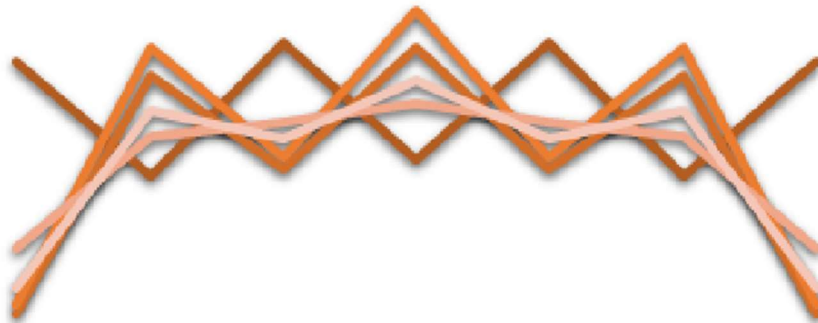




**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

Tese de Doutorado

*ESTUDO AB INITIO DE PROPRIEDADES MAGNÉTICAS NUCLEARES
EM CADEIAS LINEARES DE CARBONO.*



João Paulo Cavalcante Oliveira

Salvador

2018

João Paulo Cavalcante Oliveira

*ESTUDO AB INITIO DE PROPRIEDADES MAGNÉTICAS NUCLEARES
EM CADEIAS LINEARES DE CARBONO.*

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Física,
Instituto de Física, Universidade Federal da Bahia, como
requisito para obtenção do grau de Doutor em Física.

Orientador: Prof. Dr. Roberto Rivelino de M. Moreno

Salvador

2018

João Paulo Cavalcante Oliveira.

*ESTUDO AB INITIO DE PROPRIEDADES MAGNÉTICAS
NUCLEARES EM CADEIAS LINEARES DE CARBONO.*

Tese (Doutorado) – Instituto de Física da Universidade Federal da Bahia.

1. Cadeias lineares de carbono.
2. Propriedades magnéticas da RMN.

I. Universidade Federal da Bahia. Instituto de Física

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Roberto Rivelino de Melo Moreno

Prof. Dr. Jailton Souza de Almeida

Prof. Dr. Herbert de Castro Georg

Prof. Dr. Fernando De Brito Mota

Prof. Dr. Tiago Alves

“Para os crentes, Deus está no princípio das coisas.
Para os cientistas, no final de toda reflexão.”

Max Planck

Sumário

1.0 Introdução.....	1
2.0 Fundamentação Teórica.....	6
2.1 Propriedades magnéticas de sistemas moleculares.	6
2.1.1 O hamiltoniano efetivo de spin e parâmetros da RMN	6
2.1.2 Parâmetros do hamiltoniano de spin em termos da derivada da energia eletrônica	8
2.2 O hamiltoniano eletrônico molecular	9
2.2.1 Expressão de Ramsey para o tensor de blindagem magnética nuclear e tensor de acoplamento indireto spin-spin nuclear.....	10
2.3 Métodos computacionais utilizados para cálculos dos parâmetros da RMN	13
2.3.1 O problema do calibre	13
2.3.2 O método GIAO.....	14
2.3.4 O método IGLO	14
2.4 Cálculo dos parâmetros da RMN utilizando a DFT de Kohn-Sham.....	15
2.4.1 Teoria do Funcional da Densidade.....	15
2.4.2 O método de Kohn-Sham	16
2.4.3 Aproximações para o funcional de troca e correlação	20
2.4.4 Funções de base	22
2.4.5 Orbitais tipo gaussianos.....	22
2.5 Aproximações FPT e CDFT	25
2.5.1 Soma sobre todos os estados da DFT perturbada (SOS-DFPT)	27
3.0 Resultados.....	29
3.1 Análise de propriedades estruturais, eletrônicas e de RMN para isômeros estruturais de cumulenos $H_2C_nH_2(3 \leq n \leq 6)$.....	29
3.1.1 Análise estrutural, energética e eletrônica.....	30
3.1.2 Cálculos da blindagem magnética nuclear	39
3.1.3 Acoplamentos indiretos spin-spin nuclear $J(C,C)$	53
3.2 Relações entre valores calculados para alternância do acoplamento $J(C-C)$ da RMN e propriedades moleculares de poliinos e cumulenos.	57
3.2.1 Constantes de acoplamento $J(H,C)$ e $J(C,C)$ em poliinos e cumulenos	60
3.2.2 Definição do JCA (J-Coupling Alternation)	65
3.2.3 JCA versus valor médio dos acoplamentos $J(H,C_n)$ em poliinos e cumulenos.	67
3.2.4 JCA versus gap de energia HOMO-LUMO	71
3.2.5 JCA versus energia de coesão para poliinos e cumulenos.....	76
3.2.6 JCA versus polarizabilidade estática isotrópica	79
3.2.7 JCA versus números de átomos de ^{13}C na cadeia em poliinos e cumulenos.	83
3.2.8 JCA versus a menor frequência de vibração em cumulenos e poliinos.	86
3.3 Efeito de substituintes terminais nas propriedades magnéticas nucleares de cadeias lineares de carbono	90
3.3.1 Cadeias lineares de carbono passivadas por grupos derivados do benzeno ($\phi - C_n - \phi$)	92
3.3.1.2 Propriedades de RMN e eletrônicas em cadeias do tipo $\phi - C_n - \phi$	92
3.3.2 Propriedades magnéticas nucleares e eletrônicas em cadeias de carbono tipo $O-\phi - C_n - \phi-O$ 98	

3.4 JCA em função do gap para cadeias lineares com diferentes terminações	102
<i>4.0 Conclusões e perspectivas</i>	103
<i>Referências Bibliográficas</i>	106
<i>APÊNDICE A</i>	110
<i>APÊNDICE B</i>	111
<i>APÊNDICE C</i>	114
<i>APÊNDICE D</i>	115

RESUMO

Cadeias unidimensionais de carbono são estruturas promissoras com diversas aplicações em dispositivos eletrônicos de baixa dimensionalidade. Em geral, essas cadeias se dividem em dois grupos: (i) as cadeias lineares com ligações duplas cumulativas, i.e., cumulenos ($=C=C=$), e (ii) as cadeias lineares com ligações simples e triplas alternadas, i. e., poliinos ($-C\equiv C-$). Esses sistemas apresentam propriedades químicas e físicas de grande interesse e merecem atenção desde um ponto de vista de primeiros princípios. As propriedades dessas estruturas possuem forte dependência com o tipo de terminação nas extremidades e com o tamanho da cadeia. Nesta tese, utilizamos a teoria do funcional da densidade (DFT) para investigar as propriedades de ressonância magnéticas nucleares (RMN) de cumulenos e poliinos com diferentes tamanhos e terminações, bem como sua correlação com propriedades estruturais, vibracionais e eletrônicas. Inicialmente, apresentamos nossos resultados de maneira sistemática e extensiva (um *benchmark*) para os isômeros estruturais de pequenos cumulenos $H_2C_nH_2(2\leq n\leq 6)$ em seus estados fundamentais, afim de avaliar a metodologia mais apropriada para sua descrição e ter um melhor entendimento acerca das correlações entre estrutura eletrônica e propriedades nucleares magnéticas. Em seguida, propomos uma variável que evidencia a alternância nos acoplamentos de spin-spin nucleares entre pares de ^{13}C adjacentes (J-coupling) denominada JCA e avaliamos várias propriedades de cumulenos e poliinos, contendo até 20 átomos de carbono na cadeia, em conexão com os valores determinados para o JCA. Examinamos também as constantes de acoplamento nucleares entre os núcleos de 1H e ^{13}C e entre pares de núcleos vizinhos de ^{13}C , considerando suas posições relativas nas cadeias de carbono para poliinos e cumulenos. Os valores de JCA se mostram adequados para analisar estas estruturas finitas, correlacionando com $J(C_n,H)$ médio, bem como com várias propriedades moleculares; i.e., número de átomos de carbono, frequência vibracional, energia de coesão, polarizabilidade média e *gap* de energia HOMO-LUMO. Essa análise mostra uma excelente conexão entre propriedades da RMN e eletrônicas, além de permitir distinguir claramente cumulenos e poliinos a partir de suas propriedades fundamentais.

ABSTRACT

One-dimensional carbon chains are promising structures with various applications on low-dimensional electronic devices. In general, these chains are divided into two groups: (i) linear chains with cumulative double bonds, i.e., cumulenes ($=C=C=$), and (ii) linear chains with alternating single and triple connections, i.e., polyynes ($-C\equiv C-$). These systems present chemical and physical properties of great interest. The characteristics of these structures exhibit a strong dependence on the type of termination at their ends and the size of the chain as well. In this thesis, we use Density Functional Theory (DFT) to investigate the nuclear magnetic properties of cumulenes and polyynes with different sizes and endings, as well as their correlation with structural, vibrational and electronic properties. Initially, we present these properties in a systematic and extensive way (a benchmark) for the structural isomers of small cumulenes $H_2C_nH_2$ ($2 \leq n \leq 6$) in their ground states, in order to evaluate the most appropriate methodology for their description and to have a better understanding of the correlation between electronic structure and magnetic properties. Next, we propose a variable that evidences the alternation in the nuclear spin-spin couplings between adjacent ^{13}C pairs (J-coupling) defined as JCA and evaluate several properties of cumulenes and polyynes, containing up to 20 carbon atoms in the structure, in connection with the values determined for JCA. We also examined the nuclear coupling constants between the 1H and ^{13}C nuclei and between pairs of ^{13}C neighbor nuclei, considering their relative positions in the carbon chains to define better average value. The JCA value is suitable for analyzing these finite structures, correlating with $\langle J(C_n, H) \rangle$, as well as with various molecular properties, i.e., number of carbon atoms, lower vibrational frequency, cohesive energy, average polarizability and gap HOMO-LUMO. This analysis allows one to distinguish clearly cumulenes from polyynes.

Lista de Abreviaturas

B3LYP	Funcional híbrido de Becke (3 parâmetros) com troca-correlação de Lee-Yang-Par.
CDFT	coupled DFT
CHF	Coupled Hartree-Fock
DFT	Density Functional Theory
DSO	Diamagnetic Spin Orbit
FC	Fermi Contact – Termo de Contato de Fermi
FPT	Finite Perturbation Theory
FTP	Finite perturbation Theory
GGA	Generalized Gradient Approximacion
GIAO	Gauge Including Atomic Orbitals
GTO	Gaussian Type Orbitals
HF	Hartree-Fock
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
IGLO	Individual Gauge for Localized Orbitals
JCA	J- Coupling Alternation
KS	Kohn-Sham
LDA / LSDA	Local Density Approximation / Local Spin Density Approximation
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
PBE	Funcional de troca-correlação de Perdew-Burke-Enzerhof
PSO	Paramagnetic Spin Orbit
PW91	Funcional de troca-correlação de Perdew-Wang 1991
QCISD	Quadratic configuration interaction with single and double excitations
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
SD	Spin Dipole
SOS-DFPT	Sum-Over-States Density Functional Perturbation Theory
TMS	Tetrametilsilano
XC	Exchange - Correlation

Dedico este trabalho à minha família.

1.0 Introdução

Experimentos de espectroscopia da ressonância magnética nuclear (RMN) são de fundamental importância para compreensão de estrutura eletrônica de sistemas moleculares [1-3]. Nesse contexto, a constante de acoplamento spin-spin tem sido muito utilizada para obter informações sobre conformações moleculares e diversos sistemas [4]. Atualmente, a espectroscopia de alta resolução para os acoplamentos J é utilizada largamente para estudar propriedades de sistemas moleculares com interesse biológico [5-8]. Os parâmetros de RMN (e.g., acoplamento spin-spin nuclear e o deslocamento químico), dependem da estrutura eletrônica das ligações entre núcleos envolvidos no acoplamento, sendo muitas sensíveis a forma molecular [9]. A magnitude e o sinal dessas constantes de acoplamento nuclear magnético podem revelar um perfil da densidade eletrônica em torno dos núcleos, e conseqüentemente uma correlação direta com outras propriedades eletrônicas [10].

Do ponto de vista teórico, cálculos precisos das constantes de acoplamentos spin-spin nucleares são essenciais para elucidar as estruturas químicas e foram desenvolvidos juntamente com métodos baseados em primeiros princípios ao longo dos últimos 20-30 anos [11], e exaustivamente revisados por Helgaker et al. [12]. Cálculos da DFT vêm prevendo bons resultados para acoplamentos J, com boa precisão em diversos sistemas moleculares. A DFT se consolida cada vez mais, principalmente com os métodos utilizados para cálculos de propriedades magnéticas nucleares, apresentando um baixo custo computacional e permitindo a investigação precisa das propriedades eletrônicas de sistemas estendidos.

Uma das classes destes materiais estendidos cujo as propriedades podem ser avaliadas utilizando experimentos da RMN são de cadeias lineares de carbono (sistemas considerados unidimensionais, 1D). Devido à instabilidade de algumas destas cadeias, poucos experimentos foram realizados para investigação de suas propriedades estruturais, eletrônicas e vibracionais. Os métodos empregados na síntese destas cadeias lineares de carbono, como ablação por laser [13], não permitiam obter

estruturas estáveis por um longo período. Por exemplo, os poliinos sintetizados por estes métodos são bastante instáveis no ar, bem como em solução líquida, mesmo em concentrações bem elevadas [14].

Recentemente novas técnicas foram utilizadas para a síntese de cadeias monoatômicas de carbono. Em 2009 Iijima [15], produziu uma cadeia com até 16 átomos, a partir de processo de radiação de feixes controlados de elétrons sobre nanofitas de carbono (fig. 1.1).

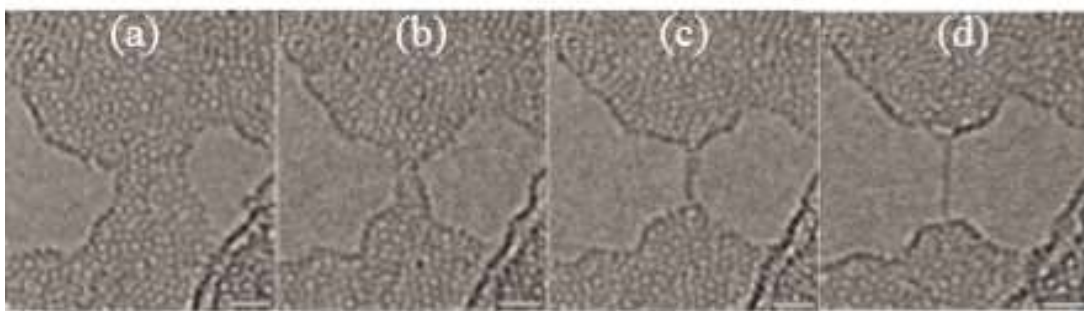


Figura 1. 1: Imagem da microscopia eletrônica de transmissão da sequência de formação de cadeias monoatômicas de carbono. Figura original extraída da Ref.[15].

Também, cadeias lineares de carbono foram observadas dentro de nanotubos de carbono de múltiplas paredes (multi-walled nanotubes (MWNTs))[16-17] (Figura 1.2). Esses nanotubos de raios distintos e concêntricos servem de proteção para estas cadeias que possui alta instabilidade em condições ambientes.

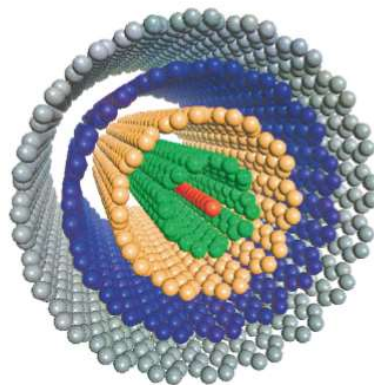


Figura 1.2: Cadeias lineares de Carbono dentro de nanotubos de carbono de paredes múltiplas. Figura original extraída da Ref. [17].

Estas novas técnicas permitiram que essas cadeias lineares de carbono permanecessem estáveis em diversos tipos de solventes por mais de um ano, tempo suficiente para observar as medições utilizando a técnica da espectroscopia Raman e Ressonância magnética nuclear (RMN) [18]. Este resultado experimental tem atraído a comunidade científica para um melhor entendimento destas estruturas de carbono com propriedades físicas e químicas que dependem essencialmente das terminações. Portanto essas cadeias de carbono podem ser estabilizadas por diferentes terminações e dependendo do tipo, a cadeia de carbono pode ter comportamento próximo a um poliino ($-C\equiv C-$), no qual há uma alternância entre as ligações simples e triplas, ou cumuleno ($=C=C=$), onde temos ligações duplas cumulativas.

Estas estruturas baseadas em cadeias de carbonos finitas vêm sendo investigadas teoricamente no sentido de desenvolver nanoestruturas com propriedades ajustáveis com potenciais aplicações em Eletrônica Molecular, Ótica Quântica, Magnetoelétrica, entre outras [19-23]. Por exemplo, diversas investigações teóricas e alguns experimentos sobre cadeias lineares de carbono quando conectadas a partes de grafeno e nanotubos de carbono, apresentam interessantes propriedades condutoras [24-25]. Também, as propriedades moleculares destas estruturas são sensíveis ao comprimento do fio e ao grupo funcional ao qual estão conectadas. Resultados recentes mostram que para estas estruturas, o efeito da distorção de Peierls aumenta com tensão aplicada nas extremidades da cadeia linear, levando a um aumento do gap de energia. Estas estruturas de carbono com terminações sp^2 também são sensíveis a um efeito de tensão produzida pela torção axial, modificando as propriedades estruturais e energéticas [26].

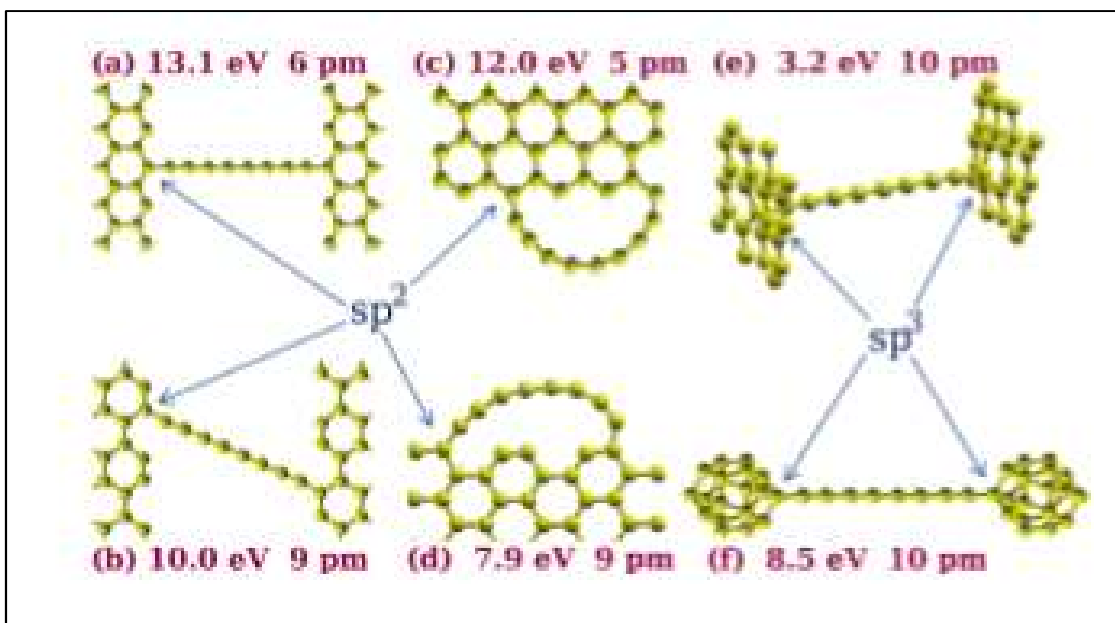


Figura 1.3: Cadeias de carbono com terminações sp^2 e sp^3 submetidas a uma tensão de torção axial. Observe nas figuras a, b ...f, a variação do *gap* HOMO-LUMO e o parâmetro geométrico BLA. Figura original extraída da Ref.[26].

Existem alguns trabalhos que correlacionam estas propriedades moleculares em função do parâmetro geométrico BLA (*do Inglês, Bond Length Alternation*). No entanto, a relação entre as propriedades moleculares destas cadeias de carbono e suas propriedades magnéticas nucleares, são escassas na literatura. Em parte, essa dificuldade, é devida a dependência dos valores do acoplamento J ser apenas entre os pares de núcleos de ^{13}C dificultando uma correlação direta entre as propriedades do sistema como um todo.

Com a finalidade de buscar uma melhor caracterização destas estruturas, definimos nesta seção um uma espécie de “média”, associado à alternância do acoplamento indireto spin-spin nuclear entre pares de ^{13}C adjacentes $J(\text{C}_i, \text{C}_{i+1})$, parâmetro definido como o **JCA** (*do inglês, J-Coupling Alternation*). Este parâmetro **JCA** apresenta resultados interessantes no que se refere a correlação com as propriedades moleculares, quando relacionamos com o aumento do comprimento destas cadeias e diferentes terminações, o que torna o parâmetro ideal para investigar essas propriedades no âmbito molecular (sistemas finitos). Esta é a idéia original proposta na presente tese.

No Capítulo 2, apresentamos de forma resumida, a metodologia utilizada para os cálculos das propriedades magnéticas dos sistemas estudados, apresentando a teoria não relativística de Ramsey para o cálculo das constantes de acoplamento indireto spin-spin nuclear e a blindagem magnética nuclear. Em seguida mostramos sua implementação na DFT, através da Teoria da Perturbação Finita (FPT; do inglês *Finite Perturbation Theory*) ou a Teoria da Perturbação sobre a soma de todos Estados da DFT (SOS-DFPT; do inglês, *Sum-Over-States Density Functional Perturbation Theory*).

No capítulo 3, apresentamos alguns resultados, fazendo um estudo sistemático via DFT da estrutura eletrônica de cumulenos $H_2C_nH_2(2 \leq n \leq 6)$, para os estados de menores multiplicidades de spin (singleto e tripleto). Para isso utilizamos diferentes funcionais da DFT (PBE, PW91 e B3LYP) associados aos conjunto de bases de Pople e da família aug-cc-pVXZ ($X=D,T$). Calculamos a geometria de equilíbrio, frequências vibracionais e seus respectivos pontos de mínimo para verificarmos a sua possível existência. Em seguida, definida a geometria de equilíbrio, analisamos as propriedades magnéticas, a blindagem magnética (método GIAO) e o acoplamento indireto spin-spin nuclear utilizando a aproximação não relativística de Ramsey, ambas implementadas no programa Gaussian 03 [27].

Na segunda parte dos resultados, avaliamos várias propriedades de cumulenos e poliinos, contendo até 20 átomos de carbono na estrutura, em conexão com o valor proposto para a alternância do acoplamento indireto spin-spin nuclear (JCA) calculado dentro da DFT. Primeiro, examinamos as constantes de acoplamento J entre os núcleos 1H e ^{13}C em relação à distância de separação. Em seguida calculamos entre núcleos vizinhos de ^{13}C considerando suas posições relativas nas cadeias de carbono. Conhecendo os valores dos acoplamentos entre os pares dos Núcleos de ^{13}C , calculamos os valores de JCA como uma função de várias propriedades moleculares, isto é, número de átomos de carbono, modos vibracionais, energia total e coesão, polarizabilidade média e gap de energia HOMO-LUMO, o que permite distinguir os cumulenos de poliinos e outras cadeias que possuem comportamentos similares com esses modelos.

No Capítulo 4, apresentamos a conclusão geral do trabalho. Por fim, nos apêndices, apresentamos alguns detalhes da metodologia utilizada, assim como tabelas com resultados complementares.

2.0 Fundamentação Teórica

Neste capítulo apresentamos uma revisão teórica e a metodologia utilizada para o desenvolvimento deste trabalho.

2.1 Propriedades magnéticas de sistemas moleculares.

Nesta seção, faremos uma revisão das expressões de Ramsey para as contribuições da blindagem magnética nuclear e acoplamento indireto spin-spin nuclear. Estes parâmetros da RMN foram implementados na DFT nos programas de estrutura eletrônica, Dalton [28-29] e Gaussian 03 [27], fundamentada na aproximação de Ramsey (30), não relativística.

2.1.1 O hamiltoniano efetivo de spin e parâmetros da RMN

Na presença de um campo magnético externo, a interação com o momento magnético nuclear é modificada devido a presença dos elétrons que circundam este núcleo, como uma espécie de blindagem magnética. Essas interações são extremamente complexas, e os principais parâmetros da RMN são encontrados a partir da equação da energia para o hamiltoniano efetivo de spin [10, 12, 31]. Neste caso parte dos elétrons não são levados em consideração e os núcleos são representados em termos do spin e momento magnético, através da equação:

$$\begin{aligned} \hat{H} = \sum_K \lambda_K \hbar \hat{B}^T \cdot (\hat{\mathbf{1}} - \hat{\sigma}_k) \cdot \hat{I}_k \\ + 1/2 \sum_K \sum_{L \neq K} \lambda_K \lambda_L \hbar^2 \hat{I}_K^T (\bar{D}_{KL} + \bar{K}_{KL}) \cdot \hat{I}_L \end{aligned} \quad 2.1$$

Onde γ_k é a razão giromagnética do núcleo k , \hat{B}^T é o campo magnético externo, $\hat{\mathbf{1}}$ é o tensor unitário, $\hat{\sigma}_k$ é o tensor blindagem magnética nuclear, \bar{D}_{KL} é o tensor de interação dipolar nuclear entre os núcleos K e L , \bar{K}_{KL} é o tensor de acoplamento spin-spin nuclear indireto reduzido entre os núcleos K e L , \hat{I}_K^T o operador vetor de spin do núcleo K e seu transposto, que tem uma relação com o momento de dipolo magnético dada por:

$$\hat{M} = \gamma_K \hbar \hat{I}_K. \quad 2.2$$

Realizando uma média da orientação nuclear, já que os núcleos possuem orientações isotrópicas, os tensores de blindagem e acoplamento spin-spin nuclear se tornam grandezas escalares, o tensor de interação dipolar nuclear $\bar{\bar{D}}_{KL}$ se anula, resultando para o hamiltoniano de spin:

$$\hat{H} = \sum_K \lambda_K \hbar (1 - \sigma_k) \hat{B}^T \cdot \hat{I}_k + 1/2 \sum_K \sum_{L \neq K} \lambda_K \lambda_L \hbar^2 K_{KL} \hat{I}_K^T \cdot \hat{I}_L \quad 2.3$$

$$\text{Com } \sigma_k = \frac{1}{3} \text{tr}(\hat{\sigma}_k) \text{ e } K_{KL} = \frac{1}{3} \text{tr}(\bar{\bar{K}}_{KL}).$$

Experimentalmente, o valor absoluto da constante σ_k é difícil de ser encontrado, sendo na prática utilizado o deslocamento químico δ_k (do inglês, chemical-shift), como parâmetro associado a blindagem, dado por:

$$\delta_k = \frac{\sigma_k^{ref} - \sigma_k}{1 - \sigma_k^{ref}} \cong \sigma_k^{ref} - \sigma_k \quad (\text{ppm}) \quad 2.4$$

onde σ_k^{ref} é um padrão de referência. Nos nossos cálculos utilizamos o tetra-metil-silano (TMS). Outro parâmetro da RMN é o acoplamento indireto spin-spin que pode ser obtido do acoplamento K_{KL} , através da relação:

$$J_{KL} = h \frac{\lambda_K \lambda_L}{2\pi \cdot 2\pi} K_{KL} \quad 2.5$$

Observe que tem-se uma vantagem em usar K_{KL} em vez de J_{KL} , em decorrência da dependência dos parâmetros λ_K (razão giromagnética nuclear), possibilitando uma comparação direta com outros elementos/isótopos sem levar em consideração esses fatores nucleares.

O hamiltoniano efetivo inclui interações do campo externo com os spins nucleares e entre pares de núcleos, em que os efeitos eletrônicos e de muitos corpos estão implícitos nos parâmetros de RMN, a saber, δ_k e J_{KL} . Este hamiltoniano (Eq. 2.3) mesmo

para campos intensos é capaz de descrever os espectros de RMN dos núcleos conhecidos. Além disso a solução deste hamiltoniano numa base de spins nucleares pode ser obtida com uma boa precisão mesmo para vários núcleos acoplados. Os parâmetros da RMN são fáceis de serem interpretados quimicamente, e podem ser transferíveis em ambientes químicos similares. Isto facilita a atribuição do espectro da RMN com grande precisão, sendo uma das características que contribuíram para a popularização da técnica [10]. Também, podemos alterar o hamiltoniano no sentido de incluir o efeito de elétrons desemparelhados, isto é, para sistemas de camada aberta.

2.1.2 Parâmetros do hamiltoniano de spin em termos da derivada da energia eletrônica

Para determinar os parâmetros da RMN em termos de métodos da estrutura eletrônica é necessário reescrever o hamiltoniano molecular na presença de um campo magnético externo \vec{B} numa forma que possamos identificá-los quando comparados em termos de uma expansão. Podemos assim de forma compacta expandir o hamiltoniano eletrônico na presença de um campo magnético externo \vec{B} e momento magnético nuclear \vec{M}_K em torno do campo e com momentos magnéticos nulos, considerando até termos de segunda ordem

$$E(\vec{B}, \vec{M}) = E_0 + \frac{1}{2} \vec{B}^T \bar{E}^{20} \vec{B} + \sum_k \vec{B}^T \bar{E}_k^{11} \vec{M}_k + \sum_{K \neq L} \vec{M}_K^T \bar{E}_{KL}^{02} \vec{M}_L \quad 2.6$$

Onde,

$$\bar{E}^{20} = \frac{d^2 E(\vec{B}, \vec{M})}{d\vec{B}^2} \Big|_{\vec{B}, \vec{M} = \vec{0}} \quad 2.7$$

$$\bar{E}_K^{11} = \frac{d^2 E(\vec{B}, \vec{M})}{d\vec{B} d\vec{M}_K} \Big|_{\vec{B}, \vec{M} = \vec{0}} \quad 2.8$$

$$\bar{\bar{E}}_{KL}^{02} = \frac{d^2 E(\vec{B}, \vec{M})}{d\vec{M}_K d\vec{M}_L} \Big|_{\vec{B}, \vec{M} = \vec{0}} \quad 2.9$$

O tensor $\bar{\bar{E}}^{20}$ representa a magnetizabilidade molecular, e não entra no hamiltoniano da RMN. Os termos de primeira ordem estão ausentes na expansão de energia para moléculas de camada fechada assim como as contribuições de ordens mais elevadas. Servindo assim de justificativa para o hamiltoniano efetivo de spin (Eq. 2.3) no qual somente termos bilineares em relação ao campo magnético externo e momentos magnéticos nucleares estão presentes. Os principais termos da RMN utilizados nesta tese para a elucidação estrutural dos compostos são as constantes de blindagem e os acoplamentos indiretos spin-spin.

2.2 O hamiltoniano eletrônico molecular

O hamiltoniano eletrônico molecular não relativístico na presença do campo magnético externo \vec{B} , e momentos magnéticos nucleares, assume a forma:

$$\begin{aligned} \hat{H}(\vec{B}, \vec{M}) = & \frac{1}{2} \sum_i \pi_i^2 - \sum_i \vec{m}_i \cdot \vec{B}^{tot}(r_i) - \sum_{iM} \frac{z_k}{r_{iM}} - \frac{1}{2} \sum_{i \neq k} \frac{1}{r_{ik}} \\ & - \sum_{k \neq l} \frac{z_k z_l}{R_{kl}} - \sum_K \vec{\mu}_K \cdot \vec{B}^{tot}(r_K) + \sum_{K \neq L} \vec{\mu}_K^T \bar{\bar{D}}_{KL} \vec{M}_L \end{aligned} \quad 2.10$$

onde r_{ik} , r_{iM} , R_{MN} são as distancias entre os elétrons i e j , a distância entre o elétron i e o núcleo M e a distância entre os núcleos M e N , respectivamente. z_k representa o número atômico do núcleo k , \vec{m}_k é o momento de dipolo permanente

$$\vec{m}_K = -g\mu_B \vec{s}_K \quad 2.11$$

onde \vec{s}_K é o spin eletrônico, μ_B é o magnéton de Bohr, e π_i é o operador momento, dado por :

$$\pi_i = -i\nabla_i + \hat{A}^{Tot.}(\mathbf{r}_i) \quad 2.12$$

O potencial vetor $\vec{A}^{tot}(r_i)$ na posição do elétron i se relaciona com o vetor indução magnética $\vec{B}^{tot}(r_i)$ de acordo com a equação:

$$\vec{B}^{tot}(r_i) = \nabla_i \times \vec{A}(r_i) \quad 2.13$$

2.2.1 Expressão de Ramsey para o tensor de blindagem magnética nuclear e tensor de acoplamento indireto spin-spin nuclear.

Vamos apresentar nesta seção uma aproximação para a blindagem e as constantes de acoplamento indireto spin-spin Nuclear, as chamadas expressões de Ramsey [30, 32], onde utilizamos essa aproximação para efetuar os cálculos.

Comparando a expressão da energia eletrônica molecular na presença de um campo magnético externo (eq. 2.3) com o hamiltoniano efetivo de spin (eq. 2.6) nos identificamos o \bar{E}_K^{11} (eq. 2.8) como o tensor de blindagem magnética nuclear:

$$\bar{\sigma}_k = \bar{E}_K^{11} + \bar{1} \quad 2.14$$

$$\bar{K}_{MN} = \bar{E}_{MN}^{02} - \bar{D}_{MN}. \quad 2.15$$

Nossos cálculos de estrutura eletrônica, todos os elementos do tensor de blindagem, tem a mesma exatidão para todos os componentes. É comumente utilizado o traço do tensor, para uma comparação com o experimento σ_{iso} (componente isotrópica). Para fins de análise, o tensor $\bar{\sigma}_k$, é separado em duas contribuições, a contribuição diamagnética e paramagnética.

$$\bar{\sigma}_k = \bar{\sigma}_k^{dia} + \bar{\sigma}_k^{para}. \quad 2.16$$

Desta maneira a expressão de Ramsey [30] para o tensor de blindagem magnética nuclear e para as constantes de acoplamento spin-spin nuclear J_{kl} indireto sobre todos os estados eletrônicos assume a forma tradicional:

$$\bar{\sigma}_k = \langle 0 | \hat{h}_{KL}^{Dia} | 0 \rangle - 2 \sum_{S>0} \frac{\langle 0 | \hat{h}_K^{Orb} | S \rangle \langle S | h_L^{PSO} | 0 \rangle^T}{E_0 - E_S} \quad 2.17$$

$$J_{KL} = \langle 0 | \hat{h}_{KL}^{DSO} | 0 \rangle - 2 \sum_{S>0} \frac{\langle 0 | \hat{h}_K^{DSO} | S \rangle \langle S | \hat{h}_L^{DSO} | 0 \rangle^T}{E_0 - E_S} \quad 2.18$$

$$-2 \sum_T \frac{\langle 0 | \hat{h}_K^{FC} + h_K^{SD} | T \rangle \langle T | \hat{h}_K^{FC} + \hat{h}_K^{SD} | 0 \rangle^T}{E_0 - E_T}$$

Para os cálculos da Blindagens, não há contribuição de spin. Por outro lado, para os cálculos das constantes de acoplamento spin-spin nuclear J, as contribuições paramagnéticas são normalmente mais importantes, apesar que as contribuições orbitais em algumas situações possam dominar. O Operador relativo a contribuição diamagnética, orbital, Diamagnética Spin-Orbita (DSO), paramagnética Spin- Orbita (PSO) mesma aproximação não relativística são respectivamente:

$$\hat{h}_{KL}^{Dia} = \frac{\alpha^4}{2} \sum_i \frac{(\vec{r}_{i0} \vec{r}_{iL}) \hat{I}_3 - \hat{r}_{iK} \hat{r}_{i0}^T}{r_{iK}^3} \quad 2.19$$

$$\hat{h}_{KL}^{orb} = \frac{1}{2} \sum_i \hat{L}_{i0} \quad 2.20$$

$$\hat{h}_{KL}^{DSO} = \frac{\alpha^4}{2} \sum_i \frac{(\hat{r}_{iK}^T \hat{r}_{iL}) I_3 - \hat{r}_{iK} \hat{r}_{iL}^T}{r_{iK}^3 r_{iL}^3} \quad 2.21$$

$$\hat{h}_{KL}^{PSO} = \frac{\alpha^2}{2} \sum_i \frac{\hat{r}_{iK} \times \vec{p}_i}{r_{iK}^3} \quad 2.22$$

Onde α é a constante de estrutura fina e \hat{r}_{iK} é o vetor posição do elétron i relativo ao núcleo K , \hat{L}_{i0} é o operador momento angular de dois elétrons, \vec{p}_i é o momento conjugado do elétron i de spin \hat{s}_i . A soma é sobre os diferentes estados singletos em relação a um estado de referência.

O operador de contato de Fermi (FC) e o Spin-dipolar são dados por:

$$\hat{h}_K^{FC} = -\frac{8\pi\alpha^2}{3} \sum_i \delta(r_{iK}) \vec{m}_i \quad 2.23$$

$$\hat{h}_K^{SD} = \alpha^2 \sum_i \frac{3(\hat{s}_i^T \hat{r}_{iL}) r_{iK} - r_{iK}^2 \hat{s}_i}{r_{iK}^5} \quad 2.24$$

Onde a soma é sobre os estados tripletos.

Estas expressões apresentam claramente os diferentes mecanismos que contribuem para o cálculo das constantes de acoplamento spin-spin nuclear, no formalismo da teoria de perturbação independente do tempo. Observe que a soma se estende a todos os estados excitados, o que não é acessível dentro da DFT. Na prática as constantes de acoplamento spin-spin nuclear evoluem como propriedades de segunda ordem numa teoria de função resposta linear.

Obter precisão em cálculos de constantes de acoplamento escalar spin-spin é uma tarefa mais complexa que cálculos de constante de blindagem magnética nuclear. Isto se deve primeiramente ao fato de que na teoria não relativística de Ramsey [33], são quatro as contribuições que descrevem o valor teórico da constante de acoplamento

escalar spin-spin J_{kl} : o termo diamagnético spin órbita (DSO), o paramagnético spin órbita (PSO), o spin dipolar (SD) e o termo de contato de Fermi (FC). Embora na maioria dos casos o termo FC descreva quase que totalmente o valor da constante, as outras contribuições não podem *a priori* ser desprezadas, o que aumenta a necessidade de maiores esforços computacionais. Segundo, os termos FC e SD envolvem perturbações em estado excitado tripleto, o que requer uma descrição flexível da estrutura eletrônica molecular; e, finalmente, para que um cálculo descreva com precisão o termo FC é necessário que descreva com precisão a densidade eletrônica na posição nuclear, o que são melhores obtidos por orbitais tipo Slater (STO) devida a suas características assintóticas. Essa precisão é mais difícil obter utilizando as funções de base gaussianas, as quais são usados na maioria dos cálculos *ab initio*.

Como uma boa precisão nos cálculos das constantes de acoplamento indireto spin-spin nuclear depende de uma boa descrição da densidade eletrônica na posição nuclear, eles são sensíveis aos efeitos relativísticos. Existem algumas aproximações onde os efeitos relativísticos são incluídos nos cálculos destes acoplamentos, por exemplo o método ZORA [34] em que se aplica para o cálculo de diversas propriedades atômicas/moleculares onde existe átomos pesados.

2.3 Métodos computacionais utilizados para cálculos dos parâmetros da RMN

2.3.1 O problema do calibre

Nos cálculos do tensor blindagem magnética existe um problema relacionado a escolha do calibre para o potencial vetor \vec{A} . Teoricamente podemos escolher livremente o calibre, dado a relação:

$$\vec{A} = \frac{1}{2} \vec{B} \times \vec{r} \quad 2.25$$

Bem como

$$\vec{A} = \frac{1}{2} \vec{B} \times (\vec{R} - \vec{0}) \quad 2.26$$

Ambas satisfazendo a equação de Maxwell

$$\nabla \cdot \vec{B}_0(\mathbf{r}) = 0 \quad 2.27$$

Para uma função de onda exata, temos resultados que independe da origem, mas na prática utilizamos um conjunto de base finita, e em geral depende da escolha desta base, produzindo uma imprecisão maior para o termo paramagnético em comparação ao diamagnético [35]. A razão disto é que o termo diamagnético depende apenas do estado fundamental, enquanto o termo paramagnético, depende dos também dos estados excitados dos orbitais moleculares. Para resolver o problema de calibre, utiliza-se dois métodos IGLO (*Individual Gauge for Localized Orbitals*) e GIAO (*Gauge Including Atomic Orbitals*) descritos abaixo.

2.3.2 O método GIAO

No método GIAO (*Gauge Including Atomic Orbitals*), os elementos da matriz hamiltoniana são dados em termos de uma base de orbitais atômicos dependente do campo magnético. As funções da base são explicitamente dependente deste campo, incluindo uma dependência de um fator de fase complexo, referindo a posição da função de base (normalmente a posição nuclear). Tais orbitais são conhecidos como LAO (*London Atomic Orbitals*) e o calibre de GIAO. Os elementos da matriz que envolvem os GIAO's contém diferentes potenciais vetores, removendo assim uma origem absoluta para definir estes potenciais. No método GIAO define-se para cada átomo, independente, uma origem para o potencial vetor do campo magnético externo.

2.3.4 O método IGLO

O método IGLO (*Individual Gauge for Localized Orbitals*) foi o primeiro a permitir em estudo sistemático do tensor de blindagem magnética nuclear em sistemas maiores. Neste método utiliza-se o orbital molecular (OM) como origem de modo a minimizar o valor absoluto da contribuição paramagnética. Uma vantagem deste método em relação ao método GIAO é o custo computacional, por tornar possível aproximações especiais

oriundas de integrais de dois elétrons. Deve-se então escolher um conjunto base localizada apropriada para o emprego desse método.

2.4 Cálculo dos parâmetros da RMN utilizando a DFT de Kohn-Sham

Neste capítulo, damos uma visão geral da teoria funcional da densidade (DFT) [40] e do método utilizado para implementação das propriedades magnéticas presentes neste trabalho.

2.4.1. Teoria do Funcional da Densidade

No final da década de 1920, L. H. Thomas [36] e E. Fermi [37] propuseram um método para determinar a estrutura eletrônica de átomos a partir da densidade eletrônica. Mais tarde P. A. M. Dirac [38] em 1929 introduziu o termo de troca e o método passou a ser conhecido como o método de Thomas-Fermi-Dirac. Em 1951, Slater generalizou as idéias de Fock definindo um termo de troca a partir da função monodeterminantal do sistema [39]. Com isso eles deram o primeiro passo para que na década 1960, W. Kohn, P. Hohenberg e J. Sham [40, 41] propusessem a estrutura teórica da teoria do funcional da densidade (DFT). No primeiro artigo os autores estabelecem dois teoremas. O primeiro legitima como a variável básica a densidade eletrônica no estado fundamental $\rho(\mathbf{r})$, substituindo assim a função de onda no estado fundamental do sistema de N elétrons. O segundo teorema garante a existência de um princípio variacional para o funcional de energia $E[\rho(\mathbf{r})]$ no estado fundamental. Tais teoremas são demonstrados de uma maneira simples.

Teorema 1: A função de onda do estado fundamental e todas as propriedades deste estado são funcionais da densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$.

Teorema 2: A energia do estado fundamental $E[\rho(\mathbf{r})]$ é mínima para a densidade exata $[\rho(\mathbf{r})]$

$$E[\rho(\mathbf{r})] = \langle \psi | \hat{T} + \hat{U}_{EE} + \hat{V}_{NE} | \psi \rangle \quad 2.28$$

2.4.2 O método de Kohn-Sham

Em 1965, Kohn [40] e Sham [41] foram os primeiros a apresentar uma estratégia para o cálculo de estrutura eletrônica de sistema envolvendo muitas partículas com o uso do funcional $E[\rho(\mathbf{r})]$. Como vimos anteriormente, tanto o funcional energia cinética (interagente) quanto o funcional energia de interação elétron-elétron (clássico + quântico) são desconhecidos. No entanto eles são universais, já que se aplicam igualmente para todos os sistemas multi-eletrônico sob a presença de um campo externo, e assim a soma desses dois funcionais universais também é um funcional universal (da densidade de estado fundamental ρ_0), denotado por $E[\rho(\mathbf{r})] = T[\rho(\mathbf{r})] + E_{EE}[\rho(\mathbf{r})]$. Sendo assim o funcional energia do estado fundamental assume a forma:

$$[\rho(\mathbf{r})] = F_0[\rho] + \langle \psi_0 | V_{NE} | \psi_0 \rangle \quad 2.29$$

Mesmo desconhecendo a forma explícita do funcional densidade $T[\rho(\mathbf{r})]$, podemos obter uma forma equivalente em termos da função de onda no estado fundamental, que pode ser obtida a partir da verdadeira densidade $[\rho(\mathbf{r})]$ (primeiro teorema de H.K), que juntamente com o termo de interação elétron-elétron, define o funcional da densidade $F[\rho(\mathbf{r})]$, como sendo:

$$F[\rho(\mathbf{r})] = \langle \psi_0[\rho(\mathbf{r})] | (T + V_{EE}) | \psi_0[\rho(\mathbf{r})] \rangle \quad 2.30$$

O funcional $T[\rho(\mathbf{r})]$ pode ser escrito como a soma de dois termos, $T_S[\rho(\mathbf{r})]$, a energia cinética exata de um sistema de N elétrons não interagentes imerso num potencial externo, \hat{V}_{NE} , com a densidade eletrônica equivalente a densidade do sistema real; e $T_{S \text{ não class.}}[\rho(\mathbf{r})]$, a energia cinética não clássica, onde está incluso os efeitos de correlação. O funcional, $E_E[\rho(\mathbf{r})]$ também pode ser dividido em duas partes: $H_{EE}[\rho(\mathbf{r})]$, a energia de interação eletrostática clássica (energia de Hartree), e a parte não clássica, $E_{\text{não class.}}[\rho(\mathbf{r})]$. Então, podemos escrever $F[\rho(\mathbf{r})]$, como:

$$F[\rho(\mathbf{r})] = T_S[\rho(\mathbf{r})] + H_{EE}[\rho(\mathbf{r})] + E_{XC}[\rho(\mathbf{r})] \quad 2.31$$

$$= H_{EE}[\rho(\mathbf{r})] + G[\rho(\mathbf{r})]$$

Onde $G[\rho(\mathbf{r})] = T_S[\rho(\mathbf{r})] + E_{XC}[\rho(\mathbf{r})]$ é um funcional universal da densidade e $E_{XC}[\rho(\mathbf{r})]$ é a energia de troca e correlação, definida como:

$$\begin{aligned} E_{XC}[\rho(\mathbf{r})] &= T_{S \text{ não class.}}[\rho(\mathbf{r})] + E_{\text{ não class.}}[\rho(\mathbf{r})], & 2.32 \\ &= \{T[\rho(\mathbf{r})] - T_S[\rho(\mathbf{r})]\} - \{E_{EE}[\rho(\mathbf{r})] - \\ &H_{EE}[\rho(\mathbf{r})]\} \end{aligned}$$

Tudo que não se sabe calcular está dentro do funcional de troca e correlação, de tal forma que o problema eletrônico a princípio estaria resolvido se soubéssemos sua forma exata.

Para resolver as equações de Kohn-Sham utiliza-se as funções-base para expandir a densidade eletrônica do sistema de referência. O potencial efetivo $V_s(\mathbf{r})$ deve ser escolhido de tal forma que a densidade eletrônica do sistema não interagente no estado fundamental seja igual a densidade do estado fundamental do sistema real, ou seja:

$$\rho_S(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \sum_{\text{todos } \sigma} |\varphi_i|^2 = \rho(\mathbf{r}) \quad 2.33$$

Com $\varphi_i(\mathbf{X}) = \varphi_i(\mathbf{r}, \sigma)$ ortonormais, ou seja $\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \delta_{ij}$. Estes orbitais são chamados de orbitais de Kohn-Sham.

A energia cinética do sistema não interagente pode ser obtida por meio de

$$T_S[\rho(\mathbf{r})] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \langle \varphi_i(\mathbf{x}_i) | \nabla_i^2 | \varphi_i(\mathbf{x}_i) \rangle \quad 2.34$$

E assim a funcional energia total eletrônica fica em termos dos orbitais de um elétron,

$$E[\rho(\mathbf{r})] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \int \varphi_i(\mathbf{x}_i) \nabla_i^2 \varphi_i(\mathbf{x}_i) d\mathbf{r} - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{x})\rho(\mathbf{x}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \quad 2.35$$

$$+ E_{XC}[\rho(\mathbf{r})] - \sum_{A=1}^M \int \frac{Z_A \rho(\mathbf{x})}{|\mathbf{r}-\mathbf{R}_A|} d\mathbf{r}$$

Substituindo pela densidade eletrônica dada na eq. (3.31) obtemos

$$E[\rho(\mathbf{r})] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \int \varphi_i(\mathbf{x}_i) \nabla_i^2 \varphi_i(\mathbf{x}_i) d\mathbf{r} \quad 2.36$$

$$- \frac{1}{2} \iint \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{|\varphi_i(\mathbf{r})|^2 |\varphi_j(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}'$$

$$+ \sum_{i=1}^n \int |\varphi_i(\mathbf{r})|^2 \hat{V}_{xc} d\mathbf{r} - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \int \frac{Z_A |\varphi_i(\mathbf{r})|^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{R}_A|} d\mathbf{r}$$

Onde \hat{V}_{XC} representa o operador associado à energia de troca-correlação $E_{XC}[\rho(\mathbf{r})]$. De acordo com o teorema variacional, realizando uma variação em relação aos orbitais $\{\varphi_i\}$, com o vínculo que a carga eletrônica total seja fixa, ou seja, $\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N$, obtemos a energia mínima do sistema. Ao invés de utilizar a variação em termos da densidade, apenas incluímos a condição de vínculo em termos das funções de onda de um elétron

$$\{\delta\{E - \varepsilon_k\} \int \sum_{i=1}^N \varphi_i^* \varphi_i d\mathbf{r}\} = 0 \quad 2.37$$

onde ε_k é o multiplicador de Lagrange associado ao orbital de um elétron φ_k . Obtemos assim N equações de um elétron, conhecidas como equações de Kohn-Sham

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_k^2 + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{XC} - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\mathbf{r}-\mathbf{R}_A|} \right] \varphi_k(\mathbf{r}) = \varepsilon_k \varphi_k(\mathbf{r}) \quad 2.38$$

$k = 1, 2, \dots, N$ e V_{XC} representa o potencial de troca e correlação que atua como operador multiplicativo sobre os orbitais $\varphi_k(\mathbf{r})$, e é definido como sendo:

$$V_{XC} = \frac{\delta E_{XC}}{\delta n} \quad 2.39$$

Os três termos de interação dentro do colchete da eq. (3.36) podem ser identificados como o potencial efetivo de Kohn-Sham do sistema não interagente com mesma densidade, equação (3.31), ou seja:

$$V_S(\mathbf{r}) = \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{XC} - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|} \quad 2.40$$

Notando que $\sum_{i=1}^n \varepsilon_i = \sum_{i=1}^N \langle \varphi_i | \varepsilon_i | \varphi_i \rangle = \sum_{i=1}^N \langle \varphi_i | \frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_S | \varphi_i \rangle$, temos:

$$E = \sum_{i=1}^n \varepsilon_i - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{x})\rho(\mathbf{x}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{XC}[\rho(\mathbf{r})] - \int \rho(\mathbf{r})V_{XC} d\mathbf{r} \quad 2.41$$

$$+ \int \rho(\mathbf{r})V_{XC} d\mathbf{r} - \sum_{A=1}^M \int \frac{Z_A \rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|} d\mathbf{r}$$

Assim podemos reescrever a eq. (3.34) da seguinte forma:

$$E = \sum_{i=1}^n \varepsilon_i - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{x})\rho(\mathbf{x}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{XC}[\rho(\mathbf{r})] - \int \rho(\mathbf{r})V_{XC} d\mathbf{r} \quad 2.42$$

Como o potencial $V_S(\mathbf{r})$ depende da densidade $\rho(\mathbf{r})$, as eqs. (2.38), (2.36) e (2.31), devem assim ser resolvidas usando um procedimento auto-consistente. O processo para resolver a equação de Kohn-Sham é dado pelos seguintes passos: i) Inicialmente uma densidade tentativa $\rho(\mathbf{x})$ é construída, utilizada em (3.38) para obter o potencial efetivo $V_S(\mathbf{r})$; ii) que inserido na eq. (2.36), resulta nos conjuntos $\{\varphi\}$ e $\{\varepsilon\}$ e encontramos a nova densidade a partir de (2.31), que será utilizada como uma

densidade de entrada para a próxima interação, até que a auto-consistência seja atingida para um dado critério de convergência.

2.4.3 Aproximações para o funcional de troca e correlação

A mais simples das aproximações para descrever o funcional de troca e correlação é a Aproximação da Densidade Local (LDA, do inglês *Local Density Approximation*). Nesta aproximação a densidade é tratada localmente como a densidade de um gás de elétrons uniforme onde $[\rho(\mathbf{r})]$ varia suavemente nas proximidades de \mathbf{r} .

A primeira aproximação da densidade local para a energia de troca foi proposta por P. A. M. Dirac em 1930 (38) utilizando o modelo de Thomas-Fermi [42] no método conhecido como Thomas-Fermi-Dirac.

$$E_{LDA}^{X,Dirac}[\rho] = -C_X \int \rho^{4/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad 2.43$$

onde a constante C_X é dada por:

$$C_X = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \quad 2.44$$

Os resultados obtidos com o funcional (2.41) eram extremamente modestos. Entretanto, as irregularidades eram principalmente devido à natureza das aproximações para a funcional energia cinética no modelo inicial de Thomas-Fermi, e não ao termo de troca proposto por Dirac. Uma grande melhoria do método foi proposta pelo modelo de Thomas-Fermi-Dirac-Weizsacker [43], incluindo uma correção de gradiente para o termo do funcional da energia cinética de Thomas-Fermi.

A aproximação da densidade local de spin (LSDA), inicialmente proposta por J. C. Slater [44, 45], representa uma generalização da aproximação LDA, introduzindo a dependência de spin dentro do funcional, úteis na descrição de sistemas sujeitos a

campos magnéticos externos, sistemas polarizados e sistemas que levam em consideração os efeitos de spin. Dentro da LSDA, o funcional de troca é escrito como:

$$E_{LSDA}^X[\rho] = -2^{1/3} C_X \int (\rho_\alpha^{4/3} + \rho_\beta^{4/3}) dr \quad 2.45$$

Nesta equação, α e β são respectivamente os spins up e down. Para sistemas de camadas fechadas α e β são iguais, e a LSDA assume a mesma forma do LDA.

O funcional LDA sofre vários problemas quando aplicado a sistemas reais de interesse que não se comportam como um gás uniforme. Por exemplo, ele superestima a energia de correlação em aproximadamente 100% [46]. Assim, tentativas para melhorar a aproximação LDA tem sido feita introduzindo-se as chamadas correções não locais, importantes, por exemplo, nas previsões energéticas de reações químicas. A não homogeneidade da densidade eletrônica em um sistema finito pode ser medida através de seu gradiente. Assim, na aproximação do gradiente generalizado (GGA, do inglês *Generalized-Gradient Approximation*) o termo de troca e correlação assume a forma funcional,

$$E_{XC}^{GGA}[\rho] = [\rho^\alpha, \rho^\beta] = \int f(\rho^\alpha, \rho^\beta, \nabla\rho^\alpha, \nabla\rho^\beta) \quad 2.46$$

onde f é alguma função das densidades de spin e seus gradientes. Este método é referido como sendo uma aproximação não local. $E_{XC}^{GGA}[\rho]$ é usualmente separado em duas partes, uma de troca e outra de correlação, as quais são modeladas separadamente:

$$E_{XC}^{GGA} = E_X^{GGA} + E_C^{GGA} \quad 2.47$$

Existem ainda os funcionais chamados de híbridos, que levam este nome por misturarem o termo de troca de Hartree-Fock no funcional de troca DFT.

Em nosso trabalho, empregamos ao nível de GGA, os funcionais de troca-correlação de Perdew-Wang de 1991 (PW91) [47, 48] e a implementação de Perdew,

Burke, e de Ernzerhof, 1996 (PBE) [49]. Também, consideramos os coeficientes semi-empíricos introduzidos por Becke [50]

$$E_{XC}^{B3LYP} = (1 - a)E_{XC}^{LSD} + aE_{XC}^{\lambda=0} + bE_X^{B88} + cE_C^{LYP} + (1 - c)E_C^{LSD} \quad 2.48$$

O funcional híbrido B3LYP é bastante recomendado para cálculos de propriedades magnéticas de sistemas moleculares.

2.4.4 Funções de base

Para resolver tanto as equações de HF, como as equações advindas dos métodos pós-HF, e também da DFT de KS podemos utilizar alguns tipos de funções de base. Nesta seção faremos uma discussão qualitativa de funções-base gaussianas. O cálculo de funções de bases adequadas tem o objetivo de tornar nossos cálculos mais simples, e em boa parte mais eficientes, permitindo deste modo, uma melhor aproximação do resultado. Entretanto, não há uma “base ótima”, capaz de nos dar uma resposta exata para os nossos cálculos. Contrariamente, há necessidade de compromisso entre um “bom nível” de cálculo e uma “boa base”. Significa dizer que os resultados numéricos sejam consistentes quando comparados aos dados experimentais.

2.4.5 Orbitais tipo gaussianos.

Um dos primeiros conjuntos de funções-base usado com sucesso foi o conjunto de *orbitais tipo Slater* (STO, do inglês *Slater type orbital*) [45], composto de funções de base hidrogenóides modificadas centradas nos núcleos atômicos. Estas funções apresentam, em sua expressão matemática, um decaimento exponencial do tipo $e^{-\xi r}$, sendo r a distância ao núcleo e ξ , um parâmetro ajustável e função de algum critério predeterminado, como por exemplo, a energia mínima. Para o cálculo de função de onda eletrônica, a função de Slater é a que nos dá melhores resultados, no entanto torna as integrais de dois centros mais difíceis de serem resolvidas, exigindo um esforço computacional muito grande.

As funções tipo Slater podem ser substituídas por combinações de *funções tipo gaussianas* (i.e., tipo $e^{-\xi r}$) que decaem exponencialmente com o quadrado da distância nuclear. Estas permitem uma resolução mais eficiente das integrais de energia que aparecem na equação de uma partícula. As funções gaussianas não são boas funções de base, principalmente, por ter o comportamento funcional diferente do comportamento do orbital atômico molecular. Um caminho encontrado para vencer este problema é usar uma combinação linear de funções gaussianas primitivas ϕ_p^{GF} . Estas combinações lineares são chamadas de contrações, ou mais especificamente funções gaussianas contraídas, e são representadas pela seguinte equação:

$$\phi_v^{CGF}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A) = \sum_{p=1}^L d_{pv} \phi_p^{GF}(\alpha_{pv}, \mathbf{r} - \mathbf{R}_A), \quad 2.49$$

onde L é o número de gaussianas contraídas, d_{pv} são os coeficientes de contração. Cada ϕ_p^{GF} tem uma dependência funcional no expoente do orbital gaussiano, α_{pv} .

Um procedimento que é muito comum de ser realizado é ajustar um orbital do tipo Slater com uma combinação linear de $L = 1, 2, 3 \dots$ funções Gaussianas primitivas. Podemos representar este conjunto de funções de base de maneira geral como sendo STO-LG.

O conjunto de base mínima mais comum é STO-LG onde L é um número inteiro e representa o número de funções gaussianas primitivas que incluem uma única função de base. O conjunto de funções-base mais simples é definido como conjunto de base mínimo. As bases mínimas mais comuns são do tipo: STO-3G, STO-4G ou STO-6G. Outras contrações conhecidas são representadas, por exemplo, como 6-311++G. Neste último tipo de base os sinais “++” representam a inclusão de funções difusas. Um sinal “+” significa que estamos considerando os orbitais do tipo p para os átomos mais pesados. Quando temos “++”, estamos simbolizando com esta sigla que além de termos uma função do tipo p para os átomos mais pesados estamos considerando também orbitais do tipo p e s para os átomos mais leves. Por exemplo, se tivermos uma base do tipo 6-31G, o número 6 indica a quantidade de funções de gaussianas somadas para descrever

o orbital de camada interna. O número três informa a quantidade de funções gaussianas que incluem o primeiro orbital do tipo STO. O número 1, indica as funções gaussianas somadas pelo segundo orbital do tipo STO. Isto significa que estamos somando 6 gaussianas para o orbital de camada interna, três gaussianas para o primeiro orbital de valência do tipo STO e 1 gaussiana para o segundo orbital do tipo STO.

Nesta tese utilizamos, dentre outros tipos de funções-base, uma base do tipo 6-311++G(2df,2pd). O termo (2df,2pd) significa que estamos considerando duas funções do tipo $2d$ e uma do tipo f , para levar em consideração funções de polarização nos átomos mais pesados. Além disso, estamos considerando duas funções do tipo p e uma do tipo d para considerar funções de polarização para os átomos mais leves.

Outros conjuntos de funções-base também conhecidos e que dão bons resultados são as bases correlacionadas de Dunning [51] do tipo dupla-zeta, tripla-zeta e quádrupla-zeta, etc. Neste conjunto existem várias funções de base que correspondem a cada orbital atômico. Estes incluem orbitais de valência e orbitais de caroço ou somente orbitais de valência. Dentro deste conjunto, as bases mais comumente usadas são dos tipos cc-pVXZ e aug-cc-pVXZ ($X=D, T, Q, 5, 6$).

Para o cálculo das propriedades magnéticas da RMN de sistemas moleculares utiliza-se conjunto de bases adaptadas. Para o cálculo do tensor de blindagem magnética utilizam-se muito os conjuntos de base IGLO, IGLO II, IGLO III [52]. Para o cálculo dos acoplamentos indiretos spin-spin nucleares (J) podemos destacar conjunto de base B3LYP/6-311+(d,p)-J e aug-cc-pVTZ-J, desenvolvido por F. Provasi e Stephan P.A Sauer [53-55].

2.5 Aproximações FPT e CDFT

Como exposto na subseção (2.1.2) os parâmetros da RMN podem ser expressos como uma segunda derivada parcial da energia eletrônica total, com relação a duas perturbações. No entanto, é vantajoso calcular parâmetros de RMN, ao invés de utilizando as equações (2.17) e (2.18) onde empregando a teoria da perturbação, para calcular a contribuição paramagnética, utilizaremos a DFT, já que essa contribuição depende apenas da função de onda no estado fundamental.

Contribuições paramagnéticas são mais complexas de serem calculadas (já que são muito mais sensíveis a estrutura eletrônica e geometria). Estas contribuições depende da resposta linear da função de onda multi-eletrônica, de um sistema submetido uma perturbação externa (por ex: campo magnético). Para avaliar esta resposta ao campo aplicado, utilizamos o Coupled Hartree-Fock (ICC), e coupled DFT (CDFT) (assim chamada teoria da resposta), a Teoria da preturbação Finita (FPT; do ingles *Finite perturbation Theory*) ou a soma sobre todos os estados da DFT perturbada (SOS-DFPT; do inglês, *Sum-Over-States Density Functional Perturbation Theory*) são normalmente utilizados.

Em abordagens baseadas na DFT, o termo paramagnética é calculado através da resolução das equações dos orbitais Kohn-Sham (KS) para um sistema na presença de uma perturbação λ

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_k^2 + v_{eff} + \lambda \hat{H}_u \right] \varphi_{kl}(\lambda) = \varepsilon_k(\lambda) \varphi_k(\lambda) \quad 2.50$$

em que \hat{H} é o operador ligado com o tipo particular de perturbação, v_{eff} é o potencial efetivo de KS. Na Teoria da perturbação Finita, a equação (2.50) é resolvido da mesma forma auto-consistente que as equação KS não perturbada. Os elementos da matriz adicionais correspondente ao operador de perturbação λH são adicionados matriz de Fock. Um valor apropriado do parâmetro λ deve ser escolhida com a finalidade de estimar corretamente a resposta linear da matriz de densidade de KS. Alternativamente,

podemos resolver a equação (2.50) expandindo todos os termos em potências do parâmetro λ até primeira ordem, e excluir os termos de ordem zero, uma vez que estes satisfazem as equações não perturbada. Em seguida, o parâmetro λ pode ser eliminado a partir das equações resultantes, devido à dependência linear sobre a função de onda

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla_k^2 + v_{eff}^0 \right] \phi_k^1 + \left[\hat{H}^1 + v_{eff}^1 \right] \phi_k^0 = \epsilon_k^0 \phi_k^1 \quad 2.51$$

Estas perturbações acopladas nas equações de Kohn-Sham Equações (CPKS; do inglês, *Coupled Perturbed Kohn-Sham Equations*) são base para a CDFT [56-57]. Um método análogo baseado na aproximação de Hartree-Fock é chamado de Hartree-Fock acoplado (CHF, do inglês *Coupled Hartree-Fock*) [58]. Os orbitais moleculares perturbados são acoplados uns com os outros por v_{eff}^1 , o que implica que as equações devem ser resolvidos auto-consistentemente como na abordagem FPT.

Para o caso de uma perturbação devido ao campo magnético, a situação é um pouco mais complicada. À medida que a densidade eletrônica não tem nenhum termo linear na expansão em potências, os potenciais de troca e correlação $v_{xc}(\rho, \nabla\rho)$ comumente usado em DFT também não têm nenhuma resposta linear. Conseqüentemente, v_{eff}^1 desaparece da equação (2.51) resultando em equações desacopladas da DFT (UDFT) [59, 60].

Na presença do campo magnético, o Teorema de Hohenberg-Kohn não pode ser aplicado. O funcional de troca e correlação neste caso não depende apenas da densidade eletrônica e de seu gradiente, depende também da densidade de corrente $\vec{j}(\vec{r})$ induzida pelo campo magnético. Esta é uma base de Teoria do Funcional da Densidade de Corrente [61]. Uma aproximação utilizada, em algumas situações e excluir a dependência da densidade de corrente $\vec{j}(\vec{r})$.

Ambas as aproximações FPT, bem como CDFT (2.32) e (2.33) tem de ser resolvido quatro vezes de maneira auto consistente (para o sistema não perturbado e para os três componentes do campo magnético). A fim de simplificar os cálculos, na prática, uma abordagem alternativa, a SOS-DFPT, foi desenvolvido [62]. A SOS não é uma teoria auto-consistente dentro da perturbação variacional. Ele baseia-se numa simples aproximação

da contribuição das soma sobre todos os estados e que se destina a um introdução implícita da dependência da corrente.

2.5.1 Soma sobre todos os estados da DFT perturbada (SOS-DFPT)

Na SOS teoria da perturbação, a função de onda multieletrônica perturbada relativa ao estado fundamental pode ser expandida em termos da função de onda não perturbada

$$\Psi_0(B_u) = \Psi_0^0 + iB_u \sum_{k \rightarrow a} \frac{\langle \Psi_0^0 | \hat{H}^1(B_u) | \Psi_{k \rightarrow a}^0 \rangle}{E_0^0 - E_{k \rightarrow a}^0} \Psi_{k \rightarrow a}^0 \quad 2.52$$

onde $\hat{H}^1(B_u)$ é um operador perturbação, $u = \{x, y, z\}$, Ψ_0^0 é a função de onda no estado fundamental, $\Psi_{k \rightarrow a}^0$ representa a função de onda no estado excitado correspondente a transição do elétron que ocupa o O.M “k” para o orbital virtual “a”. E_0^0 e $E_{k \rightarrow a}^0$ são respectivamente a energia do estado fundamental e a energia do estado excitado. Após aproximar as funções de onda multi-eletrônica por um determinante de Slater construídas a partir dos orbitais moleculares ocupados de KS, e considerando apenas termos que possuem uma dependência linear relativo ao campo magnético externo aplicado, podemos reescrever a equação (2.52) na forma :

$$\Psi_0(B_u) = \Psi_0^0 + iB_u \sum_{k \rightarrow a} \beta_{ak}(u) \Psi_{k \rightarrow a}^0 + \dots \quad 2.53$$

Onde o coeficiente $\beta_{ak}(u)$ é dado pela expressão:

$$\beta_{ak}(u) = \frac{-(1/2c) \langle a | \lambda_{ku} | k \rangle}{e_k - e_a - \Delta E_{k \rightarrow a}^{xc}} \quad 2.54$$

Com

$$\lambda_{ku} = [(\mathbf{r} - \mathbf{R}_K) \times \nabla]_u \quad 2.55$$

Onde \mathbf{R}_K é a origem do calibre no orbital molecular “k”, c é a velocidade da luz, e_k é a

energia do orbital molecular “ k ”, $\Delta E_{k \rightarrow a}^{xc}$ é a correção da energia de troca e correlação, correspondente a transição $k \rightarrow a$ do estado fundamental para um estado excitado singleto. Várias aproximações para $\Delta E_{k \rightarrow a}^{xc}$ são derivadas da aproximação local e a mais adequada,

$$\Delta E_{k \rightarrow a}^{XC} = \frac{1}{3} C_X \int \rho^\uparrow(\mathbf{r})^{(-2/3)} \rho_k(\mathbf{r}) \rho_a(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.56)$$

Onde $\rho^\uparrow(\mathbf{r})$ é a densidade de spin-up dos elétrons que ocupam o orbital molecular, $\rho_k(\mathbf{r})$ e $\rho_a(\mathbf{r})$ são a densidade eletrônica dos elétrons que ocupam os orbitais k e a , respectivamente. O valor da constante C_X é dado por:

$$C_X = \left(\frac{3}{2}\right) \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/3} \quad (2.57)$$

3.0 Resultados

3.1 Análise de propriedades estruturais, eletrônicas e de RMN para isômeros estruturais de cumulenos $H_2C_nH_2$ ($3 \leq n \leq 6$).

Nesta seção iniciaremos um estudo sistemático das propriedades energéticas vibracionais estruturais de pequenos cumulenos em seus estados fundamentais (com multiplicidade singletos e tripletos) para as moléculas de $H_2C_nH_2$ ($3 \leq n \leq 6$) dispostos na figura 3.1, nas duas diferentes conformações, utilizando diferentes esquemas da DFT. Apresentamos a geometria otimizada (anexo B), estrutura eletrônica, frequências vibracionais harmônicas utilizando os funcionais tradicionais (B3LYP, PW91, PBE) combinados com diferentes bases de Pople e de Dunning.

Nas subseções seguintes, fixando a geometria com o esquema da DFT B3LYP/6-311+G(d,p), calculamos as propriedades magnéticas destes sistemas nos estados com multiplicidades singlete e tripleto. Exploramos os parâmetros da RMN (blindagem magnética e as constantes de acoplamento indireto spin-spin nuclear $J(C-C)$, determinadas analiticamente na teoria não relativística de Ramsey [30]. Cálculos do tensor de blindagem magnética, calculamos usando a abordagem da aproximação GIAO. Calculamos esta propriedade com o mesmo nível do cálculo da geometria otimizada e comparamos estes resultados, com resultados obtidos com as bases adaptadas para cálculos destas propriedades, a IGLO II e a IGLO III. Para os cálculos das constantes de acoplamentos indiretos, adotamos o conjunto de base adaptadas de Sauer (6-311+G(d,p)-J e a aug-cc-pVDZ-J, onde analisamos cada componente da contribuição.

Estes cálculos de benchmark têm a finalidade de buscar um bom entendimento da estrutura eletrônica e as propriedades da RMN de pequenos cumulenos, além de um bom compromisso entre a estrutura eletrônica e as propriedades da RMN desses pequenos cumulenos. Isso serve de suporte teórico para análise de propriedades eletrônicas de cumulenos e poliinos com até 20 átomos de carbono na cadeia, analisados na seção seguinte.

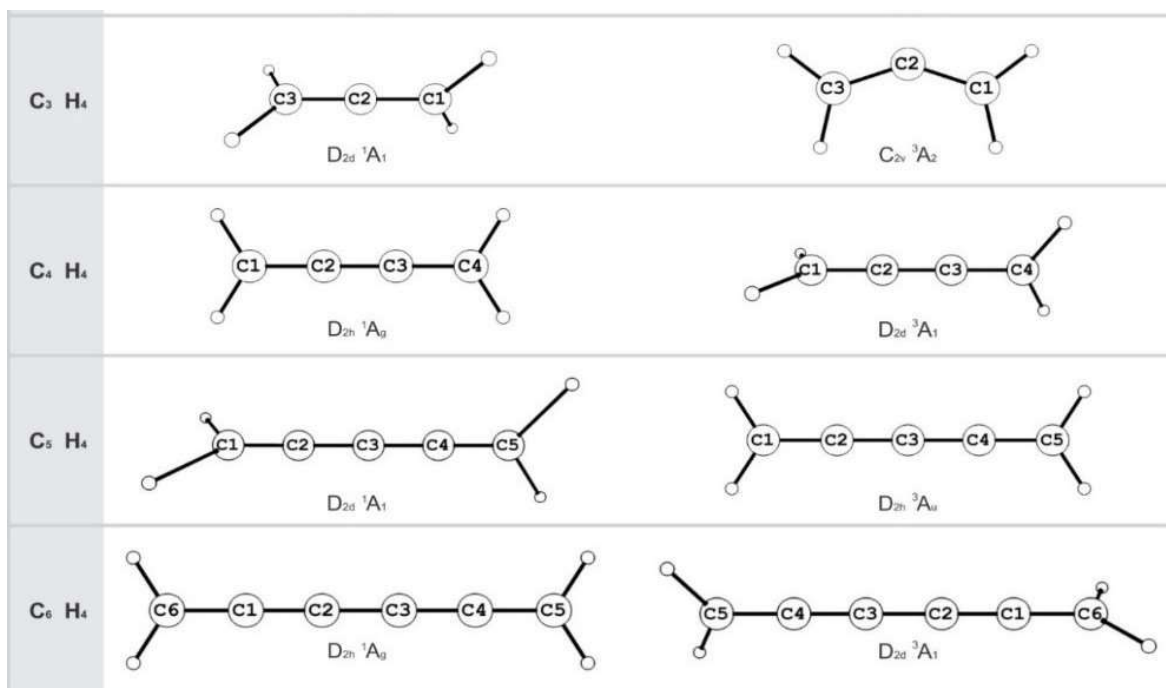


Figura 3.1: Estruturas singlete (esquerda) e tripleto (direita) dos cumulenos $H_2C_nH_2$ ($2 \leq n \leq 6$) de mais baixa energia. O grupo de ponto e a estado eletrônico também são informados. Geometria otimizada com nível de teoria B3LYP/6-31G (d).

3.1.1 Análise estrutural, energética e eletrônica

Apresentamos nesta subseção uma análise sobre as propriedades energéticas e vibracionais de pequenas moléculas de cumuleno, $H_2C_nH_2$ ($2 \leq n \leq 6$), para os estados de menores multiplicidades de spin (singlete e tripleto). Os resultados relativos a análise estrutural (geometria de equilíbrio) foram indexados no apêndice B. Para realizar os cálculos utilizamos diferentes aproximações da DFT, i. e., GGA (PBE, PW91) e híbrida (B3LYP) para o termo de troca e correlação e associamos a diferentes conjuntos de base de Pople e da família aug-cc-pVXZ ($X=D$ e T), desenvolvidas por Dunning [63]. Outros métodos que levam em consideração o efeito da correlação eletrônica, como o QCISD (correlação eletrônica de interação de configurações quadrática, com excitações simples e duplas) desenvolvidas pelo grupo de Pople [64] e MP2 (Møller-Plesset de segunda ordem) [65] foram utilizados como referencial teórico para os cálculos de propriedades energéticas e vibracionais calculados com as diferentes aproximações da DFT.

Verificamos nesta primeira parte do trabalho que todas as estruturas apresentadas possuem frequências reais, caracterizando um mínimo de energia. A verificação do valor de mínima energia é de extrema importância para determinarmos as propriedades das estruturas mais estáveis.

Fazendo uma análise estrutural (apêndice B) observamos que os métodos empregados na DFT apresentam uma boa concordância com resultados reportados na literatura [66]. Observamos também que simetrias das moléculas foram bem determinadas para os estados de multiplicidade de spin singletos e tripletos. Os cumulenos para estas multiplicidades possuem simetria do grupo de ponto D_{2d} e D_{2h} , com exceção do mais simples cumuleno, o aleno, onde seu estado tripleto possui uma simetria C_{2v} . As estruturas com multiplicidade tripleto podem ser obtidas pela redistribuição de dois elétrons do mais alto orbital ocupado HOMO do estado singlete, produzindo assim uma mudança na conformação na molécula, uma rotação do grupo (CH_2 de 90° em relação ao outro extremo) em referência ao estado singlete [66]. A seguir, vamos apresentar as propriedades moleculares supracitadas para cada cumuleno, nos diferentes estados de multiplicidade de spin.

- C_3H_4 ($D_{2d}^1A_1$ e $C_{2v}^3A_2$)

Vamos iniciar a análise pelo menor cumuleno, o propadieno ($H_2C=C=CH_2$) para os estados de menores multiplicidades de spin. Na tabela 3.1 apresentamos resultados para a energia total e menor frequência nas simetrias D_{2d} e C_{2v} , nos estados singlete e tripleto respectivamente. Verificamos que estas estruturas apresentam frequências reais positivas, caracterizando um mínimo energético.

Como esperado para cálculos empregando a DFT, os funcionais baseados na aproximação GGA (PBE e PW91) subestimam a energia total quando comparados com o funcional híbrido (B3LYP). Nossos resultados mostram que os valores calculados para a energia total diminuem, quando são adicionadas funções difusas e de polarização nas bases de Pople 6-311+G(2df,2pd) para as duas conformações analisadas. Também, os

valores calculados para a energia total diminuem com o acréscimo da base de Dunning, ao passar da qualidade dupla zeta (DZ) para tripla zeta (TZ), mas produzindo pequenas variações no valor da energia total.

Tab. 3.1: Energia total (hartree) e menor frequência vibracionais (cm^{-1}) calculados com diferentes esquemas da DFT para o propadieno.

Molécula	FUNCIONAL BASE	Energia [hartree]			Menor freq. [cm^{-1}]		
		B3LYP	PBE	PW91	B3LYP	PBE	PW91
$\text{C}_3\text{H}_4 / \text{D}_{2d} \ ^1\text{A}_1$	6-311(d)	-116,68575	-116,51757	-116,62480	368	355	356
	6-311+G(d,p)	-116,69535	-116,52730	-116,63456	373	359	359
	6-311+G(2df,2pd)	-116,70441	-116,53516	-116,64284	376	361	362
	aug-cc-PVDZ	-116,67194	-116,50699	-116,61311	343	332	331
	aug-cc-PVTZ	-116,70791	-116,53871	-116,64657	373	359	360
	Referencial Teórico	MP2/6-311+G(d,p)	-116,30819			357	
	MP2/aug-cc-pVDZ	-116,28291			325		
$\text{C}_3\text{H}_4 / \text{C}_{2v} \ ^3\text{A}_2$	6-311(d)	-116,60711	-116,43845	-116,54326	304	290	290
	6-311+G(d,p)	-116,61669	-116,44836	-116,55577	306	292	293
	6-311+G(2df,2pd)	-116,62529	-116,45588	-116,53373	306	291	292
	aug-cc-PVDZ	-116,59561	-116,43001	-116,53643	309	294	296
	aug-cc-PVTZ	-116,62895	-116,45967	-116,56766	306	291	291
	Referencial Teórico	MP2/6-311+G(d,p)	-116,21548			327	
	MP2/aug-cc-pVDZ	-116,19163			327		
Valor experimental para menor frequência 356 cm^{-1} [67].							

Analisando cálculos sobre as propriedades vibracionais (menor frequência), para o estado singleto, o valor experimental de 356 cm^{-1} foi obtido através de método de espectroscopia Raman [67]. Os funcionais baseados em correções de gradiente (GGA) para o termo de troca e correlação apresentam valores mais próximos do valor experimental. O valor teórico calculada via DFT que apresentou uma melhor

concordância com o resultado experimental para a menor frequência foi o esquema o PBE/6-311G(d), com valor de 355 cm^{-1} . Observamos que o funcional híbrido B3LYP superestima esse valor quando associado as bases de Pople e de Dunning (aug-cc-pVTZ). Observamos também que bases de Pople produzem valores mais próximos do resultado experimental quando comparados com a base de Dunning, mesmo quando utilizadas com o método perturbativo de Møller-Plesset em segunda ordem (MP2).

Para os diferentes esquemas da DFT, observamos que existem uma dependência com um conjunto de base utilizado, onde se verifica que o aumento do conjunto de base acarreta um aumento no valor da menor frequência para ambos estados de multiplicidade de spin. Por exemplo, temos variação significativa quando utilizamos o funcional B3LYP associado as bases de Dunning [51], produzindo um aumento de variando 29 cm^{-1} em $D_{2d}^1A_1$.

Os esquemas da DFT apresentam menores valores para a energia total quando comparados com o MP2, para os dois estados de mesma multiplicidade de spin. Para o cálculo (MP2) da menor frequência temos uma melhor descrição com a base de Pople, relativo ao estado singleto (357 cm^{-1}), onde a mudança de base 6-311+G(d,p) para a aug-cc-pVDZ, produz uma grande variação (32 cm^{-1}).

- **C_4H_4 ($D_{2h}^1A_g$ e $D_{2d}^3A_1$)**

Na **Tabela 3.2** apresentamos resultados para a energia total e menor frequência para a molécula de butatrieno ($H_2C=C=C=CH_2$) nas simetrias D_{2h} e D_{2d} , nos estados singleto e tripleto respectivamente.

Para estas moléculas, os funcionais baseados na aproximação GGA (PBE e PW91) subestimam a energia total quando comparados com o funcional híbrido (B3LYP). Nossos resultados mostram que os valores calculados para a energia total diminuem, quando com o acréscimo da função de bases de Pople, para os dois estados de multiplicidade de spin. Também, os valores calculados para a energia total diminuem com o acréscimo na base de Dunning. A variação entre a energia total calculada nos

diferentes esquemas da DFT é de aproximadamente 1%, apresentando um bom comportamento na sua descrição. Observa-se que este padrão na descrição da energia total é semelhante ao calculado para a molécula de propadieno.

Para o butatrieno (C_4H_4) nos estados singlete e tripleto, nossos cálculos apresentam a menor frequência e as simetrias são bem descritas pelos métodos da DFT quando empregados o conjunto de base de Pople. No caso da base de Dunning (aug-cc-pVDZ) o funcional PW91 apresentou frequências imaginárias de 88i e 18i para os estados singlete e tripleto respectivamente.

Tab.3 2: Energia total (hartree) e menor frequência vibracional (cm^{-1}) calculados com diferentes esquemas da DFT para o butatrieno.							
Molécula	FUNCIONAL BASE	Energia [H]			Menor freq. [cm^{-1}]		
		B3LYP	PBE	PW91	B3LYP	PBE	PW91
C_4H_4 $D_{2h}^1A_g$	6-311G(d)	-154,76794	-154,55462	-154,69488	225	217	218
	6-311+G(d,p)	-154,77764	-154,56440	-154,70470	225	216	217
	6-311+G(2df,2pd)	-154,78933	-154,57451	-154,71528	225	216	216
	aug-cc-pVDZ	-154,74789	-154,53867	-154,67744	68	9	88i
	aug-cc-pVTZ	-154,79395	-154,57934	-154,72037	224	215	215
	Referencial Teórico	MP2/6-311+G(d,p)	-154,19695			217	
	MP2/aug-cc-PVDZ	-154,19695			155i		
C_4H_4 $D_{2d}^3A_1$	6-311G(d)	-154,71360	-154,49860	-154,63899	182	184	183
	6-311+G(d,p)	-154,72351	-154,50875	-154,64917	192	180	181
	6-311+G(2df,2pd)	-154,75514	-154,51909	-154,65998	193	184	184
	aug-cc-pVDZ	-154,69484	-154,48394	-154,62292	79	66	18i
	aug-cc-pVTZ	-154,73987	-154,52404	-154,66516	192	182	183
	Referencial Teórico	MP2/6-311+G(d,p)	-154,20542			218	
	MP2/aug-cc-PVDZ	-154,17182			174		
Valor experimental para menor frequência 215 cm^{-1} [68].							

Para os outros funcionais utilizados (B3LYP e PBE) elas apresentam valores significativamente diferentes para as menores frequências vibracionais nos estado singlete e tripleto. O método empregado que descreve com precisão a menor frequência de vibração é o PBE/6-311G(d) (217 cm^{-1}) quando comparado ao calculado com o MP2 (217 cm^{-1}).

Para o método MP2/aug-cc-pVDZ também são encontradas frequências imaginárias ($155i\text{ cm}^{-1}$) para o estado singlete, o que demonstra que os o conjunto de base de Dunning falha na descrição das propriedades vibracionais quando utilizadas com outros métodos diferente da DFT. Entretanto os cálculos com o MP2 estão de concordância com os diferentes esquemas da DFT associados a base de Pople. Conforme apresentado na literatura, cálculos com outros métodos que descreve a correlação eletrônica (QCISD) também apresentam frequências imaginárias para esses sistemas [69].

- **C₅H₄ (D_{2d}¹A₁ e D_{2d}³A₁)**

Na tabela 3.3 apresentamos resultados para a energia total e menor frequência para a molécula de pentatetraeno ($\text{H}_2=\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$) nas simetrias **D_{2h}** e **D_{2d}**, nos estados singlete e tripleto respectivamente.

Analisando a energia total, observamos que os métodos baseados na aproximação GGA, subestimam a energia total em relação a aproximação híbrida sendo que os valores para a energia decrescem em função do tamanho da base de Pople e de de Dunning. Por exemplo, para o estado singlete o maior valor para a energia é obtida com PBE/6-311G(d) ($-192,59497$ hartree) e o menor valor é obtido com o B3LYP/aug-cc-pVTZ ($-192,88359$ hartree), uma variação de aproximadamente 1%.

Observamos que as bases de Dunning apresentam frequências imaginárias para o estado singlete, apresentando valores de $489i$, $445i$ e $479i$ com os esquemas B3LYP/aug-cc-pVDZ, PBE/aug-cc-pVDZ e PW91/aug-cc-pVDZ respectivamente. Analogamente, para o estado singlete, cálculos com MP2/aug-cc-pVDZ apresentam a menor frequência

imaginária ($556i \text{ cm}^{-1}$) e com MP2/6-311+G(d,p) ($73i \text{ cm}^{-1}$) (estado de transição). De acordo com a literatura, os conjuntos de bases de Pople são eficazes quando utilizadas com os funcionais da DFT, principalmente quando adicionadas as funções de polarização, importante na descrição das as ligações duplas entre átomos carbonos no fio [69].

Para o estado tripleto, o mesmo acontece com em relação à menor frequência (valores imaginários) calculadas com a base aug-cc-pVDZ, apresentando valores de $570i$, $532i$, $560i$ para os respectivos funcionais B3LYP, PBE e PW91. O método perturbativo de Møller-Plesset de segunda ordem (MP2) [64] também apresenta frequência imaginária para a menor frequência de vibração com as base 6-311+G(d,p) ($302i \text{ cm}^{-1}$). Utilizando uma base de qualidade *DZ*, o valor calculado é de $639i \text{ cm}^{-1}$.

Tab. 3.3 Energia total (hartree) e menor frequência vibracional (cm^{-1}) calculados com diferentes esquemas da DFT para o pentatetraeno.

Molécula	FUNCIONAL BASE	Energia [H]			Menor freq. [cm^{-1}]		
		B3LYP	PBE	PW91	B3LYP	PBE	PW91
$D_{2d}^1A_g$	6-311G(d)	-192,85302	-192,59497	-192,76790	153	148	150
	6-311+G(d,p)	-192,86322	-192,60528	-192,77859	153	147	148
	6-311+G(2df,2pd)	-192,87776	-192,61798	-192,79183	152	147	148
	aug-cc-pVDZ	-192,82747	-192,57441	-192,74578	489i	445i	479i
	aug-cc-pVTZ	-192,88359	-192,62408	-192,79824	151	146	146
	Referencial Teórico	MP2/6-311+G(d,p)	-192,24220			73i	
	MP2/aug-cc-pVDZ	-192,20190			556i		
	QCISD/6-31G(d)	-192.19208			146		
$D_{2h}^3A_1$	6-311G(d)	-192,80298	-192,54400	-192,71736	101	98	99
	6-311+G(d,p)	-192,81302	-192,55422	-192,72763	95	98	89
	6-311+G(2df,2pd)	-192,82743	192,56699	-192,70251	101	98	101
	aug-cc-pVDZ	-192,77834	-192,52424	-192,69581	570i	532i	560i
	aug-cc-pVTZ	-192,83332	-192,57318	-192,74741	99	96	93
	Referencial Teórico	MP2/6-311+G(d,p)	-192,16299			302i	
	MP2/aug-cc-pVDZ	-192,12202			639i		

Cálculos realizados com o nível de teoria QCISD para o estado singlete, apresentam uma discrepância para outros cálculos da frequência para este modo (estiramento simétrico CC (b_{2g})). Por exemplo: o valor calculado usando uma base de qualidade DZ é de 552cm^{-1} , com a base de Dunning de qualidade TZ esse valor é de 451cm^{-1} e o valor calculado com a base de Pople 6-31G(d) dá 146cm^{-1} . Para estes sistemas, as bases de Pople também apresentam uma melhor estabilidade nos cálculos das menores frequências.

- C_6H_4 ($\text{D}_{2h}^1\text{A}_g / \text{D}_{2d}^3\text{A}_1$)

Finalmente, apresentamos na tabela 3.4 resultados para a energia total e menor frequência para a molécula de hexapentaeno (C_6H_2) nas simetrias D_{2h} e D_{2d} , nos estados singlete e tripleto respectivamente.

Os métodos da DFT descrevem de maneira similar as propriedades energéticas, assim como para os outros cumulenos de menor tamanho, onde diferença entre os esquemas da DFT também tem uma variação máxima de 1%. Para o estado singlete, o maior valor para a energia total é calculado com PBE/6-311(d) (-230,63585 hartree) e o menor valor é calculado com o B3LYP/aug-cc-pVTZ (-230,97331 hartree).

Analisando as propriedades vibracionais, para o estado singlete $\text{C}_6\text{H}_6/\text{D}_{2h}^1\text{A}_g$ esta base também apresenta valores imaginários para a menor frequência $1075i$, $993i$, $1040i\text{cm}^{-1}$ com os funcionais B3LYP, PBE e PW91, respectivamente. Os esquemas da DFT, PBE/aug-cc-pVTZ e PW91/aug-cc-pVDZ falham na descrição do $\text{C}_6\text{H}_6/\text{D}_{2d}^3\text{A}_1$.

Tab. 3.4 Energia total (hartree) e menor frequência vibracional (cm^{-1}) calculados com diferentes esquemas da DFT para o Hexapentaeno.

Molécula	FUNCIONAL BASE	Energia [H]			Menor freq. [cm^{-1}]		
		B3LYP	PBE	PW91	B3LYP	PBE	PW91
C_6H_6 $D_{2h}^1A_g$	6-311G(d)	-230,93871	-230,63585	-230,84214	109	106	107
	6-311+G(d,p)	-230,94913	-230,64636	-230,85271	109	106	106
	6-311+G(2df,2pd)	-230,96629	-230,66130	-230,86835	108	105	105
	aug-cc-pVDZ	-230,90714	-230,61015	-230,81419	1075i	993i	1040i
	aug-cc-pVTZ	-230,97331	-230,66876	-230,87608	106	104	104
	Referencial Teórico	MP2/6-311+G(d,p)	-230,156366			67i	
	MP2/aug-cc-pVDZ	-230,164106			1171i		
C_6H_6 $D_{2d}^3A_1$	6-311G(d)	-230,90273	-230,59745	-230,80384	104	101	102
	6-311+G(d,p)	-230,91321	-230,60816	-230,81461	102	100	100
	6-311+G(2df,2pd)	-230,93039	-230,62343	-230,83048	102	99	99
	aug-cc-pVDZ	-230,87198	-230,57295	-----	1052i	86	-----
	aug-cc-pVTZ	-230,93746	-----	-230,83826	101	-----	99
	Referencial Teórico	MP2/6-311+G(d,p)	-230,15637			87i	
	MP2/aug-cc-pVDZ	-230,10728			83		

Não encontramos mínimos de energia quando utilizamos alguns métodos da DFT. Por exemplo, o cálculo realizado com B3LYP/aug-cc-pVDZ apresenta frequência imaginária ($1.052i \text{ cm}^{-1}$). O único funcional que descreve um estado de mínima energia para esta base de Dunning de qualidade *DZ* é o PBE (86 cm^{-1}), mas para o estado tripleto, porém esse valor está bem abaixo dos valores calculados com as bases de Pople, que apresentam até aqui uma maior regularidade em sua descrição. Também para essa molécula as propriedades vibracionais não são bem descritas quando utilizamos o MP2, apresentando frequências imaginárias para o estado singleto, $67i \text{ cm}^{-1}$ com 6-311+G(d,p) e $1171 i \text{ cm}^{-1}$ quando utilizamos a base aug-cc-pVDZ. Para o estado tripleto, cálculos com MP2/6-311+G(d,p) dão valores imaginários para a frequência e cálculos com a base aug-cc-pVDZ subestima o valor calculado para a menor frequência (83 cm^{-1}) quando comparados com as aproximações utilizadas da DFT.

3.1.2 Cálculos da blindagem magnética nuclear

Apresentamos nesta subseção os resultados para o tensor blindagem magnética para os núcleos de ^{13}C dados em (p.p.m) como função da posição na cadeia linear de carbono, para as diferentes conformações de $\text{H}_2\text{C}_n\text{H}_2 (2 \leq n \leq 6)$, relacionado com a paridade e estado de multiplicidade de spin. Para todos os sistemas estudados, com multiplicidades singletos e tripletos, utilizamos o esquema B3LYP/6-311+G(d,p) para calcular a geometria de equilíbrio. Esse método da DFT que reproduz satisfatoriamente os resultados experimentais para as geometrias de equilíbrio (Anexo B).

Para obter o valor da blindagem magnética nuclear utilizamos o método GIAO. No método GIAO define-se para cada átomo, independente, uma origem para o potencial vetor do campo magnético externo. Escolhemos a aproximação híbrida, B3LYP, para o termo de troca e correlação e utilizamos a base de Pople utilizada para cálculo da geometria de equilíbrio (6-311+G(d,p)) e as bases adaptadas para cálculos deste tipo de propriedade IGLO II e IGLO III [52].

- **Blindagem magnética na molécula C_3H_4 ($\text{D}_{2d} \ ^1\text{A}_1$ e $\text{C}_{2v} \ ^3\text{A}_2$)**

Os componentes do tensor blindagem magnética σ_{xx} , σ_{yy} , σ_{zz} , σ_{iso} para a molécula $\text{C}_3\text{H}_4(\text{D}_{2d} \ ^1\text{A}_1$ e $\text{C}_{2v} \ ^3\text{A}_2$) orientadas de acordo a figura 3.2 são apresentadas na tabela 3.5, onde comparamos nossos cálculos com resultados experimentais da espectroscopia da RMN obtida na fase sólida [70].

Para o estado singlete, os cálculos da blindagem mostram resultados animadores para o esquema da B3LYP/6-311+G(d,p). Para os carbonos nas extremidades a blindagem isotrópica σ_{iso} são de $\sigma_{iso}(\text{C}_1) = \sigma_{iso}(\text{C}_3) = 108$ p.p.m, e para o carbono central esse valor é de $\sigma_{iso}(\text{C}_2) = -43$ p.p.m, conforme tabela 3.5. Os valores observados experimentalmente para as blindagens isotrópicas nos carbonos das extremidades C_1 e C_3 dão uma concordância exata com o valor calculado teoricamente com a base 6-311+g(d,p) . Para o carbono central C_2 o valor observado é de $\sigma_{iso}(\text{C}_2) = -43$ p.p.m e a diferença é de 15 ppm. Devemos considerar que o o valor experimental para σ_{iso} é obtido na fase sólida e não poderíamos esperar uma concordância exata.

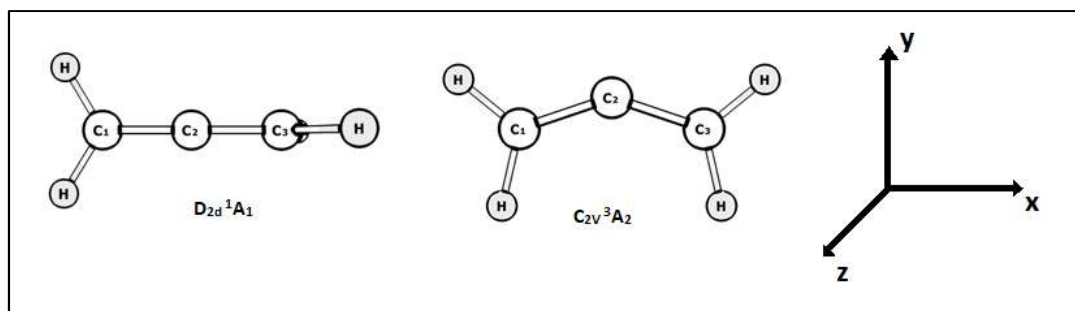


Figura 3.2: Orientação espacial para o aleno no estado singlete e tripleto

Utilizamos também um conjunto de base adaptada para calcular essa propriedade, a IGLO- II e IGLO-III [52], onde se acrescenta a base original, orbitais de valência dupla-zeta + funções de polarização para todos os átomos. As bases IGLO's são indicadas para serem utilizada com o funcional híbrido B3LYP. Os valores calculados para a blindagem isotrópica com a base IGO II foram $\sigma_{\text{iso}}(C_1) = \sigma_{\text{iso}}(C_3) = 107$ p.p.m e $\sigma_{\text{iso}}(C_2) = -44$ p.p.m.

Tabela 3.5: Tensor de blindagem do propadieno (C_3H_4) no estado singlete.

Base	Posição ^{13}C	σ_{xx}	σ_{yy}	σ_{zz}	σ_{iso}
C₁					
6-311+g(d,p)		136	21	168	108
IGLO-II		134	19	168	107
IGLO-III		131	13	166	103
Exp.		132	28	163	108
C₂					
6-311+g(d,p)		1	-66	-66	-43
IGLO-II		-3	-64	-64	-44
IGLO-III		-8	-74	-74	-52
Exp.		11	-47	-47	-28
C₃					
6-311+g(d,p)		136	168	21	108
IGLO-II		134	168	19	107
IGLO-III		131	166	13	103
Exp.		132	163	28	108

Valores dados em p.p.m. Resultado Experimental [70].

Resultados apresentados na tabela 3.5 mostram que apesar dos valores para as blindagens calculados para os núcleos $^{13}\text{C}_1=^{13}\text{C}_3=107$ p.p.m se aproximarem bastante do valor experimental (108 p.p.m) para a blindagem isotrópica, o valor calculado para o núcleo central ($^{13}\text{C}_2$) é subestimado e também difere do resultado experimental de $\Delta\sigma_{\text{C}_2}=-15$ p.p.m.

Para o estado tripleto com simetria C_{2v} , as blindagens nos núcleos de ^{13}C são menores que para o estado singleto (Tabela 3.6). Observamos que o aumento da função de base (utilização das IGLO's) acarreta em uma diminuição significativa nos valores calculados para as blindagens quando comparada com a base de Pople 6-311+G(d,p). Analogamente ao estado singleto o valor da blindagem isotrópica é negativa para o $^{13}\text{C}_2$, $\sigma_{\text{iso}}(\text{C}_2)=-70$ p.p.m quando utilizamos a base 6-311+G(d,p).

Tabela 3.6: Tensor de blindagem do propadieno (C_3H_4) no estado tripleto

Base	Posição ^{13}C	σ_{xx}	σ_{yy}	σ_{zz}	σ_{iso}
C₁					
6-311+g(d,p)		146	79	15	80
IGLO-II		146	77	13	79
IGLO-III		143	73	7	74
C₂					
6-311+g(d,p)		38	-170	-77	-70
IGLO-II		36	-177	-78	-73
IGLO-III		29	-186	-88	-82
C₃					
6-311+g(d,p)		146	79	15	80
IGLO-II		146	77	13	79
IGLO-III		143	73	7	74

Valores dados em p.p.m.

Os resultados mostram que para ambos estados de multiplicidade de spin, existe uma maior interação dos orbitais 1s dos átomos de H com os átomos de C nas extremidades aumentando o valor da blindagem isotrópica destes núcleos de ^{13}C .

- **Blindagem magnética na molécula C_4H_4 ($\text{D}_{2h}^1\text{A}_g$ e $\text{D}_{2d}^3\text{A}_1$)**

Conforme os dados apresentados na tabela 3.7 para a blindagem magnética da molécula de C_4H_4 no estado singlete com simetria D_{2h} (Figura 3.4), o valor da blindagem isotrópica é positivo nos núcleos de ^{13}C átomos ligados a H_2 , e núcleos centrais $^{13}\text{C}_2$ e $^{13}\text{C}_3$ possuem uma blindagem negativa. Verifica-se também que estes valores diminuem com aumento da função de base. Por exemplo a constante de blindagem isotrópica $\sigma_{\text{iso}}(\text{C}_1) = \sigma_{\text{iso}}(\text{C}_4) = 83$ p.p.m calculados na base 6-311+g(d,p) e 78 p.p.m com um conjunto de base IGLO-III.

Em geral, os valores calculados para a blindagem isotrópica com a base de Pople 6-311+g(d,p) não variam muito quando comparadas com a base adaptada IGLO-II, entretanto essa variação é significativa para a base adaptada IGLO III. Por exemplo, no estado singlete (tabela 3.7) a diferença da blindagem magnética isotrópica calculada para o $^{13}\text{C}_1$ entre as bases 6-311+g(d,p) e IGLOII é de $\Delta\sigma(\text{C}_1) = -1$ p.p.m, enquanto a diferença quando calculada com o base IGLO III é de -5 p.p.m.

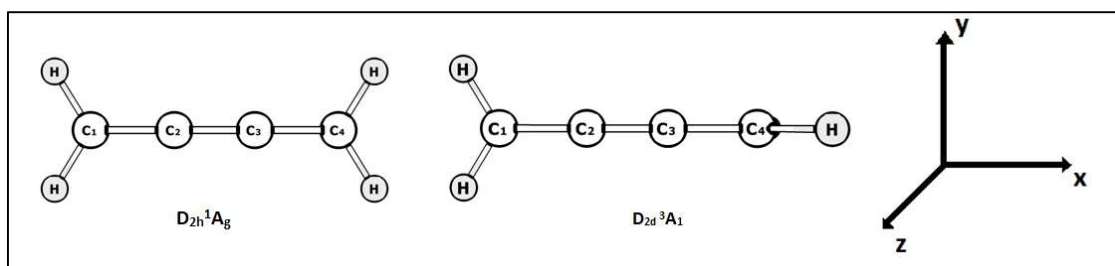


Figura 3.3: Orientação espacial para o butadieno no estado singlete e tripleto.

Outro fato interessante é que os valores das blindagens isotrópicas para os átomos centrais são negativos, $\sigma_{\text{iso}}(\text{C}_2) = \sigma_{\text{iso}}(\text{C}_3) = -3$ p.p.m (calculados na base 6-311+g(d,p)). Esse resultado é esperado para este para este tipo de conformação.

Tabela 3.7: Tensor de blindagem do butatrieno no estado singlete.

Base	Posição ^{13}C	σ_{xx}	σ_{yy}	σ_{zz}	σ_{iso}
C₁					
6-311+g(d,p)		169	15	65	83
IGLO-II		169	13	63	82
IGLO-III		167	7	59	78
C₂					
6-311+g(d,p)		20	-31	3	-3
IGLO-II		20	-31	0,2	-4
IGLO-III		13	-40	-8	-11
C₃					
6-311+g(d,p)		20	-31	3	-3
IGLO-II		20	-31	0,2	-4
IGLO-III		13	-40	-8	-11
C₄					
6-311+g(d,p)		169	15	65	83
IGLO-II		169	13	63	82
IGLO-III		167	7	59	78

Valores dados em p.p.m.

Tabela 3.8. Tensor de blindagem do butatrieno no estado tripleto

Base	Posição ¹³ C	σ_{xx}	σ_{yy}	σ_{zz}	σ_{iso}
C₁					
6-311+g(d,p)		164	47	85	99
IGLO-II		163	44	82	97
IGLO-III		161	40	79	93
C₂					
6-311+g(d,p)		31	-19	75	29
IGLO-II		31	-18	73	29
IGLO-III		24	-26	68	22
C₃					
6-311+g(d,p)		-19	31	75	29
IGLO-II		-18	31	73	29
IGLO-III		-26	24	67	22
C₄					
6-311+g(d,p)		164	85	47	99
IGLO-II		163	82	44	97
IGLO-III		161	79	40	93

Valores dados em p.p.m.

Assim como para o estado singleto, o aumento do conjunto de função de base acarreta uma diminuição do valor da blindagem magnética isotrópica para o estado tripleto (tabela 3.8). Verifica-se também que as blindagens são maiores para os átomos de carbono ligados a terminação H₂. Considerando a base 6-311+g(d,p) esse valor tem um aumento de 16 p.p.m para σ_{iso} (C₁) e σ_{iso} (C₄), e 32 p.p.m para σ_{iso} (C₂) e σ_{iso} (C₃) quando comparadas com o estado singleto. Devido à mudança da conformação observamos também que as componentes do tensor de blindagem permutam seus valores nos eixos y e z, nos núcleos ¹³C₁ e ¹³C₄ e em ¹³C₂ e ¹³C₃, todavia os valores da constante de blindagem isotrópica são os mesmos, com valores positivos.

- **Blindagem magnética na molécula C_5H_4 ($D_{2d}^3A_1$ e $D_{2h}^1A_1$)**

Conforme os dados apresentados para a blindagem magnética para os núcleos de ^{13}C na molécula de C_5H_4 no estado singlete e tripleto (conforme orientação na figura 3.4) nas tabelas 3.9 e 3.10, verificamos que o aumento da função de base também produz uma diminuição dos valores das blindagens. Nota-se que existe uma blindagem positiva seguida de um valor negativo para a blindagem nas cadeias com números ímpares de carbono, para os estados singletos e tripletos.

Comparando com C_3H_4 , para o estado de mesma multiplicidade de spin (singlete) observamos que os valores da blindagem para núcleos $^{13}C_1$ nas extremidades calculados com 6-311+G(d,p) diminuem de 5 p.p.m., variando de 108 para 103 p.p.m. Esse comportamento de diminuir sua blindagem nas extremidades com aumento do número de átomos de carbono na cadeia é característicos de outros cumulenos.

De forma análoga ao butatrieno no estado tripleto, as componentes do tensor blindagem variam para os ^{13}C nas extremidades ($^{13}C_1$ e $^{13}C_5$), mas os valores da blindagem isotrópica são os mesmos, onde acontece uma troca nas das componentes do tensor σ_{yy} e σ_{zz} . Observe que essa troca nas componentes do tensor de blindagem se deve ao tipo de conformação e não a multiplicidade da molécula, por isso a técnica da RMN é uma ferramenta essencial na caracterização da conformação molecular.

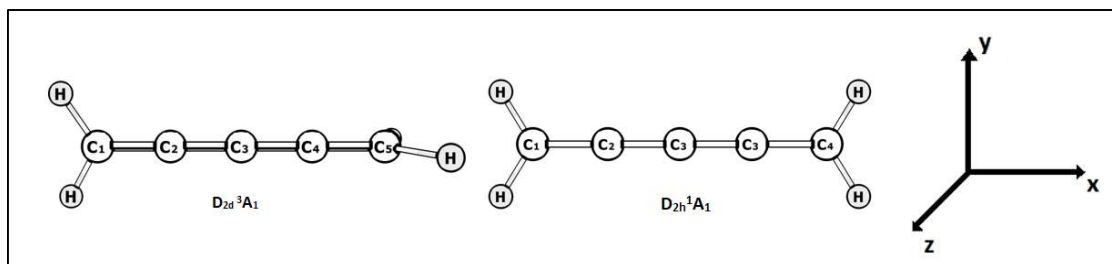


Figura 3.4: Orientação espacial para o pentatetraeno no estado singlete e tripleto.

Tab. 3.9 . Tensor de blindagem do pentatetraeno no estado singlete.

Base	Posição ¹³ C	σ_{xx}	σ_{yy}	σ_{zz}	σ_{iso}
C₁					
6-311+g(d,p)		116	96	96	103
IGLO-II		114	94	94	101
IGLO-III		112	90	91	97
C₂					
6-311+g(d,p)		-5	-13	-13	-10
IGLO-II		-9	-13	-12	-11
IGLO-III		-15	-21	-21	-19
C₃					
6-311+g(d,p)		97	39	39	59
IGLO-II		94	38	38	57
IGLO-III		90	32	32	51
C₄					
6-311+g(d,p)		-5	-13	-13	-10
IGLO-II		-9	-13	-12	-11
IGLO-III		-15	-21	-21	-19
C₅					
6-311+g(d,p)		116	96	96	103
IGLO-II		114	94	94	101
IGLO-III		112	91	90	97

Valores dados em p.p.m

Tabela 3.10: Tensor de blindagem do pentatetraeno no estado tripleto.

Base	Posição ¹³ C	σ_{xx}	σ_{yy}	σ_{zz}	σ_{iso}
C₁					
6-311+g(d,p)		163	23	76	87
IGLO-II		162	20	73	85
IGLO-III		159	15	69	81
C₂					
6-311+g(d,p)		51	-26	-116	-30
IGLO-II		50	-26	-120	-32
IGLO-III		45	-34	-129	-40
C₃					
6-311+g(d,p)		24	47	97	56
IGLO-II		23	47	97	55
IGLO-III		16	40	91	49
C₄					
6-311+g(d,p)		51	-26	-116	-30
IGLO-II		50	-26	-120	-32
IGLO-III		45	-34	-129	-40
C₅					
6-311+g(d,p)		163	23	76	87
IGLO-II		162	20	73	85
IGLO-III		159	15	69	81

Valores dados em p.p.m

Observe na tabela 3.10 que os valores das blindagens isotrópicas no estado tripleto são menores que os calculados para o estado singleto. Estes valores são maiores para as conformações com simetria **D_{2d}** quando comparados com **D_{2h}** para todas as moléculas de cumulenos.

- **Blindagem magnética na molécula C_6H_4 ($D_{2h}^1A_1$ / $D_{2d}^3A_1$)**

Finalmente apresentamos na tabela 3.11 e 3.12, o tensor blindagem magnética para o Hexapentaeno (C_6H_4) para o estado singlete (D_{2h}) e tripleto (D_{2d}), respectivamente (conforme orientação apresentada na figura 3.5)

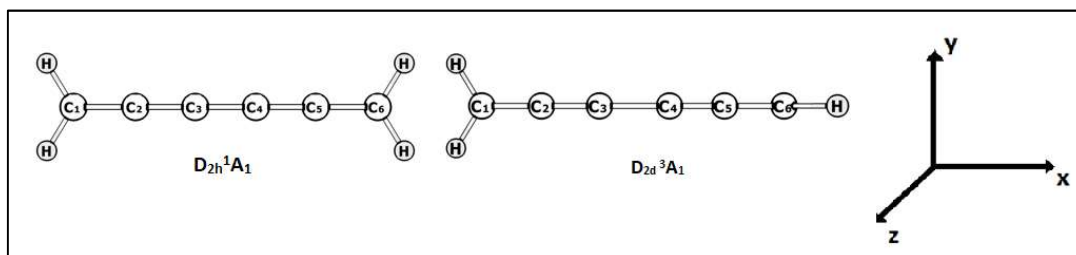


Figura 3.5: Orientação espacial para o Hexapentaeno no estado singlete e tripleto

No hexapentaeno (C_6H_4), os átomos centrais assumem valores idênticos para as blindagens. Também, o aumento da base acarreta uma diminuição destes valores. Interessante notar que neste caso quando aumentamos o número de átomos de ^{13}C na cadeia, os valores calculados para as blindagens do ^{13}C nas extremidades são próximos aos valores calculados para o C_4H_4 (83 p.p.m calculados com $6-311+g(d,p)$). Em contrapartida, as blindagens isotrópicas para os núcleos centrais ($^{13}C_3$ e $^{13}C_4$) adquirem valores positivos, quebrando o padrão da alternância do sinal das blindagens. Assim como para o C_4H_4 , os valores calculados para as blindagens isotrópicas são maiores para o estado tripleto e todos os valores são positivos.

Tabela 3.11: Tensor de blindagem do hexapentaeno no estado singleto.

Base	Posição ¹³ C	σ_{xx}	σ_{yy}	σ_{zz}	σ_{iso}
C₁					
6-311+g(d,p)		168	15	65	83
IGLO-II		167	12	63	81
IGLO-III		165	6	59	77
C₂					
6-311+g(d,p)		19	-33	-3	-6
IGLO-II		19	-33	-6	-7
IGLO-III		12	-42	-13	-14
C₃					
6-311+g(d,p)		38	38	16	31
IGLO-II		37	37	14	29
IGLO-III		30	31	7	23
C₄					
6-311+g(d,p)		38	38	16	31
IGLO-II		37	37	14	29
IGLO-III		30	31	7	23
C₅					
6-311+g(d,p)		19	-33	-3	-6
IGLO-II		19	-33	-6	-7
IGLO-III		12	-42	-13	-14
C₆					
6-311+g(d,p)		168	15	65	83
IGLO-II		167	12	63	81
IGLO-III		165	6	59	77

Valores dados em p.p.m

Tabela 3.12: Tensor de blindagem do hexapentaeno no estado tripleto

Base	Posição ¹³ C	σ_{xx} (exp)	σ_{yy} (exp)	σ_{zz} (exp)	σ_{iso}
C₁					
6-311+g(d,p)		169	75	45	96
IGLO-II		167	72	42	94
IGLO-III		165	68	37	90
C₂					
6-311+g(d,p)		157	-19	9	49
IGLO-II		156	-18	9	49
IGLO-III		152	-27	2	42
C₃					
6-311+g(d,p)		5	48	28	27
IGLO-II		3	46	25	25
IGLO-III		-5	40	19	18
C₄					
6-311+g(d,p)		62	30	46	46
IGLO-II		60	28	43	44
IGLO-III		54	22	38	38
C₅					
6-311+g(d,p)		169	20	-11	60
IGLO-II		168	21	-9	59
IGLO-III		165	13	-17	54
C₆					
6-311+g(d,p)		171	48	71	97
IGLO-II		170	45	69	95
IGLO-III		168	40	64	91

Valores dados em p.p.m

Podemos generalizar alguns resultados sobre os cálculos das blindagens nos cumulenos. Observe que as maiores blindagens para todas as moléculas analisadas são de simetria D_{2d} quando comparadas com a D_{2h} . Nos cumulemos apresentados, apesar dos átomos de ¹³C possuírem a mesma hibridização (sp^2), as diferenças entre as blindagens são visíveis. Uma blindagem negativa por exemplo pode ser entendida qualitativamente em termos da teoria do orbital molecular, quando estes orbitais nos

estados fundamentais são submetidos a um campo magnético externo. A aplicação de um campo magnético aplicado no eixo (B_y) corresponde a uma operação do momento angular orbital (L_y). O orbital molecular ocupado σ que consiste em dois orbitais P_y centrados em cada átomo de carbono se sobrepõe a partir da aplicação do campo magnético para produzir um orbital π^* simétrico conforme esquema abaixo:

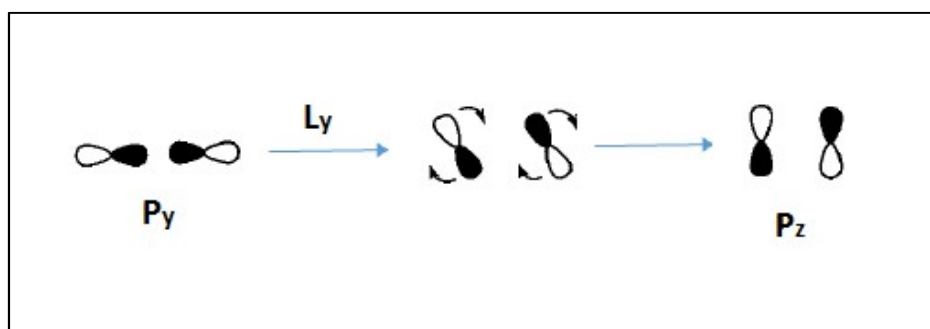


Figura 3.7: Efeito da Aplicação do campo magnético B_y sobre os orbitais P_y .

Esses orbitais moleculares virtuais possuem mesma simetria e orientação espacial, embora com menores coeficientes que os orbitais ocupados. Desta maneira o orbital ocupado, contribui para estes com uma blindagem paramagnética **no eixo z** (valores negativos para a blindagem).

Outro fato importante relacionada à paridade, é que no caso do aleno (C_3H_4) os orbitais π apesar de serem energeticamente degenerados, não são espacialmente degenerados [70]. Isso explica porque a simetria D_{2d} possui maiores valores para as blindagens magnéticas quando comparadas com a D_{2h} nos cumulenos apresentados aqui nesta seção.

Para sistemas que possuem orbitais duplamente degenerados e espacialmente degenerados (etileno), é possível fazer combinações lineares dos orbitais π (distribuição densidade eletrônica simetria cilíndrica), que na presença de um campo magnético ao longo de z , produz uma maior interação paramagnética.

Os valores negativos para as blindagens estão associados ao padrão seguido pelo aleno, onde o carbono central do aleno forma duas ligações σ e duas ligações π , hibridizado sp , e os dois carbonos das extremidades são hibridizados sp^2 . As pequenas contribuições para os orbitais P são responsáveis por grande parte da blindagem dos átomos (^{13}C) ligados com H_2 em comparação com os átomos mais internos (^{13}C).

Na seção seguinte vamos fazer uma análise sobre os acoplamentos $J(C,C)$ para estes mesmos cumulenos estudados, nos dois diferentes estados de multiplicidade de spin.

3.1.3 Acoplamentos indiretos spin-spin nuclear J(C,C)

Para um melhor entendimento no que tange a sensibilidade da constante de acoplamento relacionada à estrutura eletrônica das ligações, vários cálculos teóricos para as constantes de acoplamento têm sido realizados [71]. Teoricamente, pode-se decompor a constante de acoplamento em quatro contribuições distintas: o termo de contato de Fermi (FC), spin-dipolar (SD), paramagnética spin-órbita (PSO) e diamagnética spin-órbita (DSO). Cada contribuição é sensível ao tipo de ligação envolvida. Nessa seção analisamos cada uma dessas contribuições individualmente, com o objetivo de ter um melhor entendimento da estrutura eletrônica dos isômeros de $H_2C_nH_2(2 \leq n \leq 6)$. As constantes de acoplamento spin-spin são uma ferramenta importante para investigação da estrutura eletrônica destas moléculas, e servirá de fundamentação para análise de cadeias lineares de carbono com um número maior de átomos de ^{13}C , analisados na seção seguinte.

Nesta seção, analisamos o efeito da base no cálculo de J(C,C). Para esta finalidade utilizamos as bases adaptadas para o cálculo desta propriedade 6-311+G-J e aug-ccpVTZ-J, desenvolvido por F. Provasi e Stephan P.A Sauer [53-55]. O funcional B3LYP foi fixado nessa análise, pois é o funcional mais indicado para descrever as constantes de acoplamento J com o conjunto de bases adaptadas. Para calcular os acoplamentos, escolhemos a geometria otimizada para os isômeros de $H_2C_nH_2(2 \leq n \leq 6)$, obtida com o esquema B3LYP/6-311+G(d,p) da DFT. Essa base se mostrou eficaz na descrição das propriedades geométricas destes sistemas (ver anexo B).

Os valores calculados para os quatro termos (FC, SD, PSO e DSO) das constantes de acoplamentos para os cumulenos analisados são apresentados nas tabelas 3.13 e 3.14, onde reportamos os valores de J (em Hertz).

Tabela 3.13: Contribuições para a constante de acoplamento indireto spin- spin nuclear J(C,C) para moléculas de $H_2C_nH_2$ ($3 \leq n \leq 6$) nos estados singletos e tripletos, calculados com B3LYP/6-311+(d,p)-J.

Molécula	FC		SD		PSO		DSO		J	
	S=1	S=3	S=1	S=3	S=1	S=3	S=1	S=3	S=1	S=3
C₃H₄										
C ₁ -C ₂	117,07	82,11	3,69	0,82	-7,78	-6,03	0,12	0,11	113,11	77,02
C ₂ -C ₃	117,12	82,11	3,69	0,82	-7,78	-6,03	0,12	0,11	113,15	77,02
C₄H₄										
C ₁ -C ₂	128,86	112,37	4,37	0,49	-7,68	-4,81	0,14	0,14	125,38	108,19
C ₂ -C ₃	179,42	179,13	5,35	4,73	-5,31	0,91	0,16	0,15	179,62	184,92
C ₃ -C ₄	128,86	112,37	4,37	0,49	-7,68	-4,81	0,14	0,14	125,38	108,19
C₅H₄										
C ₁ -C ₂	129,50	122,06	4,00	1,72	-7,18	-3,08	0,14	0,14	126,46	117,83
C ₂ -C ₃	192,00	184,93	5,30	2,63	-4,77	-0,81	0,18	0,17	192,71	186,14
C ₃ -C ₄	192,00	184,93	5,30	2,63	-4,77	-0,81	0,18	0,17	192,71	186,14
C ₄ -C ₅	129,50	122,06	4,00	1,12	-7,18	-3,08	0,14	0,14	126,46	117,83
C₆H₄										
C ₁ -C ₂	131,88	117,19	4,82	1,08	-7,33	-5,60	0,14	0,14	129,52	112,81
C ₂ -C ₃	198,15	195,27	6,29	5,07	-4,31	0,61	0,18	0,16	200,30	201,12
C ₃ -C ₄	207,63	190,84	6,04	1,37	-4,94	-2,68	0,20	0,20	208,93	189,73
C ₄ -C ₅	198,15	195,27	6,29	5,07	-4,31	0,61	0,18	0,16	200,30	201,12
C ₅ -C ₆	131,88	117,19	4,82	1,08	-7,33	-5,60	0,14	0,14	129,52	112,81

*Valores dados em Hz.

Tabela 3.14: Contribuições para a constante de acoplamento indireto spin-spin nuclear $J(C,C)$ para moléculas de $H_2C_nH_2$ ($3 \leq n \leq 6$) nos estados singletos e tripletos, calculados com B3LYP/aug-cc-pVTZ- J.

Molécula	FC		SD		PSO		DSO		J	
	S=1	S=3	S=1	S=3	S=1	S=3	S=1	S=3	S=1	S=3
C₃H₄										
C ₁ -C ₂	117,27	80,73	3,69	0,78	-7,77	-5,87	0,12	0,10	113,31	75,73
C ₂ -C ₃	117,27	80,73	3,69	0,78	-7,77	-5,87	0,12	0,10	113,31	75,73
C₄H₄										
C ₁ -C ₂	125,94	110,69	4,32	0,49	-7,56	-4,72	0,13	0,13	122,83	106,59
C ₂ -C ₃	175,05	174,91	5,34	4,72	-5,24	0,86	0,15	0,14	175,31	180,64
C ₃ -C ₄	125,94	110,69	4,32	0,49	-7,56	-4,72	0,13	0,13	122,83	106,59
C₅H₄										
C ₁ -C ₂	126,79	_____	3,96	_____	-7,02	_____	0,12	_____	123,85	_____
C ₂ -C ₃	187,73	_____	5,31	_____	-5,31	_____	0,17	_____	188,56	_____
C ₃ -C ₄	187,73	_____	5,31	_____	-5,31	_____	0,17	_____	188,56	_____
C ₄ -C ₅	126,79	_____	3,96	_____	-7,02	_____	0,12	_____	123,85	_____
C₆H₄										
C ₁ -C ₂	129,02	115,36	4,78	1,08	-7,19	-5,48	0,13	0,13	126,74	111,09
C ₂ -C ₃	193,73	191,08	6,29	5,07	-4,25	0,56	0,17	0,16	195,94	196,87
C ₃ -C ₄	203,36	187,30	6,05	1,38	-4,84	-2,58	0,19	0,20	204,77	186,30
C ₄ -C ₅	193,73	191,08	6,29	5,07	-4,25	0,56	0,17	0,16	195,94	196,87
C ₅ -C ₆	129,02	115,36	4,78	1,08	-7,19	-5,48	0,13	0,13	126,74	111,09
*Valores dados em Hz.										

Podemos observar nas tabelas (3.13 e 3.14) que os valores dos acoplamentos são maiores para os estados de multiplicidade singleto. Cálculos de acoplamentos $J(C,C)$ nas bases adaptadas de Sauer, mostram que o tensor de acoplamento indireto spin-spin nuclear $J(C,C)$ aumenta seus valores nas extremidades com o aumento de átomos na cadeia linear, seguindo um padrão bem definido. Considerando o estado singleto esses valores são da ordem de 113,31, 122,83, 123,85, 126,74 Hz para os sistemas C_3H_4 , C_4H_4 , C_5H_4 e C_6H_4 , respectivamente, quando utilizada a base aug-cc-pVDZ-J.

Além disso o termo dominante, como esperado, é o termo isotrópico (FC) sendo geralmente a principal fonte de imprecisão, e uma adição de funções do tipo s podem melhorar a descrição da densidade eletrônica na região do núcleo. Observe que as bases adaptadas (aug-cc-pVTZ-J e 6-311+G(d,p)-J) possuem números bem maiores de função do tipo s (Anexo A).

Os termos orbitais (PSO e DSO) e o SD, em geral, contribuem muito menos para o $J(C,C)$, porém existem sistemas (e.g., HF, N_2) em que estes termos (SD e PSO) são grandes em relação ao FC, porém estes termos contribuem para J com sinais opostos, e seu efeito no J acaba sendo minorado. Geralmente, o termo que menos contribui é o termo DSO [12]. Para o número ímpar de átomos na cadeia observamos uma crescente contribuição devido a interação spin-dipolar (termo SD). Para todos os sistemas apresentados, onde possuem ligações duplas, observamos que o acoplamento $J(C=C)$ são positivos, violando o modelo vetorial de Dirac para os acoplamentos [38].

Essa mudança entre as bases que ocorre para os valores das constantes de acoplamento spin-spin nuclear J acontece porque estamos descrevendo melhor a densidade eletrônica próxima do núcleo atômico (elétrons nos orbitais s). Então, como aumenta uma função tipo s (Apêndice A), de uma base para outra, os valores das constantes de acoplamento devem ser obtidos com melhor precisão. Entretanto o sistema C_5H_4 no estado tripleto não convergiu para a base aug-cc-pVTZ- J. A base original (Dunning) já apresentou falha para este mesmo sistema em cálculos de outras propriedades. Esse fato pode ser atribuído ao comportamento destes sistemas ao aumento da função de polarização [69].

3.2 Relações entre valores calculados para alternância do acoplamento J(C-C) da RMN e propriedades moleculares de poliinos e cumulenos.

Nesta seção, apresentamos cálculos do acoplamento spin-spin nuclear indireto J da ressonância magnética nuclear (RMN) em cadeias lineares de carbono e sua correlação com outras propriedades estruturais, eletrônica e vibracionais de cumulenos ($C_{2n}H_4$) e poliinos ($C_{2n}H_2$) com até 20 átomos de ^{13}C na cadeia linear.

No que se refere as propriedades eletrônicas, os cumulenos ($=C=C=$) e polinos ($-C\equiv C-$), se comportam de maneira distinta. A distinção entre as duas configurações de carbino, detém-se apenas para sistemas ideais. No âmbito da física molecular, tal distinção depende do tamanho da cadeia linear de C e seu comportamento é distinto devido sua dependência com a terminações sp^2 e sp , produzida pela ligação entre a cadeia e H_2 e H respectivamente. O tipo da terminação produz uma diferença na estrutura eletrônica entre os carbonos na cadeia, o que vamos constatar através de cálculos dos acoplamentos indiretos $J(H, C_i)$ e $J(C_i, C_{i+1})$. A variação destas propriedades moleculares entre as espécies de carbino já foram discutidas extensivamente no âmbito teórico em termos da alternância do comprimento da ligação BLA (*do Inglês, Bond Length Alternation*). Resultados mostram que para cumulenos finitos o parâmetro geométrico BLA é pequeno, mas não nulo. Da mesma maneira o *gap* de energia HOMO-LUMO, frequências relacionadas a modos vibracionais específicos, propriedades óticas, entre outras propriedades investigadas, não dependem apenas do tipo de carbino de tamanho finito, mas também do tamanho da cadeia (i.e., o número de átomos de carbono). Apesar da BLA ser utilizada na literatura para analisar as estruturas eletrônicas destas cadeias, suas correlações com as diferentes propriedades eletrônicas moleculares nem sempre são tão evidentes [72].

Por outro lado, os parâmetros da RMN se torna uma ferramenta adequada para entendimento da estrutura eletrônica das ligações entre os núcleos envolvidos no acoplamento, sendo muitas sensíveis a forma molecular [9]. A magnitude e o sinal dessas constantes de acoplamento nuclear magnético podem revelar um perfil da densidade eletrônica em torno dos núcleos, e conseqüentemente uma correlação direta

com outras propriedades eletrônicas. Com a finalidade de buscar um melhor caracterização destas estruturas, definimos nesta seção um parâmetro associado a alternância dos acoplamentos indiretos spin-spin nucleares entre pares de ^{13}C adjacente $J(C_i, C_{i+1})$, grandeza definida como **JCA** (do inglês, J- Coupling Alternation). Vamos mostrar que sendo um parâmetro de RMN, **JCA** correlaciona bem com diversas propriedades destes sistemas, o que torna o parâmetro ideal para investigar as propriedades estruturais, eletrônicas e vibracionais no âmbito molecular (sistemas finitos).

Inicialmente, examinamos as constantes de acoplamento J entre núcleos de ^1H e ^{13}C , $J(\text{H}, C_n)$ em função da distância. Em seguida avaliamos os acoplamentos entre pares adjacentes de núcleos de ^{13}C $J(C_i, C_{i+1})$ em função de suas posições relativas nas cadeias de carbono para definir um valor de alternância do acoplamento $J(C_i, C_{i+1})$.

Após a definição do JCA, apresentamos correlações com a média dos acoplamentos $J(\text{C}, \text{H}_n)$, energia total, energia de coesão, polarizabilidade média, número de átomos na cadeia carbônica e frequências vibracionais (em particular, a menor frequência calculada), comparando o comportamento destas correlações para poliinos e cumulenos (figura 3.8).

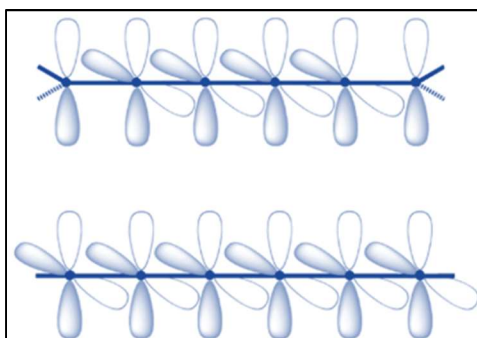


Figura 3.8: Cumulenos e Poliinos.

Resultados mostram que a diferença do *gap* de energia HOMO-LUMO calculada nos cumulenos aumenta linearmente com JCA, enquanto para os poliinos diminuem com JCA. Isto indica uma clara diferença de comportamento eletrônico entre os dois grupos de cadeias.

Os cálculos destas várias propriedades moleculares para as cadeias lineares de carbono, contendo até 20 átomos, requer teoricamente um alto custo computacional. Neste sentido, o nível de teoria PBE/6-31G (d) foi empregado com sucesso para abordar tanto as propriedades estruturais, eletrônicas, vibracionais, quanto as de RMN para essas cadeias lineares de carbono. Este método também apresentou um bom compromisso entre o custo computacional e precisão para os cálculos relativos às propriedades eletrônicas e de RMN das cadeias mais longas. Os cálculos para os acoplamentos J foram realizados na aproximação não relativística de Ramsey, associado ao método GIAO (origem do potencial vetor na posição do átomo) implementadas na DFT.

3.2.1 Constantes de acoplamento $J(H,C)$ e $J(C,C)$ em poliinos e cumulenos

Nas figuras 3.9 a (b), apresentamos as constantes de acoplamento spin-spin nuclear $J(H,C)$, calculado entre os núcleos de 1H e ^{13}C para poliinos (cumulenos) em função da posição para diferentes tamanhos da cadeia (número de átomos de carbono). É experimentalmente conhecido [18] que, para o caso de poliinos, os valores $J(H,C_n)$ decaem rapidamente ao aumentar a distância entre os núcleos de 1H e ^{13}C . Esta descoberta foi confirmada teoricamente por Haque et. al. [73], onde estas interações são dominadas pelo caráter localizado dos orbitais $1s$ nos núcleos de hidrogênio, produzindo uma interação significativa no $^{13}C_1, ^{13}C_2$ e $^{13}C_3$ e para os demais núcleos de C_n esses acoplamentos são muito pequenos, adquirindo um comportamento ziguezague bastante suave que decresce em função da posição relativa ao 1H . Nesse caso, temos que os valores dos acoplamentos $J(H,C_n)$ são muito semelhantes aos calculados com poliinos com diferentes tamanhos; ou seja, estes acoplamentos não mudam com o aumento do número de átomo de carbono na cadeia, apenas depende da posição relativa do núcleo de ^{13}C em relação a 1H .

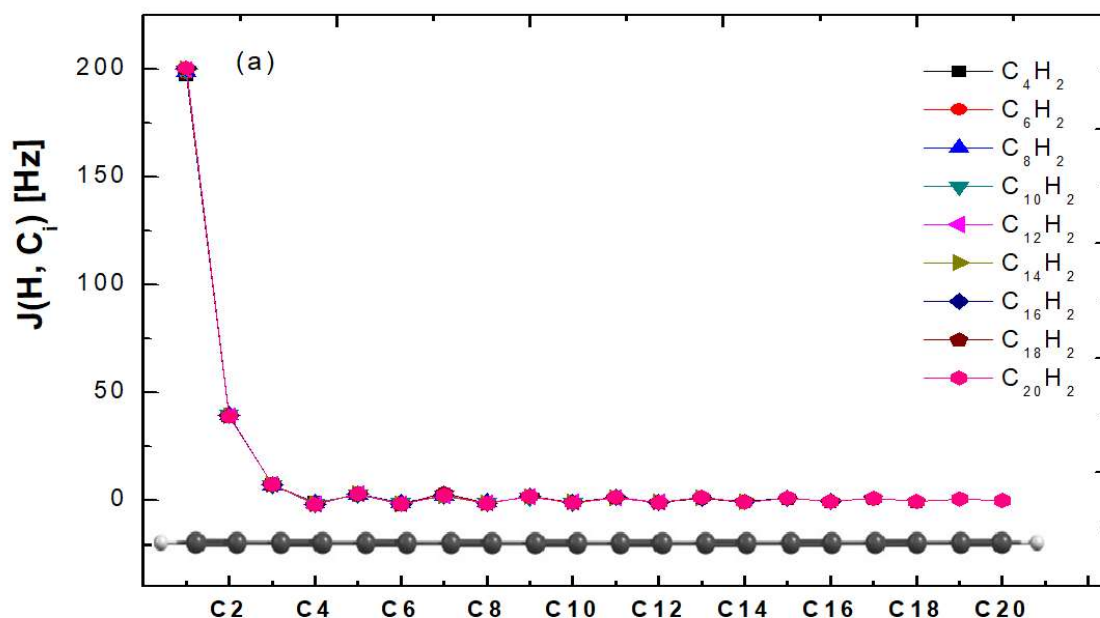


Figura 3.9 a: Constantes de acoplamento $J(H,C_n)$ em função da posição em poliinos. C_1, C_2, \dots, C_n , são respectivamente, o 1º, 2º, ..., n-ésimo núcleo de ^{13}C mais próximo ao átomo de 1H , calculadas com PBE/6-31G (d).

Para o caso de cumulenos, notamos uma pequena oscilação nos valores de $J(C, H_n)$ mesmo para cadeias longas. Além disso, as constantes de acoplamento entre pares distantes aumentam suavemente, com o aumento do comprimento da cadeia. Por exemplo, $J(H, C_9)$ em respeito a C_9 em $C_{14}H_4$ (6,39 Hz) é maior do que $J(H, C_7)$ em C_8H_4 (5,52 Hz). Os acoplamentos $J(H, C_n)$ não são sensíveis ao aumento do tamanho da cadeia, depende apenas da posição relativa entre os núcleos de 1H e ^{13}C . Por completude, resumimos os valores $J(H, C_n)$ calculados para poliinos e cumulenos respectivamente, apresentada no APÊNDICE D (tabelas D3 e D4).

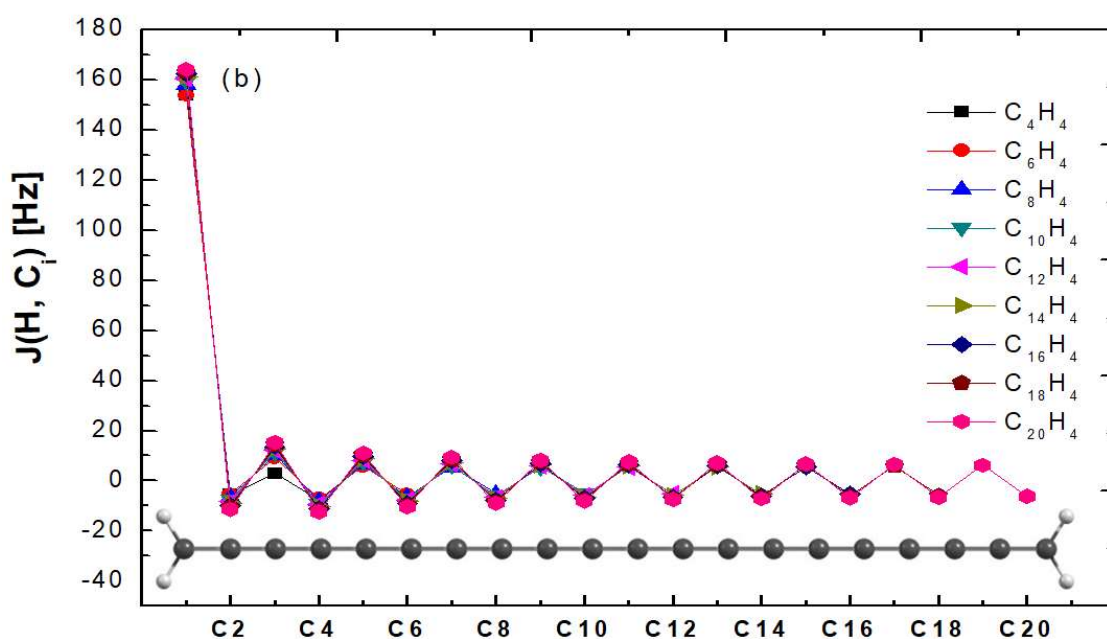


Figura 3.9 b: Constantes de acoplamento $J(H, C_n)$ em função da posição em cumulenos. C_1, C_2, \dots, C_n , são respectivamente, o 1º, 2º, ..., n-ésimo núcleo de ^{13}C mais próximo ao átomo de 1H , calculadas com PBE/6-31G (d).

Para os acoplamentos entre os pares vizinhos de ^{13}C nas cadeias lineares de carbono em poliinos e cumulenos apresentadas nas figura 3.10a (b), respectivamente, observamos que nos poliinos existe um maior acoplamento $J(C, C)$ nas extremidades da cadeia de C, variando de 225,7 Hz ($C_{20}H_2$) para 230,8 Hz (C_4H_2), além do comportamento tipo ziguezague, característicos de ligações alternadas triplas e simples. O valor calculado para os acoplamentos nas extremidades da cadeia é menor para os cumulenos

variando de 112,8 Hz (C_4H_2) para 121 Hz ($C_{20}H_2$), apresentando um sistema eletronicamente mais comportado, característico de ligações duplas cumulativas, mas possuindo também um comportamento zigzag dos acoplamentos J, porém bastante suave.

Observamos na figura 3.10a que para os poliinos, os acoplamentos entre os núcleos de carbono na extremidade da cadeia diminuem com o tamanho, por exemplo: para o C_4H_2 o acoplamento $J(C_1, C_2)$ é de 230,84 Hz e para $C_{20}H_2$ o valor é de 225,72 Hz. Entretanto, os resultados para os cumulenos apresentados na figura 3.10b, mostra um padrão contrário ao calculado para os poliinos, onde temos um aumento destes acoplamentos $J(C_1, C_2)$ quando aumentamos o tamanho da cadeia, por exemplo: $J(C_1, C_2) = 113$ Hz para C_4H_4 , aumentando esse valor para 121 Hz, em $C_{20}H_4$.

Como pode ser visto nas figuras 3.10 e 3.11, os acoplamentos $J(C, C)$ para as ligações triplas são maiores que as duplas e simples, assim como acontece entre as distâncias médias. Nossos cálculos mostram que valores calculados para os acoplamentos entre os carbonos que participam da ligação simples $J(C-C)$ e triplas $J(C\equiv C)$ dependem do tamanho da cadeia (figura 3.10a). Observamos também que essa diferença entre os acoplamentos entre átomos vizinhos tende a diminuir com aumento do tamanho cadeia linear de carbono e essa variação é menor entre os átomos centrais.

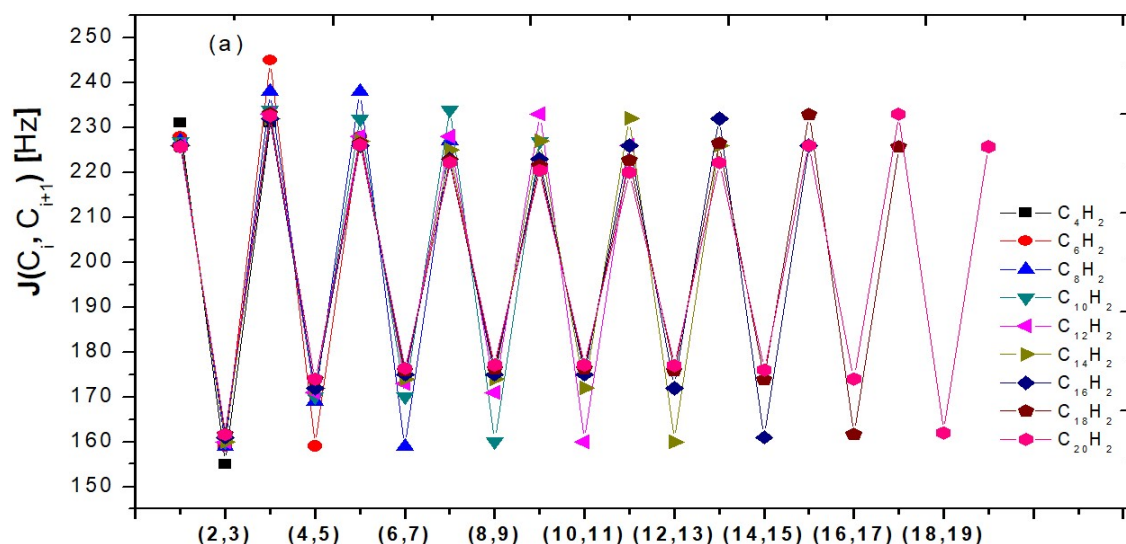


Figura 3.10 a: Constantes de acoplamento $J(C,C)$ para as interações entre dois núcleos de carbono adjacentes. C_1, C_2, \dots, C_n de $C_{2n}H_2$ são, respectivamente, o 1º, 2º, ..., enésimo núcleo vizinho ^{13}C mais próximo ao átomo de 1H , calculadas com PBE/6-31G (d).

De acordo com nossa análise, estas cadeias lineares de carbonos finitas apresentadas são essencialmente sistemas conjugados 1D (orbitais conectados/sobrepostos com elétrons deslocalizados), e uma descrição precisa entre os acoplamentos $J(C,C)$ é discutível. Isso sugere uma avaliação do grau de alternância dos acoplamentos sin-spin nuclear destas estruturas, que observamos que têm uma dependência com o tamanho da cadeia e do tipo de terminação.

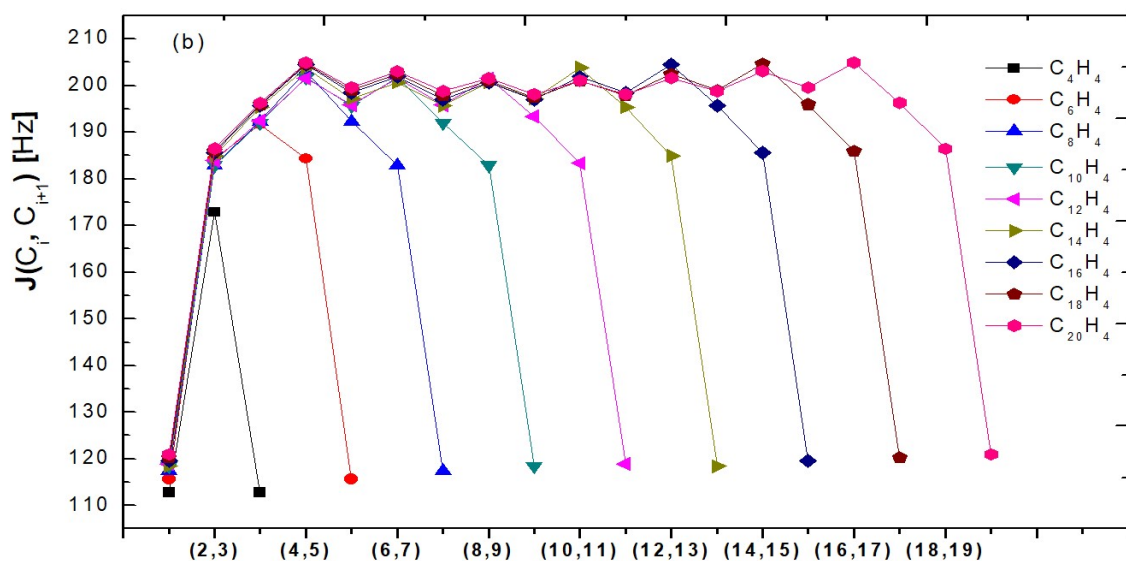


Figura 3.10 b: Constantes de acoplamento $J(C,C)$ para as interações entre dois núcleos de carbono adjacentes. C_1, C_2, \dots, C_n de $C_{2n}H_4$ são, respectivamente, o 1º, 2º, ..., enésimo núcleo vizinho ^{13}C mais próximo ao átomo de 1H , calculadas com PBE/6-31G (d).

Uma medida do grau de alternância será avaliada através de uma grandeza que definimos a seguir, denominada JCA, a qual associamos a alternância dos acoplamentos spin-spin nuclear entre pares de carbonos $J(C_n, C_{n+1})$ para cadeias com número pares de átomos de C.

Essa grandeza a definir, uma espécie de média para a alternância entre os acoplamentos $J(C_i, C_{i+1})$ entre pares vizinhos, apresenta correlações interessantes com propriedades eletrônicas e vibracionais para os cumulenos e poliinos, a saber: diferença de energia HOMO-LUMO, energia de coesão, energia total, menor frequência vibracional, polarizabilidade estática média e número de átomos de carbono no fio, correlações estas que serão investigados nas seções seguintes. Por completude, resumimos os valores $J(C,C)$ calculados para poliinos e cumulenos respectivamente, apresentada no APÊNDICE D (tabelas D1 e D2).

3.2.2 Definição do JCA (J-Coupling Alternation)

Como vimos na seção anterior, a intensidade dos acoplamentos indiretos spin-spin nuclear entre núcleos vizinhos de ^{13}C , depende do tipo da terminação entre os contatos (sp e sp^2) e podem variar conforme a posição e números de átomos na cadeia. Diante disto vamos analisar polímeros de carbonos unidimensionais $[-\text{C}_i-\text{C}_{i+1}-\text{C}_{i+2}\dots\text{C}_{i+k}-\text{C}_{i+k+1}\dots\text{C}_{2n}-]$, e definir uma grandeza relacionada ao acoplamento J da RMN, denominamos JCA (do Inglês, J-Coupling Alternation) através da relação:

$$\text{JCA} = \left[\frac{\left(\sum_{i=1}^{\frac{n}{2}} J(\text{C}_{2i-1}, \text{C}_{2i}) \right)}{\frac{n}{2}} - \frac{\left(\sum_{i=1}^{\frac{n}{2}-1} J(\text{C}_{2i}, \text{C}_{2i+1}) \right)}{\frac{n}{2}-1} \right],$$

onde n é o número átomos de carbono no fio e $J(\text{C}_i, \text{C}_{i+1})$ é o acoplamento indireto spin-spin nuclear entre pares de núcleos de ^{13}C adjacentes. Nesta definição não se exclui os acoplamentos entre os carbonos que participa das ligações entre os contatos e só é aplicável para cadeias com número pares de carbono. Por exemplo, os valores de JCA para as menores estruturas são calculadas da seguinte forma:

$$\text{JCA}(n = 4) = \frac{J(\text{C}_1, \text{C}_2) + J(\text{C}_3, \text{C}_4)}{2} - \frac{J(\text{C}_2, \text{C}_3)}{1}$$

$$\text{JCA}(n = 6) = \frac{J(\text{C}_1, \text{C}_2) + J(\text{C}_3, \text{C}_4) + J(\text{C}_5, \text{C}_6)}{3} - \frac{J(\text{C}_2, \text{C}_3) + J(\text{C}_4, \text{C}_5)}{2}$$

Essa grandeza assim definida permitirá uma relação direta entre as propriedades magnéticas destas cadeias com outras propriedades moleculares, produzindo um valor de JCA para cadeia linear de carbono com diferentes tamanhos e tipos de moléculas ligadas nas extremidades. O valor do JCA para os poliinos é a média dos acoplamentos $J(\text{C},\text{C})$ entre pares de carbonos que participam da ligação tripla menos a média dos acoplamentos que entre pares de carbonos que participam das ligações simples. Esta

grandeza da forma o qual foi definida, pode ser generalizada para quaisquer cadeias atômicas de diferentes espécies passivadas por diferentes terminações.

3.2.3 JCA versus valor médio dos acoplamentos $J(H,C_n)$ em poliinos e cumulenos.

Vamos apresentar nesta seção uma análise da dependência dos valores calculados para o JCA nos dois tipos de carbino, em função do valor médio dos acoplamentos $J(H,C_n)$ entre os núcleos de ^{13}C e 1H na cadeia linear. Vimos na seção 3.1 que para os cumulenos, O valor de $J(H,C_n)$ independe do tamanho da cadeia para cumulenos e poliinos. No caso dos cumulenos esses valores de acoplamentos são mais acentuados em $J(H,C_1)$ e $J(H,C_2)$ e decaem rapidamente ao aumentar as distâncias $^1H-^{13}C_n$. Também verificamos para estes acoplamentos uma pequena oscilação (zig-zague) mesmo para cadeias longas, que decresce suavemente em função do tamanho da cadeia. Diante disto, propomos uma correlação entre a alternância dos acoplamentos $J(C,C)$ e a média destas interações entre os $\langle JCH \rangle$ para entender qual a influência do átomo de H na modificação do valor calculado para JCA com aumento da cadeia. Observamos na figura 3.11 que o perfil apresentado para a média aritmética dos acoplamentos $J(H,C_n)$ assemelha-se bastante com os valores do JCA quando analisados em função do tamanho da cadeia, o que sugere que esta flutuação entre os acoplamentos $J(C,C)$ entre pares vizinhos de ^{13}C , está intimamente ligada a mudança da estrutura eletrônica na cadeia linear de carbono produzida pelos átomos de H em contato com suas extremidades.

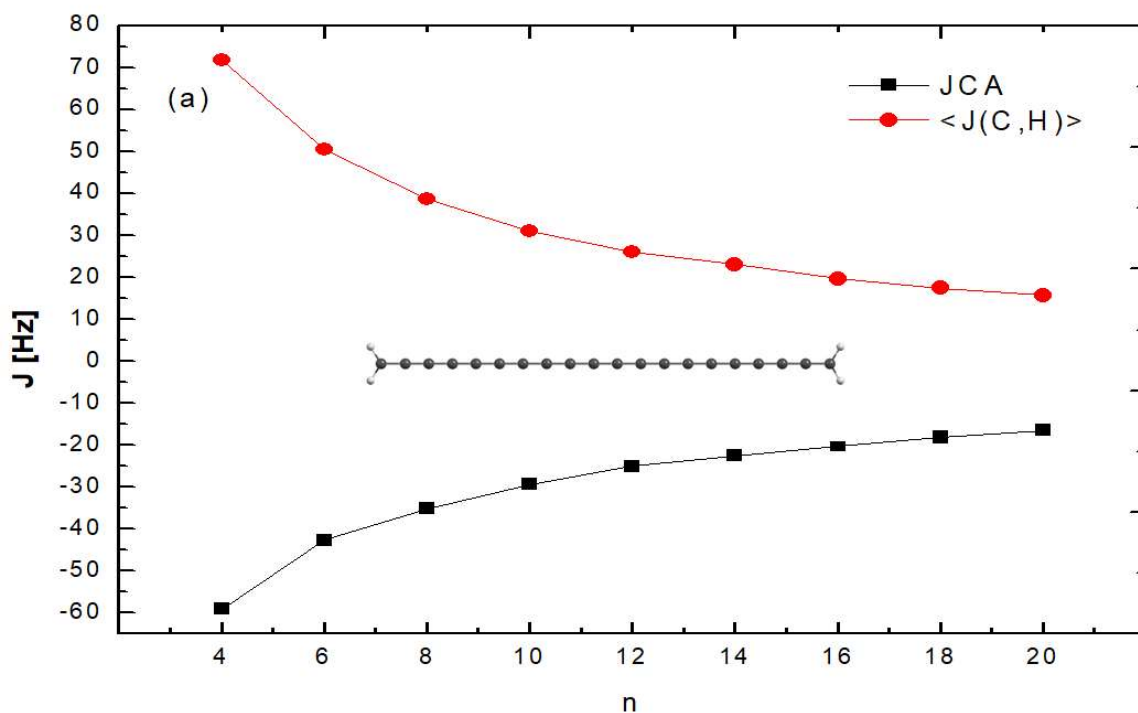


Figura 3.11: Perfil da curva do JCA e do valor médio do $J(C,H)$ para os cumulenos (C_4H_4 até $C_{20}H_4$), calculados com PBE/6-31G (d).

Na figura 3.12 apresentamos esta correlação entre os valores de JCA e das médias dos acoplamentos $J(H,C_n)$ para os cumulenos de diferentes tamanhos (C_4H_4 até $C_{20}H_4$).

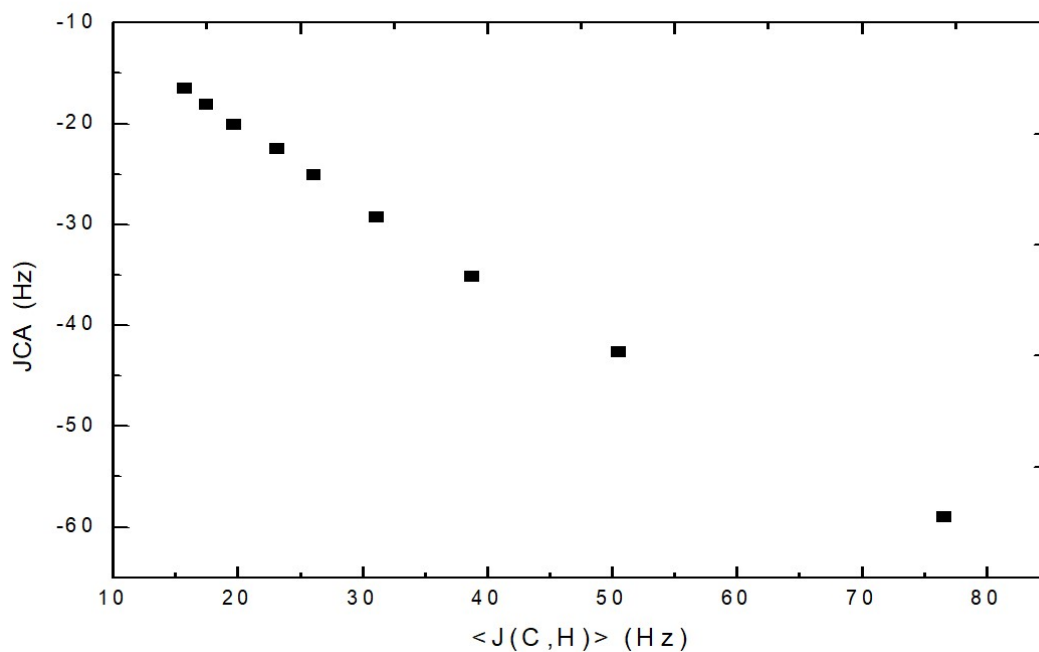


Figura 3.12: JCA versus a média dos acoplamentos $J(H,C_n)$ para cumulenos de diferentes tamanhos ($4 \leq n \leq 20$), calculados com PBE/6-31G (d).

Observamos uma relação linear entre os JCA e as médias dos acoplamentos $J(H,C_n)$, mostrando uma proporcionalidade entre os perfis apresentados pelo gráfico 3.13, corroborando que este tipo da espécie química (H), tem uma influência direta acerca as alternâncias dos acoplamentos-J (JCA) em poliinos e cumulenos. Podemos observar na figura 3.14, que temos também uma boa correlação ente os valores de JCA e as médias dos acoplamentos $J(H,C_n)$ para os poliinos a partir da molécula de C_6H_2 .

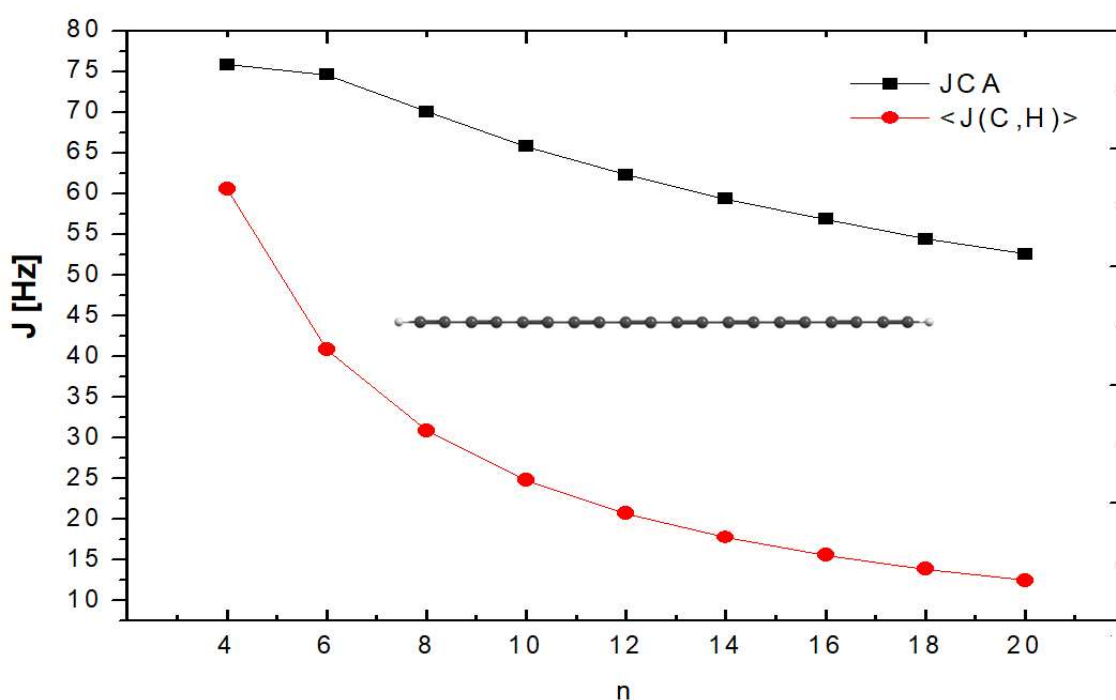


Figura 3.13: Perfil da curva do JCA e do valor médio do $J(C,H)$ para os cumulenos (C_4H_4 até $C_{20}H_4$), calculados com PBE/6-31G (d).

Observamos a figura 3.13 que a correlação com cumulenos são mais comportadas quando comparamos com os poliinos, porque neste tipo de carbino não existe uma variação abrupta na estrutura eletrônica entre os pares ^{13}C adjacentes. No caso dos poliinos, essas variações acentuadas, principalmente nos sistemas menores, onde é notório nos gráficos apresentados nas figuras 3.10a 3.13.

Como observamos na figura 3.9 a, as interações produzida pelos orbitais 1s localizados do átomo de hidrogênio, produz uma variação considerável nos

acoplamentos $J(C,C)$ nas moléculas de C_4H_4 . Em média, esses valores são bem maiores quando consideramos políinos com maior números de átomos C no fio, o que explicaria uma diferença no perfil da curva dos valores médios de $J(C,H)$ para pequenas moléculas. Observe que a partir de $C_{10}H_2$ os gráficos de JCA e de $\langle J(C,H) \rangle$ apresentam perfis bastantes simétricos, onde obtemos uma correlação aproximadamente linear (fig. 3.14).

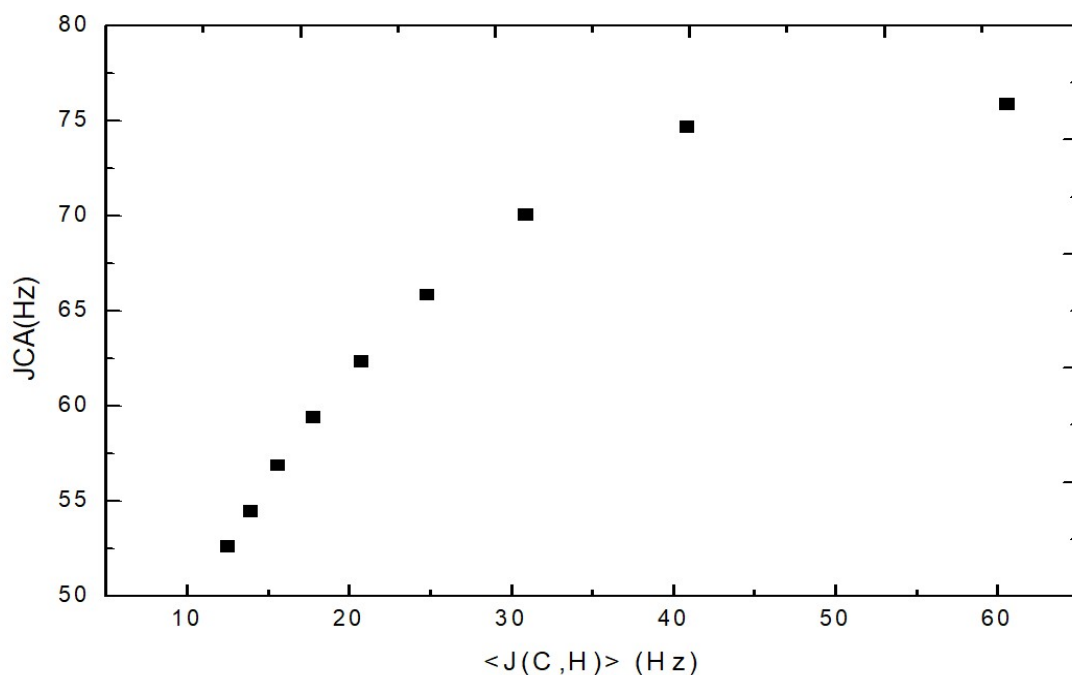


Figura 3.14: JCA versus a média dos acoplamentos $J(C,H_n)$ para políinos de diferentes tamanhos ($4 \leq n \leq 20$), calculados com PBE/6-31G (d).

3.2.4 JCA versus gap de energia HOMO-LUMO

A partir dos cálculos da estrutura eletrônica das estruturas de cumulenos $H_2C_nH_2$ e poliinos HC_nH ($4 \leq n \leq 20$) no estado fundamental eletrônico singleto, analisamos os orbitais de fronteira HOMO-LUMO. Como pode ser visto nas tabelas 3.15 a (b), os valores para o *gap* de energia HOMO-LUMO são menores para os cumulenos quando comparamos com os poliinos com o mesmo número de átomos de ^{13}C na cadeia. Por exemplo: para $C_{20}H_2$ o *gap* é de 1,38 eV enquanto para o $C_{20}H_4$ esse valor é de 0,87 eV. Verificamos também que, à medida que aumentamos o número de carbonos nas cadeias, o *gap* de energia HOMO-LUMO diminui para ambas as estruturas.

A análise dos orbitais de fronteira mais alto ocupados (HOMOs) nas Figuras 3.16a(b), estão de concordância com resultados apresentados para estrutura eletrônica e propriedades magnéticas nucleares em cumulenos e poliinos. Nas estruturas de cumulenos, os orbitais tipo π são coplanares e estão concentrados sobre as ligações C-C alternadas e apresenta uma maior densidade eletrônica no contato com os átomos de H ligados na extremidade. Para os poliinos os orbitais π também são coplanares e a densidade eletrônica estão concentradas sobre as ligações simples, apresentando uma maior densidade eletrônica sobre as ligações simples mais externas. Em ambas as estruturas a diferença entre as densidades eletrônicas tendem a ser mais suaves quando aumentamos o número de átomos de carbono na cadeia.

A partir da análise dos orbitais de fronteira, notamos que no caso dos cumulenos uma maior densidade eletrônica entre pares de carbono em contato com H aumenta o valores dos acoplamento indireto spin-spin nuclear $J(C_1, C_2)$ nas extremidades, o qual também aumenta com o aumento do número de C na cadeia. Contrariamente, para os poliinos, os acoplamentos $J(C, C)$ são menores entre os carbonos nas extremidades. Outra característica interessante é que ambos os sistemas a distribuição de carga tende a uniformizar os acoplamentos entre as ligações alternadas quando aumentamos o número de carbonos na cadeia. Esta análise justifica o sinal positivo para o JCA nos poliinos e negativo para os cumulenos. Observamos também que a diminuição do módulo do valor de JCA (associada a medida da uniformidade eletrônica entre pares de

¹³C adjacentes) produz uma diminuição do *gap* de energia HOMO-LUMO à medida que aumentamos o número de átomos de carbono na cadeia.

Tabela 3.15a. JCA (Hz) versus *gap* de energia HOMO-LUMO (eV) para os Poliinos, calculados no nível PBE/6-31G (d).

Fórmula química	JCA (Hz)	E_g (eV)
C ₄ H ₂	75,98	4,67
C ₆ H ₂	74,61	3,51
C ₈ H ₂	70,08	2,84
C ₁₀ H ₂	65,85	2,39
C ₁₂ H ₂	62,35	2,07
C ₁₄ H ₂	59,41	1,83
C ₁₆ H ₂	56,87	1,64
C ₁₈ H ₂	54,46	1,50
C ₂₀ H ₂	52,62	1,38

Tabela 3.15b. JCA (Hz) versus *gap* de energia HOMO-LUMO (eV) para os cumulenos, calculados no nível PBE/6-31G (d).

Fórmula química	JCA (Hz)	E_g (eV)
C ₄ H ₄	-60,12	3,61
C ₆ H ₄	-43,40	2,61
C ₈ H ₄	-34,71	2,05
C ₁₀ H ₄	-29,08	1,67
C ₁₂ H ₄	-25,19	1,41
C ₁₄ H ₄	-22,53	1,22
C ₁₆ H ₄	-20,07	1,08
C ₁₈ H ₄	-18,11	0,97
C ₂₀ H ₄	-16,48	0,87

Esta análise dos orbitais de fronteira, também está de acordo com os resultados apresentados para as propriedades magnéticas nucleares destes sistemas. Para os cumulenos apresentados, temos uma correlação linear para *gap* de energia HOMO-LUMO (E_g) em função de JCA, com ambas propriedades decrescendo com aumento do comprimento da cadeia. Por exemplo, Para C₄H₄ temos JCA= - 60,12 Hz e um *gap* de 3,61 eV enquanto para C₂₀H₄, temos um JCA= -16,48 Hz e o valor do *gap* diminui para 0,87 eV. Assim, como a diferença da alternância do comprimento da ligação (BLA), o JCA

não é nulo para os cumulenos finitos, o que permite correlação e entendimento acerca as propriedades eletrônicas (e.g., o gap de energia HOMO-LUMO).

Diferentemente dos cumulenos, os valores de JCA calculados para os poliinos são positivos, variando de 75,98 Hz (C_4H_2) para 52,62 Hz ($C_{20}H_2$). Observa-se na figura 3.15 que a taxa de decrescimento é menor para os poliinos, que apresentam um comportamento diferente dos cumulenos. Apesar de curvas distintas, neste caso também encontramos uma boa correlação entre o JCA e *gap* de energia HOMO-LUMO.

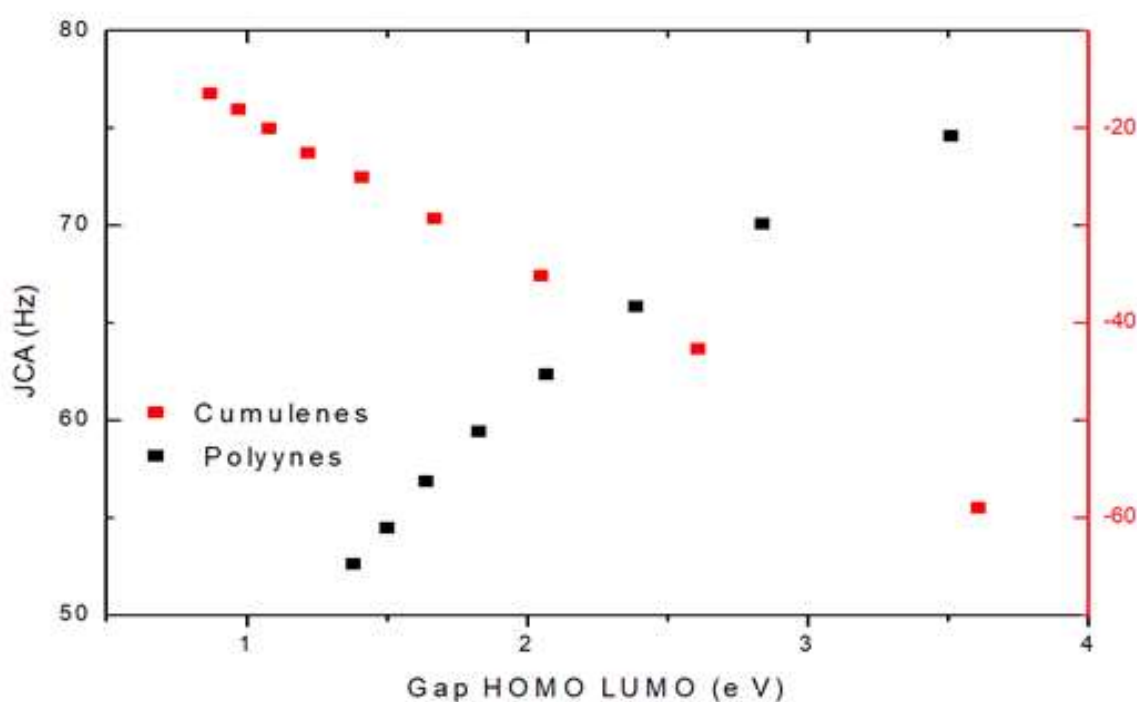


Figura 3.15: Relação entre JCA versus Gap de energia HOMO-LUMO em poliinos e cumulenos, calculados com PBE/6-31G (d).

A relação de linearidade entre o JCA e o gap de energia HOMO-LUMO para os cumulenos pode ser explicada através de distribuição eletrônica mais simétrica e uniforme entre os pares de átomos nos orbitais HOMO quando aumentamos o tamanho da cadeia. Para os poliinos esta distribuição eletrônica tem uma maior variação, uma maior distribuição de carga, produzindo assim uma relação não linear entre o JCA e o *gap* HOMO LUMO em função do tamanho da cadeia. Nos dois tipos de carbino, o número de níveis energia

ocupados são os mesmos para ambos os spins up e down o que resulta numa molécula de camada fechada (singleto).

De acordo com os resultados reportados na literatura [72], as características condutoras atribuídas aos cumulenos está associada a uma efeito de conjugação π , onde grupos funcionais sp^2 melhoram a uniformidade das ligações, devido a transferência de carga eletrônica na cadeia. Conseqüentemente, isso reduz o valor do JCA e resulta em cadeias lineares com baixo valor do *gap* de energia HOMO-LUMO. Observamos a partir das figuras 3.16 e 3.17 que esse efeito é potencializado aumentando o número de átomos de carbono com ligação tipo sp na cadeia.

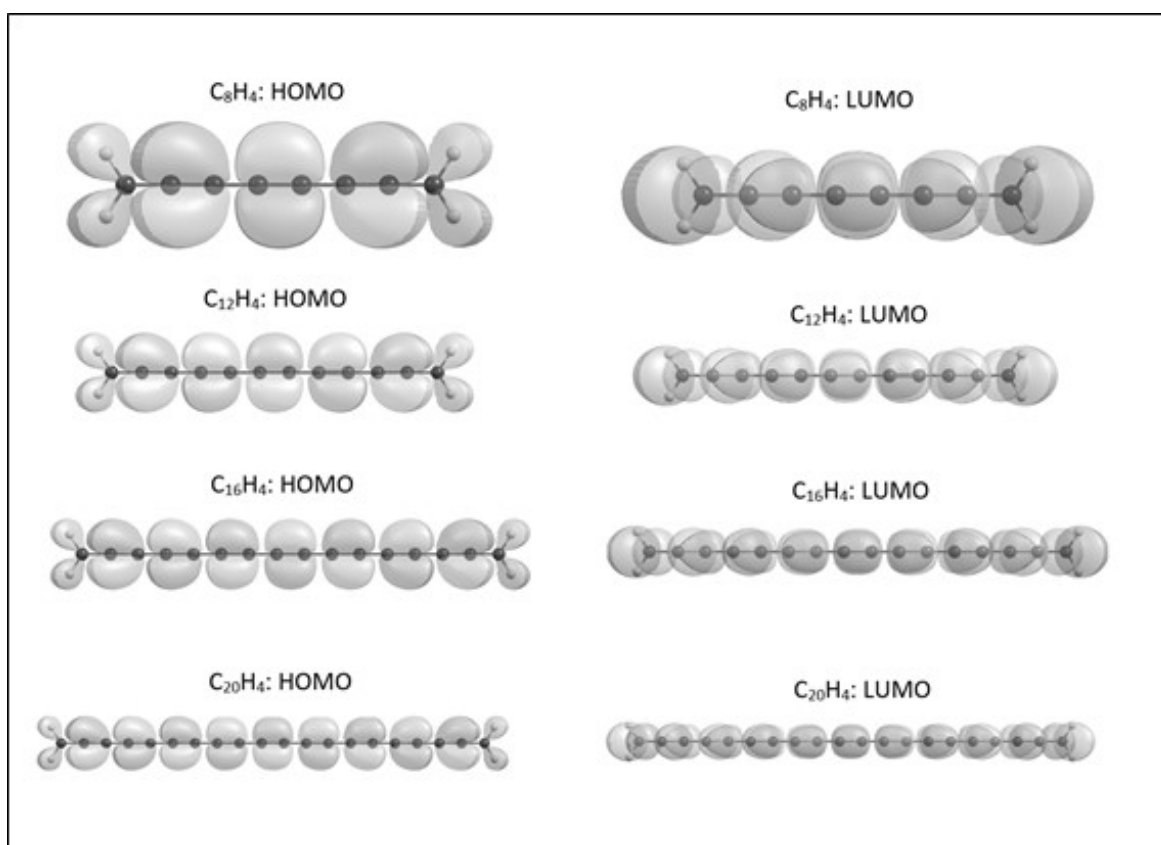


Figura 3.16 a: HOMO-LUMO (0,03 u.a) para cumulenos no estado singleto, calculados com PBE/6-31G (d).

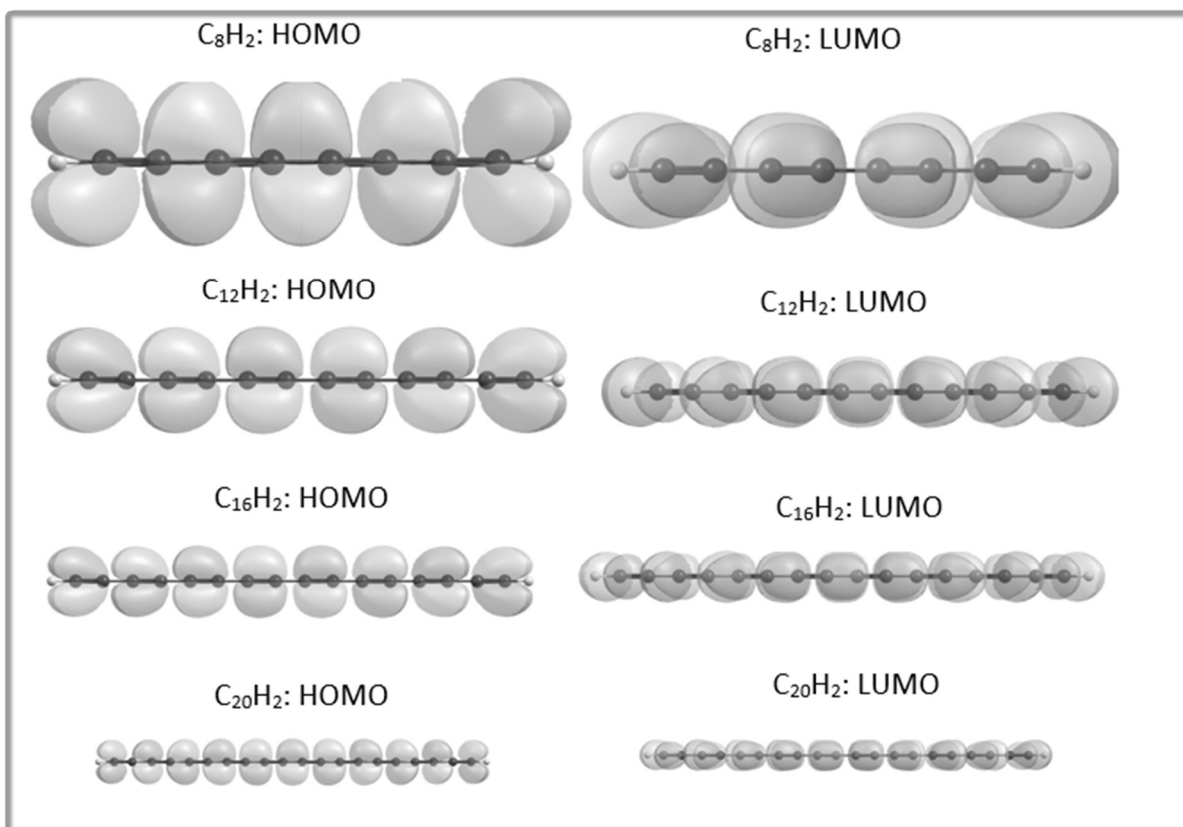


Figura 3.16 (b): HOMO-LUMOs (0,03 u.a) para poliinos no estado singlete, calculados com PBE/6-31G (d).

3.2.5 JCA versus energia de coesão para poliinos e cumulenos

Com a finalidade de analisar a estabilidade energética das estruturas de cumulenos e poliinos, calculamos a energia de coesão [74] e relacionamos com o JCA para diferentes comprimentos nas estruturas de cumulenos e poliinos. Como pode ser visto nas tabelas 3.16 a(b) que relaciona a energia de coesão com o número de átomos na cadeia de carbono em poliinos e cumulenos, podemos observar a energia de coesão para os poliinos é maior quando comparada com os cumulenos para o mesmo número de átomos na cadeia. Verificamos também, que as variações da energia de coesão entre estas estruturas diminuem com número de átomos de carbonos no fio. Essa diferença é de 0,471 eV/átomo para $n = 4$ e 0,265 eV/atom para $n = 20$. Para as diferentes estruturas, a energia de coesão por átomo aumenta em função do número de átomos na cadeia. Por exemplo: para C_4H_2 a energia de coesão é de 5,228 eV/átomo e seu valor aumenta para 6,421 eV/átomo em $C_{20}H_2$. Por serem mais coesos, os poliinos são estruturas mais rígidas e mais fáceis de serem sintetizadas.

Na figura 3.17 apresentamos a relação entre a energia de coesão para os cumulenos (pontos em vermelho) e poliinos variando de 4 até 20 átomos de C na cadeia. Assim como para a relação entre o JCA e o *gap* de energia HOMO-LUMO, observamos um perfil linear para os cumulenos, onde a energia de coesão aumenta em função do valor calculado para o JCA, apresentando uma relação aproximadamente linear.

Tabela 3.16a. JCA (Hz) versus energia de Coesão (eV) para os poliinos, calculados com PBE/6-31G (d).

Fórmula química	JCA (Hz)	Energia de Coesão (eV/átomo)
C_4H_2	75,98	5,228
C_6H_2	74,61	5,630
C_8H_2	70,08	5,875
$C_{10}H_2$	65,85	6,041
$C_{12}H_2$	62,35	6,160
$C_{14}H_2$	59,41	6,249
$C_{16}H_2$	56,87	6,319
$C_{18}H_2$	54,46	6,375
$C_{20}H_2$	52,62	6,421

Tabela 3.16b. JCA (Hz) versus energia de Coesão (eV) para os cumulenos, calculados com PBE/6-31G (d).

Fórmula química	JCA (Hz)	Energia de Coesão (eV/átomo)
C ₄ H ₄	-60,12	4,759
C ₆ H ₄	-43,40	5,164
C ₈ H ₄	-34,71	5,442
C ₁₀ H ₄	-29,08	5,644
C ₁₂ H ₄	-25,19	5,796
C ₁₄ H ₄	-22,53	5,915
C ₁₆ H ₄	-20,07	6,011
C ₁₈ H ₄	-18,11	6,089
C ₂₀ H ₄	-16,48	6,155

Para os poliinos também obtemos uma boa correlação entre o valor de JCA e energia de coesão, o que pode ser visto na figura 3.17 (pontos pretos). Na correlação do valor de JCA com a energia de coesão para os poliinos, a curva é decrescente, ou seja, o JCA aumenta com o aumento da energia de coesão.

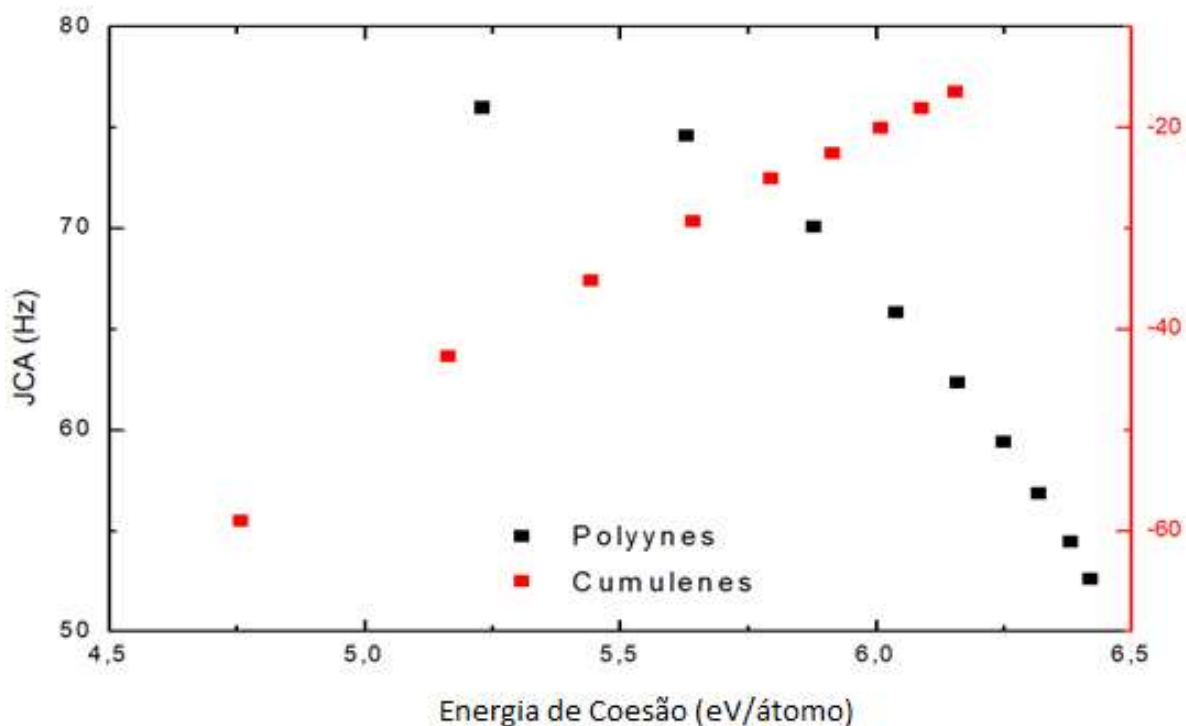


Figura 3.17: Relação entre JCA versus energia de coesão em poliinos e cumulenos, calculados com PBE/6-31G (d).

Por serem sistemas lineares, estão sujeitos a uma desestabilização ou distorção de Peierls [19, 72, 75], porém os métodos empregados na DFT superestimam esse acréscimo na energia total. Em contrapartida, esse valor é muito pequeno, cerca de 2 meV por átomo, o que pode ser compensado pela energia vibracional de ponto zero (ZPVE).

Resultados teóricos em sólidos [72], sugerem um valor de energia de coesão para polímeros da ordem de 6,99 eV por átomo. De acordo com nossos gráficos (figura 3.12), esse valor tende a ser alcançado aumentando o número de átomos nas nossas cadeias, onde esse aumento da energia de coesão se torna maior, tendendo a um valor constante para n muito grande.

Em termos do JCA, os resultados da correlação nos mostra que os acoplamentos sobre os carbonos que participam da ligação tripla $J(C\equiv C)$ e simples $J(C-C)$ prevalece sobre os acoplamentos nas ligações duplas presente nos cumulenos $J(C=C)$. Por esta razão temos uma maior alternância dos acoplamentos nos cumulenos para a mesma amplitude de variação da energia de coesão.

3.2.6 JCA versus polarizabilidade estática isotrópica

Outra propriedade molecular que pode ser correlacionada com o valor de JCA para poliinos e cumulenos é a polarizabilidade média $\bar{\alpha}$ [76]. Observamos nas tabelas 3.17 a (b) que a polarizabilidade estática média, como esperado, aumenta em função do tamanho da cadeia linear de carbono para os cumulenos e poliinos. No caso dos cumulenos os valores variam de 46,788 u.a (unidades atômicas) (C_4H_4) para 1.111,236 u.a ($C_{20}H_4$), enquanto no caso dos poliinos essa variação é menor, variando de 36,888 u.a (C_4H_4) para 894,755 u.a ($C_{20}H_4$). Quanto maior a polarizabilidade média, maior a capacidade de deformação da densidade eletrônica nos poliinos e cumulenos. Como esperado, os cumulenos possuem uma maior polarizabilidade quando consideramos o mesmo número de átomos de C na cadeia, uma vez que as ligações duplas acumuladas originam uma molécula mais polarizável, enquanto as estruturas dos poliinos originam moléculas mais rígidas. A maior componente do tensor de polarizabilidade encontra-se no eixo de simetria da molécula (α_{zz}), a que possui uma maior densidade eletrônica. A componente do tensor de polarizabilidade α_{xx} também é maior que a componente α_{zz} (ver Anexo C).

Tabela 3.17a: JCA versus polarizabilidade média para os cumulenos, calculados com PBE/6-31G (d).

Fórmula química	JCA (Hz)	α_{iso} (u.a)
C_4H_4	-60,12	46,788
C_6H_4	-43,40	90,294
C_8H_4	-34,71	153,748
$C_{10}H_4$	-29,08	240,183
$C_{12}H_4$	-25,19	352,340
$C_{14}H_4$	-22,53	492,948
$C_{16}H_4$	-20,07	664,634
$C_{18}H_4$	-18,11	870,896
$C_{20}H_4$	-16,48	1111,236

Tabela 3.17b: JCA versus polarizabilidade média para os poliinos, calculados com PBE/6-31G (d).

Fórmula química	JCA (Hz)	α_{iso} (u.a)
C ₄ H ₂	75,98	36,888
C ₆ H ₂	74,61	72,593
C ₈ H ₂	70,08	124,332
C ₁₀ H ₂	65,85	194,335
C ₁₂ H ₂	62,35	285,620
C ₁₄ H ₂	59,41	398,922
C ₁₆ H ₂	56,87	536,960
C ₁₈ H ₂	54,46	701,998
C ₂₀ H ₂	52,62	894,755

Observa-se na figura 3.18 que a polarizabilidade média decresce em função do JCA, e tem comportamento inverso (curva) ao padrão calculado teoricamente para os cumulemos. Esse comportamento é devido ao JCA ser um indicador da uniformidade eletrônica entre os pares adjacentes de carbono. Quando maior essa variação da densidade eletrônica entre os pares em cumulenos e poliinos, maior a capacidade de deformação em resposta ao campo elétrico aplicado, e produção de dipolos instantâneos.

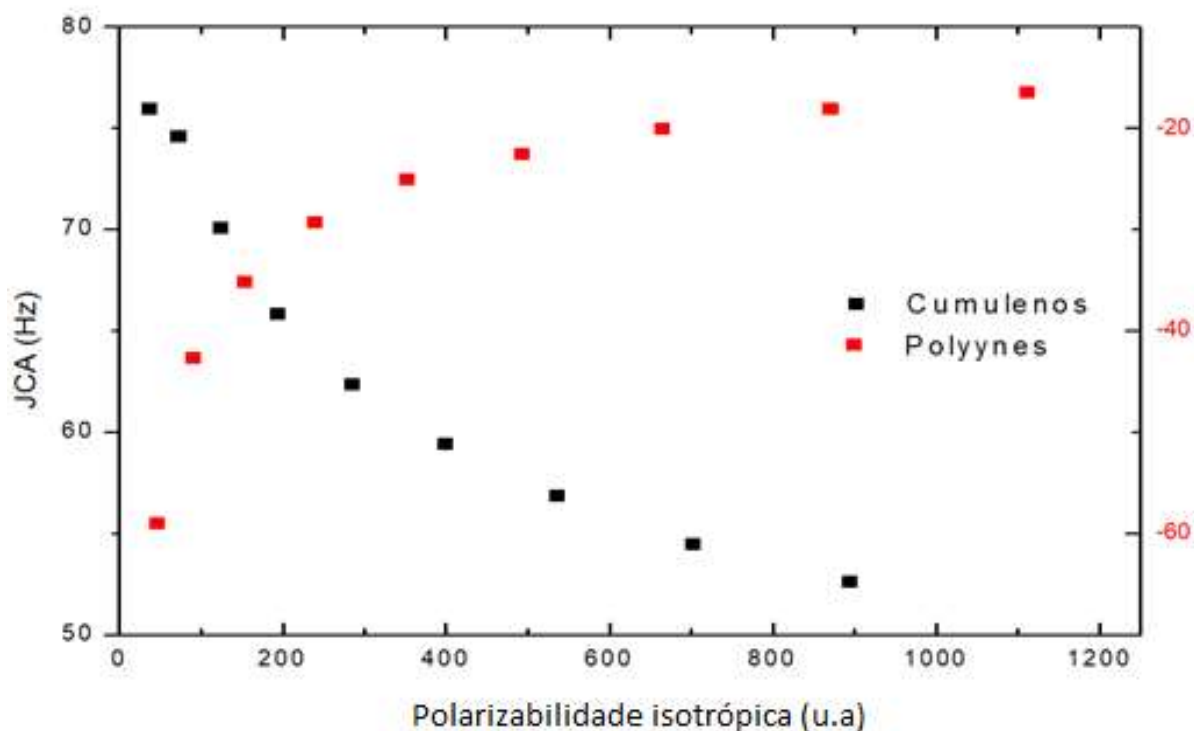


Figura 3.18: Relação entre JCA versus polarizabilidade isotrópica em poliinos e cumulenos.

Na tabela 3.18b apresentamos a polarizabilidade média em função do número de átomos na cadeia de C, para poliinos e cumulenos. Observamos que além polarizabilidade aumenta drasticamente em função de n , e ambos as curvas possuem o mesmo perfil, observamos uma maior variação entre cumulenos e poliinos com o aumento do número de átomos de carbono na cadeia (n). O aumento da densidade eletrônica nos cumulenos produz um maior efeito no cálculo da polarizabilidade média quando comparado com os poliinos.

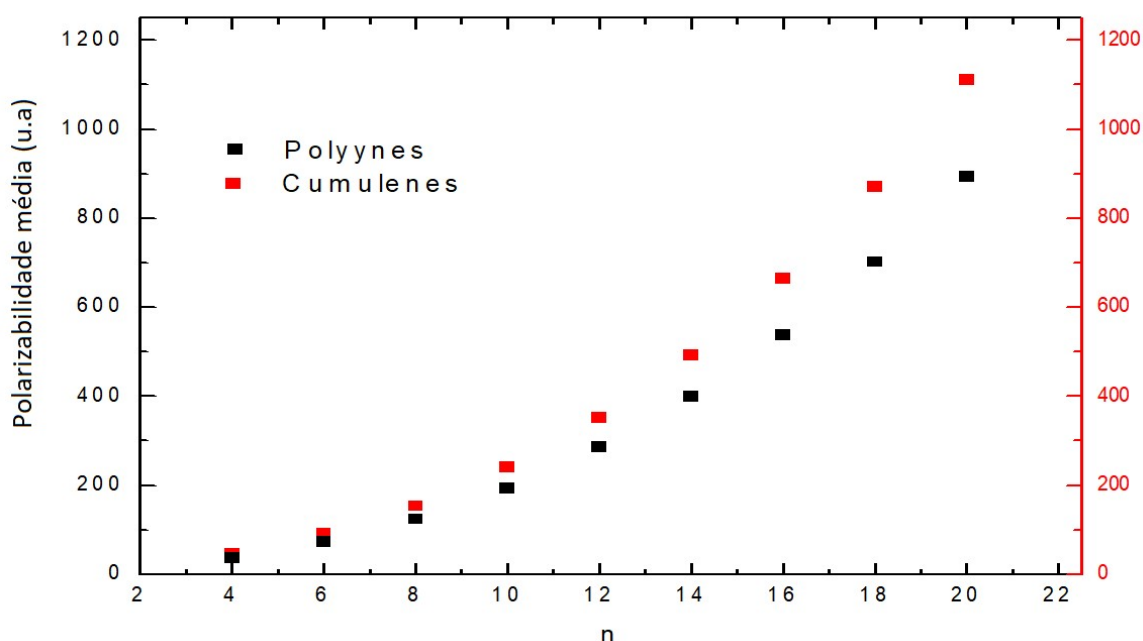


Figura 3.18b: Relação entre polarizabilidade média *versus* número de átomos de C na cadeia (n) em poliinos e cumulenos, calculados com PBE/6-31G (d).

Cálculos de polarizabilidade com contribuições de ordem superior (hiperpolarizabilidade) podem ser bastante úteis em aplicações em óptica quântica não linear que podem ter propriedades controláveis. Este tipo de propriedade tem sido reportada por Herbert, et. al. [77] em termos do BLA. Uma proposta é analisar a polarizabilidade em termos do JCA, parâmetro médio da RMN. Outro fato interessante é que a diferença da polarizabilidade média entre os cumulenos e poliinos aumenta com o tamanho da cadeia, atingindo valores muito altos para n muito grande o que se torna muito atrativo para aplicação no ramo da óptica não linear. Dessa forma o JCA seria uma

ferramenta imprescindível para ajustar este tipo de propriedade em poliinos e cumulenos e outras estruturas de cadeias lineares de carbono.

3.2.7 JCA versus números de átomos de ^{13}C na cadeia em poliinos e cumulenos.

Apresentamos nesta seção a variação do valor do JCA em função do tamanho das cadeias lineares de carbono (poliinos e cumulenos). Como observamos nos outros gráficos apresentados, os primeiros poliinos (C_4H_2) têm um comportamento distinto quando comparado com os outros poliinos com maior número de carbonos na cadeia linear. Como observamos no gráfico de $J(\text{C},\text{C})$ em função da posição 3.10a, os valores dos acoplamentos possuem uma maior variação quando comparados com outros poliinos com número maior de carbonos na cadeia ($n > 4$). Isso se deve ao fato de uma maior interação com a terminação, dominada pelo caráter localizado dos orbitais $1s$ dos hidrogênios, produzindo uma maior diferença nos acoplamentos $J(\text{C},\text{C})$ entre o primeiro e segundo vizinhos aos núcleos de ^1H . Podemos observar estas interações através dos acoplamentos $J(\text{H},\text{C})$, conforme apresentado na figura 3.9a. na seção 3.2.1.

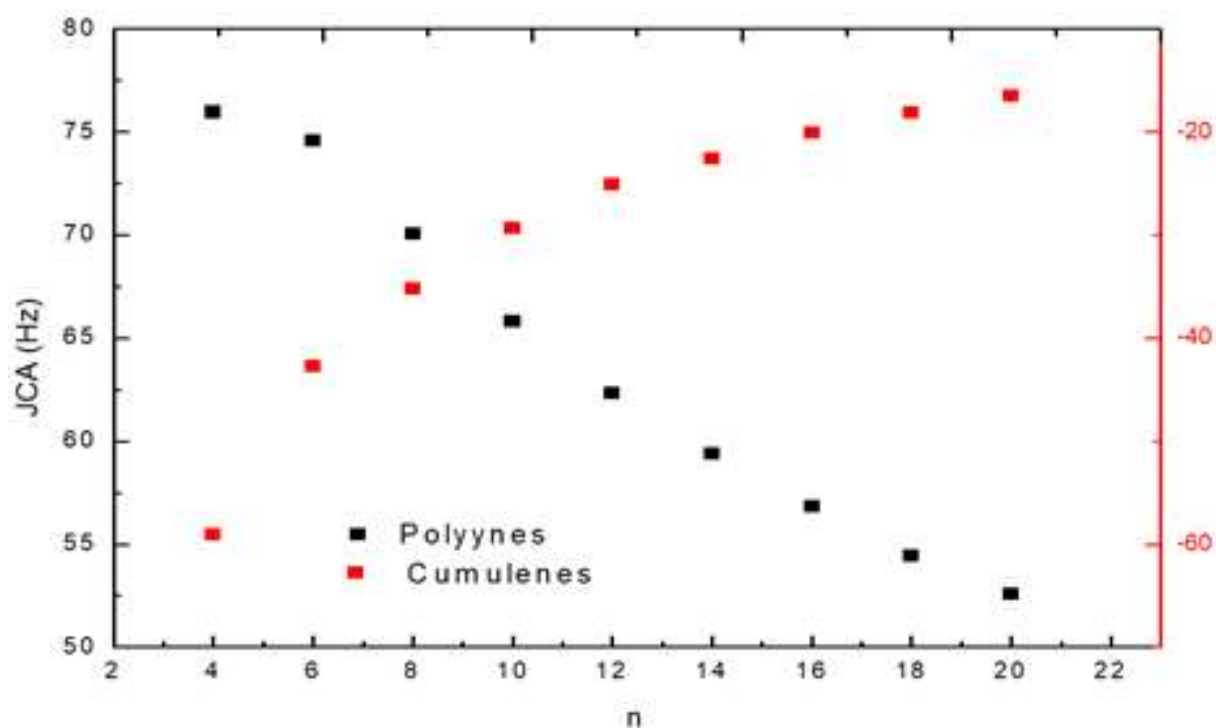


Figura 3.19: Relação entre JCA versus número de átomos de C (n) em poliinos e cumulenos, calculados com PBE/6-31G (d).

Os valores de JCA para os poliinos diminuem a medida que aumentamos o número de carbonos na cadeia linear. Observamos também que as diferenças entre os JCA tendem a ficar menores com o aumento do tamanho da cadeia, ou seja temos uma aproximação entre os acoplamentos das ligações triplas $J(C\equiv C)$ com os associados a ligações simples $J(C-C)$ a medida que aumentamos a cadeia (n).

Para os cumulenos, os orbitais localizados $1s$ dos átomos de hidrogênio também produz uma maior acoplamento entre os núcleos de ^{13}C que estão em contato com os núcleos de 1H . Entretanto essa interação é significativa apenas para o carbono vizinho aos átomos de hidrogênio terminais. Para os outros núcleos de ^{13}C , essas interações entre os átomos de carbono possuem um perfil zigzague alternando entre valores positivos e negativos, produzindo uma variação suave (ver figura 3.9b). Devido a essa alternância dos acoplamentos $J(H,C_n)$ temos uma maior variação do JCA com aumento do tamanho da cadeia (n), para os cumulenos.

Contrariamente aos poliinos, para os cumulenos temos um aumento do JCA a medida que aumentamos o número de átomos na cadeia (n) que tende a estabilizar para valores elevados de n (extrapolação da curva). Para estes sistemas temos uma maior variação nos valores de JCA entre os sistemas menores. Com o aumento da cadeia a variação dos acoplamentos tendem a variar de forma mais suave, para ambos os sistemas, diminuindo o módulo do valor proposto para JCA.

Para os poliinos, existe um decréscimo do JCA em função do número de átomos C na cadeia linear. Observe também, que a variação dos valores de JCA são mais acentuadas nos poliinos quando comparamos com os cumulenos.

Diversas propriedades moleculares destas cadeias de carbono apresentam correlações interessantes como número de átomos de carbono na cadeia. De acordo o trabalho de Alkorta e Alguero [78], utilizando cálculos da DFT, mostram que a diferença de energia total e comprimento (tamanho da cadeia) dos poliinos e cumulenos crescem em função do número de átomos (n). Um modelo proposto, considerando seis pontos, chega-se uma equação onde mostra que a diferença de energia para $n=50$ é de 155 KJ.mol^{-1} e para $n=100$ essa diferença aumenta para $182,3 \text{ KJ.mol}^{-1}$. Em relação a diferença do comprimento da cadeia em função, observa-se que os cumulenos são mais

longos que os cumullenos, quando se considera o mesmo número de átomos no fio. Por exemplo, para $n=50$, temos uma diferença nestas estruturas de $1,7 \text{ \AA}$, e para $n=100$ essa diferença é de aproximadamente 8 \AA , corroborando nosso cálculos da energia de coesão.

Em suma, a análise sobre o número de átomos nestas cadeias de carbono é de extrema importancia devido a sua correlação com diversas propriedades moleculares. Entretanto uma correlação com as propriedades magnéticas nunca foi analisada em termos do valor proposto (JCA).

3.2.8 JCA versus a menor frequência de vibração em cumulenos e poliinos.

Vamos analisar nesta seção a relação entre o JCA com as propriedades vibracionais dos cumulenos e poliinos. Para isso vamos escolhemos para essa correlação a menor frequência vibracional para os cumulenos e poliinos, variando de 4 até 20 carbonos na cadeia linear. As tabelas 3.18a e 3.18b mostram a variação da menor frequência de vibração em função de n. A medida que aumentamos o número de átomos na cadeia verificamos um decréscimo desta frequência. Para os cumulenos, a menor frequência decai rapidamente com n, com valores variando entre 226cm^{-1} (C_4H_4) para 11cm^{-1} (C_{20}H_4). Essa variação é mais acentuada para os poliinos quando comparadas com mesmo número de átomos de carbono no fio, com valores variando entre 259cm^{-1} (C_4H_2) e 10cm^{-1} (C_{20}H_2).

Tabela 3.18a : JCA (Hz) versus a menor frequência (cm^{-1}) para os cumulenos, calculados com PBE/6-31G (d).

Fórmula química	JCA (Hz)	Freq. (cm^{-1})
C_4H_4	-60,12	227
C_6H_4	-43,40	110
C_8H_4	-34,71	64
C_{10}H_4	-29,08	41
C_{12}H_4	-25,19	29
C_{14}H_4	-22,53	21
C_{16}H_4	-20,07	16
C_{18}H_4	-18,11	13
C_{20}H_4	-16,48	11

Tabela 3.18b : JCA(Hz) versus a menor frequência (cm^{-1}) para os poliinos, calculados com PBE/6-31G (d).

Fórmula química	JCA (Hz)	Freq. (cm^{-1})
C_4H_2	75,98	259
C_6H_2	74,61	116
C_8H_2	70,08	66
C_{10}H_2	65,85	42
C_{12}H_2	62,35	30
C_{14}H_2	59,41	22
C_{16}H_2	56,87	17
C_{18}H_2	54,46	13
C_{20}H_2	52,62	10

Para os cumulenos e poliinos analisados observa-se um padrão bem definido entre o JCA e a menor frequência vibracional, conforme apresentamos na figura 3.20, observamos uma diferença entre as correlações quando comparamos os dois tipos de cadeias lineares de carbono (curvas com perfis opostos). Para os cumulenos temos uma diminuição do JCA associado ao aumento do valor da menor frequência. Para os poliinos temos um aumento do JCA acompanhado de um aumento do valor da menor frequência. O decréscimo da menor frequência é mais suave a medida que aumentamos o JCA nos poliinos ou diminuimos o JCA nos cumulenos.

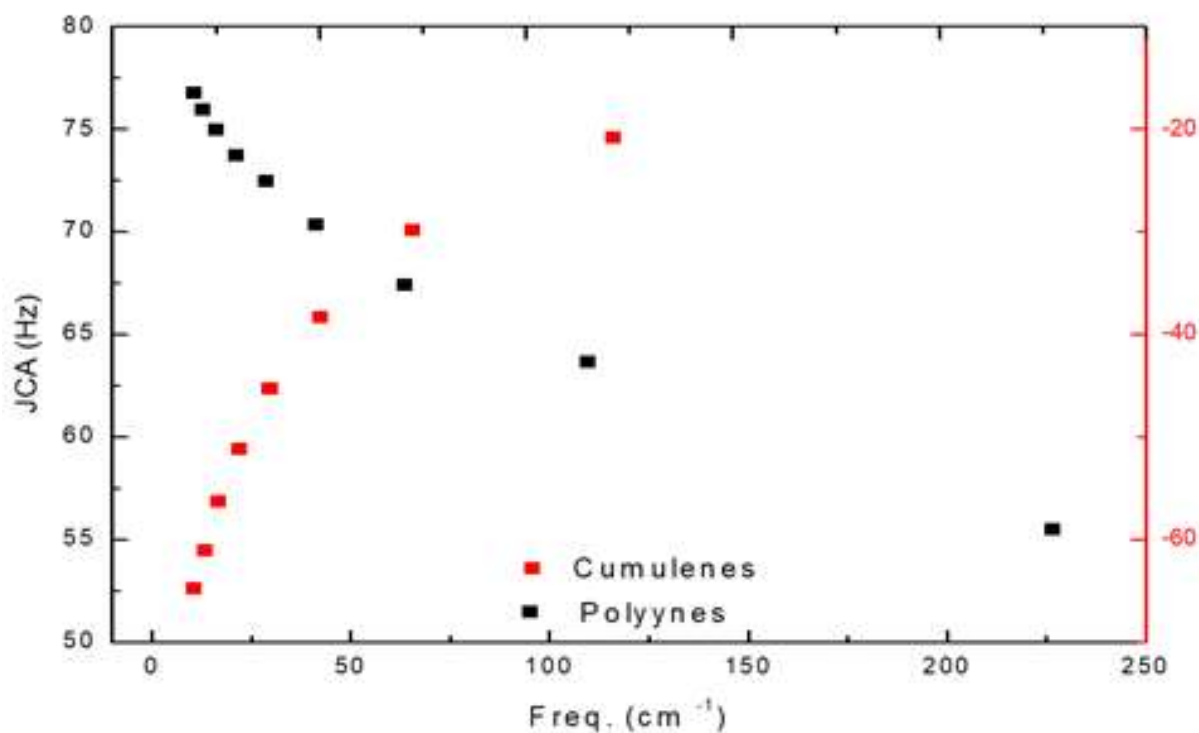


Figura 3.20: Relação entre JCA versus a menor frequência Harmônica em poliinos e cumulenos, calculados com PBE/6-31G (d).

Esse resultado nos mostra que os modos de vibração estão fortemente correlacionados com as propriedades magnéticas da RMN e conseqüentemente entre outras propriedades eletrônicas. Resultados teóricos e experimentais, reportados na literatura mostram que modos vibracionais associado a estiramento entre as ligações C-C nos poliinos, caracterizado como modo de vibração α diminui com o aumento do comprimento da cadeia, enquanto que o modo β , mostra um comportamento oscilante.

Os modos α possuem amplitudes de oscilação mais elevadas no centro dos políinos, enquanto o modo β a amplitude de oscilação é maior nas extremidades. Estes resultados são corroborados com medições na espectroscopia Raman [18, 79]. Esses modos normais de vibração ECC (*Effective Conjugation Coordinate*) são característicos de políinos e políenos, estão numa faixa entre 1800 e 2300 cm^{-1} , e nenhuma outra estrutura de carbono tem picos de intensidade nesta região do espectro. Na figura 3.21 apresentamos uma correlação entre o JCA e o modo de estiramento α de C_8H_2 até C_{20}H_2 .

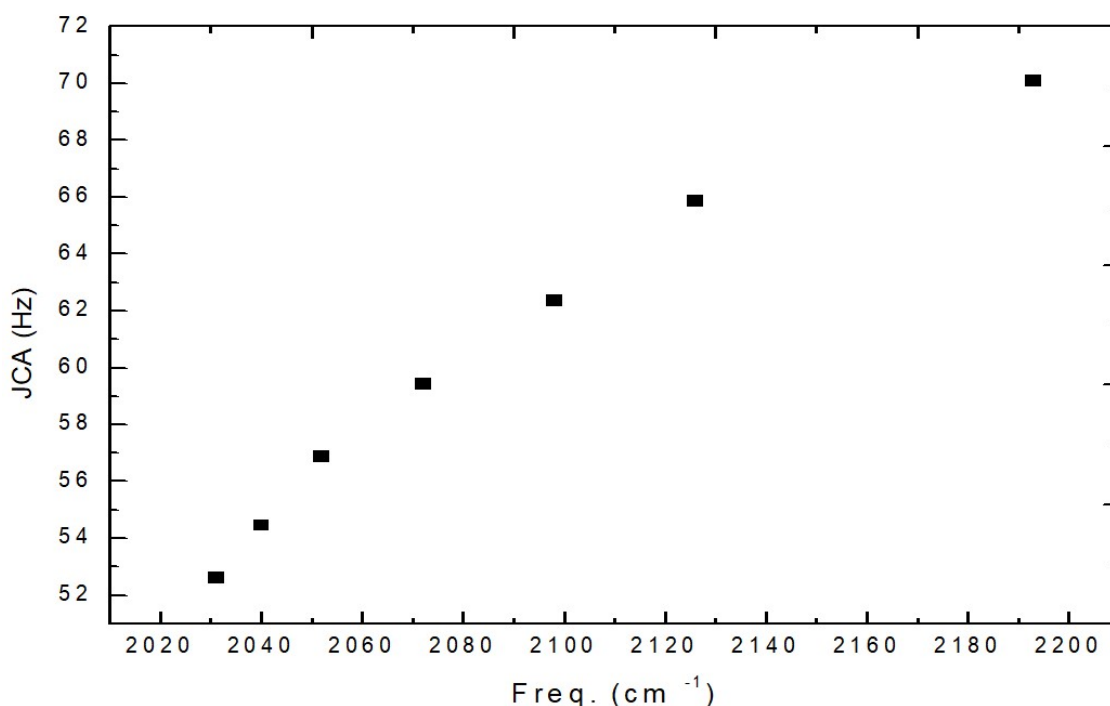


Figura 3.21: Relação entre JCA versus frequência do modo α em políinos, calculados com PBE/6-31G (d).

Dentro desta região espectral cumulenos exibem uma frequência global mais baixa que os sinais observados na espectroscopia Raman para os políinos. Como mostra os nossos cálculos da DFT, para os políinos com tamanho finito esse modo normal de vibração α produz um deslocamento para o vermelho (red-shift) à medida que aumentamos o comprimento da cadeia.

Assim como para a menor frequência, o JCA correlaciona bem com o modo α , descrito como uma oscilação da alternância do comprimento da ligação (BLA), que é de

extrema importância para caracterização destas cadeias de carbono e muitos pesquisadores associam ao efeito de conjugação π . Quanto maior o deslocamento para o vermelho (red-shift), maior a deslocalização do elétron π e menor o *gap* de energia HOMO-LUMO. Esta dispersão associada ao comprimento de onda foi analisada no âmbito do modelo de coordenada de conjugação efetiva (ECC), que foi proposto para a interpretação dos espectros Raman de materiais policonjugados [72,79].

3.3 Efeito de substituintes terminais nas propriedades magnéticas nucleares de cadeias lineares de carbono

Nas cadeias lineares de carbono, as propriedades eletrônicas e ópticas podem ser ajustadas controlando o comprimento do fio (isto é, o número de átomos do carbono sp) e variando as terminações. A resistência mecânica, a condutividade térmica, e a polarizabilidade destas cadeias lineares de carbono, podem atingir valores muito elevados, superando muitos outros materiais. As propriedades eletrônicas podem ser ajustadas para reduzir ou aumentar o *gap* de energia HOMO-LUMO, o que é muito difícil conseguir com outras estruturas, mesmo com outras estruturas de carbono. Por isso fios de átomos de carbono (CAW; do Inglês, Carbon Atom Wires) representa uma atraente oportunidade para o desenvolvimento de nanoestruturas com propriedades ajustáveis, com potenciais aplicações em diversas áreas da tecnologia.

Resultados teóricos mostram que cadeias lineares de carbono finitas com terminações em suas extremidades do tipo sp^2 , estão sujeitas a um efeito de conjugação π que diminui o *gap* de energia HOMO-LUMO, apresentando propriedades eletrônicas próximas aos cumulenos. Este efeito também é melhorado aumentando o número de anéis aromáticos e acrescentando oxigênio nos grupos funcionais [72]. Uma variação desta estrutura eletrônica entre as ligações de carbonos, em sistemas com estrutura eletrônica semelhante aos cumulenos, é analisada na literatura em termos do parâmetro geométrico BLA, porém não é verificada para estes CAW's uma correlação entre as propriedades magnéticas e outras as propriedades moleculares (eletrônicas, vibracionais)

Cadeias lineares de carbono podem ser sintetizadas com diferentes grupos funcionais em contato com suas extremidades. Estes grupos terminais podem ser utilizados tanto para estabilizar as cadeias lineares de carbono, quanto para ajustar alguma propriedade molecular de interesse associada aos políinos ou cumulenos.

Nesta seção vamos apresentar uma correlação das propriedades eletrônica e vibracional através da grandeza definida em nosso trabalho, o JCA, através das flutuações dos acoplamentos spin-spin nuclear $J(C,C)$ entre pares de carbonos alternados, que já apresentaram correlações interessantes para os cumulenos e políinos

e permitirá uma comparação direta com esses modelos usuais. Para isso apresentamos cadeias lineares de carbono terminadas com anel benzênico, focando as propriedades eletrônicas, ou seja, o comportamento do JCA em função do *gap* de energia HOMO-LUMO destes sistemas. Com isso vamos mostrar que o JCA também correlaciona bem com outras estruturas, e que suas propriedades podem ser ajustadas em termos do JCA para selecionar alguma propriedade molecular de interesse para algum tipo de aplicação em tecnologia.

3.3.1 Cadeias lineares de carbono passivadas por grupos derivados do benzeno ($\phi - C_n - \phi$)

Reportamos nesta parte do trabalho, uma caracterização das propriedades magnéticas de cadeias lineares de carbono ligadas em suas extremidades por moléculas de benzeno, onde adquire em suas extremidades uma hibridização sp^2 (figura 3.22), em função do tamanho da cadeia linear de carbono, com o número de átomos de carbono nas cadeias variando de 4 até 14. Estas estruturas foram otimizadas com a aproximação GGA/PBE e utilizamos a base 6-31G(d,p). Exploramos sobre estas estruturas o efeito da dimensão, sobre os parâmetros da RMN, $J(C,C)$ e sua correlação com propriedades eletrônicas e vibracionais, através do nosso valor proposto para alternância do acoplamento spin-spin nuclear (JCA).

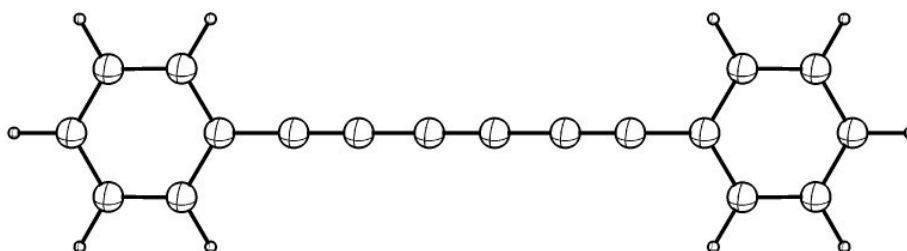


Figura 3.22: Cadeia de carbono passivadas por benzeno.

3.3.1.2 Propriedades de RMN e eletrônicas em cadeias do tipo $\phi - C_n - \phi$.

Podemos observar na figura na figura 3.23, que os acoplamentos spin-spin nuclear $J(C,C)$ entre os átomos de carbono na cadeia exibem uma alternância (JCA), apresentando um perfil do tipo ziguezague. Para estas estruturas, observamos que o grau de alternância dos acoplamentos depende do tamanho da cadeia, isto é, o número de átomos na cadeia. Para menor estrutura considerada (benzeno- C_4 -benzeno) esses valores são: $J(C_1,C_2)=J(C_5,C_6)=78,67$ Hz, $J(C_2,C_3)= J(C_4,C_5)=223,41$ Hz, e $J(C_3,C_4)=159,61$.

Para esta estrutura o valor de JCA é de -117,46Hz. Para as estruturas estudadas nesta seção os valores da alternância dos acoplamentos não correspondem exatamente a uma alternância entre ligações duplas, apesar das terminações destas cadeias de carbono ser do tipo sp^2 . No trabalho de Ravagan e outros [26, 81], eles observaram que modelos baseados em cumulenos e poliinos são muito simplificados para descrever as propriedades eletrônicas das cadeias de carbono com terminações do tipo sp^2 . Observamos que a magnitude e o perfil do gráfico dos acoplamentos entre pares de carbonos vizinhos $J(C,C)$ difere do padrão encontrado para cumulenos e poliinos. Como consequência o valor encontrado para o JCA é diferente dos encontrados para os cumulenos. Observe na tabela 3.19, que os valores para o JCA são negativos, se aproximando mais de um padrão do tipo cumulenos-Likes).

Observamos também no gráfico (figura 3.23) que a diferença entre os acoplamentos $J(C,C)$ são menos acentuados quando comparamos com os poliinos e mais acentuados que os calculados para cumulenos para cálculos realizados no mesmo nível de teoria.

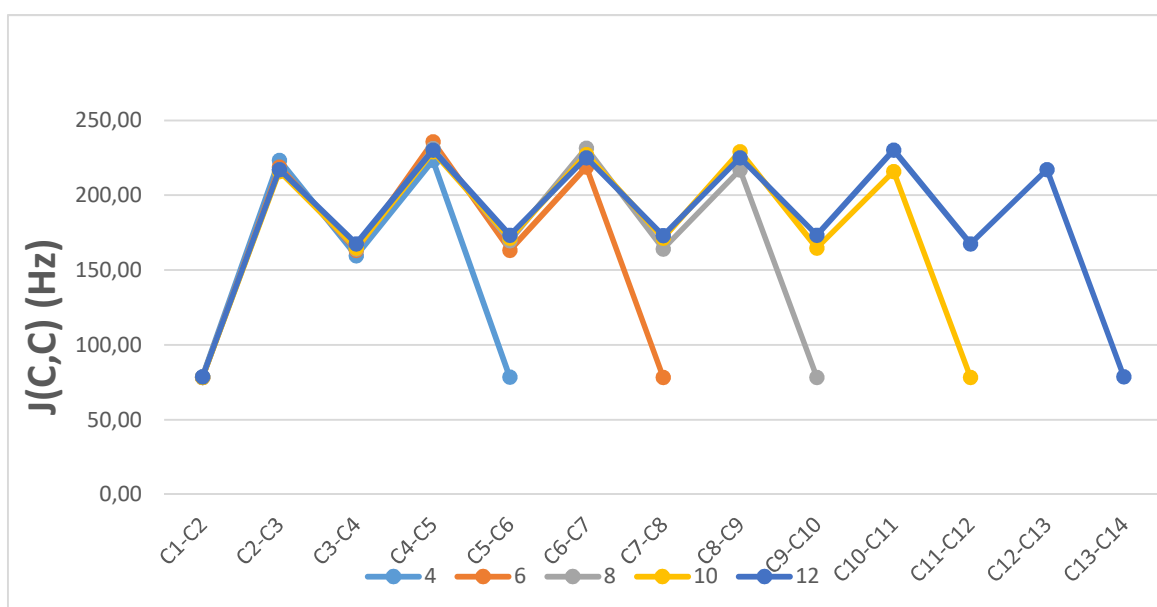


Figura 3.23: Constantes de acoplamento $J(C,C)$ para as interações entre dois núcleos de carbono adjacentes. C_1, C_2, \dots, C_N de $C_{2n}H_4$ são, respectivamente, o 1º, 2º, ..., enésimo núcleo vizinho ^{13}C mais próximo a molécula de Benzeno, calculados com PBE/6-31G (d).

Similarmente aos cumulenos e polinos, as propriedades eletrônicas destes CAW's dependem do número de átomos na cadeia. Como pode ser visto na tabela 3.19, à medida que aumentamos o número de átomos de C na cadeia, o *gap* de energia HOMO-LUMO diminui. Observamos também uma diminuição da alternância do acoplamento spin-spin nuclear (JCA), apresentando um valor de -117 Hz para n= 4 e -79 Hz para n=14. Observe que os valores de JCA para estas cadeias são negativos, assim como apresentados para os cumulenos. Entretanto o JCA atinge valores menores quando comparamos os cálculos realizados no mesmo nível de teoria e obtidos com o mesmo número de carbonos na cadeia.

Como pode ser visto na Tabela 3.19, o *gap* de energia HOMO-LUMO para n=4 é menor (2,63 eV) quando comparados com os cumuleno (3,61 eV), porém o decréscimo do *gap* em função do número de átomos de carbono na cadeia é menos acentuado, e para n=8 o *gap* HOMO-LUMO para os cumulenos atinge um menor valor (1,67 eV) quando comprada com a estrutura terminada com o benzeno (1,65 eV).

Tabela 3.19. JCA versus *gap* de energia HOMO-LUMO (E_g) para as estruturas Benzeno- C_n -Benzeno, calculados com PBE/6-31G (d).

n	JCA (Hz)	E_g (eV)
4	-117,76	2,63
6	-103,65	2,30
8	-93,25	2,04
10	-85,39	1,83
12	-79,54	1,65

Assim como verificada para os cumulenos, para esta estrutura apresenta uma correlação linear entre o JCA e o *gap* de energia HOMO-LUMO (figura 3.24). Esta estrutura apresenta também um *gap* H-L menor que o encontrado para os poliinos, corroborando com resultados apresentados na literatura, onde cadeias lineares de carbono terminadas com hibridização sp^2 apresentam um menor *gap* de energia HOMO-

LUMO, quando comparadas com a *sp*, onde essa diminuição do gap é explicada em termos da conjugação π [72].

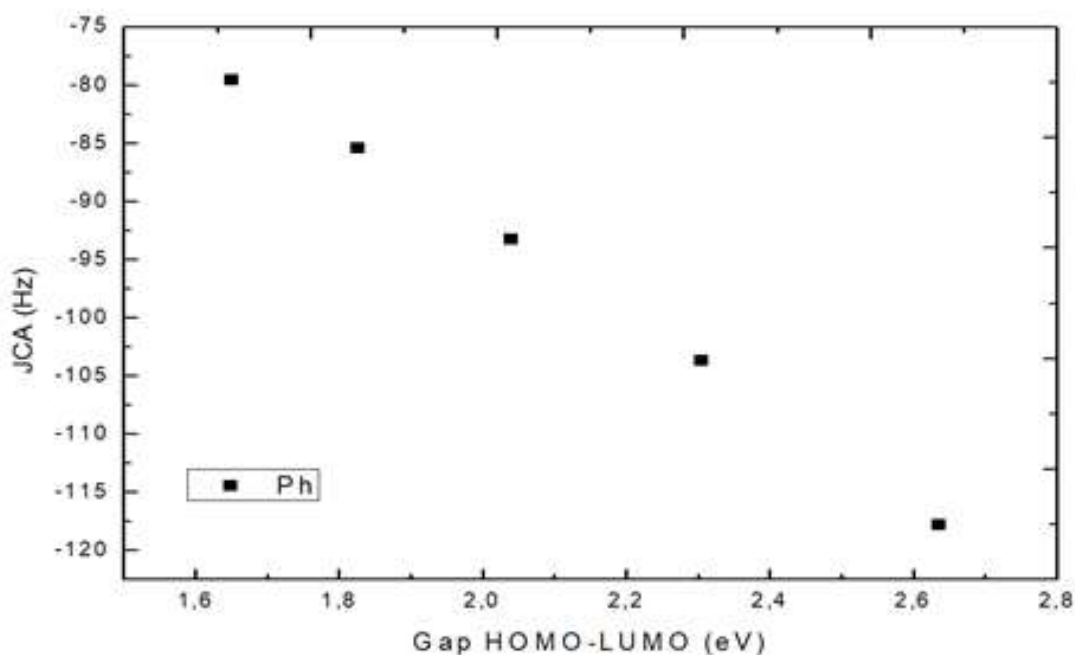


Figura 3.24: Relação entre JCA versus Gap de energia HOMO-LUMO em cadeias de carbono passivadas por benzeno.

Na figura 3.25 estão dispostos os orbitais mais alto ocupado (HOMO) e mais baixo desocupado (LUMO) das estruturas de Benzeno- C_n -Benzeno. A distribuição eletrônica das cadeias de Benzeno- C_n -Benzeno são similares à encontrada para os cumulenos. Nas estruturas estudadas (n =par), os HOMO's estão localizados sobre as ligações (C-C) alternadas e apresenta uma maior densidade eletrônica nos contatos da cadeia com as moléculas de benzeno.

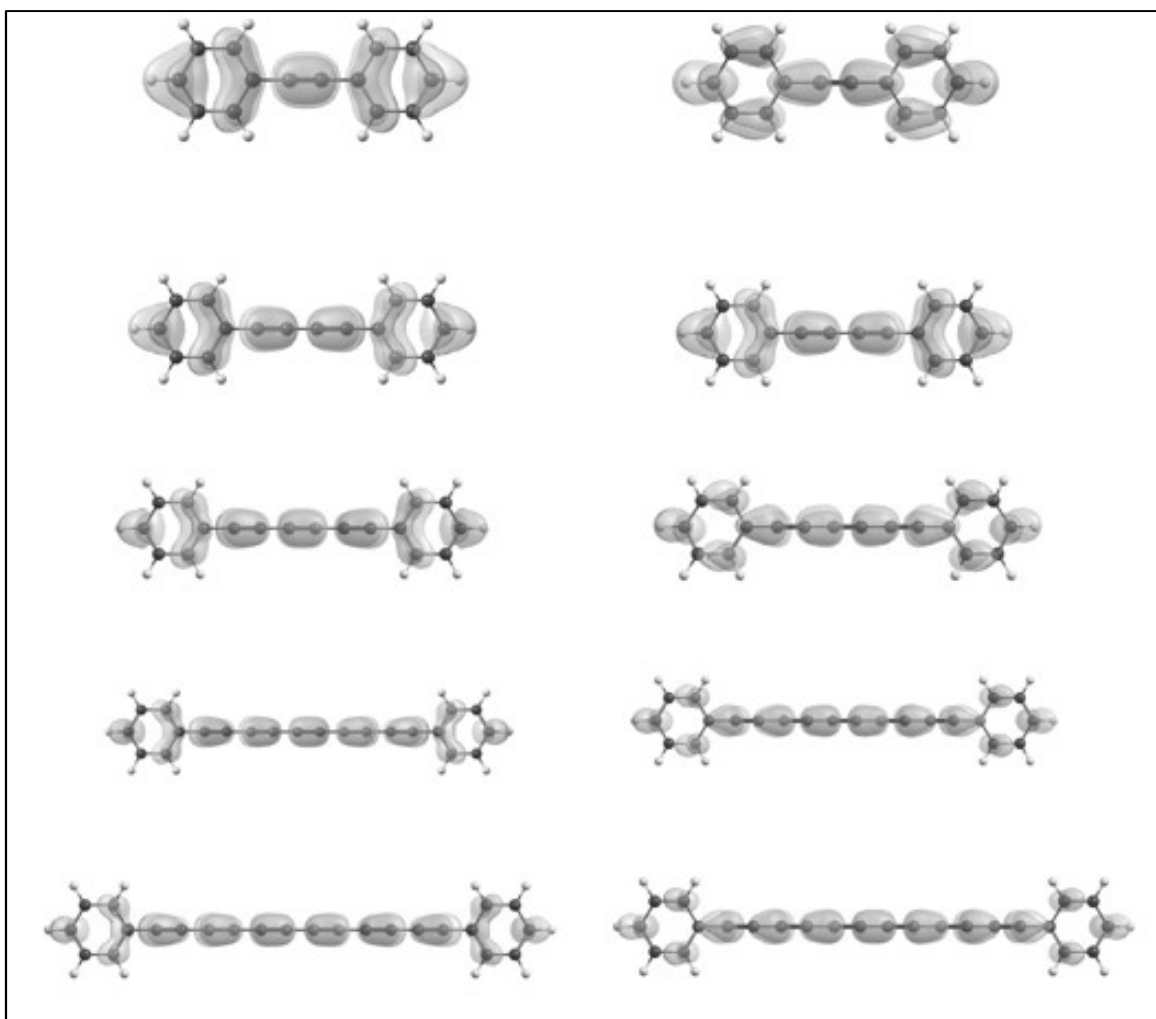


Figura 3.25: HOMO e LUMO (0,03 u.a) calculados para Ph-C_n-Ph (4≤n≤12) no estado singlete, calculados com PBE/6-31G (d).

Apresentamos também para esta estrutura Ph-C_n-Ph a correlação entre o JCA e a menor frequência vibracional (figura 3.26). Verificamos uma relação aproximadamente linear entre o JCA e a menor frequência, onde a diferença da menor frequência diminui com o JCA. Essa variação tende a ficar bem suave para cadeias com número muito grande de C. Outras correlações entre modos de normais de vibração (modo ECC) característicos de cadeias lineares de carbono, já foram avaliadas em termos do BLA, o que deve refletir também numa boa correlação com o JCA. Foi observado para estes modos α , quanto maior o deslocamento para o vermelho, menor o gap HOMO-LUMO, endossando a teoria conjugação π [72].

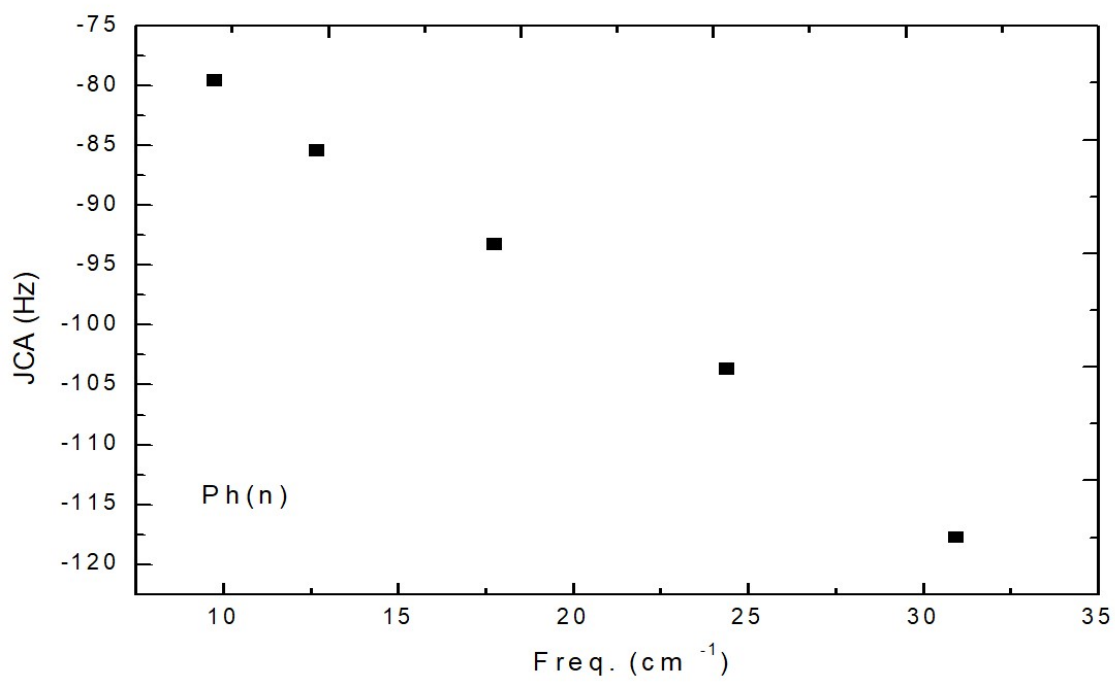


Figura 3.26: Relação entre JCA versus menor frequência em cadeias de carbono passivadas por benzeno, calculados com PBE/6-31G (d).

3.3.2 Propriedades magnéticas nucleares e eletrônicas em cadeias de carbono tipo O- ϕ - C_n- ϕ -O

Quando o oxigênio é substituído por um hidrogênio nas duas terminações dos grupos fenilos ligados à cadeia devido característica bivalente do oxigênio, os elétrons nas duas extremidades podem se combinar anti-paralelamente num orbital molecular formando um estado singleto. Verificamos um comportamento diferente acerca as propriedades magnéticas desta nova estrutura. Observamos na figura 3.28 uma mudança significativa nos acoplamentos entre os pares de átomos de carbono na cadeia, quando comparados com a terminação do anel de benzeno sem o substituinte.

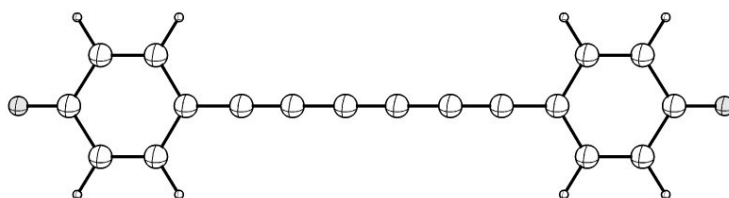


Figura 3.27: Cadeia de Carbono passivadas pelos radicais *O-Ph.

Podemos observar na tabela 3.20 acerca as propriedades eletrônicas destas estruturas, que o *gap* de energia HOMO-LUMO diminui bastante em relação a cadeia linear de C passivada por benzeno. Por exemplo, para $n=4$ temos uma variação no *gap* de 1,63 eV.

Tabela 3.20: JCA versus *gap* HOMO-LUMO (E_g) para as estruturas O=Ph-C_n-Ph=O, calculados com PBE/6-31G (d).

n	JCA (Hz)	E_g (eV)
4	-95,45	1,00
6	-78,58	0,88
8	-66,04	0,81
10	-57,19	0,75
12	-50,52	0,71

O perfil do gráfico dos acoplamentos entre núcleos de pares de ^{13}C vizinhos em função da posição ao longo da cadeia, apresentados na figura 3.28, tem um perfil intermediário entre o gráfico apresentado para os cumuleno e poliinos (figuras 3.10 a(b)). Entretanto, os resultados calculados para o JCA dão mais próximos dos valores calculados para os cumulenos, que apresentam valores negativos para JCA.

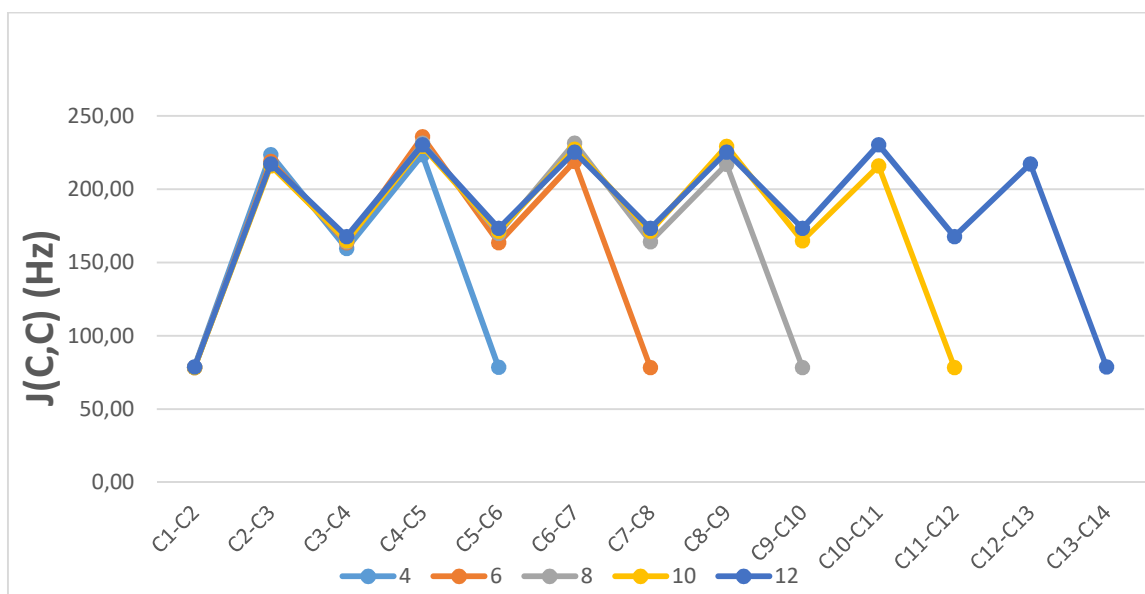


Figura 3.28: Constantes de acoplamento $J(C,C)$ para as interações entre dois núcleos de carbono adjacentes. C_1, C_2, \dots, C_N de $C_{2n}H_4$ são, respectivamente, o 1º, 2º, ..., enésimo núcleo vizinho ^{13}C mais próximo do $\text{O}=\text{Ph}$, calculadas com PBE/6-31G (d).

Além do valor da alternância do acoplamento (JCA) produzir valores mais negativos que os cumulenos, temos também uma diminuição no valor *gap* de energia HOMO-LUMO. Esse resultado mostra que valores mais negativos para o JCA podem corresponder a estruturas de cadeias lineares de carbono com menores *gap*. Outro fato interessante é que estas estruturas correlacionam muito bem com o *gap* de energia HOMO-LUMO, conforme figura 3.29. Assim como os cumulenos, nesta estrutura observamos uma correlação linear entre o valor de JCA calculado e o *gap* H-L, onde se verifica valor do JCA aumenta com a diminuição do *gap*.

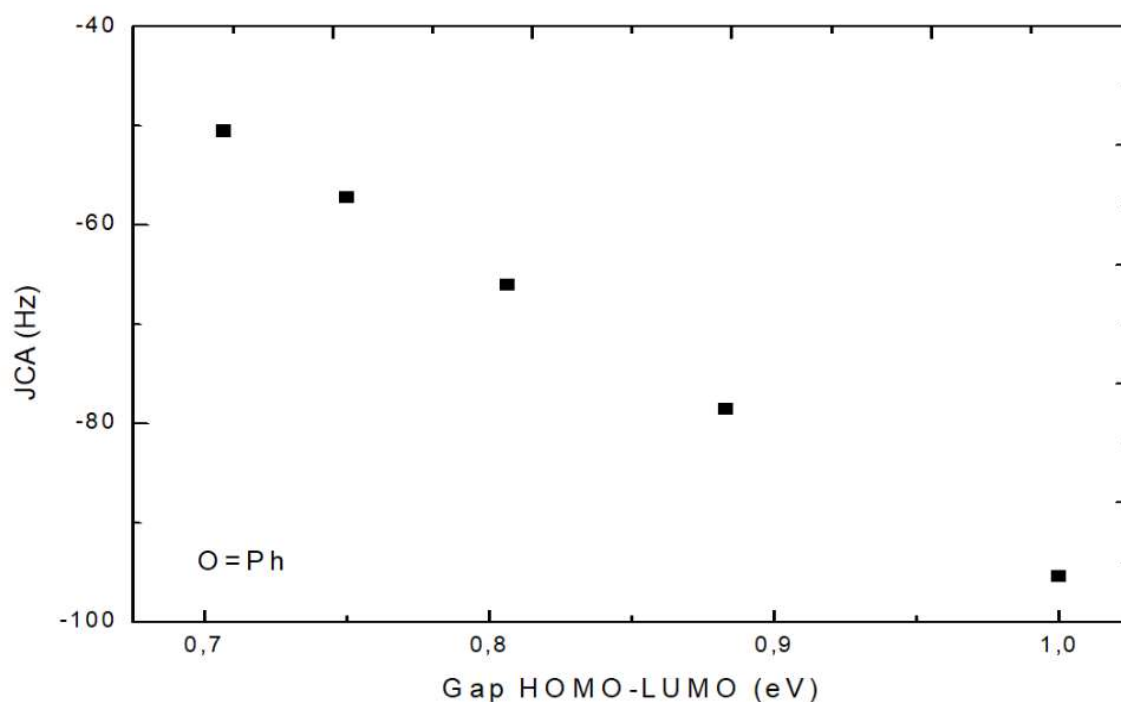


Figura 3.29: Relação entre JCA versus Gap de energia HOMO-LUMO em cadeias de carbono passivadas pelos radicais *O-Ph.

Outras propriedades moleculares correlacionam muito bem com o nosso valor proposto para o JCA para estas estruturas $O=Ph-C_n-Ph=O$. Na figura 3.30 apresentamos o gráfico do valor de JCA em função da menor frequência vibracional. Foi verificado teoricamente [72], que modo de estiramento α (modo ECC), para estas estruturas ($O=Ph-C_n-Ph=O$) possuem um maior deslocamento para o vermelho quando aumentamos o número de átomos na cadeia, e que este o aumento do *red-shift*, associado a um menor BLA produz uma diminuição no valor do gap HOMO-LUMO. Esse padrão também foi verificado para outras cadeias carbônicas com diferentes terminações.

Assim como as outras estruturas analisadas, a menor frequência decresce com o aumento de JCA. Observamos uma correlação aproximadamente linear entre a menor frequência e o *gap* de energia H-L.

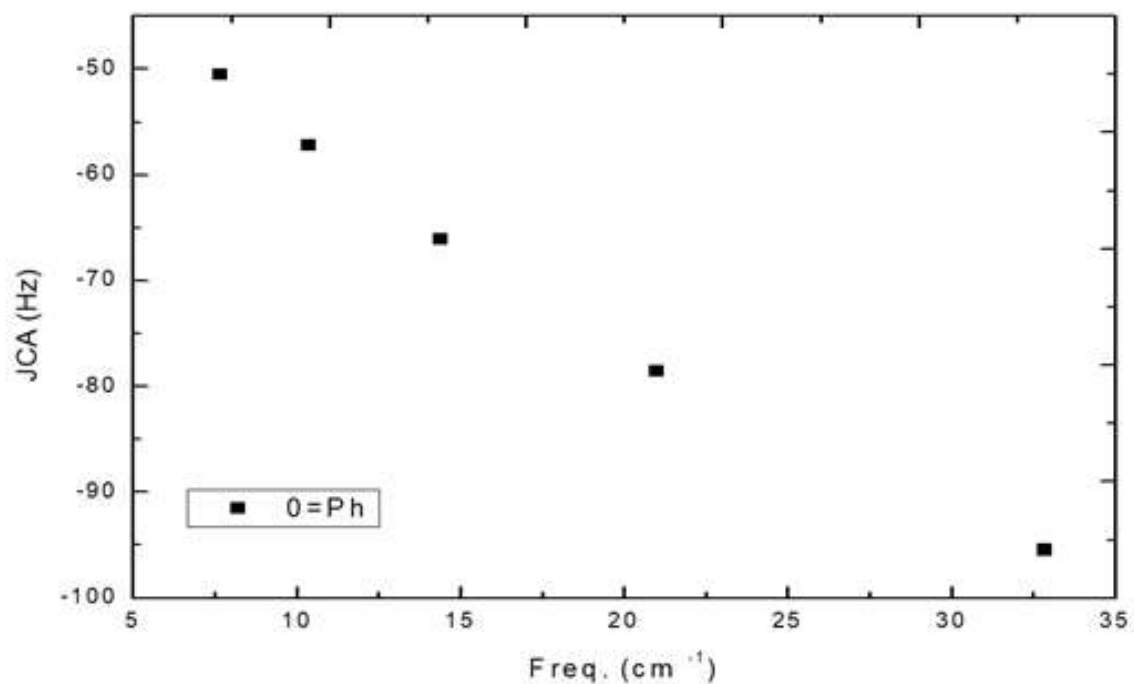


Figura 3.30: Relação entre JCA versus menor frequência em cadeias de carbono passivadas pelos radicais *O-Ph, calculados com PBE/6-31G (d).

3.4 JCA em função do gap para cadeias lineares com diferentes terminações

Modificando o tipo de terminação (sp , sp^2) nos contatos com a cadeia linear de carbono, observamos uma variação nas propriedades eletrônicas relativas a mudança do gap de energia HOMO-LUMO e propriedades vibracionais. Na figura a apresentamos cadeias de carbono com diferentes terminações 3.31 . Entre os sistemas apresentados, o poliino HC_6H , que possui uma terminação do tipo sp produz um maior valor de gap H-L (valor positivo), quando comparamos para outros sistemas que possuem terminação sp^2 apresentando maiores valores para o *gap*. Logo abaixo do poliino, apresentamos as cadeias de carbono com terminação sp^2 . Para cadeia de carbono passivadas por benzeno ($Ph-C_n-Ph$), temos uma redução do *gap*. É reportado na literatura que estas estruturas com benzeno diminuem o gap aumentando o número de anéis aromáticos [72], por exemplo substituindo por uma molécula de naftaleno. Interessante notar que a adição de O nas estruturas de carbono terminadas por benzeno, produz uma menor gap entre as estruturas analisadas, menor até que os cumulenos, quando consideramos o mesmo numero de átomos de carbono na cadeia. Para estas estruturas, também apresentamos na figura 3.31 o perfil do JCA em função do tamanho da cadeia linear de carbono, variando de 4 até 12 átomos no fio. Para todas as estruturas analisadas, observamos uma boa correlação entre o JCA e as propriedades condutoras, onde a diferença do JCA diminui com o aumento da cadeia. Verificamos também que para cadeias de carbonos com terminação sp^2 , temos uma valor de JCA negativo, característico dos cumulenos.

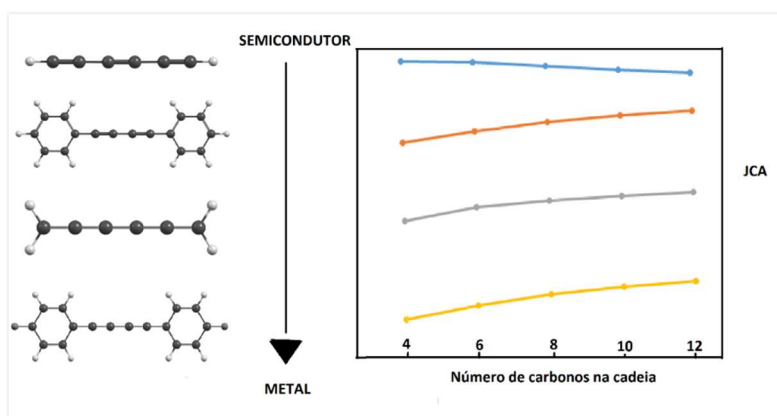


Figura 3.31: Perfil do JCA em função do gap de energia HOMO-LUMO em função de n ($4 \leq n \leq 12$) para diferentes estruturas cadeia linear de carbono, calculados com PBE/6-31G (d).

4.0 Conclusões e perspectivas

Nesta tese apresentamos um estudo teórico das propriedades magnética nucleares, em particular, dos acoplamentos spin-spin nucleares indiretos, correlacionando com diversas propriedades eletrônicas de cadeias lineares de carbono com diferentes tamanhos e terminações. Inicialmente, realizamos um estudo sistemático a fim de determinar uma metodologia apropriada para a análise estrutural, energética, vibracional e de RMN de pequenos cumulenos $H_2C_nH_2$ ($2 \leq n \leq 6$). Para isso, utilizamos diferentes aproximações da DFT. Cálculos de benchmark indicam que os funcionais B3LYP, PW91 e PBE descrevem similarmente resultados para as geometrias de equilíbrio, energéticas e frequências vibracionais de pequenas cadeias, combinadas com diferentes conjuntos de funções-base de Pople. Por outro lado, quando utilizamos conjuntos de funções-base consistentemente correlacionadas de Dunning de qualidade *DZ* não descrevem tão eficientemente as frequências vibracionais, apresentando valores imaginários para o C_4H_4 , C_5H_4 e C_6H_4 . No que se refere a cálculos de propriedades magnéticas nucleares dos pequenos cumulenos, fixando a geometria otimizada no nível B3LYP/6-311 + G (d, p), calculamos as componentes cartesianas do tensor de blindagem RMN na aproximação GIAO, utilizando o mesmo nível de cálculo e com bases adaptadas para cálculos de RMN, tais como B3LYP/IGLO-II e B3LYP/IGLO-III. Novamente, as bases de Pople se mostram mais eficientes no cálculo dessas propriedades, quando comparadas com dados experimentais disponíveis na literatura.

Para os cálculos das constantes de acoplamentos nucleares indiretos, adotamos os conjuntos de bases adaptadas por Sauer *et. al.* Neste caso, otimizações de geometria foram executadas usando B3LYP/6-31G+(d,p), e os acoplamentos-J calculados com B3LYP/6-311+G(d, p)-J e B3LYP/aug-CC-pVTZ-J. Cálculos com os diferentes conjunto de base apresentam valores similares para os acoplamentos-J, entretanto na molécula de hexapentaeno, a base aug-cc-pVTZ-J apresentou problema na convergência.

Na segunda parte, analisamos dois modelos de cadeias lineares de carbono, i.e., cumulenos e poliinos, contendo até 20 átomos na cadeia. Empregamos com sucesso o nível de teoria PBE/6-31G(d) para calcular as propriedades estruturais, eletrônicas, vibracionais e da RMN destes sistemas. O método PBE/6-31G(d) apresenta um melhor

compromisso entre o custo computacional para as cadeias maiores e precisão tanto para os parâmetros da RMN como para as propriedades eletrônicas e vibracionais. A base de Pople foi a única que não apresentou problemas de convergência para cadeias de carbono contendo mais do que 12 átomos na cadeia, mesmo quando associada a diferentes tipos de aproximações para o funcional de troca e correlação utilizados neste trabalho (i.e, PBE, PW91, B3LYP).

Analisando as propriedades magnéticas dos poliinos e cumulenos ($4 \leq n \leq 20$, n par), observamos para os poliinos um comportamento zigzag para os acoplamentos entre pares adjacentes de carbono $J(C,C)$ ao longo da cadeia linear, característicos de ligações alternadas simples e triplas. Para os cumulenos, observamos também um comportamento zigzag, mas bastante suave, característica de ligações duplas cumulativas. Entretanto, nestas cadeias os valores dos acoplamentos nucleares tendem a se modificar com o tamanho da cadeia. Essa variação dos acoplamentos corresponde a variações nas propriedades estruturais, eletrônicas e vibracionais. Com a finalidade de relacionar as variações dos acoplamentos com outras propriedades moleculares, definimos uma espécie de média denominada “alternância do acoplamento spin-spin nuclear” (JCA, do inglês, J-Coupling Alternation). Mostramos que o JCA se correlaciona muito bem com a média dos acoplamentos entre os núcleos de 1H e ^{13}C da cadeia $\langle J(H,C_n) \rangle$, e que o perfil desses gráficos (JCA e $\langle J(H,C_n) \rangle$ versus n) em função do tamanho da cadeia são simétricos. Isso sugere que o valor do JCA destas cadeias depende intrinsecamente do tipo da terminação. Após a descrição da origem desta alternância entre os acoplamentos-J (JCA), avaliamos as correlações entre diversas propriedades moleculares em poliinos e cumulenos: o *gap* de energia HOMO-LUMO, energia de coesão, menor frequência vibracional, número de átomos no fio. Esses dois tipos de carbino servirão de plataforma para entender a correlação entre outras cadeias lineares de carbono com terminações sp e sp^2 .

Finalmente, apresentamos outras cadeias lineares com terminações sp^2 , passivadas com grupos fenilas (Ph) e com o radical $\bullet O-Ph$. Mostramos a relação do JCA com o *gap* de energia HOMO-LUMO e menor frequência vibracional. Para estas diferentes estruturas, observamos a partir dos cálculos dos acoplamentos-J e do JCA, que estas cadeias diferem do padrão para os acoplamentos entre ligações simples e

triplos de um poliino e de acoplamentos entre as ligações duplas de um cumuleno, caracterizado por diferentes valores de JCA. Por exemplo, os valores calculados para o JCA nos cumulenos são negativos, e positivos no caso dos poliinos.

Finalmente, mostramos que para as diferentes estruturas analisadas, obtemos valores distintos de JCA que variam de acordo com o número de átomos na cadeia. Nossa proposta mostra que o JCA é um importante parâmetro da RMN ideal para entender o comportamento das propriedades de cadeias carbônicas conectadas a diferentes terminações. Em suma, nossos resultados indicam que JCA apresenta boas correlações com diversas propriedades estruturais, eletrônicas e vibracionais.

Para um melhor entendimento da grandeza definida JCA, e sua correlação com diversos sistemas, temos como perspectivas:

- Analisar o comportamento da alternância do acoplamento indireto spin-spin nuclear (JCA) em outras cadeias lineares com diferentes terminações (coroneno, coranuleno, naftaleno, etc)
- Verificar a variação do JCA com a mudança conformacional das diversas estruturas moleculares.
- Analisar o comportamento do JCA quando as cadeias de carbono são submetidas a diferentes tensões produzidas por torções.
- Encontrar uma nova espécie de média para os acoplamentos em cadeias heteroatômicas com propriedades físicas e químicas de grande interesse, por exemplo: cadeias lineares de ácido cianídrico $(\text{HCN})_n$ e do isômero isocianídrico $(\text{HNC})_n$.
- Verificar correlações do valor de JCA com outras propriedades moleculares, por exemplo: momento de dipolo.
- Analisar o comportamento de outros tipos de ligações através do JCA, em principal, as ligações de hidrogênio.
- Analisar a correlação do JCA versus valor médio dos acoplamentos $J(X,C)$ ($\langle J(X,C_n) \rangle$) para um melhor entendimento do efeito da terminação no valor de JCA, por exemplo: cadeias de carbonos conectadas a átomos de oxigênio.
- Calcular JCA para sistemas com grupos terminais distintos (doador e aceitador de elétrons)

Referências Bibliográficas

1. Wilkens, S. J., et al. Natural J-Coupling Analysis: Interpretation of Scalar J-Couplings in Terms of Natural Bond Orbitals. *J. Am. Chem. Soc.* 123, 2001, pp. 12026–12036.
2. Marek, R., et al. Interpretation of Indirect Nuclear Spin–Spin Couplings in Isomers of Adenine: Novel Approach to Analyze Coupling Electron Deformation Density Using Localized Molecular Orbitals. *J. Phys. Chem. A.* 114, 2010, pp. 6689-6700.
3. Braga, C. B. e Rittner, R. Combined Utilization of ^1H NMR, IR, and Theoretical Informational Preferences of Some 1-Histidine Derivatives. *J. Phys. Chem. A.* 121, 2017, pp. 729-740.
4. Karplus, M. Vicinal Proton Coupling in Nuclear Magnetic Resonance. *J. Am. Chem. Soc.* 85, 1963, pp. 2870–2871.
5. Wang, B., He, X e Merz, K. M. Quantum Mechanical Study of Vicinal J Spin–Spin Coupling Constants for the Protein Backbone. *J. Chem. Theory Comput.* 9, 2013, p. 4653–4659.
6. Schmidt, J.M., et al. One-Bond and Two-Bond J Couplings Help Annotate Protein Secondary-Structure Motifs: J-Coupling Indexing Applied to Human Endoplasmic Reticulum Protein ER. *Proteins.* 79, 2011, pp. 428-443.
7. Huang, Y., et al. High-Resolution Two-Dimensional J-Resolved NMR Spectroscopy for Biological Systems. *Biophys. J.* 106, 2014.
8. Sychrovský, V., et al. Indirect NMR Spin–Spin Coupling Constants $3J(\text{P,C})$ and $2J(\text{P,H})$ across the $\text{P}-\text{O}\cdots\text{H}-\text{C}$ Link Can Be Used for Structure Determination of Nucleic Acids. *J. Am. Chem. Soc.* 128, 2006, pp. 6823–6828.
9. Watson, M. A., et al. The Calculation of Indirect Nuclear Spin–Spin Coupling Constants in Large Molecules. *Chem. Eur. J.* 10, 2004, pp. 4627–4639.
10. Lushington, G. H. *Calculation of NMR and EPR Parameters. Theory and Applications.* Weinheim : Wiley-VCH, 2004. pp. 33-41.
11. Sauer, S. P. A. Second-Order Polarization Propagator Approximation with Coupled-Cluster Singles and Doubles Amplitudes–SOPPA(CCSD): the Polarizability and Hyperpolarizability of Li. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 30, 1997, pp. 3773–3780.
12. Helgaker, T., Watson, M. e Handy, N. C. Analytical calculation of nuclear magnetic resonance indirect spin-spin coupling constants at the generalized gradient approximation and hybrid levels of theory. 2000, Vol. 113, pp. 9402–9409.
13. Inoue, K., Matsutani, R., Sanada, T., Kojima, K. Preparation of long-chain polyynes of C_{24}H_2 and C_{26}H_2 by liquid-phase laser ablation in decalin. *Carbon.* 48, 2010, p. 4209.
14. Cataldo, F. Stability of polyynes in air and their degradation by ozonolysis. 2006;91:317–23. *Polym Degrad Stab.* 9, 2006, p. 317.
15. Jin, C., Lan, H., Peng, L., Suenaga, k. and Iijima, S. Deriving Carbon Atomic Chains from Graphene. *Phys. Rev. Lett.*, 102, 2009, Vol. 20, pp. 1-4.
16. Andrade, N. F., Aguiar, A. L., Kim, Y. A., Endo, M., Freire, P. T. C., Brunetto, G., Galvão, D. S., Dresselhaus, M. S. e Souza Filho, A. G. Linear Carbon Chains under High-Pressure Conditions. *The Journal of Physical Chemistry C.* 119, 2015, pp. 10669-10676.
17. Zhao, X., Ando, Y., Liu, Y. Jinno, M. and Suzuki, T.. Carbon Nanowire Made of a Long Linear Carbon Chain Inserted Inside a Multiwalled Carbon Nanotube. *Phys. Rev. Lett.* 90, 2003, Vol. 18, p. 187401.
18. Wakabayashi, T., et al. Resonance Raman spectra of polyyne molecules C_{10}H_2 and C_{12}H_2 in solution. *Chem Phys Lett* 2007. 433, pp. 296–300.

19. Casari, C. S., et al. Carbon-Atom Wires: 1-D Systems with Tunable Properties. *Nanoscale*. 8, 2016, p. 4414–4435.
20. Sorokin, P. B., et al. Calcium-Decorated Carbyne Networks as Hydrogen Storage Media. *Nano Lett.* 11, 2011, p. 2660–2665.
21. Standley, B., et al. Graphene-Based Atomic-Scale Switches. *Nano Lett.* 8, 2008, p. 3345–3349.
22. Wang, M. e Lin, S. Ballistic Thermal Transport in Carbyne and Cumulene with Micron-Scale Spectral Acoustic Phonon Mean Free Path. *Sci. Rep.* 5, 2016, p. 18122.
23. Agarwal, N. R., et al. Nonlinear Optical Properties of Polyynes: an Experimental Prediction for Carbyne. *J. Phys. Chem. C*. 120, 2016, pp. 11131–11139.
24. Yuzvinsky T. D., Mickelson W., Aloni S., Begtrup G. E., Kis A., and Zettl A. *Nano Letters*. 6, 2006, p. 2718.
25. Zanolli Z., Onida G., Charlier J-C., *ACS Nano* . 4, 2010, pp. 5174-80.
26. Ravagan, L., Manini, N., Cinquanta, E., Onida, G., Sangalli, D., Motta, C., et al. Effects of axial torsion on sp carbon atomic nanowires. *Phys. Rev. Lett.* 102, 2009, p. 245502.
27. Frisch, M. J. and at al. Gaussian 03, Revision C.02. . *Gaussian, Inc., Wallingford*, 2004.
28. Aidas, K., Angeli, C. and at. al. "The Dalton quantum chemistry program system". *WIREs Comput. Mol. Sci.* 4, 2014, pp. 269–284.
29. <http://www.daltonprogram.org>. [Online]
30. Ramsey, N. F. Chemical Effects in Nuclear Magnetic Resonance and in Diamagnetic Susceptibility. *Phys. Rev.* 86, 1952, p. 243.
31. Helgaker, T., Jaszunski, M., Ruund, K. *Chem. Rev.* 1999, Vol. 99, p. 293 .
32. Ramsey, N. F. *Phys. Rev.* 78, 1950, p. 699.
33. N.F. Ramsey, *Phys. Rev.* , *Phys. Rev.*,. 1950, Vol. 78, p. 699.
34. Giju, K. T., De Proft, F., Gerrlings, P. *Phys. Chem. A*. 109, 2005, p. 2925.
35. Kutzelnigg, W., Fleischer, U., Schindler, M. *NMR-Basic Principles and Progress. Springer-Verlag*. 23, 1990, pp. 165–262.
36. Thomas, L. H. *Proc. Phil. Soc.* 23, 1927, p. 542.
37. Fermi, E. *Z. Phys.* 48, 1928, p. 73.
38. Dirac, P. A. M. *Proc. Camb. Phil. Soc.* 26, 1930, p. 373.
39. Slater, J. C. *Phys. Rev.* 81, 1951, p. 385.
40. Kohn, P. Hohemberg e W. *Phys. Rev.* 136, 1964, p. 864.
41. Sham, W. Kohn e L. J. *Phys. Rev.* 140, 1965, p. 1133.
42. L. H. Thomas, *Proc. Camb. Phil. Soc.* 23, 542 (1927). *Proc. Camb. Phil. Soc.* 23, 1927, p. 542.
43. Weizsäcker., C. F. von. , *Z. Phys.* 96, 1935, p. 431.
44. Slater, J. C. *Phys. Rev.* 34, 1929, p. 1293.
45. Slater, J. C. *Phys. Rev.* 35, 1930, p. 210.
46. Pennanen, J. O. e Vaara, J. *Phys. Rev. Lett.* 100, 2008, p. 133002.
47. Burke, K., Perdew, J. P. e Wang, Y. *Electronic Density Functional Theory: Recent Progress and New Directions*. New York : s.n., 1998.
48. Perdew, J.P, Burke, k. e Wang, Y. *Phys. Rev. B*. 54, 1996, p. 16533 .
49. Perdew, J. P., Burke, K. e Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.* . 77, 1996, p. 3865 .
50. Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* 1993, Vol. 98, p. 5648.
51. Dunning Jr, T. H. *J. Chem. Phys.* 90, 1989, pp. 1007-23.
52. Kutzelnigg, W., Fleischer, U., Schindler, M. *The IGLO-Method: Ab Initio Calculation and Interpretation of NMR Chemical Shifts and Magnetic Susceptibilities. Springer-Verlag*., 1990, Vol. 23.

53. Provasi, P.F., Aucar, G.A., and Sauer, S.P.A. *Chem. Phys.* 115, 2001, pp. 1324-1334.
54. Enevoldsen, T., Oddershede, J. and Sauer, S. P. A. Correlated calculations of indirect nuclear spin-spin coupling constants using second order polarization propagator approximations : SOPPA and SOPPA(CCSD). *Theor. Chem. Acc.* 100, 1998, pp. 275-284.
55. Kjær, H. and Sauer, S. P. A. Pople style basis sets for the calculation of NMR spin-spin coupling constants: the 6-31G-J and 6-311G-J basis sets. *J. Chem. Theory Comput.* 7, 2011, pp. 4070-4076.
56. Vignale, G., Rasolt, M., 59, 2360 (1987). *Phys. Rev. Lett.* 59, 1987, p. 2360.
57. Vignale, G., Rasolt, M. *Phys. Rev. A.* 37, 1988, p. 10685.
58. Mc Weeny, R. *Methods of Molecular Quantum Mechanics* (Academic Press, New York, 1996).
59. Cheeseman, J. R., Trucks, G. W., Keith, T. A., Frisch, M. J. *Chem. Phys. Lett.* . 104, 1996, p. 5497.
60. Malkin, V. G., Malkina, O. L., Salahub, D. R. *Chem. Phys. Lett.* 204, 1993, Vol. 80.
61. van Wulen, C., *J. Chem. Phys.* 102, 1995, p. 2806.
62. Malkin, V. G., Malkina, O. L., Casida, M. E., Salahub, D. R., *J. Am. Chem. Soc.* . 116, 1994, p. 5898.
63. Dunning Jr, T. H. *J. Chem. Phys.*, 90, 1989, p. 1007.
64. Pople, J.A and Head-Gordon, M. *The Journal of Chemical Physics.* 87, 1987, p. 5968.
65. Plesset, C. and Moller, M. S. *Phys. Rev.* 46, 1934, p. 618.
66. Cataldo, F. *Polyynes: Synthesis, Properties, and Applications.* s.l. : Taylor, Francis, 2006.
67. Hegelund, F. e Ducan, J. L.: McKean, D. C. *J. Mol. Spectrosc.* 65, 1977, p. 366.
68. Miller, F. A, e Matsubara, I. *Spectrochim. Acta.* 22, 1966, p. 13.
69. Liang, C., Xie, Y., Schaefer III, H.F., Kim, Kwang, Kim, H.S. Vibrational spectra of butatriene (C₄H₄) and pentatetraene C₅H₄; Is pentatetraene bent? *Journal of the American Chemical Society.* 113, 1991, pp. 2452-2459.
70. Wiberg, K. B., *Hammer, J.D, Zilm, K.W, *Cheeseman, J.R. NMR Chemical Shifts. 3. A Comparison of Acetylene, Allene, and the Higher Cumulenes. *The Journal of Organic Chemistry.* 64, 1999, pp. 6394-6400 .
71. Malkin, V. G., Malkina, O. L., Casida, M. E., Salahub, D. R., *J. Am. Chem. Soc.* 116, 5898 (1994). 116, 1994, p. 5898.
72. Milani, A., Tommasini, M., Barbieri, V., Lucotti, A., Russo, V.& Cataldo, F., Casari, C. Semiconductor-to-Metal Transition in Carbon-Atom Wires Driven by sp² Conjugated End Groups. *The Journal of Physical Chemistry C.* 121, 2017, pp. 10562–10570.
73. Haque, M. M., et al. Vibrational and NMR properties of polyynes. *C A R B O N.* 49, 2011, pp. 3 3 4 0 –3 3 4 5.
74. Ashcroft, N.W. e Mermin, N.D. *Solid State Physics.* Saunders College, Philadelphia, 1976.
75. Artyukhov, V. I., Liu, M. & Yakobson, B. I. Mechanically induced metal–insulator transition in carbyne. *Nano Lett.* . 14, 2014, pp. 4224–4229.
76. Atkins, P. W. e Friedman, R. S. *Molecular Quantum Mechanics, 3ed.* . New York : Oxford University Press, 1997.
77. Brandão, I., Franco, L. R., Fonseca, T. L., Castro, M. A., Georg, H. C. Confirming the relationship between first hyperpolarizability and the bond. *The Journal of Chemical Physics.* 146, 2017, p. 224505.
78. Alkorta, I. e Elguero, J. Polyynes vs. Cumulenes: Their Possible Use as Molecular Wires. *Structural Chemistry.* 2005, Vol. 16, pp. 77-79.
79. Innocenti, F., Milani, A. e Castiglioni, C. J. *Raman Spectrosc.* 41, 2010, p. 226.

- 80.** Tommasini, M., Milani, A., Fazzi, D., Del Zoppo, M., Castiglioni, C., Zerbi, G. *Physica E.* 40, 2008, p. 2570.
- 81.** dos Santos, R. B, Rivelino,R., Mota, F.B and Gueorguiev, G. K. Effects of N Doping on the Electronic Properties of a Small Carbon Atomic Chain with Distinct sp^2 Terminations: A fist-principles Study. *Phys. Rev. B.* 84, 2011, p. 075417.

APÊNDICE A

Apresentamos na tabela A1 uma comparação entre as bases originais (Pople e Dunning) e adaptadas para o cálculo dos acoplamentos indiretos spin-spin nuclear, proposta por Sauer, et.al [(11)].

Tabela A1: Funções de Base Primitivas e Contraídas			
Base	Elementos	Primitivas	Contraídas
6-311+G(d)	H	<i>5s</i>	<i>3s</i>
	C	<i>5s,6sp,1d</i>	<i>1s,4sp,1d</i>
6-311+G(d)-J	H	<i>8s</i>	<i>6s</i>
	C	<i>15s,7p,1d</i>	<i>9s,4p,1d</i>
aug-cc-pVTZ	H	<i>6s,3p,2d</i>	<i>4s,3p,2d</i>
	C	<i>19s, 6p,3d,2f</i>	<i>5s,4p,3d,2f</i>
aug-cc-pVTZ-J	H	<i>13s,3p,1d</i>	<i>8s,3p,1d</i>
	C	<i>21s,8p,3d, 1f</i>	<i>9s,5p,3d,1f</i>

APÊNDICE B: Geometria de Equilíbrio para os cumulenos $H_2C_n H_2$ ($3 \leq n \leq 6$).

As tabelas B1, B2 e B3 e B4 reportam as distâncias de ligações dos átomos de carbono do etileno ao hexapentaeno.

Tabela B1: Geometrias Otimizadas em diferentes esquemas da DFT de C_3H_4 ($D_{2d}^1A_1$ e $C_{2v}^3A_2$).				
$H_2C_nH_2$	Base/Funcional	$d(C_1-C_2) = d(C_2-C_3)$		
		B3LYP	PW91	PBE
$C_3H_4 / D_{2d}^1A_1$	6-311(d)	1,30	1,31	1,31
	6-311+G(d,p)	1,30	1,31	1,31
	6-311+G(2df,2pd)	1,30	1,31	1,31
	aug-cc-PVDZ	1,31	1,32	1,32
	aug-cc-PVTZ	1,30	1,31	1,31
	$C_3H_4 / C_{2v}^3A_2$	6-311(d)	1,36	1,36
6-311+G(d,p)		1,36	1,36	1,36
6-311+G(2df,2pd)		1,35	1,35	1,36
aug-cc-PVDZ		1,36	1,37	1,37
aug-cc-PVTZ		1,35	1,35	1,36
<i>*Valores dado em Å.</i>				

Tabela B2: Geometrias Optimizadas em diferentes esquemas da DFT de C₄H₄ (D_{2h}¹A_g e D_{2d}³A₁).

H ₂ C _n H ₂	Base/Funcional	d(C ₁ -C ₂) = d(C ₃ -C ₄)			d(C ₂ -C ₃)		
		B3LYP	PW91	PBE	B3LYP	PW91	PBE
D _{2d} ¹ A ₁	6-311(d)	1,31	1,31	1,32	1,27	1,28	1,28
	6-311+G(d,p)	1,31	1,32	1,32	1,27	1,28	1,28
	6-311+G(2df,2pd)	1,31	1,31	1,32	1,27	1,28	1,28
	aug-cc-PVDZ	1,32	1,32	1,33	1,28	1,29	1,29
	aug-cc-PVTZ	1,31	1,32	1,32	1,27	1,28	1,28
C _{2v} ³ A ₂	6-311(d)	1,33	1,34	1,32	1,28	1,29	1,28
	6-311+G(d,p)	1,33	1,34	1,32	1,28	1,29	1,28
	6-311+G(2df,2pd)	1,33	1,34	1,32	1,28	1,29	1,28
	aug-cc-PVDZ	1,34	1,34	1,33	1,29	1,29	1,29
	aug-cc-PVTZ	1,33	1,33	1,32	1,28	1,28	1,28
	Exp*.	1,318			1,283		

Valores dados em Å. *Resultados experimentais obtido através da difração de elétrons na fase gasosa (82). Erro de 0,005 Å.

Tabela B3: Geometrias Optimizadas em diferentes esquemas da DFT de C₅H₄ (D_{2d}¹A₁ e D_{2h}³A_g).

H ₂ C ₄ H ₂	Base/Funcional	d(C ₁ -C ₂) = d(C ₄ -C ₅)			d(C ₂ -C ₃) = d(C ₃ -C ₄)		
		B3LYP	PW91	PBE	B3LYP	PW91	PBE
C _{2v} ³ A ₂	6-311(d)	1,36	1,36	1,36	1,25	1,26	1,26
	6-311+G(d,p)	1,36	1,35	1,36	1,25	1,26	1,26
	6-311+G(2df,2pd)	1,36	1,36	1,36	1,25	1,25	1,26
	aug-cc-PVDZ	1,37	1,33	1,37	1,26	1,27	1,27
	aug-cc-PVTZ	1,36	1,36	1,36	1,25	1,26	1,26
D _{2d} ¹ A ₁	6-311(d)	1,31	1,32	1,32	1,26	1,27	1,27
	6-311+G(d,p)	1,31	1,32	1,32	1,27	1,28	1,17
	6-311+G(2df,2pd)	1,31	1,32	1,32	1,26	1,27	1,27
	aug-cc-PVDZ	1,32	1,32	1,33	1,28	1,27	1,28
	aug-cc-PVTZ	1,31	1,32	1,32	1,26	1,27	1,27

Valores dados em Å.

Tabela B4: Geometrias Otimizadas em diferentes esquemas da DFT de C ₆ H ₄ (D _{2h} ¹ A _g e D _{2d} ³ A ₁).										
H ₂ C _n H ₂	Base/Funcional	<i>d</i> (C ₁ -C ₂) = <i>d</i> (C ₅ -C ₆)			<i>d</i> (C ₂ -C ₃) = <i>d</i> (C ₄ -C ₅)			<i>d</i> (C ₃ -C ₄)		
		B3LYP	PW91	PBE	B3LYP	PW91	PBE	B3LYP	PW91	PBE
D_{2h}¹A_g	6-311(d)	1,31	1,32	1,32	1,27	1,27	1,28	1,29	1,29	1,29
	6-311+G(d,p)	1,32	1,32	1,32	1,27	1,27	1,28	1,29	1,29	1,29
	6-311+G(2df,2pd)	1,31	1,32	1,32	1,27	1,27	1,27	1,28	1,29	1,29
	aug-cc-PVDZ	----	----	----	----	----	----	----	----	----
	aug-cc-PVTZ	1,31	1,33	1,33	1,27	1,28	1,28	1,28	1,30	1,30
D_{2d}³A₁	6-311(d)	1,34	1,35	1,34	1,25	1,27	1,27	1,32	1,32	1,31
	6-311+G(d,p)	1,34	1,34	1,34	1,25	1,27	1,27	1,32	1,31	1,31
	6-311+G(2df,2pd)	1,34	1,34	1,34	1,25	1,26	1,27	1,32	1,31	1,31
	aug-cc-PVDZ	1,35	----	1,35	1,26	----	1,28	1,32	----	1,32
	aug-cc-PVTZ	1,34	1,34	----	1,25	1,28	----	1,32	1,31	----

Valores dados em Å.

APÊNDICE C: Tensor de polarizabilidade

Os componentes cartesianos do tensor de polarizabilidade elétrica em cumulenos e poliinos são apresentados nas tabelas C1 e C2. A partir destes valores calculamos a polarizabilidade média α_{iso} .

Tabela C1: Componentes xx, yy e zz e isotrópica do tensor polarizabilidade para os cumulenos, calculados com PBE/6-31G(d).

Fórmula química	α_{xx}	α_{yy}	α_{zz}	α_{iso}
C ₄ H ₄	26,235	99,521	14,608	46,788
C ₆ H ₄	31,643	219,228	20,012	90,294
C ₈ H ₄	36,978	398,879	25,388	153,748
C ₁₀ H ₄	42,311	647,486	30,752	240,183
C ₁₂ H ₄	47,646	973,262	36,111	352,340
C ₁₄ H ₄	52,970	1384,419	41,456	492,948
C ₁₆ H ₄	58,309	1888,785	46,809	664,634
C ₁₈ H ₄	63,640	2496,888	52,160	870,896
C ₂₀ H ₄	68,988	3207,209	57,510	1111,236

Valores dados em u.a.

Tabela C2: Componentes xx, yy e zz e isotrópica do tensor polarizabilidade para os poliinos, calculados com PBE/6-31G(d).

Fórmula química	α_{xx}	α_{yy}	α_{zz}	α_{iso}
C ₄ H ₂	13,690	13,688	83,286	36,888
C ₆ H ₂	19,152	19,152	179,476	72,593
C ₈ H ₂	24,513	24,513	323,970	124,332
C ₁₀ H ₂	28,885	29,885	524,234	194,335
C ₁₂ H ₂	35,248	35,248	786,363	285,620
C ₁₄ H ₂	40,607	40,607	1115,553	398,922
C ₁₆ H ₂	45,963	45,963	1518,953	536,960
C ₁₈ H ₂	51,310	51,309	2003,375	701,998
C ₂₀ H ₂	56,663	56,663	2570,939	894,755

Valores dados em u.a.

APÊNDICE D: Constantes de acoplamento $J(C,C)$ e $J(H,C_n)$ calculados para polinos e cumlenos.

Tabela D1: constante de acoplamento indireto spin- spin nuclear $J(C,C)$ para moléculas de HC_nH ($4 \leq n \leq 20$) nos estados singletos calculados com PBE/6-31G(d).

n	$J(C_1,C_2)$	$J(C_2,C_3)$	$J(C_3,C_4)$	$J(C_4,C_5)$	$J(C_5,C_6)$	$J(C_6,C_7)$	$J(C_7,C_8)$	$J(C_8,C_9)$	$J(C_9,C_{10})$	$J(C_{10},C_{11})$	$J(C_{11},C_{12})$	$J(C_{12},C_{13})$	$J(C_{13},C_{14})$	$J(C_{14},C_{15})$	$J(C_{15},C_{16})$	$J(C_{16},C_{17})$	$J(C_{17},C_{18})$	$J(C_{18},C_{19})$	$J(C_{19},C_{20})$
4	230,8	154,9	230,8																
6	228,1	159,0	244,6	159,0	228,1														
8	227,0	159,1	237,8	168,7	237,8	159,1	227,0												
10	226,5	159,6	234,5	170,2	231,8	170,2	234,5	159,6	226,5										
12	226,2	160,0	233,0	171,2	228,8	172,6	228,8	171,2	233,0	160,0	226,2								
14	226,1	160,2	232,4	171,8	226,9	173,8	225,2	173,8	226,9	171,8	232,4	160,2	226,1						
16	226,0	160,5	232,0	172,3	226,1	174,6	223,4	175,2	223,4	174,6	226,1	172,3	232,0	160,5	226,0				
18	225,7	161,7	233,2	173,9	226,6	175,9	222,7	176,3	221,4	176,3	222,7	175,9	226,6	173,9	233,0	161,6	225,8		
20	225,7	161,6	232,6	174,0	226,1	176,3	222,2	177,1	220,5	177,1	220,5	177,1	222,2	176,3	226,3	174,0	232,6	161,6	225,7

Valores dados em Hz

Tabela D2: constante de acoplamento indireto spin- spin nuclear $J(C,C)$ para moléculas de $H_2C_nH_2$ ($4 \leq n \leq 20$) nos estados singletos calculados com PBE/6-31G(d).

n	$J(C_1,C_2)$	$J(C_2,C_3)$	$J(C_3,C_4)$	$J(C_4,C_5)$	$J(C_5,C_6)$	$J(C_6,C_7)$	$J(C_7,C_8)$	$J(C_8,C_9)$	$J(C_9,C_{10})$	$J(C_{10},C_{11})$	$J(C_{11},C_{12})$	$J(C_{12},C_{13})$	$J(C_{13},C_{14})$	$J(C_{14},C_{15})$	$J(C_{15},C_{16})$	$J(C_{16},C_{17})$	$J(C_{17},C_{18})$	$J(C_{18},C_{19})$	$J(C_{19},C_{20})$
4	112,8	172,9	112,8																
6	115,6	184,4	191,7	184,4	115,6														
8	117,4	182,9	192,3	203,1	192,3	182,9	117,4												
10	118,4	182,9	192,0	201,8	195,6	201,8	192,0	182,9	118,4										
12	118,9	183,9	192,4	201,6	195,9	201,6	195,9	201,6	193,4	183,4	118,9								
14	118,4	184,9	195,4	203,9	197,2	200,7	195,7	200,7	197,2	203,9	195,4	184,9	118,4						
16	119,6	185,6	195,8	204,5	198,5	201,9	197,0	200,6	197,0	201,9	198,5	204,5	195,8	185,6	119,6				
18	120,3	186,0	195,9	204,7	199,0	202,6	197,9	201,0	197,4	201,0	198,0	202,5	199,0	204,6	196,0	185,9	120,3		
20	121,0	186,5	196,3	204,9	199,6	203,0	198,8	201,6	198,2	201,1	198,2	201,6	198,8	203,1	199,6	205,0	196,3	186,5	121,0

Valores dados em Hz

Tabela D3: constante de acoplamento indireto spin- spin nuclear $J(H,C_n)$ para moléculas de HC_nH ($4 \leq n \leq 20$) nos estados singletos calculados com PBE/6-31G(d).

n	$J(H,C_1)$	$J(H,C_2)$	$J(H,C_3)$	$J(H,C_4)$	$J(H,C_5)$	$J(H,C_6)$	$J(H,C_7)$	$J(H,C_8)$	$J(H,C_9)$	$J(H,C_{10})$	$J(H,C_{11})$	$J(H,C_{12})$	$J(H,C_{13})$	$J(H,C_{14})$	$J(H,C_{15})$	$J(H,C_{16})$	$J(H,C_{17})$	$J(H,C_{18})$	$J(H,C_{19})$	$J(H,C_{20})$
4	197,07	38,94	7,23	-0,84																
6	198,05	39,69	7,17	-1,00	2,26	-1,07														
8	198,91	39,71	7,14	-1,28	2,79	-1,11	1,92	-0,92												
10	199,50	39,57	7,18	-1,51	2,88	-1,31	2,10	-0,94	1,51	-0,82										
12	199,87	39,43	7,23	-1,68	2,93	-1,47	2,19	-1,09	1,69	-0,84	1,24	-0,72								
14	200,09	39,34	7,27	-1,80	2,97	-1,59	2,23	-1,20	1,76	-0,94	1,39	-0,74	1,03	-0,64						
16	200,29	39,24	7,31	-1,90	3,01	-1,68	2,28	-1,29	1,81	-1,03	1,46	-0,83	1,17	-0,66	0,88	-0,57				
18	200,43	38,98	7,40	-2,00	3,06	-1,77	3,22	-1,38	1,86	-1,11	1,52	-0,91	1,25	-0,74	1,01	-0,60	0,77	-0,52		
20	200,53	38,97	7,42	-2,06	3,09	-1,83	2,35	-1,43	1,89	-1,17	1,56	-0,97	1,30	-0,80	1,08	-0,67	0,89	-0,54	0,67	-0,06

Valores dados em Hz.

Tabela D4: constante de acoplamento indireto spin- spin nuclear $J(H,C_n)$ para moléculas de $H_2C_nH_2$ ($4 \leq n \leq 20$) nos estados singletos calculados com PBE/6-31G(d).

n	$J(H,C_1)$	$J(H,C_2)$	$J(H,C_3)$	$J(H,C_4)$	$J(H,C_5)$	$J(H,C_6)$	$J(H,C_7)$	$J(H,C_8)$	$J(H,C_9)$	$J(H,C_{10})$	$J(H,C_{11})$	$J(H,C_{12})$	$J(H,C_{13})$	$J(H,C_{14})$	$J(H,C_{15})$	$J(H,C_{16})$	$J(H,C_{17})$	$J(H,C_{18})$	$J(H,C_{19})$	$J(H,C_{20})$
4	154,01	-5,50	-3,04	7,77																
6	153,73	-5,16	9,29	-7,09	5,94	-5,17														
8	158,14	-6,47	10,48	-8,08	6,76	-6,33	5,52	-4,99												
10	159,34	-7,44	11,44	-8,89	7,51	-7,03	6,17	-5,94	5,39	-5,01										
12	160,51	-8,31	12,28	-9,26	8,22	-7,64	6,75	-6,53	5,96	-5,83	5,40	-5,12								
14	161,39	-8,84	12,82	-10,17	8,79	-8,16	7,27	-6,99	6,39	-6,28	5,85	-5,78	5,43	-5,23						
16	162,52	-9,78	13,74	-11,01	9,60	-8,89	7,99	-7,64	7,04	-6,88	6,44	-6,40	6,06	-6,00	5,70	-5,33				
18	163,34	-10,55	14,51	-11,73	10,31	-9,56	8,64	-8,24	7,64	-7,44	6,99	-6,91	6,56	-6,56	6,27	-6,23	5,96	-5,83		
20	164,17	-11,32	15,30	-12,49	11,05	-10,25	9,33	-8,89	8,28	-8,04	7,59	-7,47	7,11	-7,08	6,79	-6,81	6,58	-6,53	6,28	-6,19

Valores dados em Hz.