \text{com } v \neq v' + C \\
2) \quad & \rho \rightarrow v' \rightarrow H' \rightarrow \psi'
\end{aligned}$$

Usando o princípio variacional para a função de onda, teremos

$$\begin{aligned}
E = \langle \psi | H | \psi \rangle &< \langle \psi' | H | \psi' \rangle = E_0 < \langle \psi' | H | \psi' \rangle = \langle \psi' | H' | \psi' \rangle + \langle \psi' | H - H' | \psi' \rangle \\
&= E'_0 + \int [v(\vec{r}) - v'(\vec{r})] \rho'(\vec{r}) d\vec{r}
\end{aligned}
\tag{1.37}$$

ou

$$E_0 < E'_0 + \int [v(\vec{r}) - v'(\vec{r})] \rho'(\vec{r}) d\vec{r} \quad \text{onde } \psi' \neq \psi \quad (1.38)$$

De modo similar

$$E'_0 < E_0 + \int [v'(\vec{r}) - v(\vec{r})] \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (1.39)$$

Somando membro a membro as equações (1.37) e (1.38), obtemos a seguinte contradição:

$$E_0 + E'_0 < E'_0 + E_0 \quad (1.40)$$

Então, como assumimos a mesma densidade $\rho(\vec{r})$ para $v(\vec{r}) \neq v'(\vec{r})$, obtemos um *absurdo* do fato de $\psi \neq \psi'$. Para evitar o absurdo, conclui-se que $\rho(\vec{r})$ exige considerar $\psi = \psi'$, com isso, a densidade deve ter as mesmas informações que a função de onda do estado em questão.

A energia total do estado fundamental do sistema pode ser escrita como funcional da densidade eletrônica. Tem-se então

$$E = \langle \psi | V | \psi \rangle + \langle \psi | (T + U_{ee}) | \psi \rangle \quad (1.41)$$

onde podemos separar as partes que dependem da interação núcleo-elétron e as partes universais

$$E \equiv E_v[\rho(\vec{r})] = \int v(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} + F_{HK}[\rho(\vec{r})] \quad (1.42)$$

onde F_{HK} é universal no sentido em que realmente não depende do potencial externo $v(\vec{r})$. Este é o *Funcional de Hohenberg-Kohn* da densidade eletrônica que é descrito como

$$\begin{aligned} F_{HK}[\rho(\vec{r})] &= \langle \psi | (T + U_{ee}) | \psi \rangle \\ &= T[\rho(\vec{r})] + (U_H[\rho(\vec{r})] + \text{termos não clássicos}) \end{aligned} \quad (1.43)$$

sendo que U_{ee} representa todos os efeitos de interação elétron-elétron, incluindo a repulsão clássica e os termos não clássicos U_H . Com isso o funcional energia total que tem dependência paramétrica com o potencial externo é escrito na equação (1.42). Se F_{HK} fosse completamente conhecido à equação de Schrödinger estaria resolvida exatamente, porém, sua expressão exata ainda não é conhecida.

Segundo Teorema: Estabelece que qualquer aproximação da densidade eletrônica, $\rho'(\vec{r})$, de tal modo que $\rho'(\vec{r}) \geq 0$ e $\int \rho'(\vec{r}) d\vec{r} = N$, tem-se que $E_v[\rho'(\vec{r})] \geq E_0$, onde $E_v[\rho'(\vec{r})]$ é o funcional energia definido na equação (1.42) e E_0 é a energia do estado fundamental com densidade ρ .

Para provar este teorema imaginamos uma função de onda tentativa ψ' . Note que, o teorema anterior assegura que ψ' determina $\rho'(\vec{r})$ que determina $v'(\vec{r})$. Aplicando o teorema variacional

$$\begin{aligned} E[\psi'] &= \langle \psi' | H | \psi' \rangle = \int v(\vec{r}) \rho'(\vec{r}) d\vec{r} + F_{HK}[\rho'(\vec{r})] \\ &= E_v[\rho'] \geq E_0[\rho] \end{aligned} \quad (1.44)$$

Os dois teoremas de HK mostram como se pode determinar o estado fundamental de um sistema com um dado potencial externo, usando-se a densidade eletrônica como variável básica em vez de fazer uso da função de onda de N-elétrons, o que é muito mais complicado.

1.4.3.2 – TEORIA DE KOHN-SHAM

A teoria de Hohenberg e Kohn não prediz satisfatoriamente a construção do funcional F_{HK} . Em 1965, Kohn e Sham [46] foram os primeiros a apresentar uma forma de contornar o problema de se encontrar o funcional de energia exato. O principal feito dessa teoria foi à introdução da ideia dos orbitais monoelétrônicos, os quais podem ser construídos rigorosamente. Eles usaram o formalismo de HK para obter um conjunto de equações auto-consistentes que inclua, de uma forma aproximada, os efeitos de troca e correlação.

Usando um sistema de referência não-interagente de N partículas, Kohn e Sham (KS) introduziram o seguinte hamiltoniano:

$$H_{KS} = T + V_{KS} = \sum_i^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) + \sum_i^N v_{KS}(\vec{r}_i) \quad (1.45)$$

onde de acordo com o primeiro teorema de HK, existe um único funcional de energia para o qual o princípio variacional produz a densidade $\rho(\vec{r})$ exata do estado fundamental correspondente ao hamiltoniano H . A principal afirmação do modelo de KS é:

- Para qualquer sistema de partículas em interação, existe um potencial monoelétrônico “local” $v_s(\vec{r})$ (potencial fictício) tal que a exata densidade do estado fundamental $\rho(\vec{r})$ do sistema interagente satisfaz $\rho(\vec{r}) = \rho_s(\vec{r})$, onde $\rho_s(\vec{r})$ é a densidade real de carga do gás de elétrons não-homogêneo –

O determinantal do estado fundamental do sistema não-interagente é

$$\psi_{KS} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det|\phi_1(\vec{r}_1)\phi_2(\vec{r}_2)\dots\phi_N(\vec{r}_N)| \quad (1.46)$$

As funções de onda monoelétrica ϕ_i , assumindo serem não degenerados, definem ρ_s como

$$\rho_{KS}(\vec{r}) = \sum_i^N |\phi_i(\vec{r})|^2 \quad \rightarrow (\phi_i \text{ são os orbitais de Kohn - Sham}) \quad (1.47)$$

Os N orbitais ocupados são obtidos resolvendo a equação de Schrödinger de uma partícula

$$h_{KS}\phi_i = \left\{ -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + v_{KS}(\vec{r}) \right\} \phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad (1.48)$$

O funcional da energia cinética $T_{KS}[\rho(\vec{r})]$ pode ser escrito como

$$T_{KS}[\rho(\vec{r})] = \langle \psi_{KS} | \sum_i^N \left(-\frac{1}{2}\nabla_i^2 \right) | \psi_{KS} \rangle = \sum_i^N \langle \phi_i | \left(-\frac{1}{2}\nabla^2 \right) | \phi_i \rangle \quad (1.49)$$

Com isso, separando as componentes do funcional $F_{HK}[\rho]$, podemos reescrever

$$F_{HK}[\rho] = T_{KS}[\rho] + U_H[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad \text{onde} \quad E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_{KS}[\rho] + U_{ee}[\rho] - U_H[\rho] \quad (1.50)$$

A quantidade $E_{xc}[\rho]$ é a energia de troca e correlação. Este termo contém a diferença entre T e T_{KS} (supostamente pequena) e também a parte não clássica do funcional $U_{ee}[\rho]$. Da condição de extremo

$$\delta(E[\rho] - \mu \int \rho(\vec{r}) d\vec{r}) = 0 \quad (1.51)$$

Obtemos

$$\mu = v_{ef}(\vec{r}) + \frac{\delta T_{KS}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (1.52)$$

sendo v_{ef} o potencial efetivo de Kohn-Sham definido por

$$v_{ef} = v(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_2 + v_{xc}(\vec{r}) \quad \Rightarrow v_{ef} = v_{KS} \quad (1.53)$$

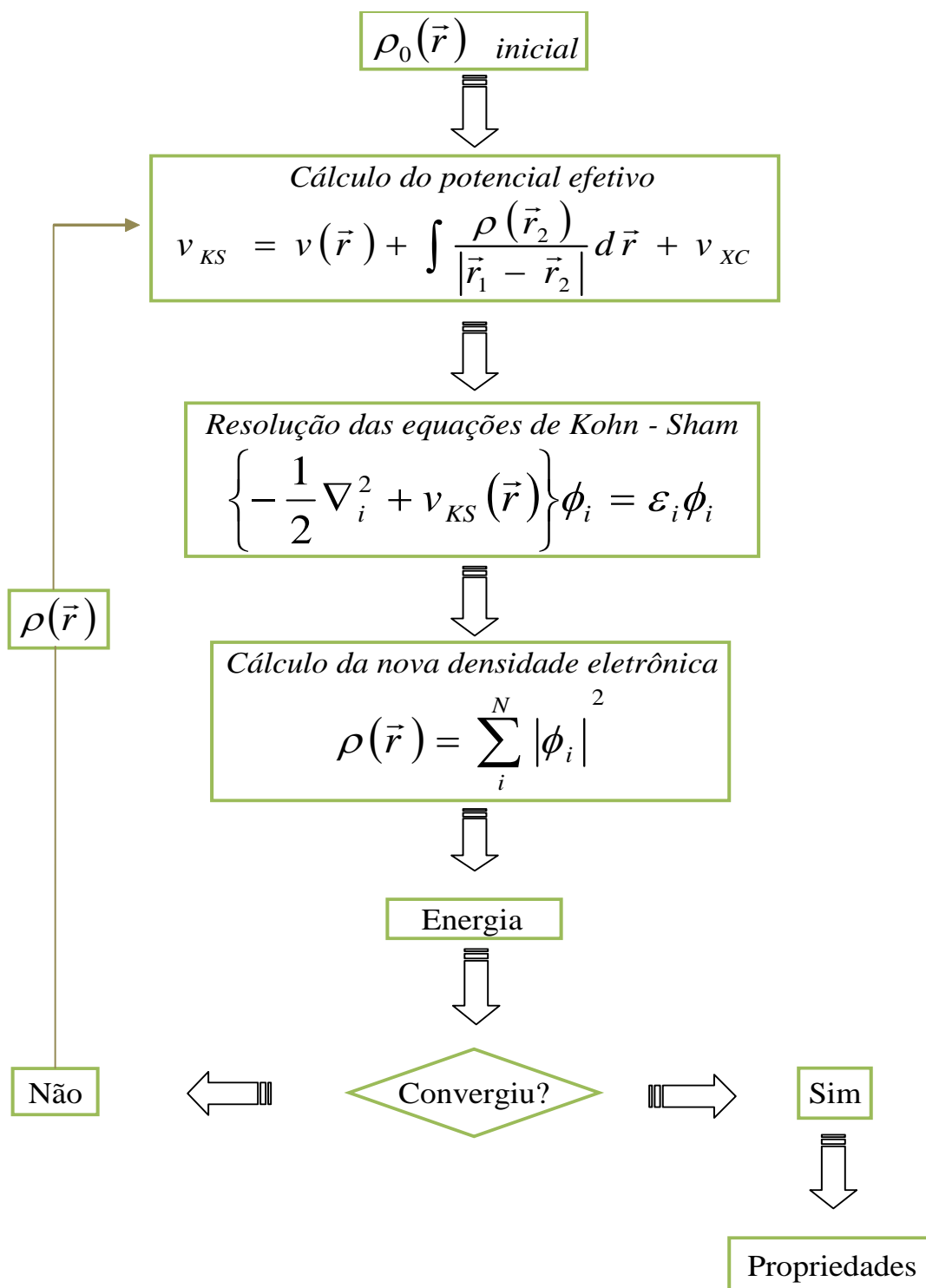
onde v_{xc} é o potencial de troca e correlação

$$v_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (1.54)$$

Se E_{xc} é conhecido, então v_{xc} é imediatamente obtido. Portanto, dado um potencial v_{ef} obtém-se $\rho(\vec{r})$ que satisfaz a equação (1.48) resolvendo as N equações de um elétron:

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_{KS}(\vec{r}) \right) \phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad (1.55)$$

onde ε_i são as energia dos orbitais de KS. As equações (1.55), (1.53) e (1.47) são conhecidas como equações de Kohn-Sham auto-consistente (KS-SCF). Uma vez que o potencial efetivo depende da densidade eletrônica, as equações de KS são resolvidas através de um procedimento auto-consistente. Um esquema iterativo é mostrado na figura abaixo.



Figural. 2 - Ciclo de autoconsistência.

1.4.3.3 – APROXIMAÇÕES PARA OS POTENCIAIS DE TROCA E CORRELAÇÃO

A expressão exata do funcional da energia de troca e correlação $E_{xc}[\rho]$ não é conhecida. Assim, para que seja permitida a utilização das equações de KS é necessário determinar uma boa aproximação para o termo de troca e correlação, que é a principal fonte de erro na DFT. Vários esquemas diferentes têm sido desenvolvidos para a obtenção das formas aproximadas para o funcional energia de troca e correlação. A mais simples aproximação para a energia de troca-correlação foi apresentada por Kohn-Sham. Esta aproximação é denominada Aproximação da Densidade Local (LDA – *Local Density Approximation*). Se $\rho(\vec{r})$ varia suavemente nas proximidades do ponto \vec{r} , a energia de troca-correlação pode ser escrita como

$$E_{xc}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^h[\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (1.56)$$

onde a integral é em todo espaço e $\varepsilon_{xc}(\rho)$ é a energia de troca-correlação por elétron de um gás de elétrons homogêneo de densidade $\rho(\vec{r})$. De acordo com a equação (1.54), segue que

$$v_{xc}[\rho] \equiv \frac{d}{d\rho(\vec{r})} (\rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^h[\rho(\vec{r})]) \Rightarrow E_{xc}[\rho] \cong E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) [\varepsilon_x(\rho(\vec{r})) + \varepsilon_c(\rho(\vec{r}))] d\vec{r} \quad (1.57)$$

onde se separa o termo de troca e correlação, sendo ε_c o termo de correlação que é complexo e não pode ser determinado exatamente. Ceperley e Alder [57], de posse de uma simulação Monte Carlo Quântico para um gás de elétrons homogêneo obtiveram ε_c com alta precisão, para valores diferentes da densidade.

A LDA é muito utilizada no estudo de sólidos metálicos, é eficiente e possui baixo custo computacional. No entanto, para átomos e moléculas, nos quais a distribuição eletrônica é altamente não uniforme essa aproximação falha. A LDA com polarização de spin é conhecido como Densidade de Spin Local (*Local Spin-Density* - LSD).

Para explicar a inhomogeneidade da densidade eletrônica, uma correção não-local envolvendo o gradiente de $\rho(\vec{r})$ é adicionada para a energia de troca-correlação. Neste caso, a densidade deixa de ser constante e sua variação é representada pelo seu gradiente, de acordo com sua função de troca e correlação. Esta aproximação é conhecida como Expansão

Generalizada em termos de Gradiente (GGA – *Generalized Gradient Approximation*) que tem como fórmula funcional [58]:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int f[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (1.58)$$

onde $\nabla\rho$ é o gradiente da densidade.

Em comparação a LDA, as aproximações GGAs tendem a melhorar as energias totais, de otimização e de barreiras de diferentes estruturas [58]. Há muitas aproximações propostas para o entendimento do funcional E_{xc}^{GGA} , dentre as mais utilizadas estão baseadas nos trabalhos de Perdew-Burke-Erzenhof [59], de Lee-Yang-Parr-Becke [60], de Perdew e Wang [61], de Perdew [62] e de Becke [63].

Em nosso trabalho, utilizamos o funcional híbrido GGA PBE proposto por Perdew, Burke e Erzenhof [58] que é um dos mais utilizados atualmente. O funcional PBE é construído de tal forma que todas as condições essenciais para a confiabilidade da aproximação LSD sejam preservadas, onde está sendo usada a dependência do gradiente de densidade reduzida, definido por s (equação 1.59 direita). Perdew *et al* [64], propuseram uma construção simplificada do GGA para o funcional de troca e correlação no qual todos os parâmetros são constantes fundamentais. Neste funcional a função numérica semilocal é não-empírica, logo $F_X(s) = F_X^{PBE}(s)$ é dada por:

$$F_X^{PBE}(s) = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{\left(1 + \frac{\mu s^2}{\kappa}\right)} \quad \text{sendo } s = \frac{|\nabla\rho(\vec{r})|}{2k_F\rho(\vec{r})} \quad (1.59)$$

onde $\mu = 0,21951$ e $\kappa = 0,804$ e s é o gradiente de densidade reduzida. Com isso, a energia de correlação E_C^{PBE} é escrita pelo funcional PBE da seguinte forma:

$$E_C^{PBE}[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow] = \int \rho \left\{ \varepsilon_C(r_s, \zeta) + H^{PBE}(r_s, \zeta, t) \right\} d\vec{r} \quad (1.60)$$

sendo

$$r_s = (3/4\pi\rho)^{\frac{1}{3}} \quad (1.61)$$

$$\zeta = (\rho_\uparrow - \rho_\downarrow)\rho \quad (1.62)$$

$$t = |\nabla\rho|/2k_s\phi \quad (1.63)$$

$$\phi = \frac{1}{2} \left[(1+\zeta)^{\frac{2}{3}} + (1-\zeta)^{\frac{2}{3}} \right] \quad (1.64)$$

$$k_s = (4k_F/\pi)^{\frac{1}{2}} \quad (1.65)$$

$$H^{PBE} = \gamma\phi^3 \ln \left\{ 1 + \frac{\beta}{\gamma} t^2 \left[\frac{1 + At^2}{1 + At^2 + A^2 t^4} \right] \right\} \quad (1.66)$$

$$A = \frac{\beta}{\gamma} \left[\exp \left\{ -\varepsilon_c^{\text{hom}} / \gamma\phi^3 \right\} - 1 \right]^{-1} \quad (1.67)$$

onde H^{PBE} é uma função de correção do gradiente. Com isso, a função H começa a partir de $t=0$, ou seja, $H^{PBE} = 0$ se $t=0$. Tem-se também $\gamma = 0,031091$, $\beta = 0,066725$, onde o gradiente s e t determinam a taxa de variação de $\rho(\vec{r})$ na escala de comprimento de onda de Fermi local $2\pi/k_F$ e o comprimento de blindagem de Thomas-Fermi $1/k_s$. Assim, o funcional energia de correlação PBE da Eq. (1.60), pode ser derivável de outros limites, como representados na Ref. 58.

CAPITULO 2 - INTERAÇÕES DE MOLÉCULAS COM O CAMPO ELETROMAGNÉTICO

Propriedades moleculares são características que determinam o comportamento de uma molécula quando isolada ou em interação com um campo externo. Neste capítulo vamos discutir brevemente algumas propriedades das moléculas quando expostas a um campo elétrico e correspondentemente a um campo magnético; sendo esses os agentes responsáveis pelas respostas eletrônicas, magnéticas e espectroscópicas analisadas neste trabalho. A aplicação de um campo elétrico em uma molécula induz um momento de dipolo e a interação do momento de dipolo induzido com o campo leva a uma mudança no estado de energia da molécula. As propriedades magnéticas são características energéticas da interação molecular com os campos magnéticos. As fontes de campos podem ser de origem externas ou considerando as forças intermoleculares, provenientes da interação com outra molécula. O entendimento das influências desses campos nos permite discutir uma vasta variedade de propriedades moleculares, dentre elas, as análises do momento de dipolos elétricos, polarizabilidade, Ressonância Magnética Nuclear (NMR), especialmente no caso do campo magnético, e cálculos de deslocamentos químicos e Interações Hiperfinas (HI) de moléculas e agregados moleculares.

2.1 – RESPOSTA A CAMPOS ELÉTRICOS

Quando uma molécula é submetida a um campo elétrico, \vec{E} , a densidade de carga irá responder a esta perturbação e a energia do sistema será modificada [22]. Por exemplo, a polarizabilidade elétrica, $\vec{\alpha}$, de uma molécula, está relacionada com a medida da facilidade com que a distribuição eletrônica, ou seja, a densidade de carga de um sistema ficará distorcida devido a um campo elétrico externo. A contribuição ao hamiltoniano causada pela ação do campo elétrico \vec{E} é dada por

$$H_1 = -\vec{\mu} \cdot \vec{E} \quad (2.1)$$

onde $\vec{\mu}$ é o momento de dipolo. Supondo um campo uniforme agindo sobre a molécula e assumindo que o campo é aplicado na direção z , logo $\vec{E} = \varepsilon \hat{k}$, onde \hat{k} é um vetor unitário na direção z , com isso temos,

$$H_1 = -\mu_z \varepsilon \quad (2.2)$$

Usando o teorema de Hellmann-Feynman a energia E da molécula na presença do campo elétrico externo pode ser escrita a partir do momento de dipolo, ou seja,

$$\frac{dE}{d\varepsilon} = \left\langle \frac{\partial H}{\partial \varepsilon} \right\rangle \Rightarrow \frac{dE}{d\varepsilon} = -\langle \mu_z \rangle \quad (2.3)$$

Por outro lado, podemos expandir a energia da molécula em uma série de Taylor

$$E = E(0) + \left(\frac{dE}{d\varepsilon} \right)_0 \varepsilon + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2 E}{d\varepsilon^2} \right)_0 \varepsilon^2 + \frac{1}{3!} \left(\frac{d^3 E}{d\varepsilon^3} \right)_0 \varepsilon^3 + \dots \quad (2.4)$$

onde o índice 0 (zero), indica que as derivadas da energia em relação ao campo elétrico aplicado são tomadas no limite de campo nulo ($\varepsilon = 0$) e define a resposta estática das propriedades da molécula. As derivadas da equação (2.4) expressam a medida da interação entre o campo elétrico aplicado e o sistema. Segue da equação (2.3) que

$$\langle \mu_z \rangle = - \left(\frac{dE}{d\varepsilon} \right)_0 - \left(\frac{d^2 E}{d\varepsilon^2} \right)_0 \varepsilon - \frac{1}{2} \left(\frac{d^3 E}{d\varepsilon^3} \right)_0 \varepsilon^2 - \dots \quad (2.5)$$

O valor esperado do momento de dipolo elétrico na presença do campo elétrico é a soma de um momento de dipolo permanente e a contribuição induzida pelo campo, logo podemos escrever

$$\langle \mu_z \rangle = \mu_{0z} + \alpha_{zz} \varepsilon + \frac{1}{2} \beta_{zzz} \varepsilon^2 + \dots \quad (2.6)$$

Na expressão (2.6), μ_{0z} é a componente z do vetor momento de dipolo, α_{zz} é a polarizabilidade na direção z , β_{zzz} é a primeira hiperpolarizabilidade na direção z e assim por diante. Os índices representam as componentes cartesianas destas quantidades físicas, isto

é, $\mu_q = \alpha_{qz} \varepsilon$ com $q = x, y$ e z . As propriedades das moléculas estão associadas a cada um dos termos da equação (2.5), conforme expresso a seguir:

$$\mu_{0z} = - \left(\frac{dE}{d\varepsilon} \right)_0 \quad \alpha_{zz} = - \left(\frac{d^2 E}{d\varepsilon^2} \right)_0 \quad \beta_{zzz} = - \left(\frac{d^3 E}{d\varepsilon^3} \right)_0 \quad (2.7)$$

Portanto, para uma análise geral, podemos escrever a equação (2.4) em termos das propriedades eletrônicas moleculares da seguinte maneira

$$E = E(0) - \mu_{0z} \varepsilon - \frac{1}{2} \alpha_{zz} \varepsilon^2 - \frac{1}{3!} \beta_{zzz} \varepsilon^3 - \dots \quad (2.8)$$

2.1.1 – ESPECTRO NO INFRAVERMELHO E ESPALHAMENTO RAMAN

A espectroscopia estuda a interação da radiação eletromagnética com a matéria, sendo uns dos seus principais objetivos a determinação dos níveis de energia de átomos e moléculas. O cálculo de espectros vibracionais é um dos cálculos mais importantes da química quântica, pois permite a interpretação dos espectros experimentais e pode ser útil na identificação de espécies desconhecidas. Um espectro vibracional consiste de duas características, a frequência da luz incidente na qual ocorre a absorção de luz e o quanto a radiação é absorvida. A primeira grandeza pode ser obtida teoricamente pelo cálculo da frequência vibracional harmônica de uma molécula, e a segunda através do cálculo de intensidade Raman. Essa interação eletromagnética com o movimento vibracional dos núcleos origina o espectro vibracional no infravermelho ou o espalhamento Raman. A maneira mais usual de se obter os espectros vibracionais no infravermelho é por absorção.

O processo Raman envolve o espalhamento inelástico de um fóton quando este incide sobre uma molécula. O fóton perde parte de sua energia para a molécula e ganha alguma dela, ou seja, deixa a molécula com uma energia superior ou inferior, respectivamente. A intensidade do espalhamento Raman depende da probabilidade de transição, isto é, do quadrado do deslocamento infinitesimal da polarizabilidade molecular α com respeito às coordenadas normais, isto é

$$I_{\text{Raman}} = \left| \frac{\partial \alpha}{\partial q_i} \right|^2 \quad (2.9)$$

onde q_i é a coordenada normal associada ao i -ésimo modo normal da molécula e α é a grandeza definida pela equação (2.7). Sendo assim, as intensidades de espalhamento Raman são de terceira ordem da energia com respeito ao campo e, portanto, são mais sensíveis à escolha dos conjuntos de funções de base.

Para um modo vibracional ser ativo no infravermelho é necessário que haja variação do momento de dipolo durante essa vibração. A atividade Raman difere no sentido de que o momento de dipolo a ser considerado é o dipolo induzido pela radiação eletromagnética, isto é, deve haver variação da polarizabilidade da molécula durante a vibração.

Nos espectros Raman, a polarização da radiação espalhada pode ser determinada mediante as propriedades do espalhamento Raman que são calculadas pelas derivadas da polarizabilidade média ($\bar{\alpha}'$) e de sua anisotropia ($\Delta\alpha'$) dada pelas seguintes equações [65-66]

$$A_{p\perp} = 45(\bar{\alpha}')^2 + 7(\Delta\alpha')^2 \quad \text{e} \quad A_{p\parallel} = 6(\Delta\alpha')^2 \quad (2.10)$$

onde $\bar{\alpha}'$ e $\Delta\bar{\alpha}'$ são definidos como

$$\bar{\alpha}' = \frac{1}{3}[\alpha'_{xx} + \alpha'_{yy} + \alpha'_{zz}] \quad (2.11)$$

e

$$(\Delta\alpha')^2 = \frac{1}{2}[(\alpha'_{xx} - \alpha'_{yy})^2 + (\alpha'_{yy} - \alpha'_{zz})^2 + (\alpha'_{zz} - \alpha'_{xx})^2] + 3[(\alpha'_{xy})^2 + (\alpha'_{xz})^2 + (\alpha'_{yz})^2] \quad (2.12)$$

sendo α'_{ij} são as componentes da derivada do tensor polarizabilidade média $\bar{\alpha}'$ ao longo do eixo molecular do sistema. Nas equações (2.10) $A_{p\perp}$ é a polarização da luz em um plano perpendicular ao plano de espalhamento e $A_{p\parallel}$ é a polarização da luz no plano do espalhamento.

As quantidades mais frequentemente observadas são as taxas de despolarização (ou graus de despolarização) dada pelas expressões

$$\begin{cases} \rho_n = \frac{6(\Delta\alpha')^2}{45(\bar{\alpha}')^2 + 7(\Delta\alpha')^2} \\ \rho_p = \frac{3(\Delta\alpha')^2}{45(\bar{\alpha}')^2 + 4(\Delta\alpha')^2} \end{cases} \quad (2.13)$$

onde ρ_n e ρ_p referem-se as taxas de despolarização da luz natural e polarizada respectivamente.

Os maiores valores das taxas de despolarização ocorrem para os casos mais anisotrópicos. Especificamente, quando $\bar{\alpha}'$ for nulo nas equações (2.13) sem que $(\Delta\alpha')^2$ vá à zero, ρ_n pode assumir o valor de $\frac{6}{7}$ o que leva ρ_p obter o valor de $\frac{3}{4}$. Com isso, podemos escrever

$$\begin{cases} 0 \leq \rho_n \leq \frac{6}{7} \\ 0 \leq \rho_p \leq \frac{3}{4} \end{cases} \quad (2.14)$$

que estabelece os valores máximos do grau das taxas de despolarização [65-66].

2.2 – RESPOSTA A UM CAMPO MAGNÉTICO

O efeito de uma perturbação através de uma torção induz uma corrente elétrica que circula através da estrutura de uma molécula. Essas correntes dão origem a seus próprios campos magnéticos. Um efeito é o de modificar a densidade de fluxo magnético no material. Se a densidade de fluxo aumenta devido ao campo aplicado isoladamente, então a substância é classificada como *paramagnética*. Se a densidade de fluxo é reduzida, a substância é classificada como *diamagnética*.

Quando uma molécula está sob a influência de um campo magnético externo, sofre perturbação deste, ocasionando efeitos importantes no qual envolve todas as interações de um spin nuclear ou eletrônico com as correntes induzidas localmente pelo campo externo aplicado. A interação de núcleo “magnético”, ou seja, um núcleo cujo spin é $I \neq 0$, com um

campo magnético externo resulta em uma propriedade conhecida como *deslocamento químico*, sendo o principal observável em experimentos de Ressonância Magnética Nuclear, como supracitado. Similarmente, a segunda importante fonte de informação do espectro de RMN está relacionada com a estrutura fina dos materiais que são os efeitos de *acoplamento nuclear*, que ocorre quando há interação de um spin e um núcleo com as correntes eletrônicas provocadas por um segundo núcleo magnético, isto é, a interação de dois momentos magnéticos nucleares medidos pela densidade de spin eletrônica [67] (ver item 2.2.2).

Se não for um spin nuclear, mas sim um spin de um elétron desemparelhado que interage com correntes de campos magnéticos localmente induzidos, neste caso, entra-se no domínio da Ressonância de Spin Eletrônica (ESR ou EPR) [68]. Uma das propriedades que surge das interações hiperfinas (HI) são as *constantes de acoplamento hiperfino* no qual se investiga a quantidade de densidade de spin desemparelhado na posição nuclear.

Estes métodos espectroscópicos são muitos aplicados em química quântica uma vez que eles fornecem informações extremamente importantes sobre a estrutura geométrica e eletrônica de um sistema molecular. A RMN é uma ferramenta padrão para examinar qualquer molécula de camada fechada adquirindo previsões computacionais confiáveis das propriedades correspondentes. Ela baseia-se na interação da energia de um núcleo e da exposição do spin nuclear a um campo magnético aplicado, desvendando as características de sua vizinhança, e, portanto, fazendo uma análise apurada da dinâmica molecular do sistema em estudo.

Para um melhor entendimento das propriedades apresentadas nesse trabalho, discutiremos alguns métodos em que nos baseamos para o desenvolvimento e caracterização dos nossos sistemas.

Vejamos a construção do hamiltoniano de um sistema na presença de um campo magnético, tendo como ponto de partida, o hamiltoniano puro (sem campo): devemos substituir na equação (2.15) \vec{p} por $\vec{p} + e\vec{A}$, onde \vec{A} é o potencial vetor para o campo. Então consideramos o hamiltoniano abaixo

$$H_0 = \frac{p^2}{2m_e} + V \quad (2.15)$$

Na presença do campo magnético descrito por um potencial vetor, o termo $p^2 = \vec{p} \cdot \vec{p}$, é substituído por

$$(\vec{p} + e\vec{A}) \cdot (\vec{p} + e\vec{A}) = p^2 + e(\vec{p} \cdot \vec{A} + \vec{A} \cdot \vec{p}) + e^2 A^2 \quad (2.16)$$

Se incluirmos a função de onda, teremos

$$\vec{p} \cdot \vec{A} \psi = \left(\frac{\hbar}{i} \right) \{ (\nabla \cdot \vec{A}) + \vec{A} \cdot (\nabla \psi) \}$$

De acordo com o calibre de Coulomb, o termo $(\nabla \cdot \vec{A} = 0)$, então

$$\vec{p} \cdot \vec{A} \psi = \vec{A} \cdot \vec{p} \psi$$

Neste calibre, o potencial vetor e o momento linear comutam, sendo assim, podemos substituir esse argumento na equação (2.16), levando ao hamiltoniano perturbado dado por

$$H = \frac{p^2}{2m_e} + V + \frac{e}{m_e} \vec{A} \cdot \vec{p} + \left(\frac{e^2}{2m_e} \right) A^2 \quad (2.17)$$

Este hamiltoniano difere do hamiltoniano original pela presença do potencial vetor \vec{A} (no qual é proporcional a \vec{B}). Com isso, podemos reescrever o hamiltoniano como sendo

$$H = H_0 + H_1 + H_2 \quad \text{onde} \quad \begin{cases} H_1 = \frac{e}{m_e} \vec{A} \cdot \vec{p} \\ H_2 = \left(\frac{e^2}{2m_e} \right) A^2 \end{cases} \quad (2.18)$$

A equação (2.17) é a forma comum para um sistema sendo perturbado pela presença de um campo magnético.

Considerando um campo magnético uniforme, o termo de ordem 1 na equação (2.18) pode ser escrito da seguinte maneira

$$H_1 = \frac{e}{2m_e} \vec{B} \cdot \vec{l} \quad (2.19)$$

onde utilizamos $\vec{A} = \frac{1}{2} \vec{B} \times \vec{r}$ e a identidade $a \times b \cdot c = a \cdot b \times c$. Na equação (2.19) \vec{l} é o momento angular orbital. Finalmente, podemos concluir que

$$H_1 = -\gamma_e \vec{B} \cdot \vec{l} \rightarrow H_1 = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} \quad (2.20)$$

onde γ_e é a razão giromagnética e $\vec{\mu} = \gamma_e \cdot \vec{l}$.

Uma dificuldade comum que chama atenção para tentativas de cálculos de propriedades magnéticas usando a aproximação de um conjunto de base finita de um elétron, atuando na DFT é o *gauge-problem*, ou seja, os resultados dependem da posição da molécula em relação a um plano. O observável central neste contexto é o campo magnético \vec{B} . No entanto, nos operadores, não é \vec{B} , mas sim o potencial vetor \vec{A} do campo que entra nas equações. A conexão entre essas duas grandezas se dá pela equação $\vec{B} = \nabla \times \vec{A}$, ou seja, o campo magnético é definido como o rotacional do potencial vetor. Claro que não há uma definição fixa para um dado potencial vetor referente a um campo magnético particular. Uma vez que os valores esperados, tais como o deslocamento químico RMN depende apenas do observável, ou seja, \vec{B} , os resultados devem ser naturalmente, independentes da escolha do potencial vetor \vec{A} (contando que produza \vec{B}). É essa a exigência no qual é conhecida como *gauge invariant*.

A razão física para este problema é que o campo magnético, digamos na direção z, leva a uma perturbação *no momento*, que “torce” os orbitais moleculares em torno do eixo z de um plano imaginário [69].

Para contornar o problema do *gauge*, é introduzido um calibre centrado na origem para definir o potencial vetor do campo magnético externo. Essa ideia foi inicialmente sugerida por London [70] no estudo de diamagnetismo molecular. R. Ditchfield [71] adaptou uma possível maneira de remover a dependência do *gauge* modificando cada função de onda por um fator exponencial de fase complexa, o que leva a um conjunto de orbitais atômicos invariantes de calibre (*Gauge Invariant Atomic Orbitals* – GIAO). Nessa aproximação, os orbitais são descrito como

$$\chi_p = \exp \left[- \left(\frac{i}{c} \right) \vec{A}_p \cdot \vec{r} \right] \Phi_p \quad (2.21)$$

onde o potencial vetor $\vec{A}_p = \frac{1}{2} \vec{B} \times \vec{R}_p$. Aqui, \vec{R}_p é a distância vetorial a partir da origem arbitrária ao núcleo no qual χ_p é situado, e \vec{r} é a distância vetorial relativa à origem para um elétron no orbital χ_p .

O avanço acelerado de pesquisas de alta precisão computacional para estudos de propriedades de RMN propiciou o desenvolvimento de estratégias eficientes para lidar com o *gauge-problem*. O propósito desse trabalho é usar o chamado *Gauge-Invariant Atomic Orbital* (GIAO, esta sigla em inglês tem uma crítica uma vez que os orbitais são realmente dependentes do *gauge* e um nome alternativo frequentemente usado é *Gauge-Independent Atomic Orbital*) [69] para calcular as constantes de blindagem magnéticas. No método GIAO, a dependência do campo explícito é construída nas funções de base de átomo-centrado.

As propriedades magnéticas e espectroscópicas centram-se nos parâmetros encontrados na ressonância magnética nuclear e espalhamento inelástico de um fóton quando este incide sobre uma molécula. Na seção a seguir, vamos indicar como esses parâmetros, nos quais incluem as intensidades Raman, as constantes de blindagem (usadas para o cálculo do deslocamento químico) e as constantes de acoplamentos hiperfino, atuam no processo de caracterização das moléculas.

2.2.1 – RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR E DESLOCAMENTO QUÍMICO

A espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) mostrou ser uma técnica eficiente para caracterização de sistemas moleculares. Uma comparação do espectro teórico e experimental pode ser útil para compreender o deslocamento químico molecular de uma estrutura. Um dos objetivos desse trabalho é apresentar dados teóricos para que num futuro próximo, possamos ter possíveis comparações teórico-experimental.

Com uma aplicação de um campo magnético em uma molécula, tal campo excitará os núcleos atômicos dos átomos que a compõem, onde tais núcleos absorvem e emitem energia. Essencialmente, para todo núcleo atômico que possui número massa *ímpar* ou número atômico *ímpar*, ou ambos, tem um *momento angular de spin* e um *momento magnético* acoplado. Se os núcleos não apresentam momentos magnéticos ($I=0$), não se poderá observar nenhum espectro de RMN da amostra. Alguns núcleos comuns como os de ${}^{12}_6\text{C}$ e

$^{16}_8\text{O}$ fazem parte dessa categoria. A RMN baseia-se nas transições entre níveis de energia de um núcleo com seu spin nuclear exposto a um campo magnético externo. A saber, todos os núcleos com spin nuclear I diferente de zero, sofrem efeito de campo. O número quântico de spin nuclear I define os diferentes estados possíveis para um núcleo em um campo magnético através da relação $2I+1$, com diferenças que pode tomar valores $-I, -I+1, \dots, I-1, I$, sendo que, na inexistência de campos magnéticos, esses estados serão energeticamente degenerados. Assim, para um núcleo de spin $I = 1/2$, existem dois níveis de energia (Fig. 2.1) [72]. O magnetismo de um núcleo é descrito em termos de seu momento magnético nuclear que é diretamente proporcional ao seu spin, dada pela equação

$$\vec{\mu} = \gamma \hbar \vec{I} \quad (2.22)$$

onde γ é a constante giromagnética nuclear (característica de cada tipo de núcleo), $\hbar = h/2\pi$ sendo h a constante de Planck.

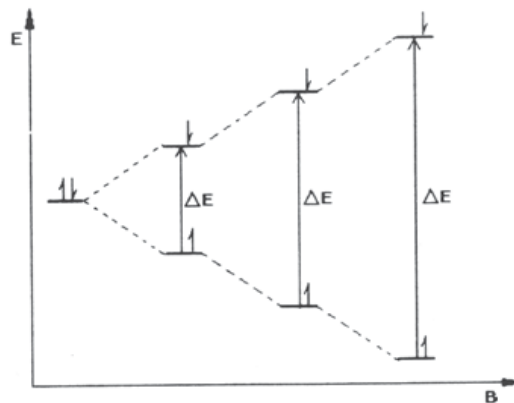


Figura 2.1 – Níveis de energia para um núcleo com $I = 1/2$ e um campo magnético B .

A separação entre os níveis de energia é diretamente proporcional à magnitude do campo magnético, onde a transição entre dois níveis vizinhos é dada pela condição de frequência de Bohr

$$\frac{\mu B}{I} = h\nu \quad \text{ou} \quad \nu = \frac{\gamma B}{2\pi} \quad (2.23)$$

É importante observar que, a espectroscopia de RMN será ineficaz se todos os núcleos de um determinado elemento absorvessem a mesma energia de acordo com uma dada força do

campo magnético, o que significa que o ambiente químico terá participação crucial para descrever fenômenos envolvendo a estrutura molecular.

A ressonância magnética nuclear é uma ferramenta de grande utilidade em modelagem molecular devido o fato de nem todos os prótons de uma molécula apresentarem ressonância exatamente na mesma frequência. Como os prótons são rodeados pelos elétrons e estão em ambientes eletrônicos (magnéticos) levemente diferentes, a aplicação de um campo magnético força os elétrons a circularem gerando uma *corrente diamagnética*, no qual gera um campo magnético oposto ao campo aplicado. Essa corrente diamagnética blinda o núcleo contra o campo magnético aplicado, sendo que, quanto maior for a densidade eletrônica ao redor do núcleo, maior será o campo induzido que se opõe ao campo externo.

Uma das mais importantes propriedades magnéticas é sem dúvida, o deslocamento químico, δ , fornecido pela espectroscopia de RMN. Dependendo da geometria analisada, cálculos de deslocamento químicos podem variar (dentro do limite de valores do qual gera ressonância) consideravelmente, uma vez que, pequenas mudanças nos comprimentos das ligações e ângulos provocam alterações nos deslocamentos calculados. É um recurso amplamente usado como um meio de identificar parâmetros geométricos da molécula em estudo. Neste sentido, as estruturas mais estáveis para o processo de nitração do fulereno puro foram usadas neste trabalho.

Diferentes grupos de núcleos em uma molécula têm frequência de ressonância que refletem o fato de que eles experimentam diferentes campos magnéticos locais, \vec{B}_{loc} . Um núcleo ativo na RMN ($I \neq 0$) é perturbado por um campo magnético local e não pelo campo magnético \vec{B} (aplicado) diretamente. Este campo local é resultado da soma do campo magnético originado da circulação dos elétrons em torno do núcleo com o campo aplicado, \vec{B} , o que leva a proteger o núcleo de sentir a força total do campo. Em boa aproximação, a diferença entre o campo local e aplicado é proporcional ao campo aplicado e então podemos escrever:

$$\vec{B}_{loc} = \vec{B} - \sigma\vec{B} \Rightarrow \vec{B}_{loc} = \vec{B}(1 - \sigma) \quad (2.24)$$

onde σ é chamada de constante de blindagem nuclear que é uma quantidade adimensional e independe do campo \vec{B} . Podemos perceber que as correntes induzidas pelo campo aplicado modificam o campo local surgindo assim o deslocamento químico (calculado em função das blindagens).

A intensidade do campo local que atua sobre os núcleos depende da estrutura eletrônica nas vizinhanças do núcleo. Por isso, núcleos que estão em ambientes químicos diferentes têm constantes de blindagens diferentes. Com o efeito da blindagem, os níveis de energia tendem a se aproximar e como consequência, a energia exigida para ocasionar transições entre dois níveis de energia é menor, sendo assim, a ressonância ocorre em frequências mais baixas [73], que acordo com a frequência de Larmor, é dada por

$$\nu = \frac{(1-\sigma)\gamma B}{2\pi} \quad (2.25)$$

Esta frequência varia conforme o ambiente em que está o núcleo.

Embora haja muitas discussões sobre deslocamentos químicos e blindagem magnética como um número associado a cada núcleo ressonante, na realidade, a blindagem é uma grandeza tensorial. A blindagem magnética é o tensor que descreve a mudança relativa do campo magnético local na posição dos núcleos relativo ao campo magnético externo. Esta mudança no campo magnético local, no qual origina das interações da nuvem eletrônica como campo magnético externo, podem produzir blindagem ou desblindagem nos núcleos [74]. As análises dos deslocamentos químicos em nosso trabalho estão descritas em função dos fatores de blindagem magnética do núcleo σ (parte isotrópica e anisotrópica), formalmente, representados da seguinte maneira

$$\delta = [\sigma_{amostra(iso/anis)}(A) - \sigma_{referência(iso/anis)}(B)] \quad (2.26)$$

sendo A a molécula a ser estudada e B a molécula considerada como parâmetro de referência. Usualmente, os valores numéricos de δ são dados em parte por milhão (ppm).

A constante de blindagem magnética, σ , é calculada através da segunda derivada da energia molecular com respeito ao campo magnético \vec{B} e o momento magnético nuclear, dado por $\vec{\mu}_N$. A definição formal das componentes do tensor de blindagem é

$$\sigma_{kl} = \frac{\partial^2 E}{\partial \mu_k \partial B_l} \quad (2.27)$$

onde E é a energia eletrônica total na molécula, \vec{B} é o campo magnético externo e $\vec{\mu}$ é momento magnético do núcleo. O tensor de blindagem, quando expressado em um plano

arbitrário, fixado na molécula, é representado por um tensor de segunda ordem com nove componentes independentes, ou seja

$$\vec{\sigma} = \begin{bmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{bmatrix} \quad (2.28)$$

O número de componentes independentes deste tensor pode ser reduzido escolhendo um sistema de referência que reflete a simetria da molécula.

2.2.2 – INTERAÇÕES HIPERFINAS

O termo “Interação Hiperfina” caracteriza qualquer interação entre multipolos magnéticos e elétricos nucleares, ou seja, interações de origem elétricas e magnéticas. Estas interações incluem momentos quadrupolares elétricos e momentos de dipolos magnéticos do núcleo. Em geral, ela descreve a interação da função onda eletrônica com os momentos magnéticos nucleares. Estas relações são retratadas pelo tensor de interação hiperfina \vec{A} . O hamiltoniano que descreve essa interação tem a seguinte forma [75]

$$\hat{H} = \sum_{l=1}^N \vec{I}_l \cdot \vec{A} \cdot \vec{S}^{(l)} \quad (2.29)$$

onde $\begin{cases} \vec{I} \text{ é o spin nuclear} \\ \vec{S} \text{ é o spin do elétron} \end{cases}$

Em geral, a estrutura hiperfina é decomposta em parâmetros isotrópicos A_{iso} (termos de contado de Fermi) e parâmetros anisotrópicos A_{anis} (dipolar). A contribuição *anisotrópica* resulta da interação entre os momentos magnéticos do elétron e o núcleo. Uma vez que estas interações dependem da orientação relativa desses momentos magnéticos, essa contribuição só é detectada quando o movimento das moléculas é fixado. Por outro lado, a contribuição *isotrópica* das constantes de acoplamento hiperfino está relacionada com a interação entre o

spin nuclear e o spin dos elétrons não-emparelhados, no qual é devido ao termo de contato de Fermi, de acordo com a equação

$$A_I^{iso} = C \sum_{\mu}^k \sum_{\nu}^k P_{\mu\nu}^{\alpha-\beta} \int \eta_{\mu} \delta(\vec{r}_I) \eta_{\nu} d\vec{r} \quad (2.30)$$

onde C é uma constante natural que depende do núcleo I , $P_{\mu\nu}^{\alpha-\beta}$ é a diferença entre as matrizes densidades dos elétrons com spin α e β (ou seja, a medida da densidade de spin) e $\delta(\vec{r}_I)$ é a função delta de Dirac no qual garante que apenas a densidade na posição dos núcleos I é considerado nesta equação.

É conveniente escrever o tensor em função dos parâmetros isotrópicos e anisotrópicos definidos como

$$A_{ij}^{(I)} = a^{(I)} \delta_{ij} + b_{ij}^{(I)} \quad \begin{cases} a \rightarrow \text{é a contribuição isotrópica} \\ b \rightarrow \text{é a contribuição anisotrópica} \end{cases} \quad (2.31)$$

A interação hiperfina isotrópica fornecida na equação (2.31) pode ser escrita para um núcleo I localizado numa posição \vec{R}_I

$$a^{(I)} = \frac{2}{3} \mu_0 g_e \mu_e g_I \mu_I |\Psi(\vec{R}_I)|^2 \quad (2.32)$$

onde μ_0 é permeabilidade no vacuum, g_e é o fator g do elétron, μ_e é o magnéton de Bohr, g_I é a razão giromagnética, μ_I é o momento magnético dos núcleos e $|\Psi(\vec{R}_I)|^2$ é a densidade de probabilidade de encontrar o elétron na posição \vec{R}_I . Para a componente de interação anisotrópica, os elementos são dados pela seguinte equação

$$b_{ij}^{(I)} = \frac{1}{4\pi} \mu_0 g_e \mu_e g_I \mu_I \int \left(\frac{3r_i r_j}{r^5} - \frac{\delta_{ij}}{r^3} \right) |\Psi(\vec{r}_I)|^2 d\vec{r} \quad (2.33)$$

Na equação acima \vec{r}_I é o vetor posição relativa ao núcleo ($\vec{r}_I = \vec{r} - \vec{R}_I$).

Estes dados contêm informações importantes e detalhadas das geometrias dos sistemas, de acordo com a sua estrutura eletrônica. O requisito fundamental para a obtenção de resultados precisos para as constantes de acoplamentos isotrópicos é a disponibilidade da densidade de spin confiável nas posições nucleares, o que é difícil de obter. Há poucos

estudos relacionados à determinação das constantes de acoplamentos hiperfino (isotrópica) que permite avaliar a correlação, entretanto, os métodos baseados na teoria do funcional da densidade são capazes de fornecer boas previsões para estas propriedades, dependendo da escolha do funcional GGA adotado. Os melhores resultados são obtidos com os esquemas híbridos, sendo que para o nosso trabalho, adotamos o funcional PBE, pelo fato de melhor representar as propriedades eletrônicas destes compostos.

CAPITULO 3 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

A investigação das propriedades de fulerenos tem sido um campo ativo desde a descoberta dessa molécula em meados dos anos de 1980. Diferentes isômeros têm sido analisados e caracterizados por espectroscopia RMN (Ressonância Magnética Nuclear). No estudo de adsorção de grupos nitro (-NO₂) como na nitração do C₆₀, abordamos a funcionalização exoédrica no qual conectamos do lado externo da gaiola do fulereno C₆₀, os vários grupos -NO₂ (isto é equivalente a adicionar radicais NO₂ ao C₆₀) dando origem assim aos compostos funcionalizados ou, os nitrofulerenos [C₆₀(NO₂)_n]. No presente trabalho, analisamos os deslocamentos químicos teóricos por ¹³C RMN, as propriedades eletrônicas e estruturais da molécula C₆₀, em sua composição de diferentes isômeros e/ou rotâmeros, C₆₀(NO₂)_n, com n = 1, 2, 3, 4, 5 e 6, através das respectivas blindagens dos átomos envolvidos e das interações de acoplamento hiperfino. Estes nitrocompostos são considerados como sistemas modelos para compreender um mecanismo (ou uma regra) de composição da nitração de fulerenos. Uma vez que os isômeros sintetizados não são necessariamente os únicos com energia mais baixa, padrões quantitativos teóricos de RMN facilitam sua identificação. Entre suas aplicações, os parâmetros de RMN podem revelar características estruturais das moléculas e fornecer informações úteis para prever suas alterações químicas. Analisamos as propriedades eletrônicas dos sistemas investigados provocado pelos impactos dos grupos nitro ligado sobre a superfície do C₆₀, através de cálculos quânticos, com base na DFT.

De acordo com as intrigantes descobertas relacionadas à molécula C₆₀, ela possui uma característica peculiar, se comportando como uma espécie eletronegativa, o que proporciona diferentes reações com outras moléculas em sua estrutura externa, ou seja, sendo um bom doador-aceitador. Isto foi comprovado por cálculos teóricos, sendo que tal característica, esta relacionada à deficiência eletrônica do C₆₀, atribuída aos orbitais moleculares LUMO (do inglês, *lowest unoccupied molecular orbital*), que se encontra em um nível de energia mais baixa (Luis Echegoyen, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 593-601).

Os nitrocompostos são um grupo funcional orgânico caracterizado pela ligação de grupos nitro (-NO₂) a uma cadeia carbônica, por conseguinte, nosso trabalho é baseado na nitração da superfície externa do fulereno C₆₀. Para discutir e entender o processo de nitração consideramos as características do grupo nitro, sendo que uma delas é o caráter atrator de

elétrons, exercendo uma forte atração sobre os elétrons vizinhos, mecanismo que gera regiões de densidades de carga positiva em torno da gaiola. A adição de um grupo -NO_2 no C_{60} (ambos mostrados na Fig. 3.1) gera uma molécula com 257 elétrons de valência e causa grandes distorções na estrutura de elétrons Pi do C_{60} . Uma vez que o número total de elétrons é; seja ímpar, deve existir pelo menos um elétron desemparelhado no sistema.

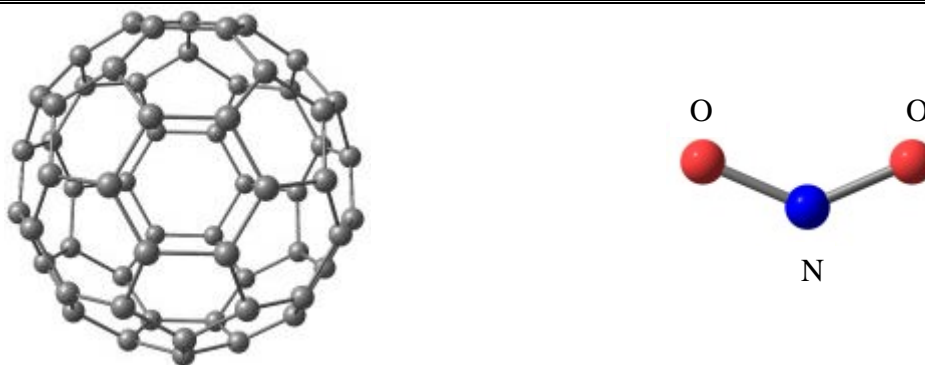


Figura 3.1- Geometrias otimizadas da molécula C_{60} (esquerda) e do dióxido de nitrogênio NO_2 (direita), usando o nível de cálculo PBE/PBE/6-31G (d, p). Para o dióxido de nitrogênio, os átomos em vermelhos são oxigênios e o átomo em azul é o nitrogênio.

Adicionando este grupo funcional na parte externa da gaiola, observamos uma estrutura com ângulo de aproximadamente 128° , sendo as distâncias N-O da ordem de 1.63 \AA . Como era de se esperar, à medida que adicionamos cada grupo funcional nitro à gaiola de fulereno, observamos que sua estrutura sofre alterações significativas em sua geometria em torno do carbono ao qual o grupo nitro foi ligado. As distâncias entre os carbonos nos vértices de dois hexágonos são de $1,40 \text{ \AA}$, sendo que, nas arestas de um pentágono e um hexágono, é de $1,45 \text{ \AA}$. Porém, os comprimentos dos vizinhos mais próximos nas ligações C-C dos átomos adicionados ao grupo nitro, sofrem um pequeno aumento em torno de $0,07 \text{ \AA}$, quando comprado aos átomos de carbono não adicionados, fato este observado para todos os nitrocompostos estudados aqui.

No parágrafo a seguir, discutiremos as estratégias usadas neste trabalho bem como as discussões relacionadas aos resultados obtidos baseados nas análises das propriedades eletrônicas dos nitrocompostos derivados C_{60} , a partir das observações feitas no âmbito da DFT.

Nosso método computacional para a análise sistemática das propriedades eletrônicas e estruturais segue o seguinte esquema: (i) todas as geometrias dos compostos fulerenos funcionalizados foram completamente otimizadas utilizando o funcional PBE (Perdew, Burke e Ernzerhof, 1996) combinado com o conjunto de bases tipo-*Gaussianas* 6-31G(d, p), (ii) a partir das geometrias otimizadas, calculamos as frequências vibracionais e seus respectivos ponto de mínimo (nenhuma frequência negativa) bem como as atividades Raman que são de máxima importância para caracterizar estruturalmente os fulerenos e seus derivados, no mesmo nível de cálculo, e (iii) calculamos as propriedades RMN com a aproximação do Orbital Atômico de Calibre Independente (GIAO). Esta metodologia nos permitiu obter excelentes resultados para o deslocamento químico por ^{13}C RMN pela análise das blindagens dos sistemas estudados aqui.

Neste sentido, RMN é uma ferramenta essencial para a compreensão da estrutura química de um composto dado. Os cálculos das frequências vibracionais, para confirmar que as geometrias otimizadas têm um mínimo local, foram realizadas para cada grupo nitro adicionados à estrutura externa do fulereno, onde anexamos grupos de 1 a 6.

As estratégias discutidas acima foram realizadas utilizando o programa computacional *Gaussian 03* [76]. Com esta proposta metodológica, analisamos as blindagens isotrópicas e anisotrópicas por ^{13}C RMN (σ_{iso} e σ_{anis} , respectivamente) dos átomos de carbono dos nitrofulerenos, como também do C_{60} (que foi usado como molécula de referência). Os cálculos dos deslocamentos químicos isotrópicos são obtidos em função das blindagens dos sistemas envolvidos, a partir da seguinte equação [17]:

$$\delta_{iso} = \sigma_{iso}(\text{C}_{60}(\text{NO}_2)_{1-6}) - \sigma_{iso}(\text{C}_{60}) \quad (3.1)$$

Para os correspondentes deslocamentos químicos anisotrópicos, a equação é dada por

$$\delta_{anis} = \sigma_{anis}(\text{C}_{60}(\text{NO}_2)_{1-6}) - \sigma_{anis}(\text{C}_{60}) \quad (3.2)$$

no qual obtemos os dados reportados nas tabelas a seguir. Realizamos alguns cálculos para os sistemas de camada aberta ($\text{C}_{60}(\text{NO}_2)$, $\text{C}_{60}(\text{NO}_2)_3$ e $\text{C}_{60}(\text{NO}_2)_5$), com o funcional supracitado, para estabelecer padrões de interações das constantes de acoplamento hiperfino que é descrito pelo hamiltoniano [77] (já mencionado com mais detalhe no capítulo 2)

$$\hat{H}_{hf} = \sum_{q=1,N} \vec{S}^T \cdot \vec{A} \cdot \vec{I}_q \quad (3.3)$$

que descreve o acoplamento entre os spins eletrônicos e um conjunto de N spins nucleares $\vec{I}_q (q=1, \dots, N)$, sendo \vec{A} tensor de acoplamento hiperfino que está associado com o q -ésimo núcleo. Podemos escrever o tensor hiperfino (em unidades atômicas) como

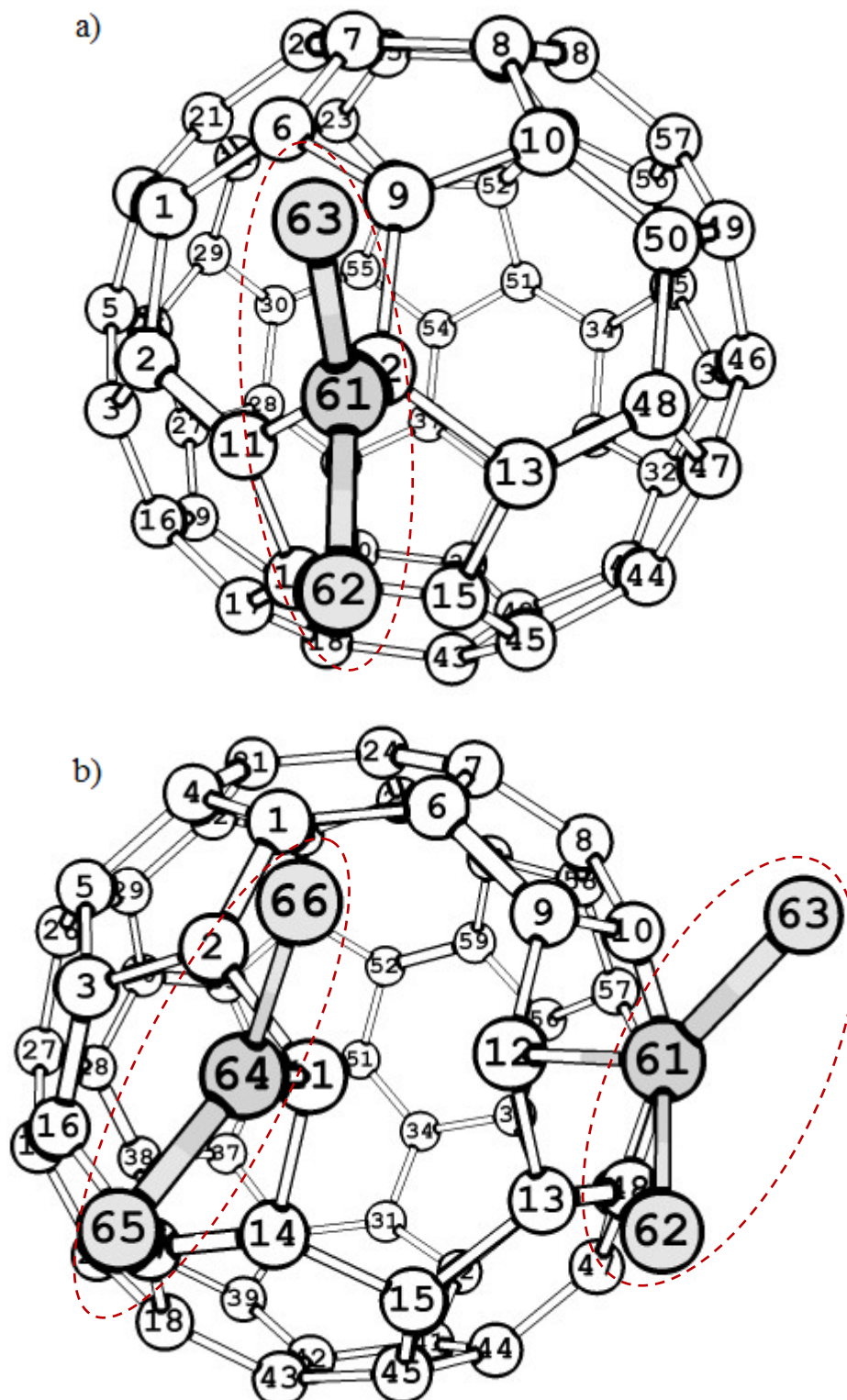
$$A_{mn} = a\delta_{mn} + b_{mn} \quad \text{onde} \quad \begin{cases} a = \frac{8\pi}{3} g_e \mu_B g_N \mu_N \rho_S(\vec{R}_l) & \rightarrow \text{Tensor isotrópico} \\ b_{mn} = g_e \mu_B g_N \mu_N \int d\vec{r} \frac{3r_m r_n - r^2 \delta_{mn}}{r^5} \rho_S(\vec{r}) & \rightarrow \text{Tensor anisotrópico} \end{cases}$$

sendo que, a e b tem unidades de energia. O tensor anisotrópico b_{mn} é comumente escrito em função de seus autovalores, ou seja

$$b_{xx}, b_{yy} \text{ e } b_{zz}.$$

Usaremos estes padrões para investigar os parâmetros eletrônicos para os nossos sistemas de camada aberta, observando o comportamento à medida que adicionamos cada correspondente grupo nitro. Estes métodos têm mostrado excelentes resultados para diversos sistemas relacionados à fulerenos.

As análises das propriedades atômicas seguem a nomenclatura da Fig. (3.2), onde pode ser vistos os carbonos que receberam os grupos nitro bem como seus vizinhos.



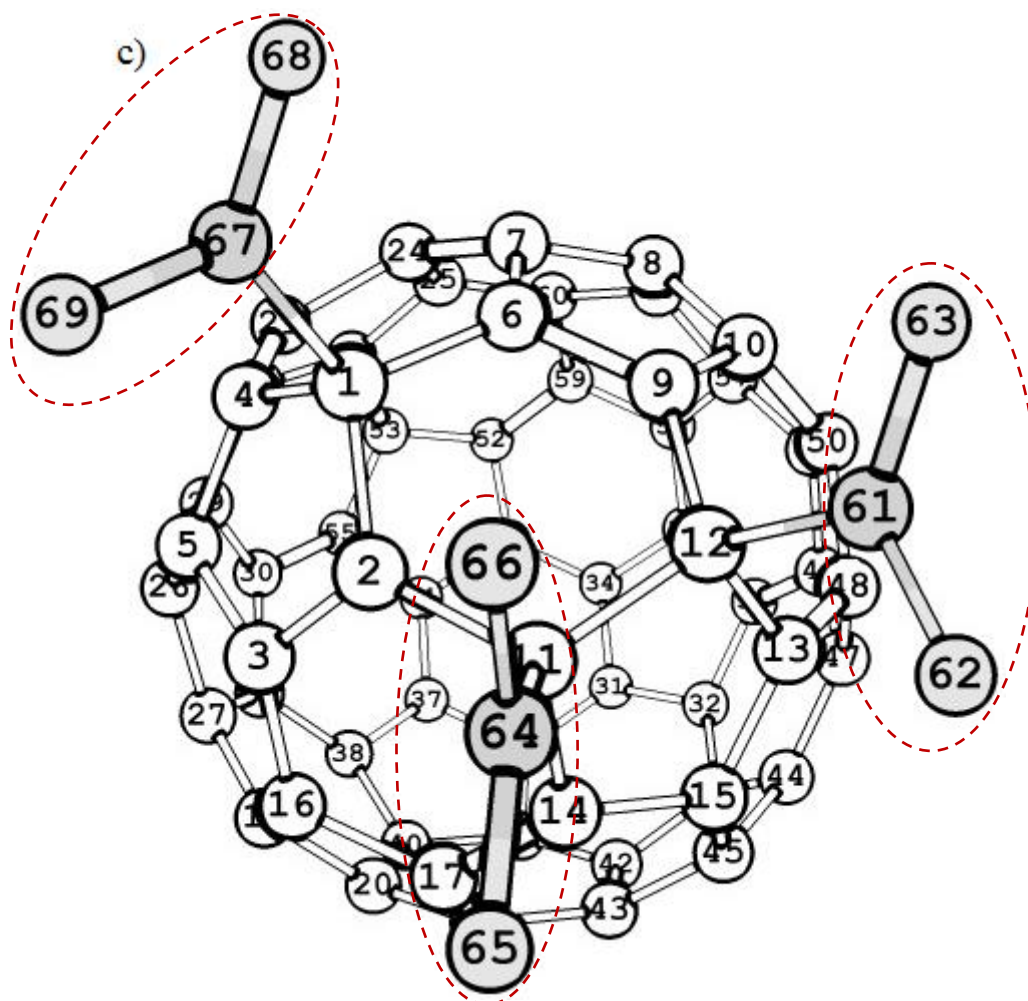
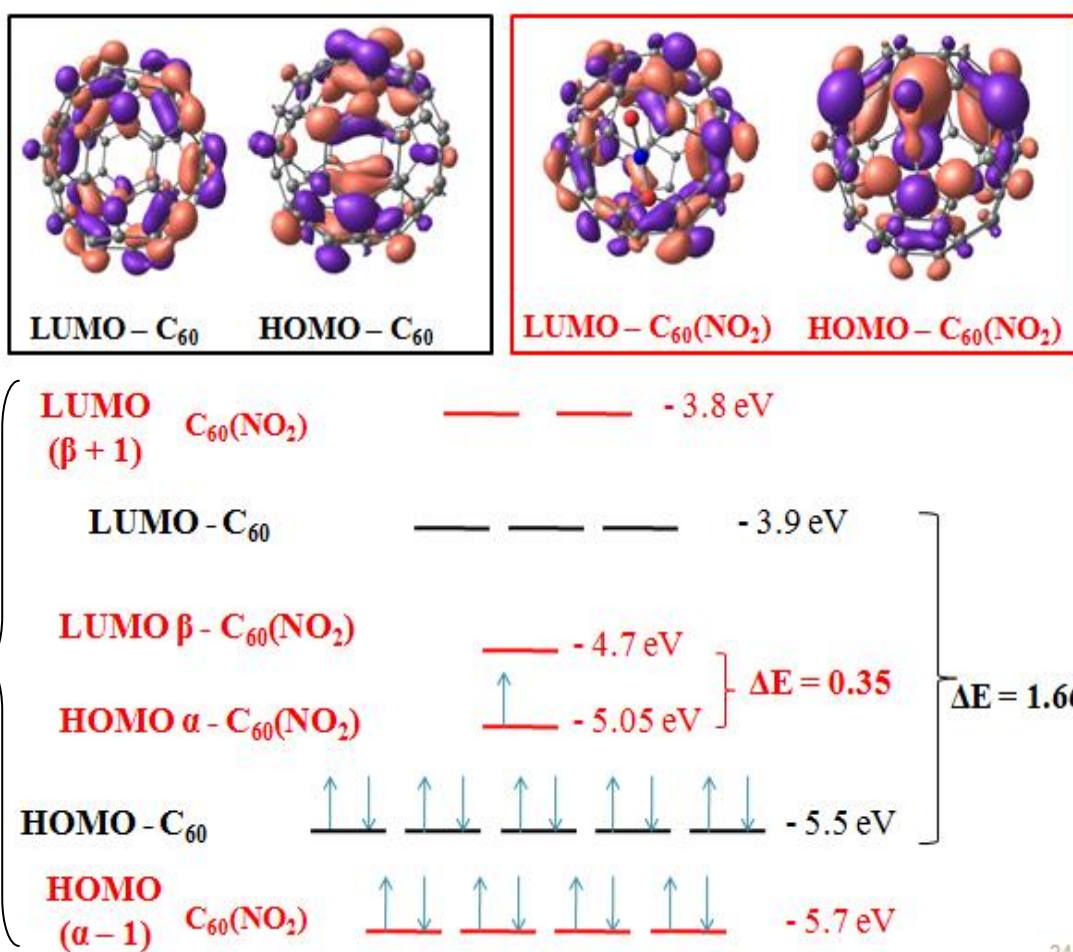


Figura 3.2 – Carbonos que receberam os grupos nitro, formando as respectivas estruturas; (a) $C_{60}(NO_2)$, (b) $C_{60}(NO_2)_2$ e (c) $C_{60}(NO_2)_3$. Os grupos funcional nitro estão destacados nos círculos pontilhados.

Analizamos as estruturas básicas dos nitrocompostos com a implementação da metodologia discutida acima. Verificamos uma pequena oscilação entre os gap HOMO-LUMO sendo que, para o quarto grupo de NO₂ adicionado à gaiola, encontramos um gap considerável de 1,21 eV, bem como para o sexto grupo nitro, dando 1,11 eV, valores estes que são mais do que o dobro dos valores encontrados para os demais. Além disso, os gaps das estruturas com números pares de NO₂ são maiores do que aqueles apresentados pelas estruturas de números ímpares. Os valores são expostos na tabela a seguir (tabela 3.1). Já na Fig. 3.3 reportamos os valores correspondentes ao HOMO e LUMO do C₆₀ bem como o HOMO- α e LUMO- β do C₆₀ com um grupo nitro ligado à gaiola (sistema de camada aberta C₆₀(NO₂)) e percebemos as variações eletrônicas entre esses orbitais de tal modo que temos uma diferença de energia de 0,35 eV. A molécula exibe um estado eletrônico ocupado, isto é, o HOMO- α no átomo adjacente ao sítio adsorvido com NO₂. Esses carbonos primeiro vizinhos pertencentes a um vértice do pentágono da gaiola carbônica (como mostrado na Fig. 3.2) têm sua densidade de spin eletrônica relacionadas ao HOMO- α e ao LUMO- β .

Tabela 3.1 - Propriedades eletrônicas das estruturas calculadas no nível PBEPBE/6-31G(d, p).

Molécula	Energia (u.a)	μ(D)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	Gap(eV)
C ₆₀	-2283,59805637	0,00	-3,88	-5,49	1,66
C ₆₀ (NO ₂)	-2488,48952372	3,28	-4,70	-5,05	0,3
C ₆₀ (NO ₂) ₂	-2693,39733204	5,98	-4,63	-5,41	0,78
C ₆₀ (NO ₂) ₃	-2898,30205416	7,95	-4,90	-5,35	0,45
C ₆₀ (NO ₂) ₄	-3103,23871311	9,28	-4,75	-5,96	1,21
C ₆₀ (NO ₂) ₅	-3308,12821151	6,80	-5,36	-5,64	0,28
C ₆₀ (NO ₂) ₆	-3513,05087607	5,48	-5,07	-6,18	1,11



24

Figura 3.3 – Ilustração dos orbitais de fronteira da molécula C₆₀ e do sistema de camada aberta C₆₀(NO₂).

Investigamos também as estabilidades dos nitrocompostos de acordo com seu estado eletrônico associado com as argumentações impostas pelas adições dos grupos nitro ao fulereno C₆₀. Na Fig. 3.4, mostramos ambos orbitais mais alto ocupados (HOMO) e os orbitais mais baixos desocupados (LUMO) utilizando o funcional PBE juntamente com o conjunto de bases gaussianas 6-31G(d,p), sendo que, analisamos inicialmente os sistemas C₆₀(NO₂)_n, com n = 1, 2, 3, onde temos grupos nitro adicionado adjacentes uns dos outros.

O gap HOMO-LUMO da gaiola C₆₀ vazia, foi calculada dando o valor de 1,66 eV (ver tabela 3.1), sendo ambos os estados HOMO e LUMO bem distribuídos na superfície da gaiola. A ilustração dos orbitais moleculares referentes ao fulereno puro calculado com o funcional descrito acima é apresentada no apêndice A.

Como ilustrado na Fig. 3.4, para o sistema de camada aberta C₆₀(NO₂) observamos

que a densidade eletrônica para o HOMO, está mais concentrada na região de absorção do grupo nitro bem como nos carbonos adjacentes ao sítio $-\text{NO}_2$ absorvido. Observamos no carbono C9 um aumento em sua densidade eletrônica, sendo que este carbono é primeiro vizinho do sítio absorvido e pertence a um vértice do pentágono da gaiola do fulereno. Convenientemente, a densidade de spin neste sítio está diretamente relacionada ao maior termo de contato de Fermi (FC) (apresentada aqui como sendo 48,82 MHz) no $\text{C}_{60}(\text{NO}_2)$ (ver tabela 3.4). Contudo, os outros dois átomos de carbonos primeiro-vizinhos ao $-\text{NO}_2$ absorvido dão constante de acoplamento de aproximadamente 11,2 MHz. Essas análises nos motivaram a investigar os nitrocomposto $\text{C}_{60}(\text{NO}_2)_2$ e $\text{C}_{60}(\text{NO}_2)_3$, isômeros que contêm grupos nitro em átomos adjacentes, reportados na Fig. 3.8.

Os padrões de densidade LUMO, não apresentam grandes variações na região de absorção do grupo nitro associados ao sistema $\text{C}_{60}(\text{NO}_2)$, estando mais distribuídas nos carbonos em torno do sítio absorvido. Considerando o sistema $\text{C}_{60}(\text{NO}_2)_2$, ambos os estados HOMO e LUMO, são simetricamente mais distribuídos sobre a superfície da gaiola do fulereno C_{60} . Isto pode ter sido provocado pela proximidade dos grupos nitro adicionado, sendo que essa configuração levou a quebra da ligação C-C que une esses dois sítios.

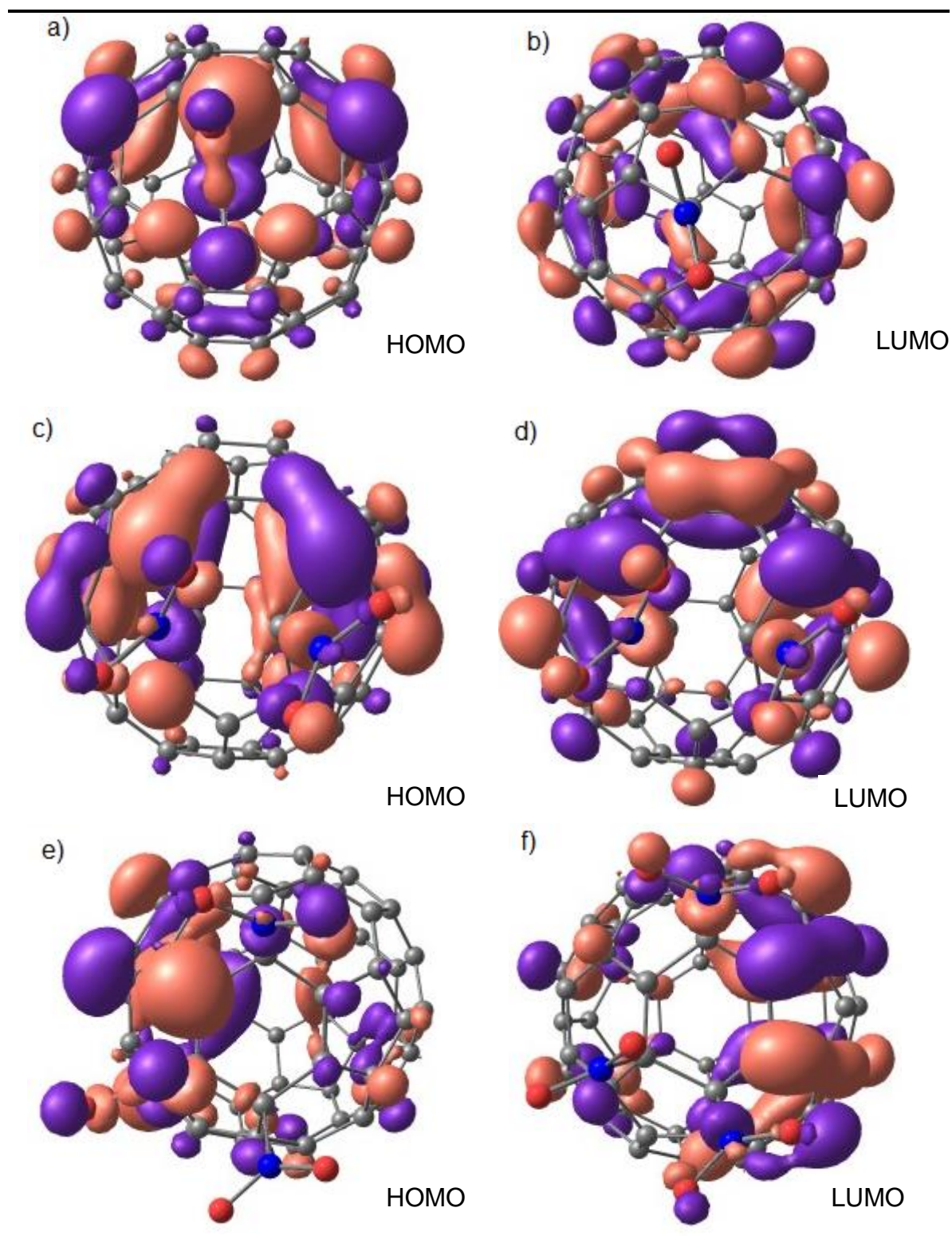


Figura 3.4– Ilustração dos orbitais moleculares mais altos ocupados (HOMO) e dos orbitais mais baixos desocupados (LUMO) utilizando o funcional PBE com o conjunto de bases 6-31G(d,p). (a) HOMO e (b) LUMO, para o sistema C₆₀(NO₂), (c) HOMO e (d) LUMO, para o sistema C₆₀(NO₂)₂ e (e) HOMO e (f) LUMO, para o sistema C₆₀(NO₂)₃. As isosuperfícies foram plotadas com 0,03 u.a.

Como pode ser visto na Fig. 3.4, observando as densidade para o sistema $C_{60}(NO_2)_3$, percebemos que os estados HOMO estão mais concentrados no lado esquerdo da gaiola, região onde acontece as ligações mais próximas dos átomos absorvidos, e interessante, há uma predominância maior dos estados LUMO, no lado direito da gaiola. Isto pode ser um indício de uma preferência ao ataque químico dos grupos nitro sobre a superfície do fulereno, levando a sistemas com alta reatividade.

Ao analisarmos os estados eletrônico do $C_{60}(NO_2)_4$, exibido na Fig. 3.5, observamos que os orbitais moleculares HOMO estão bem mais distribuídos sobre a superfície do C_{60} em relação aos orbitais moleculares LUMO. Mais importante, as densidades mais concentradas estão localizadas na região central entre os sítios adicionados na gaiola, ou seja, no pentágono que faz ligação com os quatro carbonos que sofreram a adição do grupo nitro, fato este observado para ambos os orbitais, HOMO e LUMO, sendo que neste nitrocomposto, temos o maior valor do gap entre os isômeros observados (ver tabela 3.1) o que pode explicar sua alta estabilidade. Porém, há uma concentração maior dos orbitais LUMO nessa localidade.

Como observado para o nitrocomposto $C_{60}(NO_2)_5$, percebemos que não há predominância de orbitais moleculares HOMO na parte central entre os quatro sítios absorvidos (pentágono), porém, para este orbital, há uma distribuição maior em torno do quinto e solitário $-NO_2$ adicionado na superfície do C_{60} . Esta correspondência está relacionada com os termos de contato isotrópicos de Fermi bem como sua densidade de spin, que apresentam valores de $A_{iso} = 41$ MHz e $\rho_s = 28 \times 10^{-2}$ (ver tabela 3.10). Isto fornece uma notável evidência que os grupos nitro, de acordo com sua distribuição na superfície do fulereno, reduzem seriamente a reatividade destes compostos.

Como analisado para o sistema com 4 grupos $-NO_2$, ocorre um padrão semelhante para o sistema $C_{60}(NO_2)_6$, onde percebemos que os orbitais moleculares HOMO estão bem mais arranjados em torno da gaiola do fulereno C_{60} , porém, na região do pentágono, ambos os orbitais HOMO e LUMO estão bem distribuídos, como pode ser visto na Fig. 3.5.

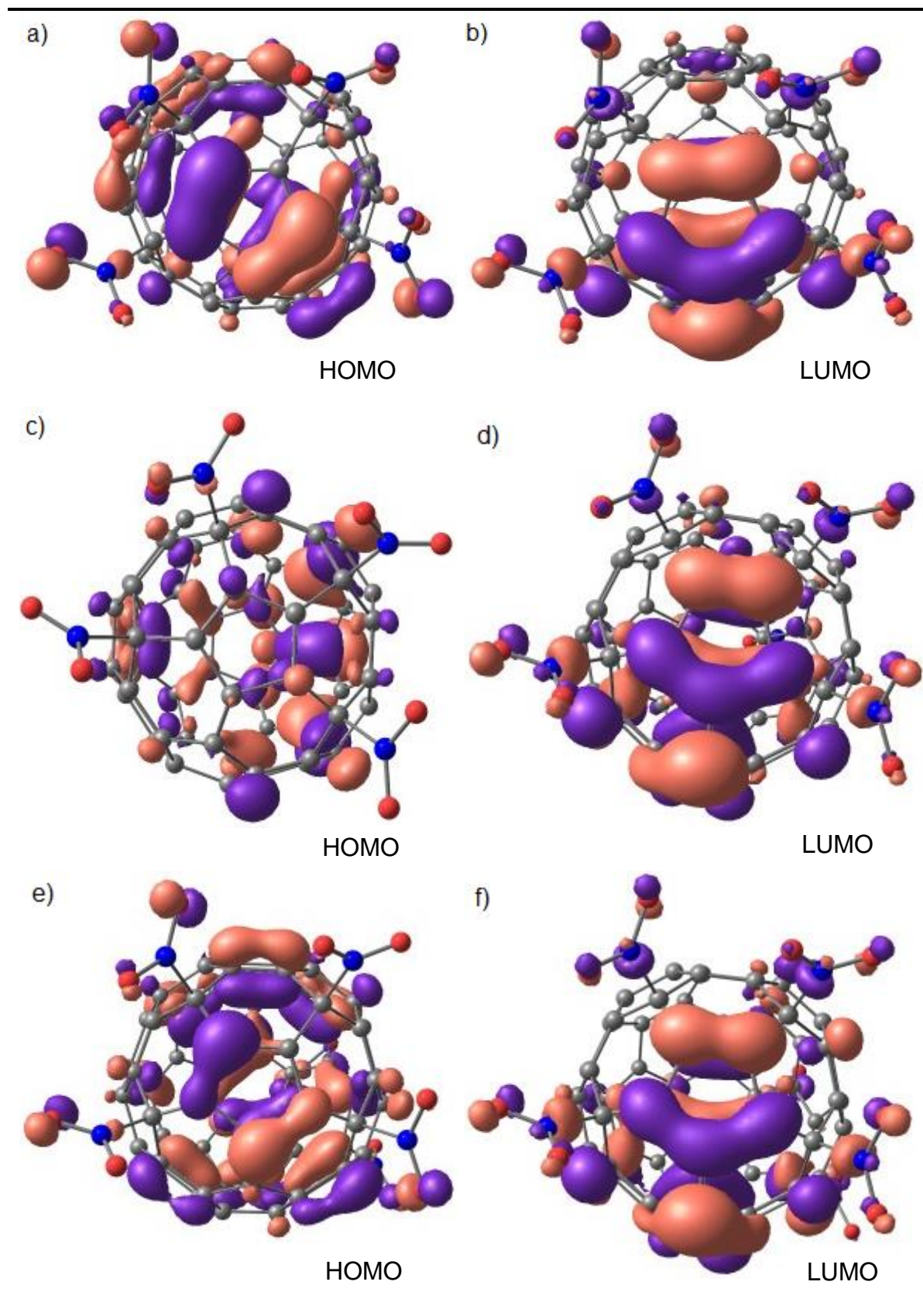


Figura 3.5 – Ilustração dos orbitais HOMO e LUMO utilizando o funcional PBE com o conjunto de bases 6-31G(d,p). (a) e (b) sistema C₆₀(NO₂)₄, (c) e (d) sistema C₆₀(NO₂)₅, (e) e (f) sistema C₆₀(NO₂)₆.

Percebemos uma variação nos gaps HOMO-LUMO no processo de nitração dos sistemas estudados, sendo que os maiores valores ocorreram nos isômeros pares. Uma análise das energias dos orbitais de fronteiras dos nitrofulerenos é mostrada na Fig. 3.6. Torna-se bastante claro que as posições dos grupos nitro distribuídas na superfície do fulereno, tem uma função importante para controlar as densidades eletrônicas próximas aos gaps de energia HOMO-LUMO dos nitrocompostos, bem como estabelecer controle na estabilidade desses compostos. Como pode ser visto na Fig. 3.6, a gaiola C_{60} vazia tem relativamente uma alta energia HOMO, entretanto, à medida que adicionamos grupos nitro, percebemos um enfraquecimento das energias dos orbitais ocupados.

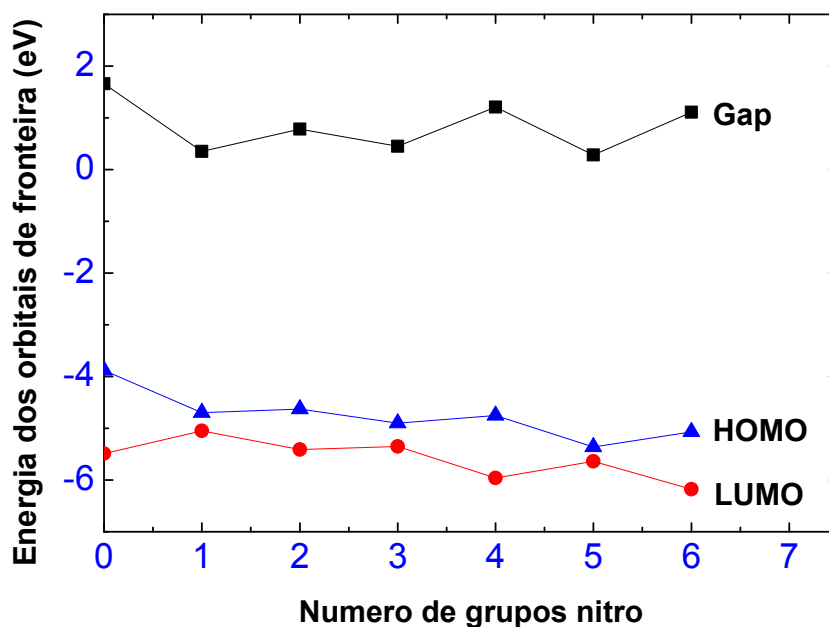


Figura 3.6 – Energia dos orbitais de fronteiras com diferentes números de grupos nitro para o sistema $C_{60}(NO_2)_n$ com $n = 1, 2, 3, 4, 5$ e 6 , em função do número de grupos nitro no nível de cálculo PBE/PBE/6-31G(d, p). Todas as energias são dadas em eV.

Observa-se que o gap HOMO-LUMO mais próximo da estrutura C_{60} (gap 1,66 eV) é visto no sistema $C_{60}(NO_2)_4$ (gap 1,21 eV) com uma diferença de 0,45 eV, sendo assim, apresentando a estabilidade mais aproximada do fulereno puro. Percebemos também que, um grande número de grupos nitro pode induzir contribuições em seus orbitais de fronteiras e gerar uma nova perspectiva nas propriedades químicas para esses compostos, com leves alterações estruturais da gaiola de C_{60} . Portanto, as diferentes distribuições dos grupos de

nitro sobre a superfície do fulereno não só afeta as estabilidades relativas, mas também suas propriedades eletrônicas, modificando a estrutura da gaiola, implicando que essas propriedades podem ser “controladas” de acordo com os números de grupos nitro distribuídos na superfície do fulereno C_{60} .

Verificamos a estabilidade dos nitrofulerenos de acordo com a energia de coesão dos nitrocompostos e da energia de complexação de cada estrutura. A partir dos dados obtidos através dos cálculos de estrutura eletrônica, exploramos as densidades de cargas associadas com os orbitais atômicos, observando os níveis de energia mais alto ocupada e os níveis de energia mais baixo desocupado dos nitrofulerenos investigados. Também investigamos sistematicamente os espectros de absorção Raman de acordo com o número de grupos funcional nitro adicionado à superfície do fulereno C_{60} , bem como, as correções da energia de vibração de ponto-zero $\Delta(ZPVE)$.

Os cálculos das energias de coesão (ΔE_{coes}) e das energias de complexação (ΔE_{complx}) são obtidos em função das dos sistemas envolvidos, sendo a energia de coesão dada por

$$\Delta E_{coes} = \frac{-E[C_{60}(NO_2)_n] - 60E_C - nE_N - 2nE_O}{S} \quad (3.4)$$

e para o cálculo da energia de complexação, usamos a seguinte expressão

$$\Delta E_{complx} = E[C_{60}(NO_2)_n] - E(C_{60}) - nE_{NO_2} \quad (3.5)$$

onde $E[C_{60}(NO_2)_n]$ é a energia total dos compostos nitrofulerenos, E_C , E_N e E_O são as energias totais respectivamente dos átomo de carbono, nitrogênio e oxigênio, S representa o número total átomos do sistema, $E(C_{60})$ a energia total do fulereno puro e E_{NO_2} a energia total do grupo nitro isolado. A energia de coesão nos diz o quanto o sistema está “unido” e a energia de complexação nos diz o quanto o sistema está estabilizado quimicamente. Os valores de ΔE_{coes} , ΔE_{complx} , $\Delta E_{complx}/n$ e as correspondentes energias vibracionais de ponto-zero $\Delta(ZPVE)$, de acordo com cada sistema, são reportadas na tabela 3.2.

As energias de complexação (ΔE_{complx}) calculada de acordo com a equação (3.5) e as energias relativas para os nitrofulerenos em função dos números de grupo nitro adicionado na gaiola são mostradas na Fig. 3.7.

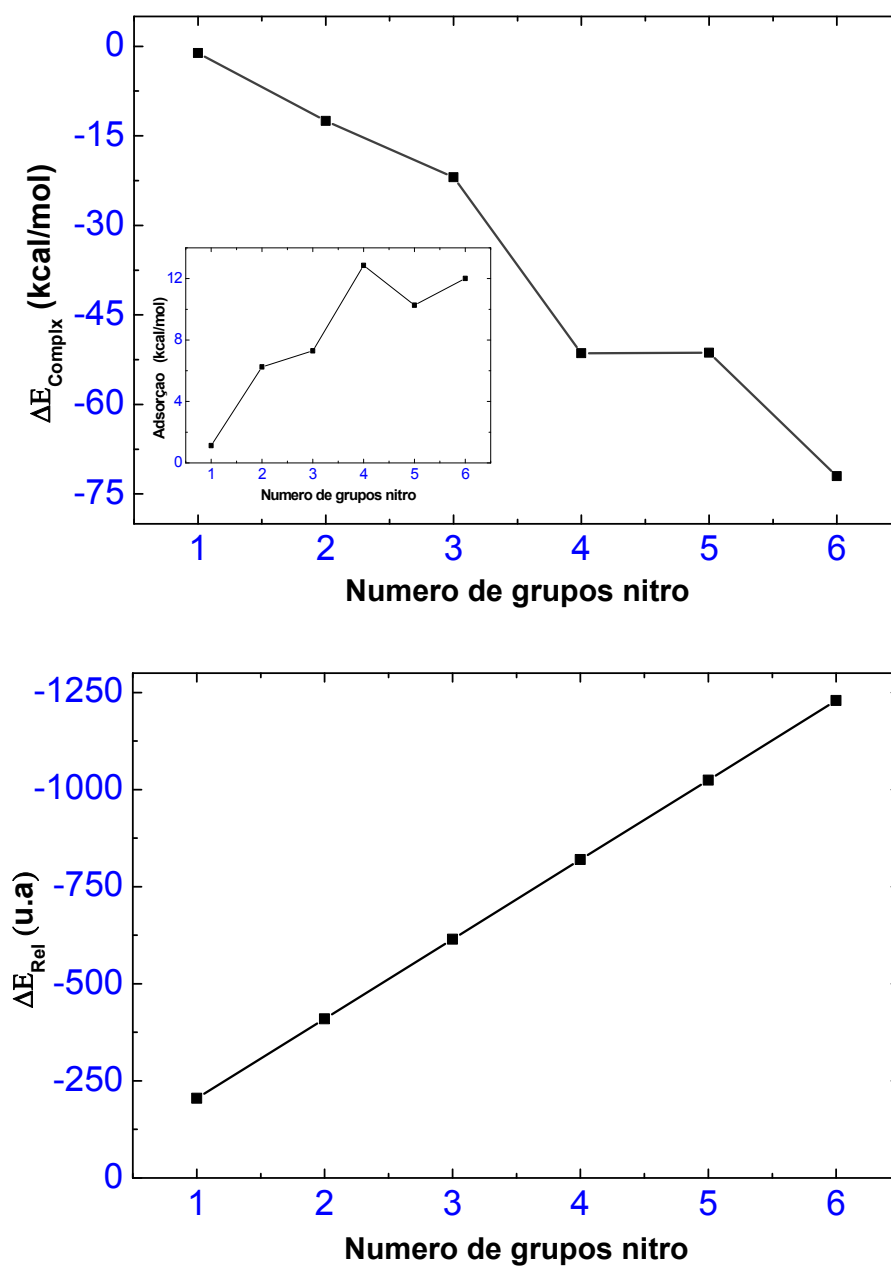


Figura 3.7 – Energia de complexação (topo) calculado de acordo com a equação (3.5) para os nitrofulerenos e energia relativa (abaixo), em função do número de grupos nitro no nível de cálculo PBEPBE/6-31G(d, p).

Para a construção das figuras acima, consideramos as energias totais de todos os nitrocompostos estudados, a fim de verificar suas estabilidades energéticas, estruturais e químicas bem como o comportamento entre as diferenças das energias dos isômeros $C_{60}(NO_2)_n$, à medida que adicionamos grupos nitro a superfície do C_{60} .

Tabela 3.2 – Energia de coesão, energia de complexação e energia vibracional de ponto-zero $\Delta(ZPVE)$ dos sistemas $C_{60}(NO_2)_n$ calculados com o funcional e o conjunto de bases Gaussianas PBE/PBE/ 6-31G(d, p). Todos os dados estão em kcal/mol.

Molécula	ΔE_{coes}	ΔE_{complx}	$\Delta E_{complx} / n$	$\Delta(ZPVE)$
C_{60}	-221,23	0,00		229,26
$C_{60}(NO_2)$	-2 7,60	-1,13	-1,13	235,91
$C_{60}(NO_2)_2$	-214,45	-12,51	-6,25	243,93
$C_{60}(NO_2)_3$	-211,55	-21,95	-7,30	251,15
$C_{60}(NO_2)_4$	-209,17	-51,44	-12,86	259,53
$C_{60}(NO_2)_5$	-206,58	-51,33	-10,27	266,25
$C_{60}(NO_2)_6$	-204,46	-72,03	-12,01	

A energia total do fulereno C_{60} puro é -2283,59805637 u.a, e a energia total de um grupo nitro isolado é de -204,88967118 u.a, calculados com PBE/PBE/6-31G(d, p).

Considerando a energia relativa dos sistemas, obtemos um valor constante entre as diferenças dos isômeros (- 204,9 u.a), o que leva ao caráter linear quando comparamos as energias totais de cada nitrofulereno em relação à energia total do C_{60} puro, mostrado na figura (Fig. 3.7 (abaixo)). Como observado, as energias de complexação apresentam valores mais negativos com o aumento do número de grupos nitro que atacam a superfície do fulereno puro, como pode ser visto na tabela 3.2 (ou Fig.3.7 (topo)). De fato, as magnitudes dos valores das energias aumentam radicalmente de acordo com o aumento das adições dos grupos nitro. Do ponto de vista da estabilidade molecular, podemos ver que o sistema mais coeso ($C_{60}(NO_2)$) possui a menor energia, e o sistema com menor coesão ($C_{60}(NO_2)_6$), a maior energia de complexação em magnitude. Com isso, percebemos que, quanto mais o sistema for coeso, maior será sua estabilidade, significando um favorecimento energético aos sistemas mais coesivos, ou seja, estão mais ligados quimicamente. Entretanto, quanto maior for o número de grupo nitro acoplado a superfície externa do fulereno, verificamos que sua camada estrutural perde estabilidade ocorrendo o aumento dos comprimentos das ligações entre os átomos de carbonos, ficando instável para nitrocompostos com alto número de grupos nitro, o que pode levar a uma ruptura da gaiola.

Uma analogia é obtido para dois isômeros, o $C_{60}(NO_2)_4$ e o $C_{60}(NO_2)_5$, mostrado na Fig. (3.10 (a) e (b)), para o qual houve uma absorção estável em suas estruturas moleculares,

sendo as energias de complexação calculadas com valores médio em torno de 51 kcal/mol.

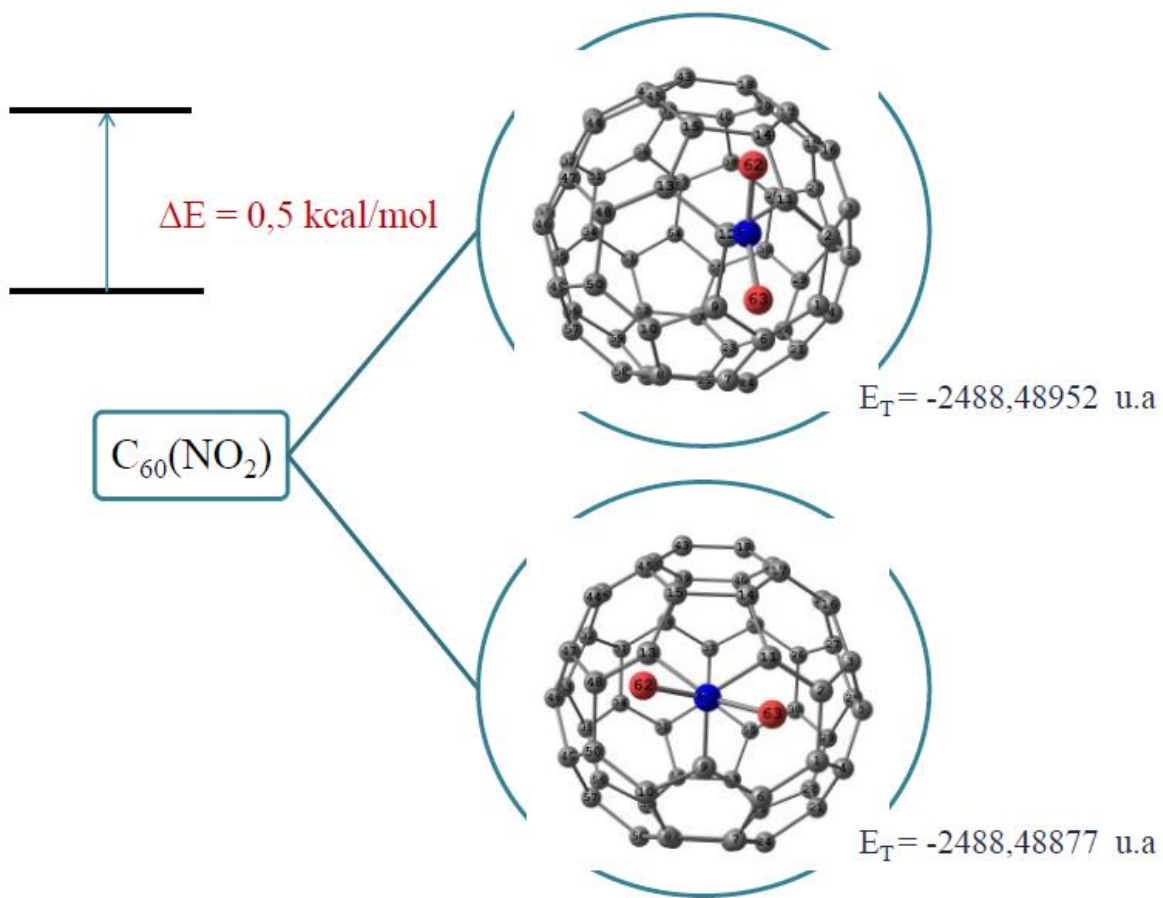
Para uma compreensão mais adequada da estabilidade dos nitrocompostos, achamos relevante analisar a energia de complexação por número de grupos nitro ($\Delta E_{\text{complex}}/n$) que pode ser interpretada como a definição de energia de adsorção $-\Delta E_{\text{complex}}/n$ (ver a inserção na Fig. 3.7 (topo)). Como reportados na tabela 3.2, a energia de adsorção para os fulerenos com maiores grupos nitro depende fortemente da quantidade de número de grupos nitro que atacam a superfície do C_{60} . Percebemos isso quando fizemos a comparação da energia de absorção do $C_{60}(\text{NO}_2)_2$ (6,25 kcal/mol) com o valor calculado para o $C_{60}(\text{NO}_2)_3$ (7,30 kcal/mol), onde podemos observar um ligeiro aumento de 1,1 kcal/mol. Porém, ao analisar a energia do $C_{60}(\text{NO}_2)_4$ (12,86 kcal/mol), percebemos um aumento considerável de 5,56 kcal/mol em relação a energia obtida no $C_{60}(\text{NO}_2)_3$. Depois desse ponto, a energia de absorção decresce para 10,27 kcal/mol no $C_{60}(\text{NO}_2)_5$, e aumenta novamente para 12,01 kcal/mol no $C_{60}(\text{NO}_2)_6$.

Entretanto, verificamos que para os fulerenos com maiores número de grupos nitro, houve uma acentuada oscilação nos valores da energia de absorção (caso dos isômeros $C_{60}(\text{NO}_2)_4$ e $C_{60}(\text{NO}_2)_6$), o que indica uma estabilidade similar desses compostos. Evidentemente que essas análises, dependerão da distribuição dos grupos nitro sobre os sítios de carbono na superfície do C_{60} . Notamos que, as energias ZPVE para esses sistemas têm um caráter linear, aumentando de acordo com o número de grupo nitro adicionado à gaiola, o qual pode indicar uma alta estabilidade estrutural para estes nitrofulerenos.

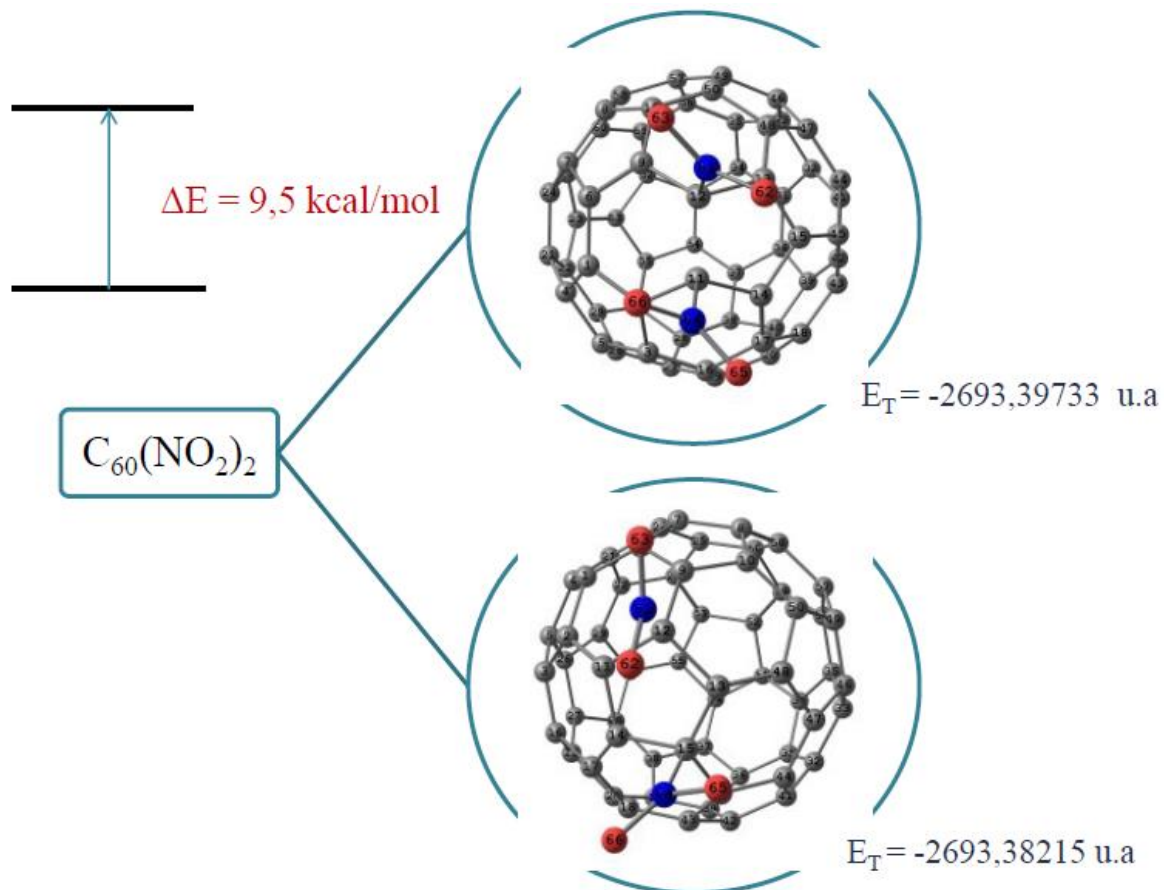
Em espectroscopia de NMR, um sistema padrão é escolhido como referência, com isso, o procedimento utilizado para os cálculos do deslocamento químico (equações 3.1 e 3.2), é feito pela diferença das blindagens dos átomos de interesse com o correspondente átomo tomado como sistema de referência (átomo padrão). Na composição teórica, a blindagem magnética deve ser subtraída da blindagem do sistema de referência. Na diferença dada pelas equações 3.1 e 3.2, os valores de referência são cancelados e, portanto, os deslocamentos químicos são tidos simplesmente como a diferença entre a blindagem do átomo de carbono no nitrofulereno e a blindagem do átomo de carbono no C_{60} . Para os sistemas dubletos, ou seja, $C_{60}(NO_2)$, $C_{60}(NO_2)_3$ e $C_{60}(NO_2)_5$ calculamos a contribuição isotrópica e as constantes de acoplamento hiperfino através dos termos de contato de Fermi.

As estruturas dos sistemas otimizados (nitrofulerenos), bem como seus isômeros, em relação aos grupos de estudos e análises considerando as adições do grupo funcional nitro de 1 (um) a 3 (três) $-NO_2$ na gaiola, são mostradas na Fig. (3.8).

a)



b)



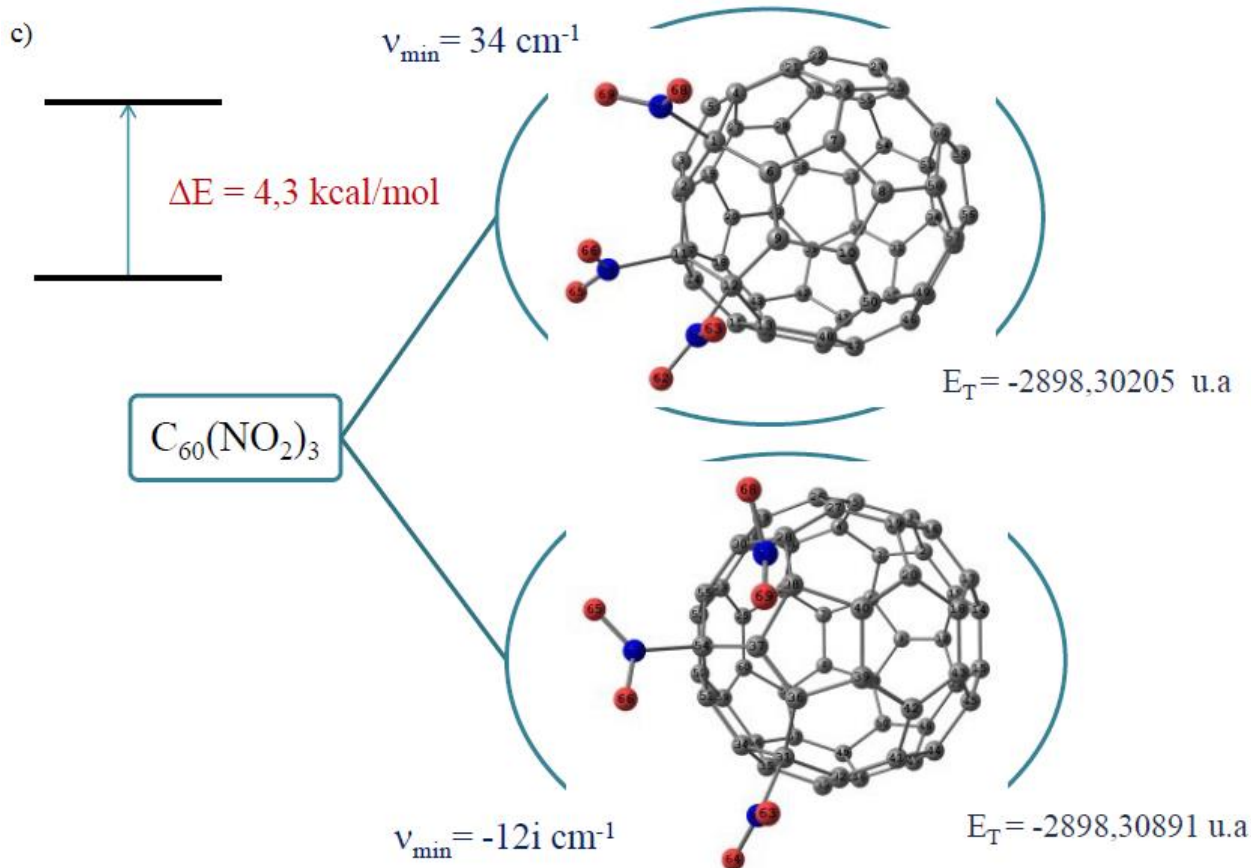


Figura 3.8 – Estruturas otimizadas dos nitrofulerenos e seus isômeros usando o nível de cálculo PBEPBE/6-31G (d, p) calculada com as propriedades de ^{13}C NMR. Na molécula (a) $\text{C}_{60}(\text{NO}_2)$ topo, o C12 que recebeu o primeiro grupo nitro, é conectado ao C9, C11 e C13; na molécula (b) $\text{C}_{60}(\text{NO}_2)_2$ topo, o C12 é conectado ao C9, C11 e C13, enquanto que C11 que sofreu a adição do segundo grupo nitro, é conectado ao C2 e C14; na molécula (c) $\text{C}_{60}(\text{NO}_2)_3$ topo, C12 é conectado ao C9, C11 e C13, enquanto o C11 é conectado ao C2 e ao C14, e o C1 é adicionalmente conectado ao C6 e C4. Essa numeração esta de acordo com a Fig. 3.2. Também reportamos as variações de energia de todos os isômeros e suas respectivas energias totais.

Esta análise nos permitiu uma melhor compreensão das blindagens associadas nas composições dos grupos nitro à gaiola do C_{60} . Verificamos o comportamento dos deslocamentos químicos para estes compostos, que por sua vez, dependem dos pontos de adição. Resultados experimentais sobre os deslocamentos químicos, estrutura hiperfina e espectroscopia Raman para os nitrofulerenos são escassos. Nosso trabalho, entretanto, sugere dados para possíveis aplicações desses sistemas, possibilitando valores precisos para a caracterização de nitrofulerenos.

Tabela 3.3 – Deslocamento químico Isotrópico (δ_{iso}) e Anisotrópico (δ_{anis}) por NMR do $C_{60}(NO_2)$ calculado no nível PBE/6-31G(d, p).

Campo alto (mais blindados em ppm)				Campo baixo (menos blindados em ppm)			
Carbono	(δ_{iso})	Carbono	(δ_{anis})	Carbono	(δ_{iso})	Carbono	(δ_{anis})
C12	31,01	C44	10,97	C15	-9,26	C12	-77,10
C48	3,71	C16	10,50	C13	-8,31	C9	-48,65
C2	3,65	C25	7,98	C11	-8,10	C11	-20,95
C50	2,81	C27	6,28	C14	-7,96	C50	-19,08
C1	2,50	C32	6,30	C51	-5,01	C1	-18,87
C45	2,33	C3	4,25	C44	-2,62	C13	-18,77
		C15	4,22			C48	-11,68
		C14	2,93			C2	-11,48

Nossa blindagem química calculada para os átomos de carbono da molécula C_{60} foi de 53,77 ppm referente a blindagem isotrópica (σ_{iso}) e de 143,16 ppm para a blindagem anisotrópica (σ_{anis}), sendo esses valores usados como referência para os cálculos dos deslocamentos químicos dos nitrofulerenos.

Como pode ser visto na tabela 3.3, para a molécula $C_{60}(NO_2)$ os átomos mais blindados, ou seja, aqueles que apresentam maior deslocamento químico isotrópico (δ_{iso}) possuem pequenos valores para o deslocamento químico anisotrópico (δ_{anis}), o que pode estabelecer um parâmetro de análise nas adições dos grupos nitro. Neste contexto, o δ_{iso} calculado para o carbono que recebeu o primeiro grupo nitro (C12) apresentou 31,01 ppm com - 77,10 ppm de δ_{anis} como mostrado na tabela 3.3. Os primeiros vizinhos conectados ao C12 (os átomos C13 e C11) possuem deslocamento químico negativo, como sendo resultado de uma diminuição das forças de tensões entres os átomos nessa localidade, com valores em torno de -8,2 ppm para o δ_{iso} e de -19,8 ppm para o δ_{anis} . Estes sítios, entretanto, têm menos blindagem quando comparados com o carbono C9 (também primeiro vizinho de C12), sendo seu valor para o deslocamento químico, δ_{iso} , de 0,4 ppm, embora seu δ_{anis} calculado foi de -

48,6 ppm. Esses dados indicam que há um aumento da densidade eletrônica nessa região. Do mesmo modo, calculamos o deslocamento químico isotrópico dos segundos vizinhos C14 e C15 ($\delta_{iso} \approx - 8,6$ ppm). No entanto, o deslocamento isotrópico mais semelhante ao sítio C9 foi calculado no C26, dando 0,4 ppm. A partir dessas análises, percebemos que os átomos que sofreram maiores deslocamento químico anisotrópico se encontram na parte superior e inferior da gaiola, sendo o caso do carbono C16 e C44, apresentando δ_{anis} acima de 10 ppm, e também o C27 e C32, com δ_{anis} acima 6 ppm, como mostrado na tabela 3.3.

Através da análise dos parâmetros de NMR, investigamos o efeito de spin eletrônico por meio da análise dos termos de contato isotrópico de Fermi (A_{iso}), que dá uma relação entre as interações do spin nuclear com os spins dos elétrons não emparelhados, e a contribuição da densidade de spin de Mulliken (ρ_s), em alguns dos carbonos pertencentes à gaiola de fulereno da molécula $C_{60}(NO_2)$, sendo este uma análise importante para determinação das propriedades eletrônicas de um composto dado. Os valores mais significativos estão postos na tabela 3.4.

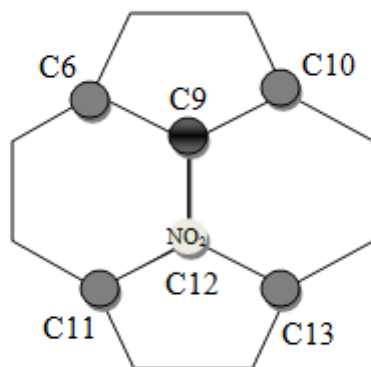
Analisando as densidades de spin de Mulliken, percebemos que a densidade eletrônica no C9 aumenta consideravelmente, quando comprado com o C11 e C13 ($\rho_s = 4 \times 10^{-2}$), o que indica uma menor desblindagem nesse sítio. Da análise da contribuição isotrópica das constantes de acoplamento hiperfino, percebemos que o maior valor calculado de A_{iso} , foi no C9 (48,82 MHz), dando $\rho_s = 35,05 \times 10^{-2}$ na qual pode ser visualizada na Fig. (3.9 (a)).

Tabela 3.4 – Contato Isotrópico de Fermi, A_{iso} , e densidade de spin de Mulliken, ρ_s , do $C_{60}(NO_2)$ calculado no nível PBE/6-31G(d, p).

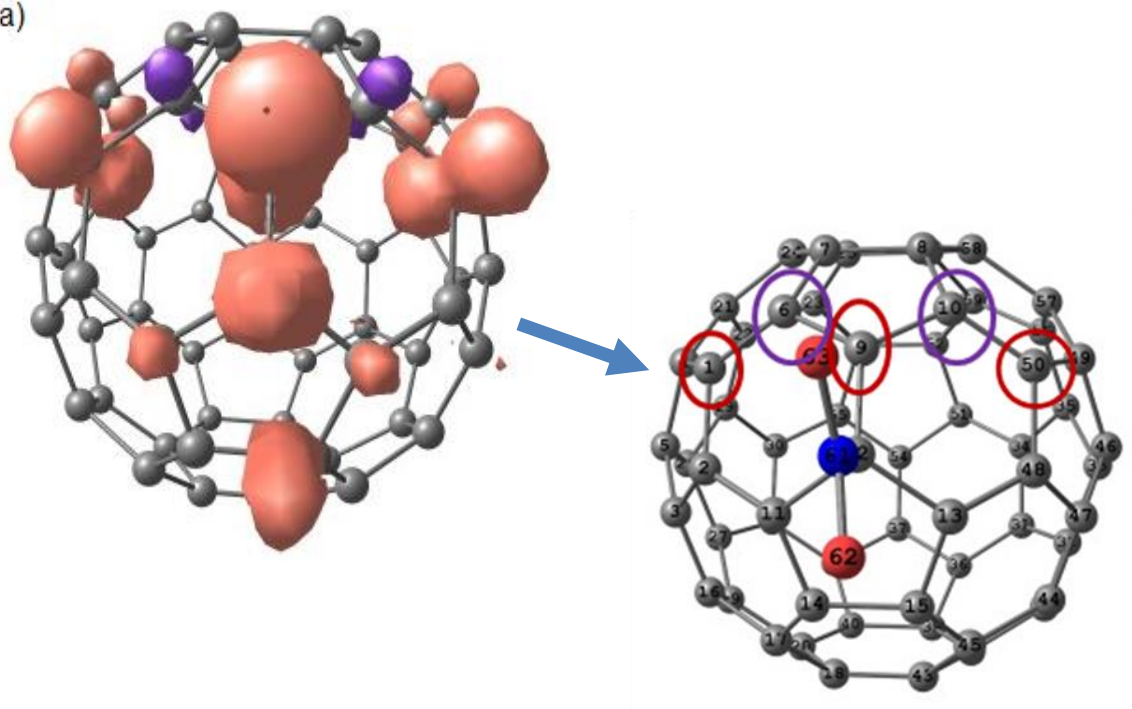
Carbono	A_{iso} (MHz)	$\rho_s (10^{-2})$
C9	48,82	35,05
C50	23,52	18,83
C1	23,48	18,79
C21	9,54	7,87
C57	9,42	7,77
C6	-17,02	-8,22
C10	-17,02	-8,19
C12	-14,02	-3,15

O valor da constante de acoplamento de Fermi (A_{iso}) do C9 é praticamente quatro vezes maior do que os valores calculados para os primeiros vizinhos conectados ao C12 (C11 e C13). Considerando os dois primeiros vizinhos conectados ao sítio que recebeu o primeiro grupo nitro, ou seja, os carbonos citados acima, que pertence ao vértice hexagonal da gaiola, dão em torno de 11,20 MHz e $4,46 \times 10^{-2}$ para as constantes de acoplamento de Fermi e para a densidade de spin de Mulliken (A_{iso} e ρ_s).

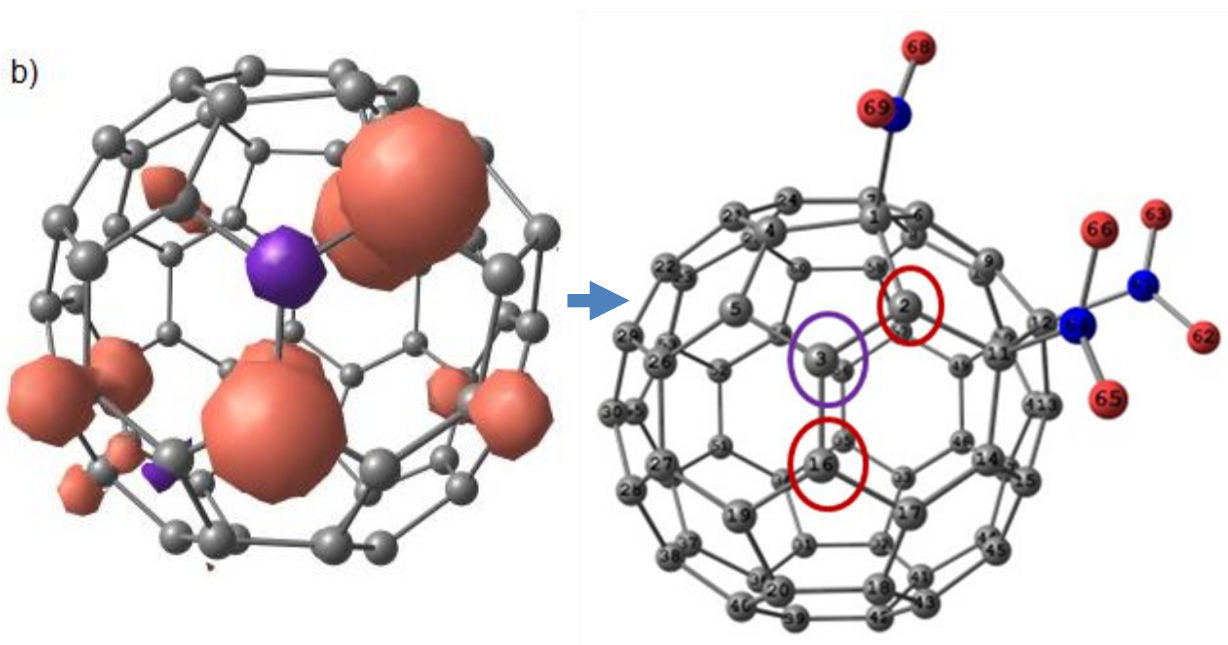
Portanto, enquanto a maior blindagem analisada por NMR ocorre no carbono 12, o carbono com maior contato isotrópico de Fermi, juntamente com a maior densidade de spin, é obtida no sítio de carbono C9 do nitrocomposto $C_{60}(NO_2)$. Este tipo de análise pode ser considerado um mecanismo para o processo de nitração para os demais grupos nitro a serem ligados à gaiola do C_{60} . Abaixo temos uma ilustração da molécula $C_{60}(NO_2)$ vista de topo mostrando os primeiros vizinhos C11 e C13 (tons mais claros) do carbono C12, o qual recebeu o grupo nitro, e em tom mais escuro o primeiro vizinho C9, pertencente ao vértice do pentágono da gaiola do fulereno, o qual apresentou a maior densidade de spin em relação aos seus primeiros vizinhos C6 e C10 pertencente aos vértices dos hexágonos.



a)



b)



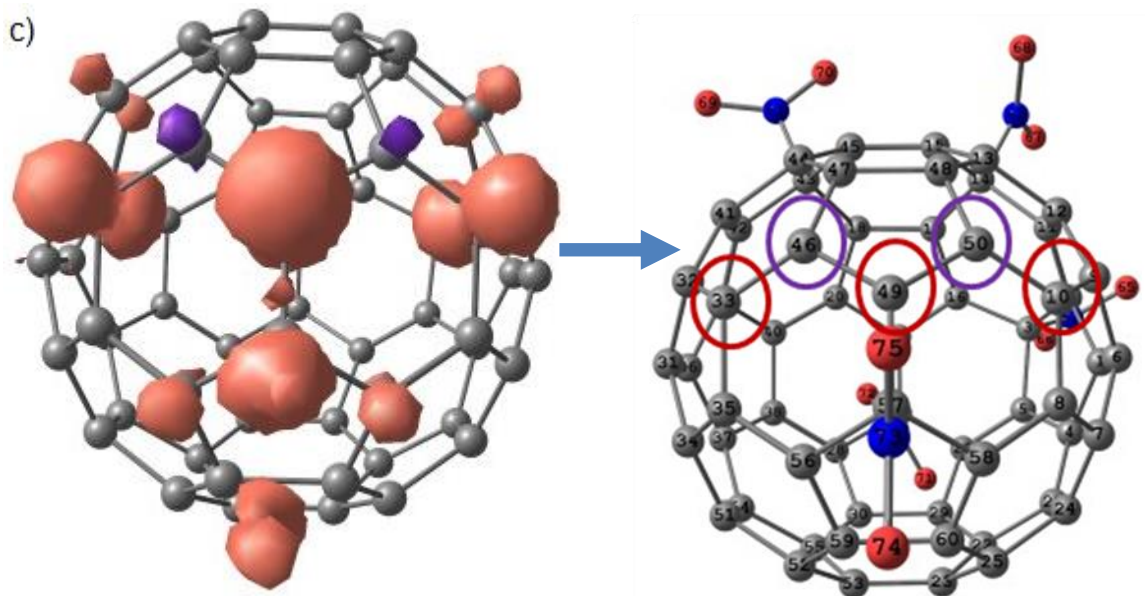


Figura 3.9 – Densidades de spin de (a) $C_{60}(NO_2)$, (b) $C_{60}(NO_2)_3$ e (c) $C_{60}(NO_2)_5$: regiões roxas indicam valores negativos. As isosuperfícies em ambos os casos foram plotadas com 0,004 u a.

Depois do sítio C9, os maiores valores relacionados aos termos de contato de Fermi foram obtidos nos carbonos C50 e C1 ($\approx 23,50$ MHz) que são ambos, terceiros vizinhos de C12 e que se encontram nos topos da gaiola, possuindo um notável deslocamento químico, e os carbonos C21 e C57 ($\approx 9,50$ MHz) que por sua vez, se encontram em posições simétricas da gaiola, apresentam deslocamento químico desprezível. Esses últimos dados são os mais próximos aos calculados para os primeiros vizinhos ao carbono absorvido C11 e C13 (11,02 MHz). Em contra partida, os carbonos C6 e C10, dão valores negativos para os termos de contato de Fermi em torno de -17,02 MHz. Com base na investigação feita através dos cálculos do contato isotrópico de Fermi, em relação ao sítio que recebeu a adição do NO_2 , podemos observar as seguintes relações:

- a) todos os valores dos primeiros vizinhos analisados, são positivos;
- b) todos os valores observados nos segundos vizinhos, são negativos;
- c) todos os valores analisados nos terceiros vizinhos, são positivos;
- d) todos os valores examinados são negativos nos quartos vizinhos, salvo aqueles conectados a junção de dois hexágonos;
- e) valores positivos e negativos são observados na junção dos hexágonos dos quintos vizinhos.

Vamos explorar o segundo grupo de nitro adicionado no carbono C11, onde verificaremos as blindagens imposta por essa adição, levando a formação do composto $C_{60}(NO_2)_2$, um composto de camada fechada (Fig. 3.8(b)). Novamente, podemos observar que os átomos que passaram por uma nitratação possuem os maiores deslocamentos químicos isotrópicos e os menores deslocamentos anisotrópicos (ver tabela 3.5).

Como ilustrado na Fig. 3.2(a), o primeiro dióxido de nitrogênio adicionado é posto no carbono C12 (C12- NO_2) sendo este sítio, conectado ao carbono C9, C13 e C11; no entanto, o segundo grupo funcional nitro conectado é posto no carbono C11 como mostra a Fig. 3.2 (b), que por sua vez é conectado ao carbono C2 e C14. Como visto na tabela 3.5, o carbono que apresentou o maior valor do deslocamento químico isotrópico foi o C12 ($\delta_{iso} = 25,80$ ppm), seguido de perto do C11 ($\delta_{iso} = 25,48$ ppm), no qual foi inserido o segundo grupo nitro. O carbono que apresentou a menor taxa de blindagem foi o C36 ($\delta_{iso} = - 7,92$ ppm).

Contudo, percebemos que o valor do δ_{iso} no carbono C12 no $C_{60}(NO_2)_2$ é menor do que aquele observado para o mesmo sítio no $C_{60}(NO_2)$ que foi de 31,01 ppm, fato este ocorrido pela adição do segundo grupo funcional nitro no C11(que é primeiro vizinho de C12). Com essa informação, percebemos que, com a adição do segundo grupo nitro no C11, induz uma diminuição no deslocamento químico de aproximadamente 5 ppm no C12 (do $C_{60}(NO_2)_2$), em relação ao C12 do $C_{60}(NO_2)$. O deslocamento químico anisotrópico (δ_{anis}) calculado dá, neste caso para o C12, o valor de - 84,74 ppm e para o carbono C11, o valor de - 79,23 ppm, dando mais negativo do que no $C_{60}(NO_2)$. Considerando os valores mais altos do deslocamento químico anisotrópico, obtemos esses dados nos carbono C15, C8 e C5 ($\delta_{anis} \approx 14,24$ ppm) onde C5 e C8 são terceiros vizinho (em topos opostos) dos carbono que sofreram a adição do NO_2 (C11 e C12), porém, estes carbonos apresentam pequenos valores para o deslocamento químico isotrópico em torno de - 5 ppm.

Tabela 3.5 – Deslocamento químico Isotrópico (δ_{iso}) e Anisotrópico (δ_{anis}) por NMR do $C_{60}(NO_2)_2$ calculado no nível PBE/6-31G(d, p).

Campo alto (mais blindado em ppm)				Campo baixo (menos blindados em ppm)			
Carbono	(δ_{iso})	Carbono	(δ_{anis})	Carbono	(δ_{iso})	Carbono	(δ_{anis})
C12	25,80	C15	14,63	C36	-7,92	C12	-84,74
C11	25,48	C8	14,11	C31	-7,57	C11	-79,23
C3	21,32	C5	14,00	C32	-5,80	C2	-55,42
C10	19,15	C18	9,86	C5	-4,27	C16	-27,17
C9	16,07	C39	6,86	C23	-3,56	C1	-20,86
C2	11,60	C23	2,03			C28	-5,28
C6	2,80					C33	-2,31

Vejam os como é o comportamento eletrônico quando conectamos o terceiro grupo nitro à gaiola de fulereno, no qual é feito ligando ao carbono C1 da molécula $C_{60}(NO_2)_2$, o que leva ao composto de camada aberta $C_{60}(NO_2)_3$. Algumas propriedades eletrônicas calculadas por ^{13}C NMR como também os termos de contato de Fermi são dados nas tabelas 3.6 e 3.7 respectivamente. Também analisamos as densidades de spin do $C_{60}(NO_2)_3$ em conformidade ao sistema $C_{60}(NO_2)$, visto na Fig. 3.9 (b).

Da mesma forma que notamos anteriormente, para esse sistema ocorre um padrão idêntico, significando que, os maiores deslocamentos isotrópicos estão ocorrendo nos átomos de carbono que sofreram a adição dos grupos nitro, ou seja, nos sítio C1 ($\delta_{iso} = 36,42$ ppm), C12 ($\delta_{iso} = 34,07$ ppm) e C11 ($\delta_{iso} = 27,54$ ppm). De acordo com os dados, podemos observar que, com a adição do terceiro grupo funcional $-NO_2$ no carbono C1 houve um aumento significativo nas blindagens dos carbonos já adicionados, sendo que a maior elevação ocorreu no carbono C12 que apresentou em torno de 8 ppm a mais do que o mesmo sítio no $C_{60}(NO_2)_2$. Como C1 está próximo de C11 e C12 (C1 é segundo vizinho de C11 e terceiro vizinho de C12), isso pode ter sido a causa do aumento das blindagens em tais sítios. O C1 do $C_{60}(NO_2)_3$ tem como primeiros vizinhos os átomos C2, C4 e C6, onde o C2 (que também é primeiro vizinho de C11, tanto no sistema com 2 ou com 3 grupos nitro), apresenta o maior

valor do termo de contato de Fermi ($A_{iso} = 55,45$ MHz), enquanto que, para o C4 esse valor é negligenciado e para o C6 dá em torno de 4,18 MHz. Porém, como analisamos os termos de contato de Fermi, em relação ao primeiro grupo funcional $-NO_2$, onde verificamos que os primeiros vizinhos são positivos, os segundos vizinhos são negativos e assim por diante, essa regra não se aplica para o sistema com três grupos $-NO_2$ (com a configuração mostrada na Fig. 3.8 (c)), pois a adição de um novo grupo nitro próxima dos carbonos já adicionados, não permitiu que essa regra fosse satisfeita. Aqui percebemos que a adição de um novo grupo nitro em um lado oposto dos carbonos já adicionados, permitiria que as relações fossem respeitadas.

O primeiro vizinho que apresentou a menor blindagem no sistema $C_{60}(NO_2)$ foi o carbono C13, sendo que, para o sistema $C_{60}(NO_2)_3$, o sítio menos desblindado é o carbono C4 ($\delta_{iso} \approx -8$ ppm) do que seus outros primeiros vizinhos (C2 e C6), que localizam-se nos vértices do anel dos hexágonos ($\delta_{iso} = -2,48$ ppm e $\delta_{iso} = 0,16$ ppm, respectivamente). Quando adicionamos o primeiro grupo funcional nitro ao sítio C12 ($A_{iso} = -14,02$ MHz) do $C_{60}(NO_2)$, observamos um pequeno aumento no acoplamento de Fermi quando é adicionado o terceiro grupo nitro ao carbono C1 ($A_{iso} = -11,19$ MHz), sendo que suas densidades de spin ($\rho_s \approx -3$) são praticamente o mesmo valor.

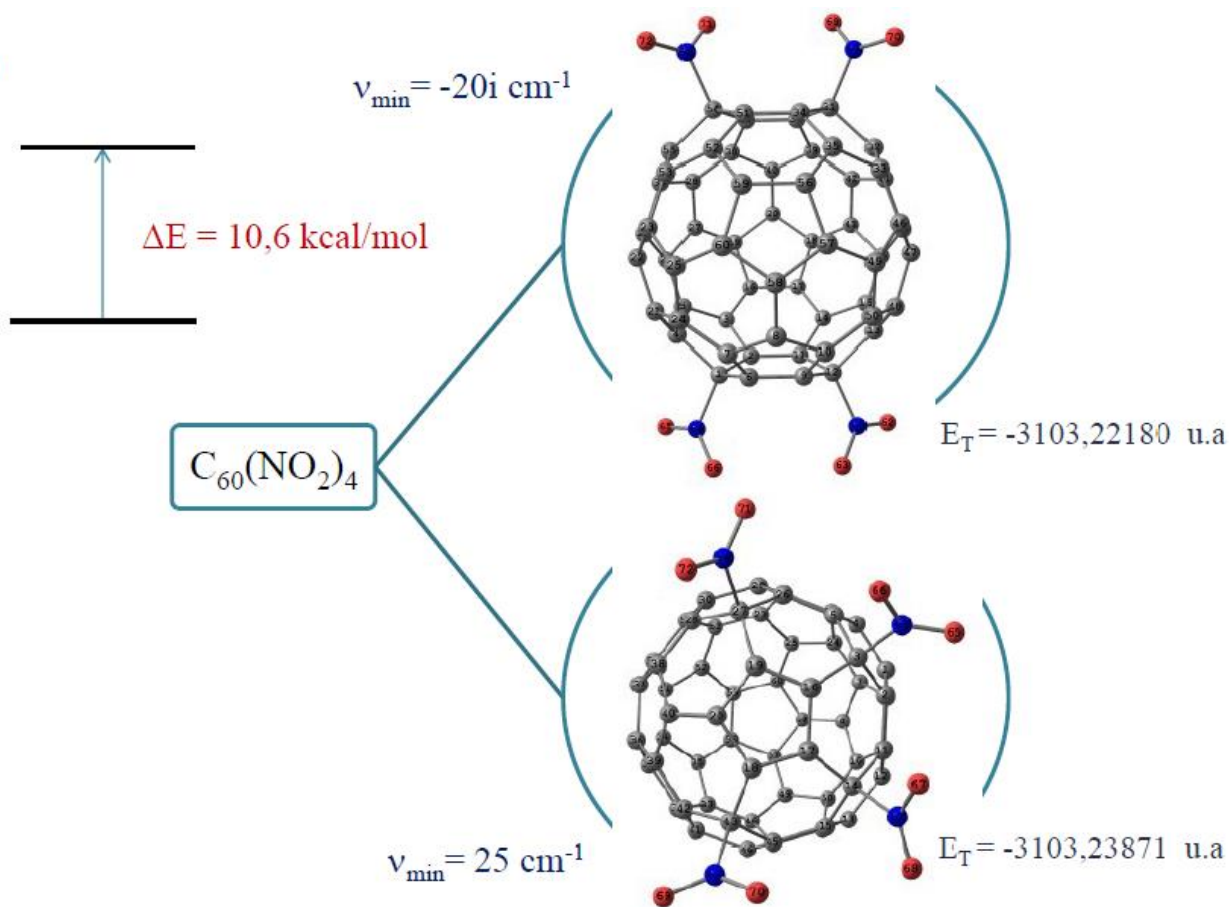
Tabela 3.6 – Deslocamento químico Isotrópico (δ_{iso}) e Anisotrópico (δ_{anis}) por NMR do $C_{60}(NO_2)_3$ calculado no nível PBE/PBE/6-31G(d, p).

Campo alto (mais blindados em ppm)				Campo baixo (menos blindados em ppm)			
Carbono	(δ_{iso})	Carbono	(δ_{anis})	Carbono	(δ_{iso})	Carbono	(δ_{anis})
C1	36,42	C22	19,90	C4	-8,12	C12	-90,82
C12	34,07	C26	15,83	C36	-7,67	C1	-78,30
C11	27,54	C43	15,60	C15	-7,33	C11	-72,93
C48	6,52	C45	14,91	C37	-7,19	C2	-36,50
C10	4,92	C47	14,87	C3	-4,56	C6	-34,72
C21	2,50	C15	9,68	C2	-2,48	C9	-22,02
		C5	4,86	C14	-1,01	C14	-17,77
						C13	-13,24

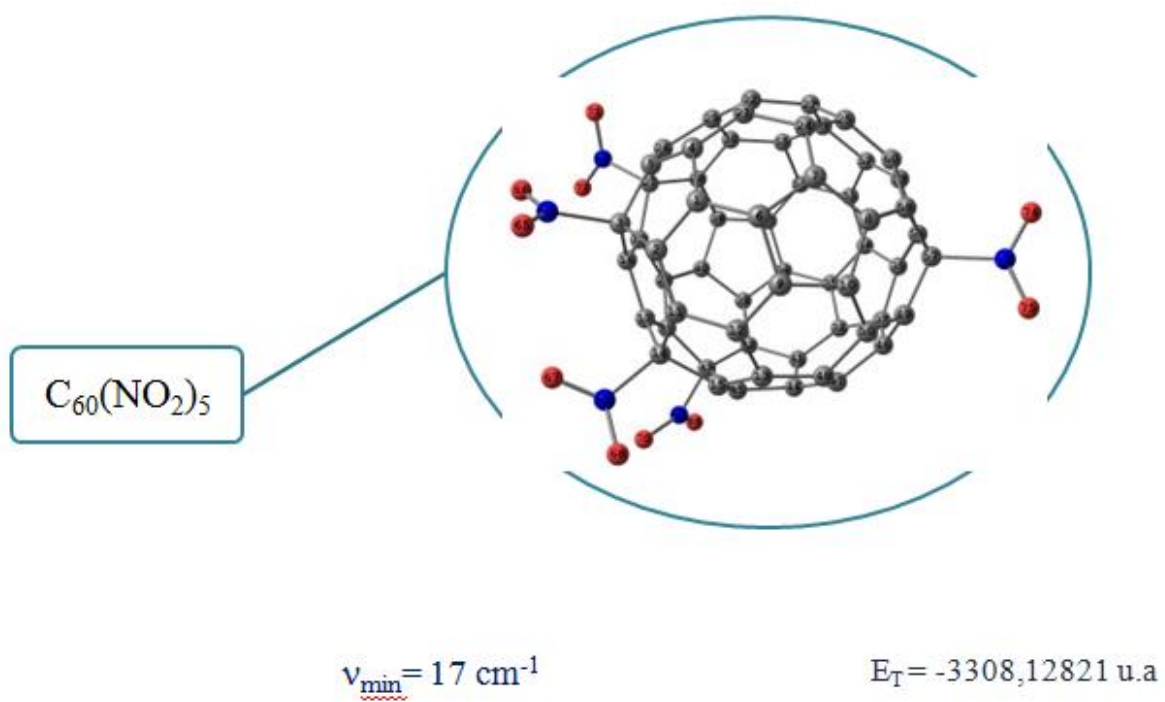
Tabela 3.7 – Contato Isotrópico de Fermi, A_{iso} , e densidade de spin de Mulliken, ρ_s , do $C_{60}(NO_2)_3$ calculado no nível PBE/PBE/6-31G(d, p).

Carbono	A_{iso} (MHz)	ρ_s (10^{-2})
C2	55,45	43,22
C16	35,00	26,35
C14	17,80	9,75
C27	15,76	12,92
C3	-21,92	-11,41
C17	-10,00	-4,50
C11	-17,16	-4,21
C1	-11,19	-3,03

a)



b)



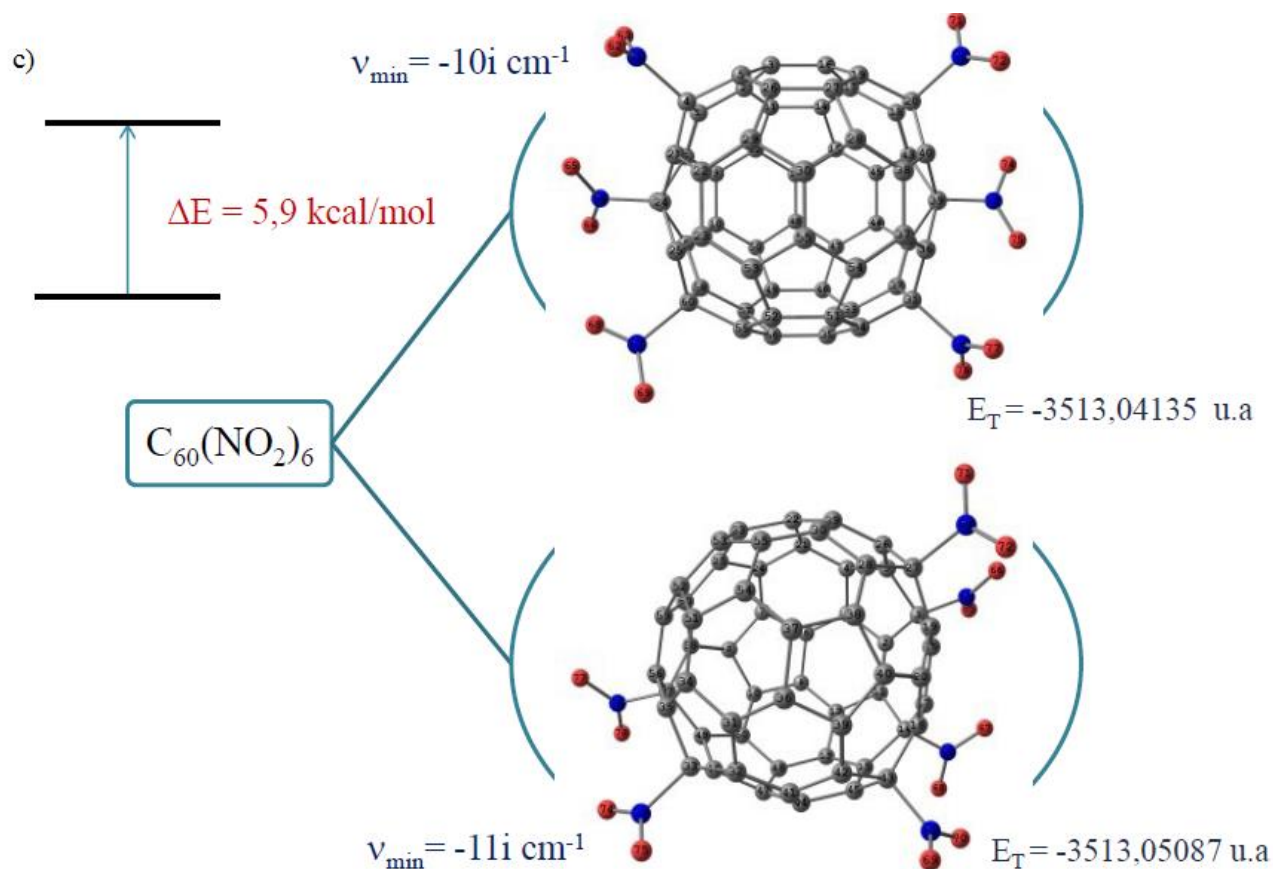


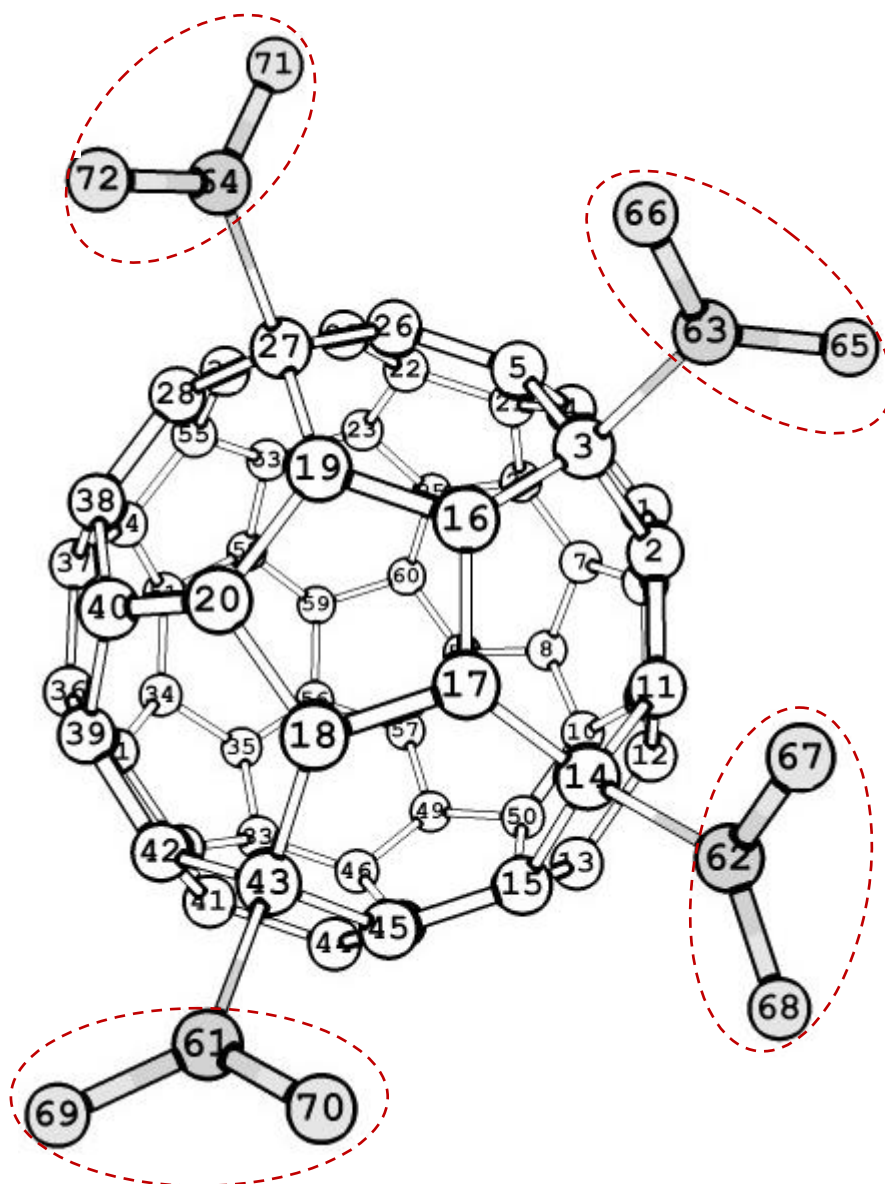
Figura 3.10 – Estruturas otimizadas dos nitrofulerenos e seus isômeros (a) com quatro grupos funcionais $-NO_2$, (b) com cinco grupos funcionais $-NO_2$ e c) com seis grupos funcionais $-NO_2$ usando o nível de cálculo PBE/PBE/6-31G(d, p) calculada com as propriedades de ^{13}C NMR. Essa nomenclatura está de acordo com a Fig. 3.11. Também reportamos as variações de energia de todos os isômeros e suas respectivas energias totais.

Como podemos ver na tabela acima (tabela 3.7), os maiores valores das densidades são obtidos no carbono C2 ($\rho_s = 43,22 \times 10^{-2}$) que é primeiro vizinho de sítio que recebeu o grupo de nitro (C1), C16 ($\rho_s = 26,35 \times 10^{-2}$) que por sua vez, é terceiro vizinho de C1. As análises das tabelas indicam que os spins não emparelhados estão fortemente localizados no C9, C50 e C1 no sistema $C_{60}(NO_2)$ e, analogamente, no C2, C16 e C14 no sistema $C_{60}(NO_2)_3$,

significando que, a presença de dois grupos de nitro, aumenta significativamente as densidades de spin em sua vizinhança.

Para as investigações das propriedades eletrônicas dos nitrocomposto $C_{60}(NO_2)_n$, com $n = 4, 5$ e 6 e das propriedades atômicas, seguem de acordo com a nomenclatura da Fig. (3.11), onde podem ser vistos as posições em que os átomos de carbonos receberam os grupos nitro, como também são visualizados os primeiros vizinhos ao qual é ligado no carbono que sofreu adição do grupo nitro.

a)



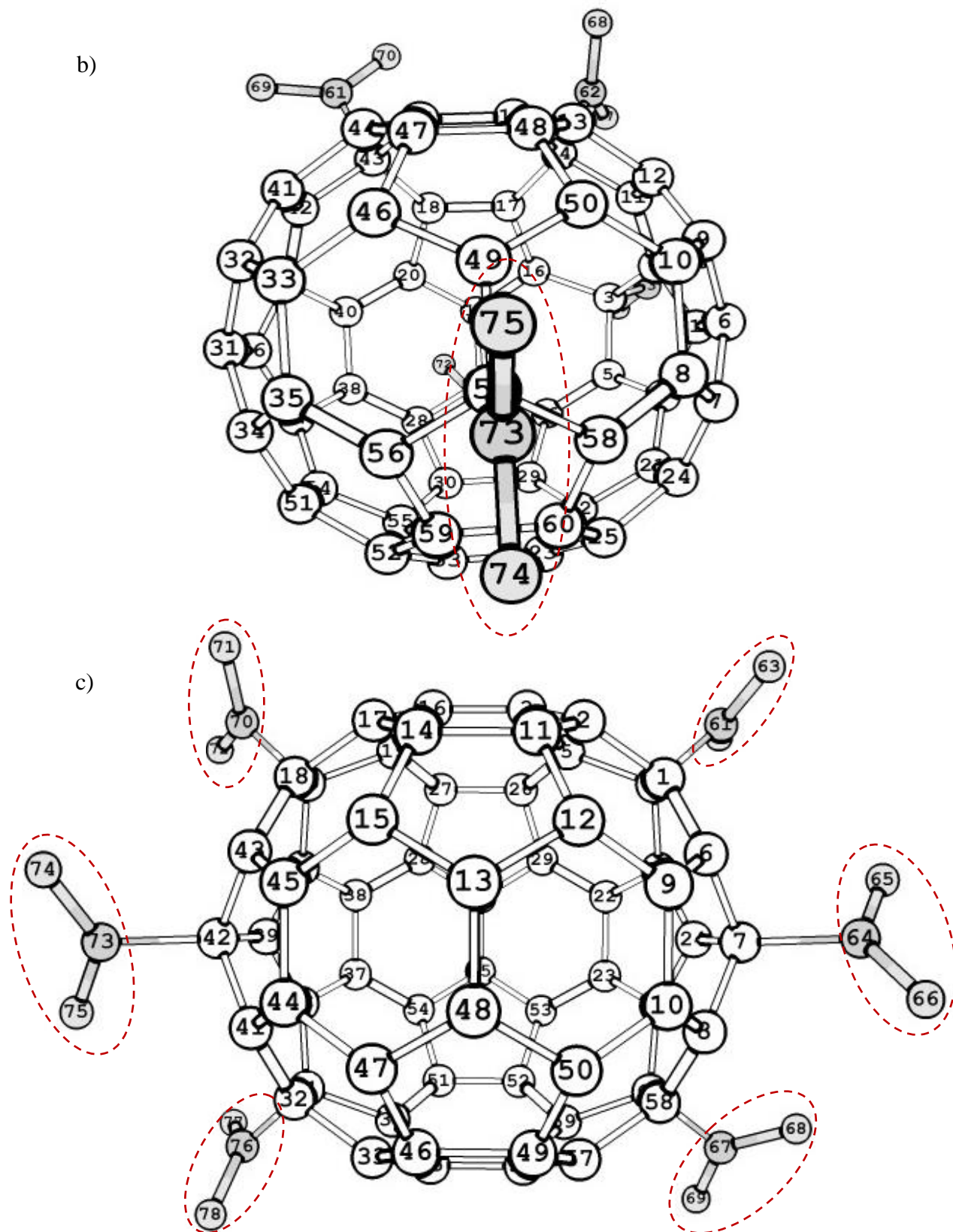


Figura 3.11 – Carbonos que receberam os grupos nitro, formando as respectivas estruturas; (a) $C_{60}(NO_2)_4$, (b) $C_{60}(NO_2)_5$ e (c) $C_{60}(NO_2)_6$. Os grupos funcional nitro estão destacados nos círculos pontilhados.

Através das análises e das informações adquiridas dos sistemas anteriores, vamos agora estender nossas investigações relacionadas com o quarto grupo de nitro adicionado à molécula C_{60} , sendo que, neste caso, alocamos os grupos nitro em pontos estratégicos, a fim de verificar o comportamento estrutural e eletrônico provocado por essa imposição. Esse arranjo levou a formação do nitrocomposto $C_{60}(NO_2)_4$, composto de camada fechada mostrado na Fig. (3.10(a)). As ligações ocorreram nos vértices de três hexágonos em torno de um pentágono central, como ilustrado na Fig. (3.11(a)).

Como pode ser visto na tabela 3.8, para a molécula $C_{60}(NO_2)_4$, os átomos de carbono mais blindados, seguem a mesma linha dos outros sistemas quando sofrem adição de grupos funcionais nitro, apresentando os maiores valores para os deslocamentos químicos isotrópicos bem como, os menores valores para os deslocamentos anisotrópicos. Nessa linha, os carbonos adicionados C43, C3, C14 e C27 apresentam respectivamente 39,22, 38,53, 38,51 e 37,37 ppm de deslocamento químico isotrópico (δ_{iso}). Note que, com a presença de quatro novos grupos nitro adicionados à molécula de fulereno, é observado um aumento significativo dos deslocamentos químicos em relação aos sistemas de composição anteriores. Como mostrado na Fig. 3.11 (não explicitamente), o carbono C43 ligado ao grupo $-NO_2$ tem como primeiros vizinhos os carbonos C18, C45 e C42, o carbono C3- NO_2 possui os carbonos C16, C2 e C5 como primeiros vizinhos, o C14- NO_2 é conectado aos carbonos C11, C15 e C17, e o C27- NO_2 é conectado aos carbonos C19, C26 e C28. Também, como pode ser visto na tabela 3.8, os deslocamentos químicos anisotrópicos calculados para os carbonos adicionados dão -80,4, -78,4, -73,5 e -72,3 ppm respectivamente para C14, C3, C43 e C27.

O interessante notar aqui é que, o átomo mais desblindado C28 ($\delta_{iso} = -11,99$ ppm) é primeiro vizinho do carbono C27 (que é o quarto átomo mais blindado), e o segundo carbono mais desblindado C42 ($\delta_{iso} = -10,99$ ppm) é primeiro vizinho do átomo C43 (átomo mais blindado), indicando que os átomos mais blindados produzem uma alteração de seus primeiros vizinhos, levando a uma diminuição de suas blindagens.

Tabela 3.8 – Deslocamento químico Isotrópico (δ_{iso}) e Anisotrópico (δ_{anis}) por NMR do $C_{60}(NO_2)_4$ calculado no nível PBE/6-31G(d, p).

Campo alto (mais blindados em ppm)				Campo baixo (menos blindados em ppm)			
Carbono	(δ_{iso})	Carbono	(δ_{anis})	Carbono	(δ_{iso})	Carbono	(δ_{anis})
C43	39,22	C6	19,96	C28	-11,99	C14	-80,40
C3	38,53	C42	15,50	C42	-10,79	C3	-78,40
C14	38,51	C1	10,56	C13	-8,35	C43	-73,53
C27	37,37	C28	7,60	C1	-4,56	C27	-72,33
C38	4,78	C8	5,46	C32	-0,01	C16	-32,81
C18	2,85					C11	-11,52
						C15	-3,46
						C26	-0,31

Considerando os maiores deslocamentos químicos anisotrópicos, obtemos os valores respectivamente nos carbonos C6 ($\delta_{anis} = 19,96$ ppm) que é terceiro vizinho de C3-NO₂, como também no C42 ($\delta_{anis} = 15,50$ ppm) que é primeiro vizinho de C43-NO₂ e C1 ($\delta_{anis} = 10,56$ ppm) que é segundo vizinho de C3 adicionado, porém, com pequenos deslocamentos isotrópicos, sendo o C42 dando o menor valor ($\delta_{iso} = -10,79$ ppm). Interessantemente, os átomos dos vértices que compõe o pentágono central, que são primeiros vizinhos conectados aos carbonos que sofreram adição dos grupos nitro (veja Fig. 3.11(a)), apresentam deslocamentos químicos isotrópicos positivos que variam de 1,22-3,51 ppm, assim como, valores negativos para o deslocamento anisotrópico, ocasionando em torno desse região uma baixa blindagem química.

Exploraremos em seguida, os efeitos provocados com a conexão do quinto grupo de nitro adicionado à molécula C₆₀, sendo este aplicado no carbono C57 do fulerenol C₆₀(NO₂)₄, formando assim o composto de camada aberta C₆₀(NO₂)₅, mostrado na Fig. (3.10 (b)) . Analisamos os termos de contato de Fermi e as densidades de spin de Mulliken e fizemos uma comparação com a molécula C₆₀ e seu composto formado pelo primeiro grupo nitro (C₆₀(NO₂)), a fim de verificar a regra (relações) que impomos em relação ao sítio adicionado e seus vizinhos, o qual será discutido a seguir.

Tabela 3.9 – Deslocamento químico Isotrópico (δ_{iso}) e Anisotrópico (δ_{anis}) por NMR do $C_{60}(NO_2)_5$ calculado no nível PBE/PBE/6-31G(d, p).

Campo alto (mais blindados em ppm)				Campo baixo (menos blindados em ppm)			
Carbono	(δ_{iso})	Carbono	(δ_{anis})	Carbono	(δ_{iso})	Carbono	(δ_{anis})
C14	38,56	C24	22,03	C28	-13,27	C14	-81,85
C43	38,29	C51	21,11	C59	-13,20	C3	-77,52
C3	37,66	C21	17,64	C56	-10,14	C27	-73,72
C27	36,43	C6	17,37	C60	-10,06	C57	-65,42
C57	28,97	C4	13,30	C42	-9,01	C16	-35,23
C8	5,43	C59	13,00	C13	-8,80	C49	-33,79
C19	5,33	C28	7,85	C58	-7,48	C17	-32,32
C16	5,19	C1	7,14	C29	-6,43	C18	-31,27
C38	5,19					C19	-22,92

Tabela 3.10 – Contato Isotrópico de Fermi, A_{iso} , e densidade de spin de Mulliken, ρ_s , do $C_{60}(NO_2)_5$ calculado no nível PBE/PBE/6-31G(d, p).

Carbono	A_{iso} (MHz)	ρ_s (10^{-2})
C49	41,10	28,41
C10	22,81	18,25
C33	22,58	18,07
C12	8,49	7,20
C39	8,59	7,02
C41	7,42	6,24
C56	13,13	6,07
C46	-14,77	-7,16
C50	-14,61	-7,10
C9	-7,78	-3,33

Assim como nos demais nitrofulerenos, para a molécula $C_{60}(NO_2)_5$, observamos os maiores valores de deslocamentos químico isotrópico nos carbonos que receberam os grupos de nitro, ou seja, C14 (38,56 ppm), C43 (38,29 ppm), C3 (37,66 ppm), C27 (36,46 ppm) e C57 (28,97 ppm), reportados na tabela 3.9. Podemos observar que, a presença de um quinto grupo funcional nitro ($-NO_2$) conectado no carbono C57, não afeta significativamente os deslocamentos químicos calculados para C14- NO_2 , C43- NO_2 , C3- NO_2 e C27- NO_2 , uma vez que seus valores correspondem, aproximadamente, aos obtidos no $C_{60}(NO_2)_4$. Analisando o $C_{60}(NO_2)_5$, observamos que o C57 tem como primeiros vizinhos, os carbonos C49, C56 e C58, onde o C49 apresenta o maior termo de acoplamento de Fermi ($A_{iso} = 41,10$ MHz), enquanto que o C56 e C58 dão $A_{iso} = 13,1$ MHz, sendo que, neste caso, também obedece a relação (a) debatido acima, para o sistema $C_{60}(NO_2)$. Notadamente, os segundos vizinhos de C57 dão valores negativos o que esta de acordo com a relação (b), os terceiros vizinhos são positivos, identicamente a relação (c), os quartos vizinhos dão valores negativos, salvos os conectados a junção de dois hexágonos, o que esta de acordo com a relação (d), e por fim, os quintos vizinhos são positivos, salvos os da junção entre hexágonos, sendo assim, de acordo com a relação (e).

Essas relações indicam que, para os sistemas de camadas abertas (discutidas ao longo deste capítulo), as posições dos grupos de nitro modificam os acoplamentos de Fermi em torno da vizinhança do carbono que sofreu a adição do grupo funcional nitro de maneira coerente, obedecendo às relações acima, a depender se os carbonos adicionados estão próximos uns dos outros, a saber, essas relações não se adequaram ao modelo proposto ao terceiro grupo de nitro $C_{60}(NO_2)_3$, fato este devido a proximidade dos carbonos adicionados.

O sítio C56 no $C_{60}(NO_2)_5$ apresenta-se mais desblindado ($\delta_{iso} \approx -10$ ppm) em relação aos seus vizinhos C49 ($\delta_{iso} \approx 1$ ppm) e C58 ($\delta_{iso} \approx -7$ ppm). Como mostrado na Fig. (3.9 (c)), as maiores densidades são observadas no primeiro vizinho do carbono que sofreu adição do grupo funcional $-NO_2$, ou seja, no carbono C49, como também, nos terceiros vizinhos (simetricamente opostos) C10 e C33, mostrados na tabela 3.10. A Fig. (3.9 (a) e (c)) também indica que os spins não emparelhados estão fortemente localizados nos carbonos C9, C50 e C1 no $C_{60}(NO_2)$ e, correspondentemente, no C49, C10 e C33 no $C_{60}(NO_2)_5$. Verifica-se que as densidades no primeiro vizinho são sempre maiores, porém, não tem mudanças significativas em seus terceiros vizinhos (ver tabelas 3.4 e 3.10).

Como dito anteriormente, analisamos alguns cálculos das componentes de acoplamentos dos tensores isotrópicos e faremos uma análise de modo geral, com os valores

mais notáveis dos termos de contato de Fermi, de alguns átomos dos sistemas de camada aberta, levando em conta os valores dos grupos funcional nitro (considerando que nossos sistemas são compostos por átomos de C, N e O), onde usamos por base funcional a aproximação de gradiente generalizado (GGA) de Perdew, Burke, e Ernzerhof (PBE).

Como pode ser visto na tabela 3.11, mostramos os resultados de nossos cálculos dos termos de acoplamento isotrópicos, para cada carbono que sofreu adição do grupo funcional nitro à gaiola C_{60} , distribuídos de acordo com os primeiros vizinhos (I), segundos vizinhos (II), terceiros vizinhos (III) e os respectivos valores dos termos de acoplamento dos grupos nitro (IV) para os sistemas $C_{60}(NO_2)$, $C_{60}(NO_2)_3$ e $C_{60}(NO_2)_5$. Podemos observar aqui que, de modo geral, os maiores valores dos termos de acoplamento encontram-se nos primeiros vizinhos dos átomos atacados pelos grupos nitro, sendo que, houve um aumento em torno de 6,6 MHz do primeiro sistema ($C_{60}(NO_2)$) em relação ao terceiro ($C_{60}(NO_2)_3$), e uma diminuição em torno de 14,4 MHz do terceiro sistema em relação ao quinto ($C_{60}(NO_2)_5$).

Também podemos confirmar a partir dos dados, as relações impostas anteriormente, para os sistemas com 1 (um) e 5 (cinco) grupos $-NO_2$, sendo os primeiros vizinhos positivos, os segundos vizinhos negativos e etc., e também, que essas relações não convêm para o sistema com três NO_2 , decorrido pelas proximidades dos átomos conectados aos grupos nitro. Podemos ver que há pequenas oscilações em relação aos valores dos termos de acoplamento dos primeiros, segundos e terceiros vizinhos para os dois sistemas que atendem às relações discutidas anteriormente, isto é, $C_{60}(NO_2)$ e $C_{60}(NO_2)_5$ o que ocorre em torno de uma diferença de $\approx \pm 2,5$ MHz.

Tabela 3.11 – Parâmetros de acoplamento hiperfino A_{iso} (em MHz) dos sistemas de camada aberta por NMR do calculado no nível PBE/PBE/6-31G(d, p).

Molécula	Átomo	A_{iso}	Molécula	Átomo	A_{iso}	Molécula	Átomo	A_{iso}
(I)	C9	48,8	$C_{60}(NO_2)_3$	C2	55,5	$C_{60}(NO_2)_5$	C49	41,1
	C11	11,4		C4	-0,1		C56	13,1
	C13	11,1		C6	4,2		C58	13,1
(II)	C6	-17,1		C3	-21,9		C60	-0,5
	C10	-17,1		C11	-17,2		C59	-0,9
	C48	-6,9		C9	0,6		C35	-7,1
	C2	-7,0		C7	1,6		C8	-7,3
	C14	-0,6		C21	2,0		C50	-14,6
	C15	-0,4		C5	7,1		C46	-14,7
(III)	C8	3,1		C16	35,0		C10	22,8
	C7	3,1		C26	-6,9		C33	22,6
	C1	23,5		C22	-1,4		C7	2,3
	C3	3,3		C24	-0,6		C25	1,9
	C17	1,4		C8	0,5		C48	1,7
	C45	1,3		C10	1,5		C47	1,6
	C47	3,2		C12	6,7		N61	0
	C50	23,5		C14	17,8		O62	0
(IV)	N61	25,3		N61	-0,1		O63	-0,2
	O62	-1,3		O62	-0,1		N64	-0,3
	O63	0,3		O63	-0,2		O65	0
				N64	25,1		O66	0
				O65	-0,1		N67	2,1
				O66	-1,1		O68	0
				N67	7,23		O69	0
				O68	-1,2		N70	-0,2
				O69	0,1		O71	0
							O72	0
				N73	26,7			
				O74	-1,4			
				O75	0,3			

Em relação aos grupos nitro, os maiores valores são observados nos últimos nitrogênios conectados ao carbono da gaiola (entre 25-26 MHz), o que demonstra uma uniformidade nos termos de acoplamento para cada grupo.

Na tabela 3.12, apresentamos um conjunto de resultados dos cálculos para o acoplamento dipolar anisotrópicos dos átomos de carbono (C) que sofreram a nitração, bem como os respectivos valores dos nitrogênios (N) de cada grupo de nitro, para os sistemas de camada aberta.

Podemos verificar que ocorre um padrão nos eixos b_{xx} e b_{yy} , sendo ambos negativos e consequentemente o eixo b_{zz} é positivo, para os carbonos que sofreram adição do grupo nitro.

Tabela 3.12 – Parâmetros Dipolares Anisotrópico dos sistemas de camada aberta contendo C e N. Reportamos os cálculos no nível PBEPBE/6-31G(d, p). Todos os dados estão em MHz.

Molécula	Átomo	Eixo	PBE	Molécula	Átomo	Eixo	PBE
C ₆₀ (NO ₂)	C	b _{xx}	-0,75	C ₆₀ (NO ₂) ₅	C	b _{xx}	-0,11
		b _{yy}	-0,55			b _{yy}	-0,05
		b _{zz}	1,29			b _{zz}	0,16
	N	b _{xx}	-2,47		b _{xx}	-0,22	
		b _{yy}	-2,14		b _{yy}	0,21	
		b _{zz}	4,61		b _{zz}	0,44	
C ₆₀ (NO ₂) ₃	C	b _{xx}	-0,84		C	b _{xx}	-0,11
		b _{yy}	-0,74			b _{yy}	-0,03
		b _{zz}	1,58			b _{zz}	0,14
	N	b _{xx}	-0,87		N	b _{xx}	-0,23
		b _{yy}	-0,70			b _{yy}	-0,22
		b _{zz}	1,58			b _{zz}	0,44
	C	b _{xx}	-0,94	C	b _{xx}	-0,06	
		b _{yy}	-0,29		b _{yy}	-0,02	
		b _{zz}	1,23		b _{zz}	0,08	
	N	b _{xx}	-2,61	N	b _{xx}	-0,03	
		b _{yy}	-2,18		b _{yy}	0,01	
		b _{zz}	4,79		b _{zz}	0,03	
	C	b _{xx}	-1,12	C	b _{xx}	-0,10	
		b _{yy}	-1,04		b _{yy}	0,01	
		b _{zz}	2,17		b _{zz}	0,08	
	N	b _{xx}	-0,10	N	b _{xx}	-0,03	
		b _{yy}	-0,06		b _{yy}	-0,01	
		b _{zz}	0,16		b _{zz}	0,04	
						b _{xx}	-0,67
						b _{yy}	-0,33
						b _{zz}	1,01
						b _{xx}	-2,73
						b _{yy}	-2,35
						b _{zz}	5,08

A espectroscopia Raman é um método sensível para distinguir o C_{60} de outros fulerenos modificados (no nosso caso, dopados exoedricamente), sendo que a maioria dos fulerenos modificados possuem geometrias inferiores, sendo assim, apresentando mais modos vibracionais ativos no Raman. Este estudo pode auxiliar na compreender melhor o processo de nitração para estes compostos, analisando os espectros de cada sistema. Também nos permite não somente detectar os grupos nitro nos complexos examinados, mas também monitorar as interações e mudanças na estrutura molecular devido à formação desses compostos.

Um comportamento inerente dos nitrofulerenos é determinado pela sua flexibilidade estrutural de acordo com o processo do cálculo de frequência, onde observamos mudanças na estrutura da gaiola do fulereno, fato este ocorrido devido às torções e estiramento impostos pelo grupo nitro em torno do eixo das ligações ($C - N = O$) e as distribuições desses grupos em sítios de carbonos específicos na superfície do C_{60} . Com isso, em busca de um melhor entendimento funcional desses nitrocompostos, analisamos seus espectros vibracionais que podem auxiliar a compreensão das características estruturais dessas moléculas, associado com a precisão do método GGA PBE com o conjunto de base 6-31G(d, p), incluído a análise do C_{60} a fim de se obter boas estimativas para o cálculo do espectro Raman para os nitrofulerenos. A seguir, apresentamos alguns dos espectros teóricos no mesmo nível DFT com o funcional supracitado para os sistemas $C_{60}(NO_2)_n$, com $n = 1, 2, 3, 4$ e 5 .

Nossas estruturas analisadas apresentaram frequências reais na faixa de $17 - 1654 \text{ cm}^{-1}$. O espectro Raman da molécula C_{60} (mostrado no apêndice) é o mais simples dentre os modos vibracionais dos fulerenos, devido sua alta simetria estrutural, sendo que apresenta pelo menos 7 pontos de atividade Raman fundamental [78], onde os maiores picos são obtidos em 487 cm^{-1} e 1487 cm^{-1} (este colocamos como referência em todos os espectros analisados), utilizando o funcional acima mencionado.

Agora, ao analisar a absorção de um grupo nitro sobre a superfície do fulereno $C_{60}(NO_2)$, vemos que provoca uma deformação na simetria da gaiola (veja Fig. 3.1 e 3.8(a) para comparação). Como consequência dessa absorção, os comprimentos das ligações C-C dos vizinhos mais próximos dos sítios $-NO_2$ absorvidos sofrem um acréscimo de aproximadamente $0,1 \text{ \AA}$ em relação ao vértice do pentágono e de $0,07 \text{ \AA}$ em relação ao vértice dos hexágonos, quando comparado aos átomos de carbono do fulereno não funcionalizado. Os comprimentos otimizados das ligações C-N e N-O são, respectivamente, $1,6 \text{ \AA}$ e $1,2 \text{ \AA}$, com um ângulo de $127,6^\circ$ entre as ligações O-N-O, para a molécula $C_{60}(NO_2)$. Esta deformação na

geometria leva a uma distribuição dos modos vibracionais nesse fulerenol, sendo seu espectro Raman mostrado na Fig. (3.12 (a)).

Observamos ainda as contribuições de alguns modos de estiramento e torção em torno do sítio C-N e do grupo -NO₂ (mostrados na figura 3.12 (a)) que são resultantes dos átomos de carbonos mais próximos desse sítio funcionalizado bem como do modo vibracional. Interessantemente, observamos que a absorção Raman mais característica ocorre em 1483 cm⁻¹, que é ligeiramente 4 cm⁻¹ menor que o maior pico observado no C₆₀ puro. O processo de vibração da gaiola do fulereno levou a uma deformação de sua geometria, porém, todos os modos normais de uma molécula oscilam em relação a uma posição de equilíbrio, e a geometria média da molécula é preservada em termos dessas posições.

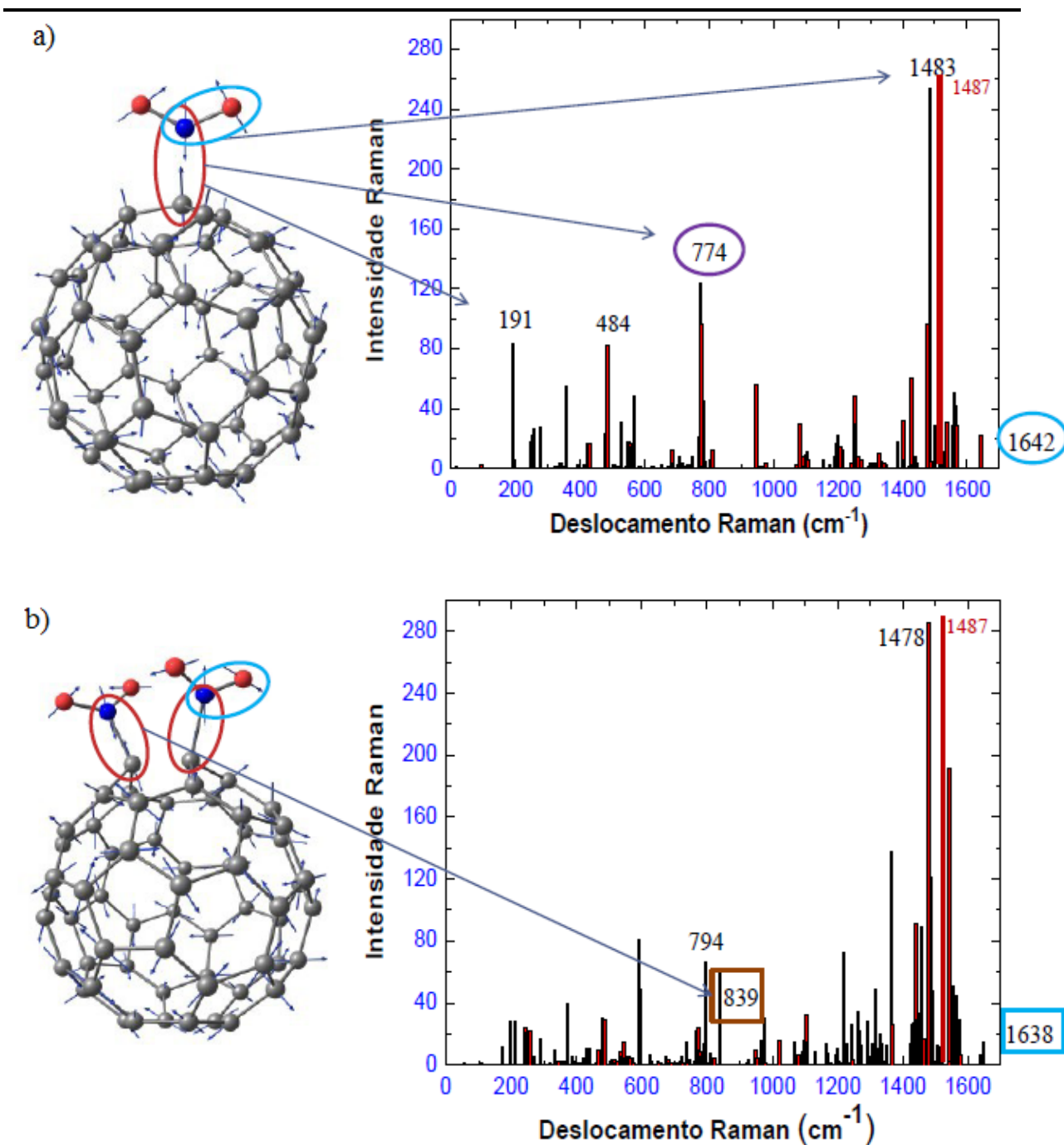


Figura 3.12 – Espectro Raman calculado para os nitrofulerenos (a) $C_{60}(NO_2)$ e (b) $C_{60}(NO_2)_2$ onde as intensidades estão em unidades arbitrárias (unid. Arb.) no nível de cálculo PBE/PBE/ 6-31G(d, p).

Também reportamos os cálculos dos espectros Raman para o sistema $C_{60}(NO_2)_2$, o que pode nos dar maiores informações vibracionais dos sistemas, a medida que conectamos mais

grupos nitro na gaiola do fulereno, sendo que, para a molécula com o segundo grupo nitro, estamos mostrando na Fig. (3.12 (b)).

Percebemos um modo vibracional tipo “respiração” entre as faixas de 268 a 290 cm^{-1} , provocando o aumento do diâmetro da gaiola. Observamos uma deformação angular na faixa de 794 cm^{-1} onde o ângulo entre as ligações O-N-O varia de 95° para 154° (principalmente no grupo conectado ao carbono C11). Para o modo 839 cm^{-1} observamos um estiramento assimétrico das ligações C-N dos dois grupos nitro conectado ao fulereno. O espectro Raman para esse sistema exibe uma faixa de frequência de 927 e 1021 cm^{-1} , onde observamos que os comprimentos das ligações dos primeiros vizinhos C-C (C11 e C12), que são sítios que receberam os grupos nitro, apresenta um deslocamento entre 1,2 a 1,9 Å, provocando a quebra dessa ligação, ocasionando uma ruptura na gaiola (ver Fig. 3.8(b)). O maior pico observado para esta molécula foi encontrado em 1478 cm^{-1} .

Para o sistema com três grupos nitro conectado à superfície molécula C_{60} , observamos uma deformação na estrutura do fulereno, o que pode ser comprovado analisando a Fig. (3.8 (c)). Para este caso, absorções são exibidas em 34 cm^{-1} (no terceiro sítio adicionado) e 56 cm^{-1} (no primeiro e segundo sítio) mostrando torções nos grupos $-\text{NO}_2$. Para esse nitrocomposto, observamos um modo tipo respiração na faixa de 374 cm^{-1} . O segundo maior pico observado (587 cm^{-1}) para esse sistema mostra estiramento simétrico nas ligações C-N no primeiro e no segundo grupo nitro conectado a gaiola, sendo que o terceiro grupo permanece praticamente inalterado o que levou a um alargamento do hexágono que recebeu os três grupos nitro, fato este que pode ser explicado pela proximidade e pelo caráter eletrônico dos grupos nitro. Observamos uma intensa absorção na região de 793 cm^{-1} correspondente às ligações C-N dos três grupos nitro conectado à superfície do fulereno, onde podemos ver claramente um estiramento simétrico coletivo entre esses dois átomos. Observamos que, as três últimas faixas do espectro Raman (que corresponde de 1634 a 1651 cm^{-1}) mostram um intenso estiramento assimétrico coletivo dos grupos nitro. Entretanto, para esta molécula ($\text{C}_{60}(\text{NO}_2)_3$), observamos que seu maior pico de intensidade Raman, ocorre na faixa de 1474 cm^{-1} , bem próximo do maior pico observado para o sistema $\text{C}_{60}(\text{NO}_2)_2$.

Para o nitrocomposto $\text{C}_{60}(\text{NO}_2)_4$, podemos perceber uma leve alteração de sua geometria quando adicionados os grupos nitro em relação ao C_{60} puro. Também observamos que existe ainda contribuição de vários modos de estiramento e torção dos grupos nitro $-\text{NO}_2$, isto acontece devido à adição dos grupos nitro aumentarem os comprimentos das ligações entre os átomos de carbono vizinhos aos sítios funcionalizados.

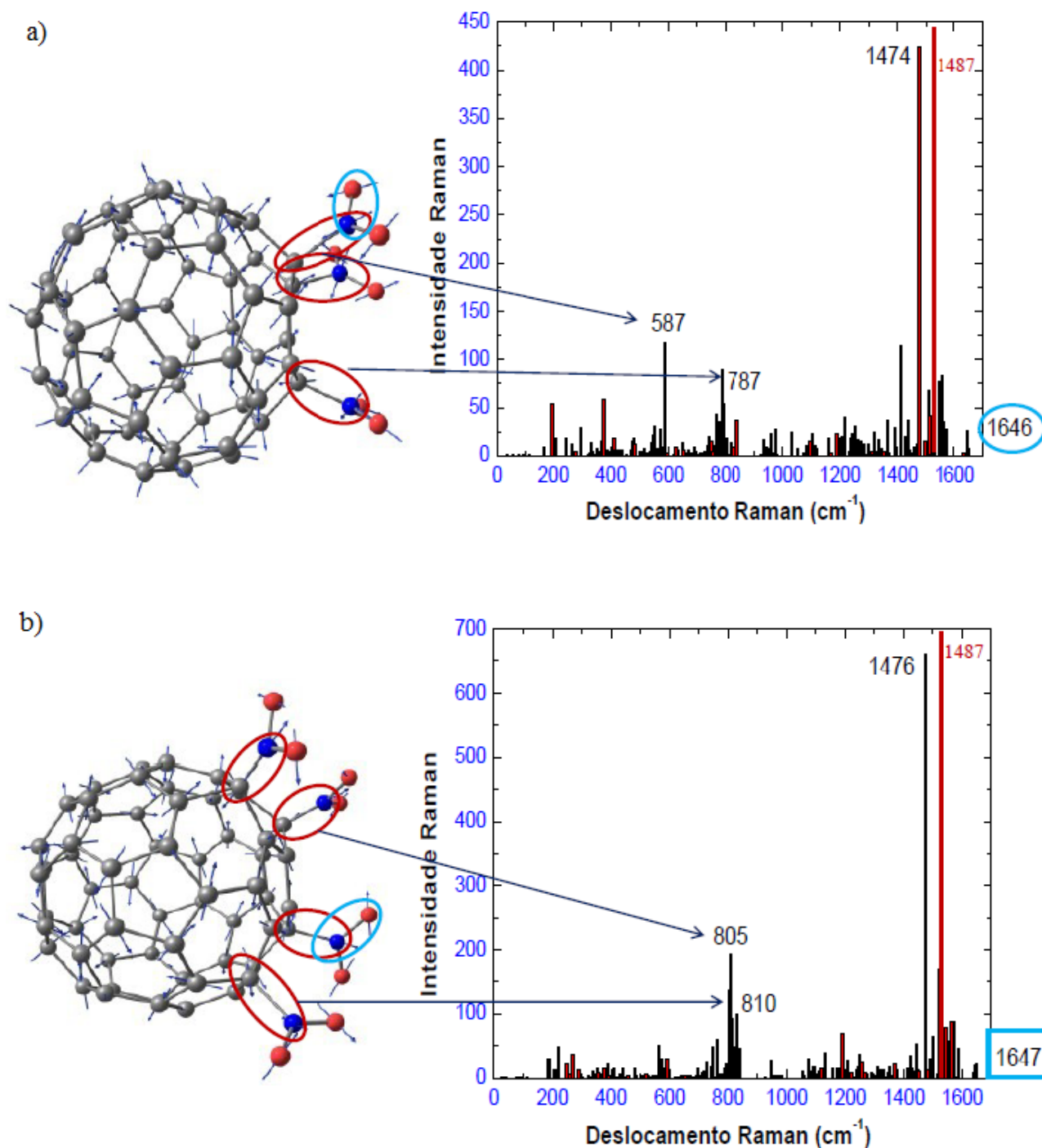


Figura 3.13 – Espectro Raman calculado para os nitrofulerenos (a) $C_{60}(NO_2)_3$ e (b) $C_{60}(NO_2)_4$ onde as intensidades estão em unidades arbitrárias (unid. Arb.) no nível de cálculo PBE/PBE/6-31G(d, p).

O seu espectro mostra que na faixa de 537 e 644 cm^{-1} , temos uma leve torção do pentágono central que une as quatro ligações dos grupos nitro, provocados pelas vibrações de estiramento dos átomos de carbono que constituem a gaiola. Na faixa de 1329 cm^{-1} , temos um

estiramento simétrico coletivo em todos os quatro grupo nitro conectado a gaiola, porém, os estiramentos são mais notáveis nos grupos conectados ao carbono C27 e C43 (ver Fig. 3.11(a) para comparação). Já para o modo 1337 cm^{-1} , todos os grupos possuem os mesmos estiramentos simétricos, onde observamos que os comprimentos das ligações N-O oscilam de 1,0 a 1,4 Å. O terceiro maior pico observado para esse sistema ocorre em 810 cm^{-1} que corresponde a um modo de estiramento da gaiola, vinculada as quatro ligações C-N, provocando um estiramento dessas quatro ligações. Em 1543 cm^{-1} , há um processo de estiramento máximo provocado pelos primeiros vizinhos pertencentes ao pentágono central dos sítios absorvidos, o que levou a quebra momentânea das ligações entre os átomos do pentágono.

Observamos que, para este nitrocomposto, seu modo vibracional mais característico ocorre em 1476 cm^{-1} , onde percebemos apenas movimentos oscilantes entre os átomos de carbonos da gaiola.

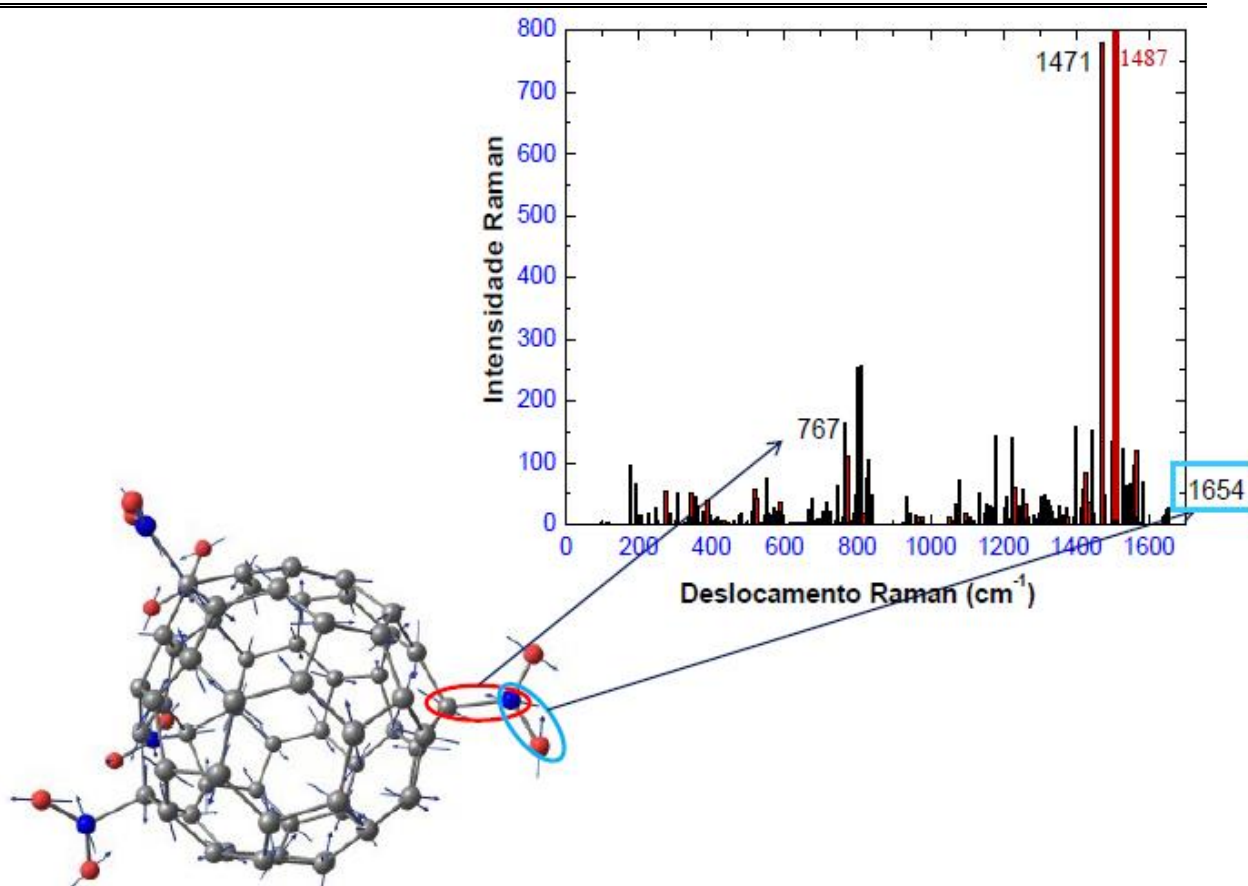


Figura 3.14 – Espectro Raman calculado para $C_{60}(NO_2)_5$ onde as intensidades estão em unidades arbitrárias (unid. Arb.) no nível de cálculo PBE/PBE/6-31G(d,p).

Doravante, analisaremos o comportamento espectral (mostrado na Fig. 3.14) provocado pela adição do quinto grupo funcional nitro a superfície do fulereno, onde podemos averiguar pequenas mudanças em sua camada estrutural (ver Fig. 3.10(b)). Logo na primeira faixa de frequência (17 cm^{-1}), temos uma torção bem nítida do quinto grupo nitro conectada a gaiola. Podemos ver que há dois modos tipo respiração bem distintos, ocorrendo em 226 e 481 cm^{-1} , provocando um alongamento nas ligações C-C da gaiola.

Notamos que há um padrão similar em metade do número de onda absorvido assimilada por esse sistema, em 804 e 810 cm^{-1} , onde observamos um comportamento de estiramento entre os átomos C-N dos carbonos em torno do pentágono central e uma eventual quebra da ligação do quinto grupo nitro adicionado no C_{60} , evento resultante do efeito de termos adicionado cinco grupos nitro. Na faixa de 1654 cm^{-1} observamos um estiramento assimétrico no quinto grupo nitro. Como analisado para os demais nitrocompostos, o pico mais característico ocorre na faixa de 1471 cm^{-1} .

Interessantemente, à medida que vamos conectando os grupos nitro à superfície do fulereno puro, observamos para cada composto, um pico característico principal de maior intensidade observado entre 1471 a 1483 cm^{-1} , porém, em ordem decrescente em relação ao número de onda para cada espécie (vide discussão acima), sendo todos menores que o maior pico observado para o fulereno puro. Também ocorre uma característica importante para todos os espectros estudados aqui (considerando os sistemas $C_{60}(NO_2)_n$, com $n = 1, 2, 3, 4$ e 5), onde um padrão semelhante é observado em relação aos espectros Raman inicial e final, sendo que as absorções iniciais provocam ligeiras torções em torno do grupo nitro e as últimas, uma espécie de estiramento assimétrico. Reportamos ainda a observação em que todos os picos de maiores intensidades ativos no Raman para todos os sistemas analisados não mostram nenhum tipo de estiramento, torção ou dobramento dos grupos nitro, onde podemos observar os modos característicos apenas da gaiola C_{60} .

Também otimizamos a estrutura $C_{60}(NO_2)_6$, porém, não foi possível (até o presente momento), obter os verdadeiros mínimos para a análise espectral desse sistema, onde encontramos uma frequência imaginária em $10i\text{ cm}^{-1}$.

Tabela 3.13 – Intensidade Raman ($\text{\AA}^4/\text{u.m.a.}$) e taxas de despolarização reportada para a incidência de luz planar e natural calculada com PBE/6-31G(d, p).

n	Modo de estiramento C-C			Modo de estiramento C-N		
	I_n	ρ_p	ρ_n	I_n	ρ_p	ρ_n
0	311	0,00	0,00			
1	123	0,29	0,45	123	0,29	0,45
2	137	0,35	0,51	59	0,74	0,85
3	423	0,01	0,02	53	0,15	0,27
4	660	0,00	0,01	135	0,18	0,31
5	157	0,35	0,52	139	0,30	0,47

Medidas de polarização por meio de espectroscopia Raman são bastante usadas na determinação estrutural de moléculas. Neste sentido, analisamos o de espalhamento de luz e avaliamos as taxas de despolarização e as intensidades do espectro Raman no qual foram calculadas utilizando o nível de cálculo PBE/6-31G(d, p). As análises dessas propriedades inelásticas dependem de cada modo vibracional do sistema em questão. Assim, exibimos o grau de despolarização da luz incidente planar e natural (ρ_p e ρ_n , respectivamente) para dois modos vibracionais selecionados de cada fulerenol listados na tabela 3.13.

Apresentamos as taxas de despolarização Raman calculadas para os modos de estiramento das ligações C-C com relação aos primeiros vizinhos dos carbonos conectados ao grupo nitro (ver figuras 3.2 e 3.11 para identificação dos primeiros vizinhos), onde consideramos os estiramentos mais relevantes dos sistemas investigados bem como os modos de estiramento mais característicos C-N dos nitrocompostos. Como pode ser observado na tabela 3.13, as taxas de despolarização mais significativas devido os estiramento C-C aparecem no $\text{C}_{60}(\text{NO}_2)_1$ até o $\text{C}_{60}(\text{NO}_2)_2$ e no $\text{C}_{60}(\text{NO}_2)_5$, entretanto, as maiores taxas de despolarização para os estiramento C-N ocorrem semelhantemente para o $\text{C}_{60}(\text{NO}_2)_{1-2}$ como também no $\text{C}_{60}(\text{NO}_2)_5$. Entretanto, em relação aos modos de estiramento C-C, a luz incidente é mais despolarizada para o $\text{C}_{60}(\text{NO}_2)_5$, com uma intensidade Raman de $157 \text{\AA}^4/\text{u.m.a.}$ No entanto, considerando os modos de estiramento C-N, o $\text{C}_{60}(\text{NO}_2)_2$ dá as maiores taxas de despolarização com uma baixa intensidade Raman para essa série de nitrofulerenos.

CAPITULO 4 – CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Em geral, apresentamos um estudo sistemático teórico explorando as propriedades eletrônicas e estruturais por meio ^{13}C NMR dos exonitrofulerenos (compostos formados pela adição dos grupos nitro ($-\text{NO}_2$) na superfície externa do C_{60}) usando cálculos quânticos baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT).

Partindo das análises dos dados obtidos neste trabalho, verificamos que os deslocamentos químicos bem como os termos de acoplamento de Fermi, para um único grupo nitro ligado ao C_{60} , apontam um aumento na blindagem do carbono que sofreu a adição, sendo que o maior valor dos termos de acoplamento de Fermi (48,8 MHz) aparece no primeiro vizinho do carbono adicionado e valores aproximadamente iguais (23,5 MHz) aparecem respectivamente nos terceiros e quintos vizinhos simetricamente opostos. Anexando o segundo grupo nitro para formar o $\text{C}_{60}(\text{NO}_2)_2$, percebemos que carbonos adicionados apresentaram as maiores blindagens, porém notamos uma redução do deslocamento químico dos sítios em comparação ao $\text{C}_{60}(\text{NO}_2)$.

Também observamos os comprimentos das ligações C-C (1,40-1,45 Å) que indicam que, a absorção dos grupos $-\text{NO}_2$ induz um leve aumento no tamanho da gaiola, causando perturbações em sua geometria, ocasionando um acréscimo dos comprimentos das ligações C-C nos sítios atacados com o grupo nitro, enquanto os comprimentos das ligações C-N e N-O, praticamente não sofrem alterações, ficando em média com 1,60 e 1,22 Å respectivamente. Na tentativa de anexar mais grupos nitro, observamos um aumento significativo (0,1 Å) na ligação C-C nos sítios absorvidos, em relação aos átomos de carbonos não absorvidos, quando adicionamos o segundo grupo a superfície do C_{60} , ocasionando uma quebra da ligação C-C que une os dois átomos absorvidos, sendo que essas ligações ocorreram em carbonos vizinhos (ver Fig.3.2(b)). Este fato pode ser explicado pelo forte impacto repulsivo entre os grupos nitro, aumentado assim, às forças de tensões entre os átomos.

Anexando o terceiro grupo nitro à gaiola, levando a formação do $\text{C}_{60}(\text{NO}_2)_3$, obtivemos um aumento nas blindagens nos carbonos adicionados, bem como um aumento na densidade de spin. Isto pode ser interpretado como um forte acoplamento contendo grupos nitro em carbonos vizinhos, o que indica um aumento nas forças tensoras nesses sítios. Por outro lado, na vizinhança do grupo nitro sozinho do $\text{C}_{60}(\text{NO}_2)_5$ temos obtido uma distribuição dos termos de contato de Fermi equivalente ao encontrado no caso do $\text{C}_{60}(\text{NO}_2)$. Um interessante fato é que, à medida que adicionamos cada grupo nitro, observamos um aumento

nas blindagens dos carbonos que sofrem adição, sendo essa característica comum, observada em todos os sistemas estudados.

Percebemos que as propriedades eletrônicas dos nitrofulerenos são nitidamente dependentes da distribuição dos grupos nitro adicionados no C_{60} , por sua vez, a localização particular de cada grupo nitro teve um importante efeito na estabilidade de todos os compostos estudados, e que essas tais propriedades podem ser ajustadas adequando o número de grupo nitro e a distribuição na superfície do fullereno, fato este que desempenhou um papel crucial na obtenção dos nossos resultados. Por exemplo, vale a pena lembrar que devido a posição imposta no sistema $C_{60}(NO_2)_3$ (Fig. 3.8 (c)), este não segue as relações obedidas pelos sistemas $C_{60}(NO_2)$ (Fig. 3.8(a)) e $C_{60}(NO_2)_5$ (Fig. 3.10 (b)). De fato, o processo de absorção induz uma evidente redistribuição das cargas sobre a superfície do C_{60} , o que pode ser explicado pelo aumento de sua reatividade química.

O carbono que se envolve no processo de ligação, perde densidade eletrônica para o grupo $-NO_2$ (ver Fig. 3.9(a)), porém, a densidade aumenta em seus primeiros e terceiros vizinhos simetricamente opostos em torno do carbono adicionado. Um fato interessante, é que, essas mesmas características são observadas no $C_{60}(NO_2)_5$ (ver Fig. 3.9(c)), mostrando que há um padrão similar nos sistemas de camada aberta.

Das análises energéticas, observamos que a energia total de uma estrutura superior menos a estrutura imediatamente inferior dá sempre um valor constante ($\Delta E = -204,9$ u.a) e que os nitrocompostos em ordem crescente de composição dos grupos nitro, apresentam um aumento da estabilidade química de acordo com essa ordem, significando que os nitrocompostos com mais grupos nitro, são mais estabilizados quimicamente. Este é o caso para os sistemas $C_{60}(NO_2)_4$ e $C_{60}(NO_2)_6$, que apresentaram as maiores energias do gap HOMO-LUMO, dando respectivamente, 1,21 e 1,11 eV. Os resultados também mostram, de acordo com a colocação dos grupos nitro no fullereno, uma linearidade entre as energias totais de cada nitrocomposto em relação à energia total do C_{60} , reportados na Fig. 3.7.

A energia de adsorção (Fig.3.7(topo)) aumenta de acordo com as adições dos grupos nitro, tendo uma queda na ascensão da curva por volta do quinto grupo adicionado e uma ligeira recuperação para o sexto nitro conectado a gaiola.

Investigamos uma grande faixa de número de onda com o objetivo de avaliar os efeitos provocados pelos grupos nitro nas propriedades vibracionais dos compostos, de acordo com a adição dos grupos nitro no C_{60} . Como discutido, os padrões espectrais assumem características peculiares, onde observamos semelhanças em seus espectros, apesar das

diferenças das intensidades serem notadas, o que sugere uma distinção nos números de grupos nitro absorvidos. Podemos utilizar nossos resultados teóricos para um melhor entendimento das principais características estruturais desses nitrocompostos sintetizados.

O presente trabalho sugere que as propriedades eletrônicas dos nitrofulerenos podem ser ajustadas, adequando ambos os grupos nitro quanto às localizações deles na superfície do fulereno C_{60} , o que pode levar a um melhor entendimento destes compostos. É bom salientar que nossa pesquisa pode fornecer indícios valiosos na exploração dos nitrocompostos, podendo ser de bastante valia em trabalhos experimentais físico-químicos, dentre outras aplicações.

Apesar do grande esforço computacional, nosso entendimento das propriedades elétrica e estrutural dos nitrocompostos, ainda não é completo, sendo assim, um campo aberto a novas tecnologias computacionais e conseqüentemente, melhores investigações.

APÊNDICE

Abaixo, apresentamos o espectro Raman para a molécula C_{60} , onde podemos observar pelo menos 7 (sete) pontos característicos dos quais pelo menos dois tem picos acentuados, como mostrados na figura A.1.

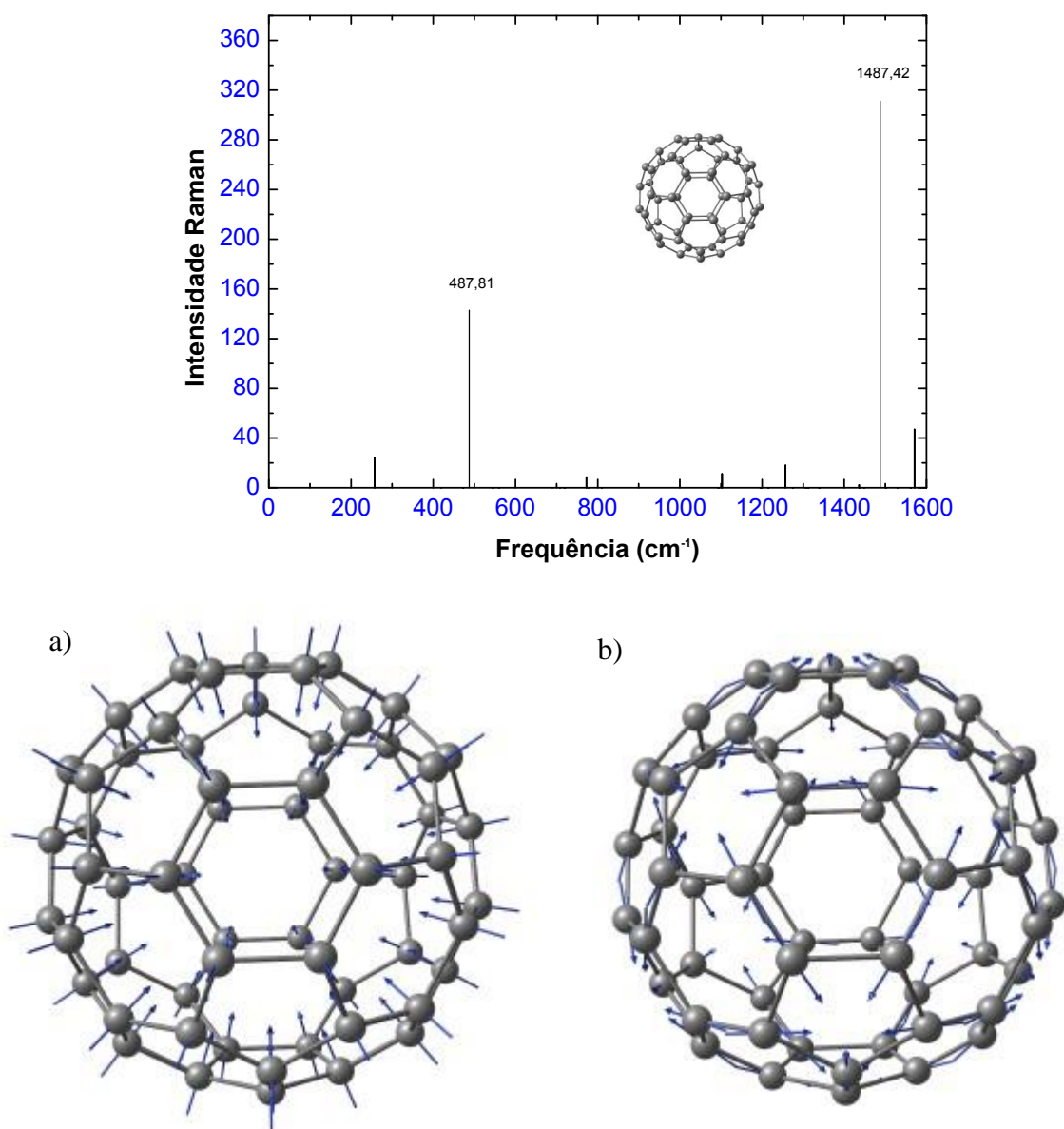


Figura A.1 – Espectro RAMAN calculado para a molécula C_{60} , utilizando o nível de cálculo PBE/PBE/6-31G(d, p). As figuras mostradas em (a) corresponde à faixa de 487,81 cm^{-1} exibindo um modo tipo respiração e em (b) para a faixa 1487,42 cm^{-1} um modo tipo estiramento, respectivamente.

Apresentamos as energias dos orbitais de fronteira da molécula C_{60} , através do diagrama ilustrado a seguir.

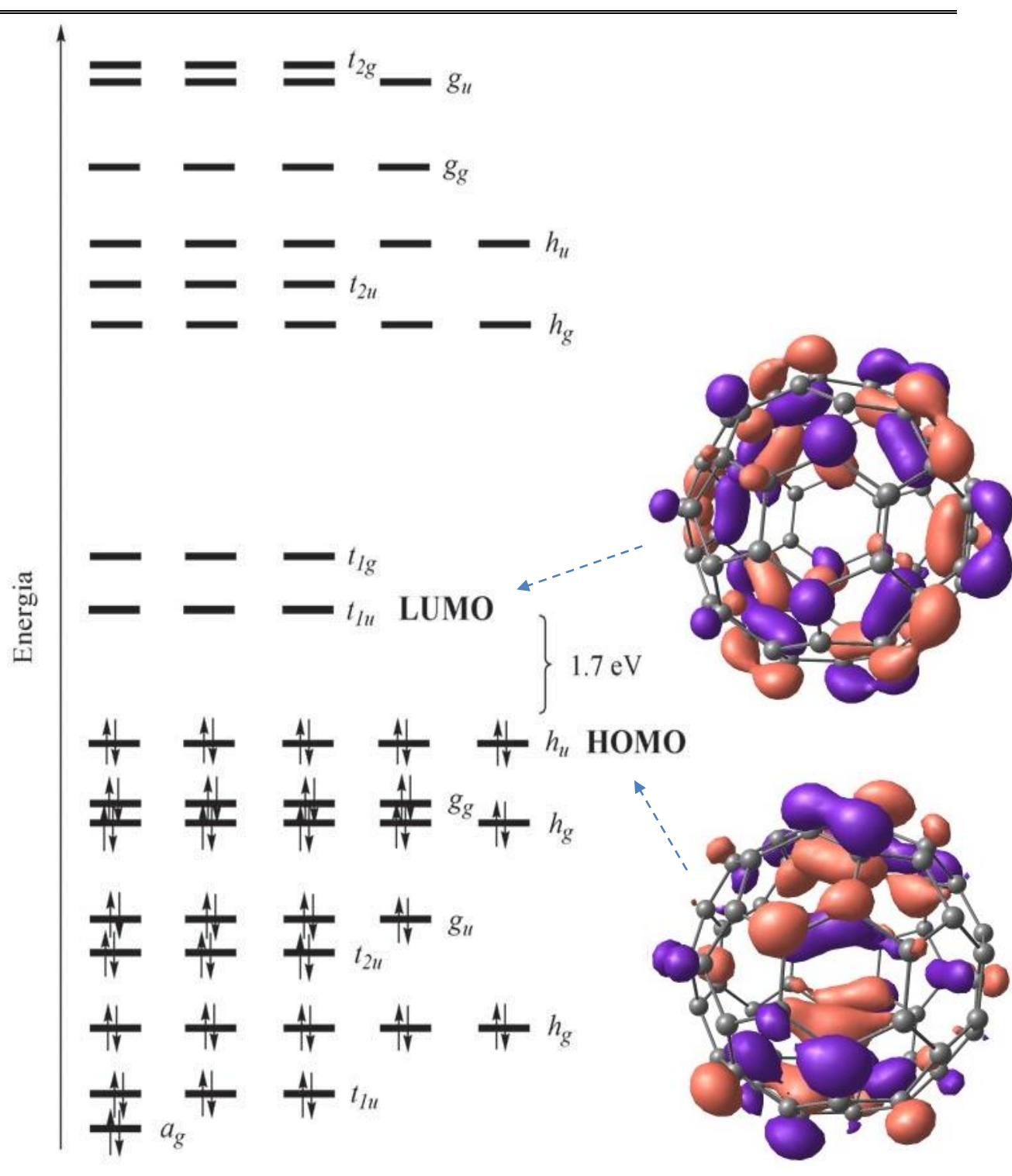


Figura A.2 – Orbitais moleculares da molécula C_{60} puro, utilizando o nível de cálculo PBE/PBE/ 6-31G(d, p).

BIBLIOGRAFIA

- [1] Hugh O. Pierson, Handbook of Carbon, Graphite, Diamond and Fullerenes.
- [2] Dresselhaus, M. S.; Dresselhaus, G.; Eklund, P. C. *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*; Academic Press, 1996.
- [3] ROMERO, José Gino Venegas. **Síntese de Fulerenos (C₆₀ e C₇₀) e Nanotubos de Carbonos de Parede Simples por Pirólise em Plasma de Hélio, e sua caracterização por Espectroscopia IV, UV-Vis, DRX, Adsorção de Gases, Espectroscopia Raman, MEV e MET.** 2002. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Física “Gleb Wataghin” – IFGW, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2002.
- [4] Hirsch, A.; Brettreich, M.; *Fullerenes Chemistry and Reactions*, 1st ed., Wiley-VCH: Weinheim, 2005.
- [5] Kroto, H. W.; Heath, J. R.; O'Brien, S. C.; Curl, R. F.; Smalley, R. E. *Nature* **1985**, *318*, 162.
- [6] R. Buckminster Fuller, *Inventions – The Patented Works of Buckminster Fuller*. St. Martin's Press, New York (1983); R. W. Marks, *The Dymaxion World of Buckminster Fuller*. Reinhold, New York (1960).
- [7] L. Saffaro. In C. Taliani, G. Ruani, and R. Zamboni (eds.), *Proc. of the first Italian Workshop on Fullerenes: Status and Perspectives*, vol. 2, p.55, Singapore (1992). World Scientific.
- [8] F. Chung and S. Sternberg. *American Scientific*, **81**, 56 (1993).
- [9] H. W. Kroto, *Computers Math. Applic.* Vol. 17, No. 1-3, PP. 417-423, 1989.
- [10] J.G. Venegas Romero, “Síntese de Fulerenos (C₆₀ e C₇₀) e Nanotubos de Carbonos de Parede Simples por Pirólise em Plasma de Hélio, e sua Caracterização por Espectroscopia IV, UV-vis, DRX, Adsorção de Gases, Espectroscopia Raman, MEV e MET”. Tese de Doutorado, Campinas, 2002.
- [11] Cioslowski J., Fleishman E. J., *Chemi. Phys.*, **94**, 3730 (1991).

- [12] Hawkins J.M., Meyer A., Lewis T. A., Loren S., Hollander F.J., Science, **252**,312 (1991).
- [13] *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1999, 31-36.
- [14] R.M Richard, D.W Ball / *Journal of Molecular structure: THEOCHEM* 858 (2008) 85-87.
- [15] Kleber Queiroz Ferreira *et al*, “Estudos espectroscópico e eletroquímicos de nanoestruturas contendo fulerenos (C₆₀) substituídos com grupos nitro e coordenados”. 34ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química.
- [16] E. E. Fileti, R. Rivelino, Mota FdB, Malaspina T. *Nanotechnology*. **19** (2008) 365703.
- [17] E.E. Fileti, R. Rivelino / *Chemical Physics letters* 467 (2009) 339-343.
- [18] Xiao-Jun, Xiao-Hui Yang, Li-Mei Song, Hong-Jiang Ren, Tian-Zun Tao, *Strucut Chem* (2013) 24: 1185-1192.
- [19] Richard P. Feynman, “*Lectures on Physics*”, “*Quantum Mechanics and Path Integrals*”.
- [20] Richard P. Feynman. “*There’s plenty of room at the bottom: an invitation to enter a new field of Physics*”.
- [21] Física para o Brasil: pensando o futuro / editores: Alaor Chaves e Ronald Cintra Shellard, São Paulo: Sociedade Brasileira de Física, 2005.
- [22] P.W. Atkins and R.S. Friedman, “*Molecular Quantum Mechanics*”, 3ª ed. Published in the United States, by Oxford University Press Inc., New York, 1997.
- [23] A. Szabo and N.S. Ostlund – *Modern Quantum Chemistry: Introduction of advanced electronic structure theory* (MacMillan, New York, 1982).
- [24] José David M. Vianna, Adalberto Fazzio, Sylvio Canuto, “Teoria Quântica de Moléculas e sólidos: Simulação Computacional” / Ed. Livraria da Física, São Paulo, 2004.
- [25] M. Born e J. R. Oppenheimer, *Ann. Phys. Leipzig* **84**, 457 (1927).
- [26] F. V. Prudente: *Superfícies de Energia Potencial e Dinâmica Molecular*, Tese de Doutorado, Instituto de Física, UnB (1999).

- [27] Jürg Hutter: *Lectures Notes in Computational Chemistry Electronic Structure Theory*, Physical Chemistry Institute University of Zurich, 2005.
- [28] R. G. Parr and W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules* (Oxford University Press, New York, (1989).
- [29] Marcos A. Castro, Sylvio Canuto, in: *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular*, cap. 1. Livraria da Física, 2007.
- [30] D. Hartree, Proc. Cambridge Philos, Soc. 24, 89-132, (1928).
- [31] D. Hartree, Proc. Cambridge Philos, Soc. 24, 111, (1928)
- [32] D. Hartree, Proc. Cambridge Philos, Soc. 24, 426, (1928)
- [33] V. Fock, Näherungsmethode zur lösung der quantenmechanischen Mehrkörperproblems, Z. Phys. 61, 126-148 (1930).
- [34] J.C. Slater, Phys. Rev. **34**, 1293 (1929).
- [35] C. C. J. Roothaan, Rev. Mod. Phys. **23**, 69 (1951).
- [36] J. A. Pople e R. K. Nesbet, J. Chem. Phys. **22**, 57 (1954).
- [37] C. C. J. Roothaan, Rev. Mod. Phys. **32**, 179 (1960).
- [38] J. C. Slater, Phys. Rec. **81**, 385-390 (1951).
- [39] C. Møller e M. S. Plesset, Phys. Rev. **46**, 618 (1934).
- [40] J. Paldus, J Chem. Phys. 61, 5321 (1974).
- [41] Palestra Nobel concedida a J. Pople: <http://www.nobel.se/chemistry>.
- [42] (a) Thomas, L. H.; *Proc. Camb. Phil. Soc.*, (1927), **23**, 542.
- (b) Fermi, E.; *Rend. Accad. Lincei*, (1927), **6**, 602.
- [43] Dirac, P. A. M.; *Proc. Camb. Phil. Soc.*, (1930), **26**, 376.
- [44] E. Teller.; *Rev. Mod. Phys.* 34 (4): 627–631 (1962).

- [45] P. Hohenberg e W. Kohn.; *Phys. Rev.*, Vol. **136**, No. 3B864, (1964).
- [46] W. Kohn e L. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
- [47] J.C. Slater, *Quantum Theory of Matter – 2ª Edição*, McGraw-Hill, New York (1968).
- [48] E.U. Condon, *Phys. Rev.* **36**, 1121 (1930).
- [49] Zhang, John Z.H. *Theory and application of quantum molecular dynamics*, World Scientific Publishing Co. Pte.Ltd. 1999.
- [50] P. O. Löwdin, *Adv. Chem. Phys.* **2**, 207 (1959).
- [51] S. Canuto, *Introdução à Teoria de Perturbação de Muitos corpos, I Escola Brasileira de Estrutura Eletrônica*, Ed. UnB (1989).
- [52] M. Castro e S. Canuto, *Métodos Perturbativos de Correlação Eletrônica MBPT e CC, VII I Escola Brasileira de Estrutura Eletrônica, Versão estendida*, Goiânia (2000).
- [53] I. Shavitt, *Methods of Electronic Structures Theory*, e.d, H. F. Schaeter III, Plenum Press, New York (1977); veja também o tratamento usando o *approach* de grupo unitário gráfico (GUGA) em W. Duch, *Lectures Notes in Chemistry*, vol. 42, Springer, Berlin (1986).
- [54] Miguel A. Marques, Centro de Física Computacional, Universidade de Coimbra, Portugal. Silvana Botti, Laboratoire des Solids Irradiés, École Polytechnique, França.
- [55] Slater, J. C.; *Phys. Rev.*, (1937), 51, 846.
- [56] (a) Slater, J. C., *Adv. In Quantum Chem.*, (1972) 6, 1.
(b) Slater, J. C., “The Calculation of Molecular Orbitals”, John Wiley & Sons, New York, 1979.
- [57] D. M. Ceperley e B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 566 (1980).
- [58] J. P. Perdew, K. Burke e M. Ernzenhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [59] J. P. Perdew, K. Burke e M. Ernzenhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996) e **78**, 1396 (1997).

- [60] C. Lee, W. Yang e R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **37**, 785 (1988) e A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98**, 5648 (1993).
- [61] J. P. Perdew e Wang, *Phys. Rev. B* **33**, 88001 (1986).
- [62] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **33**, 8822 (1986).
- [63] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **38**, 3098 (1988).
- [64] J. P. Perdew, K. Burke e Y. Wang, *Phys. Rev. B* Vol. 54, No. 23 (1996).
- [65] H. Suzuki, *Prog. Theor. Phys.* **62**, 936 (1979).
- [66] H. A. Szymanski, *Raman Spectroscopy* (Plenum Press, New York, 1967).
- [67] *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*. Second Edition, Wolfram Koch, Max C. Holthausen, 2001.
- [68] Ribeiro, Ronny Rocha. *Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica de onda contínua e pulsada em Poli (o-metoxianilina)*/ São Carlos 2002.
- [69] K. Wolinski, J. F. Hinton, P. Pulay, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990), 8251.
- [70] F. London, *Journal of Physics Radium*, **8** (1937) 397.
- [71] R. Ditchfield, *Chemical Physics Letters*, **15** (1972).
- [72] Ressonância Magnética Nuclear de Platina-195 em compostos organometálicos, Cleber Vinicius, Universidade Estadual de Campinas, 96.
- [73] Gester, Rodrigo do Monte. Propriedades eletrônicas e magnéticas de Moléculas solvatadas. São Paulo, 2012. Tese de doutorado.
- [74] Julio C. Facelli, *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, **58** (2011) 176-201.
- [75] P. E. Blöchl, *Phys. Rev. B* **50**, 17953 (1994).
- [76] Gaussian 03, Revision D.01 , MJ Frisch, GW Trucks, HB Schlegel, GE Scuseria, MA Robb, JR Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, GA Petersson, H.

Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, HP Hratchian, AF Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, JL Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, JA Montgomery, Jr., JE Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, JJ Heyd, E. Brothers, KN Kudin, VN Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, JC Burant, SS Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, JM Millam, M. Klene, JE Knox, JB Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, RE Stratmann, O. Yazyev, AJ Austin, R. Cammi, C. Pomelli, JW Ochterski, RL Martin, K. Morokuma, VG Zakrzewski, GA Voth, P. Salvador, JJ Dannenberg, S. Dapprich, AD Daniels, Ö. Farkas, JB Foresman, JV Ortiz, J. Cioslowski e DJ Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT de 2009.

- [77] V. Filidou, D. Ceresoli, J. J. L. Morton, F. Giustino, *Physical Review B*, **85**, 115430 (2012).
- [78] T. John Dennis, Jonathan P. Hare, Harold W. Kroto, Roger Taylor and David R.M. Walton, *Spectrochimica Acta*, Vol. 47A, No. 9/10, pp. 1289 – 1292, 1991.
- [79] Ademir J. Camargo, Hamilton B. Napolitano, Solemar S. Oliveira; *Métodos de Química Quântica Computacional Aplicada à Modelagem Molecular*. Estudos, Goiânia, vol. 32, 2005.