

Universidade Federal de Juiz de Fora
Pós Graduação em Química
Mestrado em Físico-Química

Antônio Marques da Silva Júnior

**AVALIAÇÃO TEÓRICA DE PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ÓPTICAS NÃO-
LINEARES DE NANOTUBOS DE CARBONO**

Juiz de Fora
2009

Antônio Marques da Silva Júnior

Avaliação teórica de propriedades estruturais e ópticas não-lineares de nanotubos de carbono

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, área de concentração: Físico-Química, da Universidade Federal de Juiz de Fora, como requisito parcial para obtenção do grau de mestre.

Orientador: Hélio Ferreira dos Santos

Juiz de Fora

2009

Silva Júnior, Antônio Marques da.

Avaliação técnica de propriedades estruturais e ópticas não-lineares de nanotubos de carbono / Antônio Marques da Silva Júnior. – 2009.
120 f. : il.

Dissertação (Mestrado em Química)–Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, 2009.

1. Nanotecnologia. I. Título.

CDU 338.45:681.3

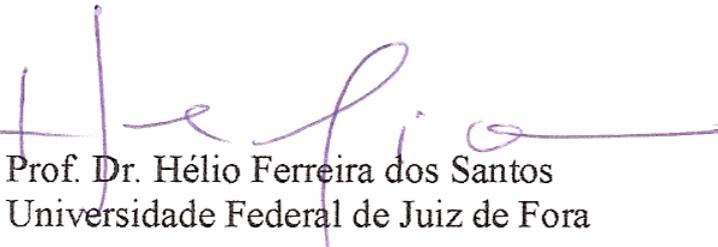


MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E DO DESPORTO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA
Instituto de Ciências Exatas
Departamento de Química

Pós
er

A presente dissertação, intitulada “**Avaliação teórica de propriedades ópticas não-lineares de nanotubos de carbono**” de autoria de **Antonio Mar Junior**, submetida à Comissão Examinadora abaixo assinada, foi aprovada do grau de **MESTRE EM QUÍMICA** em 24 de julho de 2009.

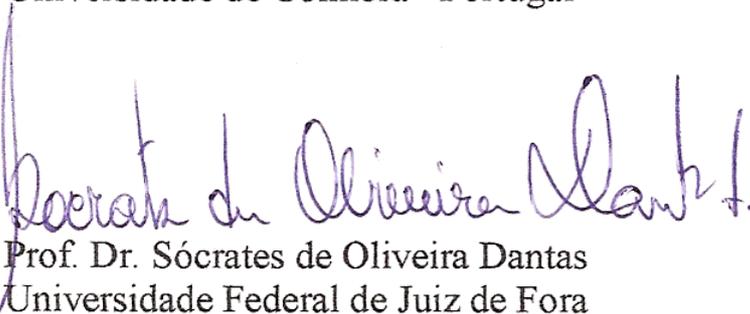
Juiz de Fora, 24 de julho de 2009.



Prof. Dr. Hélio Ferreira dos Santos
Universidade Federal de Juiz de Fora



Dr. Maikel Yusat Ballester Furones
Universidade de Coimbra - Portugal



Prof. Dr. Sócrates de Oliveira Dantas
Universidade Federal de Juiz de Fora

À minha mãe Dirce. Pessoa de mente e coração notáveis.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, pela oportunidade de nascer, crescer saudável e poder utilizar minhas faculdades em prol deste trabalho.

A todos meus familiares (Rodrigo, Jose, Izacarias, Saulo e Sara) pelo carinho, compreensão e apoio durante todo o tempo que precisei. Em especial, gostaria de agradecer a minha mãe, Dirce, cujo caráter e força de vontade são uma das minhas fontes de inspiração.

À minha esposa e amiga Shirlaine, por estar sempre comigo, me incentivando nos momentos difíceis e rindo ao meu lado nos momentos felizes.

Ao meu orientador Hélio Ferreira Dos Santos, pela excelente orientação, clareza nas explicações e empenho em prol deste projeto. Gostaria ainda de agradecer pelas críticas construtivas, quando precisei, e pelos elogios, quando mereci.

Aos colaboradores deste trabalho Geórgia e Cléber pelas agradáveis discussões.

Aos professores do Departamento de Química da UFJF, que contribuíram na minha formação acadêmica e indiretamente na realização deste trabalho.

Ao meu amigo de pós-graduação Cadu pelas altas discussões de cunho científico, filosófico e até mesmo exotérico.

Às minhas grandes amigas Elgte e Tati pelas agradáveis conversas na imensa fila do RU.

Aos meus colegas de trabalho no NEQC e amigos, LEOnardo, Diego, Wesley, Valdilei, Artur e Maikel.

Aos meus companheiros de mestrado, de laboratório e grandes amigos Bruna e Eduardo, por serem pessoas que sempre se pode contar.

À CAPES, pela bolsa concedida.

À FAPEMIG e ao CNPq pelo apoio financeiro.

“Ter a mente boa não é o bastante, o principal é aplicá-la bem. As maiores almas são capazes tanto das maiores virtudes quanto dos maiores vícios, e aqueles que marcham lentamente podem avançar muito mais, se seguirem o caminho certo, do que os que correm, porém dele se afastam.”

(R. Descarte)

RESUMO

No presente trabalho, foram estudadas, através de metodologias teóricas, propriedades estruturais, termodinâmicas, espectroscópicas vibracionais e ópticas não-lineares (NLO) de nanotubos de carbono. Num primeiro momento, foram comparados diferentes métodos para descrição de geometrias de equilíbrio para nanotubos de carbono de parede única (SWNT). Pôde-se observar que o método semi-empírico PM3 fornece bons resultados, quando comparados a métodos da Teoria do Funcional de Densidade (DFT). Utilizando derivados de estilbeno (STB) como ligantes, avaliou-se, usando um modelo químico preliminar, a primeira hiperpolarizabilidade (β) do conjunto SWNT-STB e das espécies isoladas. Usando cálculos DFT, pôde-se observar uma intensificação da propriedade NLO dos ligantes, quando ligados à parede do nanotubo. Num segundo momento, foram avaliadas propriedades estruturais, termodinâmicas e espectroscópicas vibracionais de modelos químicos para um processo de oxidação de SWNTs, usando oxigênio molecular como agente oxidante. Usando novamente cálculos DFT, pôde-se observar uma viabilidade termodinâmica para a formação de grupamentos funcionais oxigenados, tais como hidroxilas (OH), carbonilas (C=O) e carboxilas (COOH) nas paredes dos tubos. Em seguida, através das estruturas carboxiladas gerados na etapa anterior (SWNT-COOH), foi novamente avaliada a propriedade β para o conjunto SWNT-COO-STB e para as espécies isoladas, onde foi novamente observado um comportamento sinérgico para a grandeza NLO avaliada.

Palavras-chave: Cálculos Teóricos. Nanotubos de Carbono. Óptica Não-Linear.

ABSTRACT

In the present work, theoretical methodologies were applied to describe structure, thermodynamics, vibrational and nonlinear optical properties (NLO) of carbon nanotubes. In a first part, different methods were compared for description of equilibrium geometries for single-wall carbon nanotubes (SWNT). It was observed that the PM3 semiempirical method leads to good results, when compared to the methods based on the Density Functional Theory (DFT). Using substituted stilbene (STB) bound to the tube surface it was evaluated, using a preliminary chemical model, the first hyperpolarizability (β) of the modified SWNT-STB and of the isolated STB species. The DFT results showed an intensification of the NLO property, when the STB is inserted to the wall of the nanotubes. In the second part of the project, the structure, thermodynamics and vibrational (Raman) properties of chemical models for an oxidation process of SWNTs, using molecular oxygen as oxidizing agent, were calculated using DFT level of theory. From the results, a thermodynamic viability could be observed for the formation of oxygenated functional groups, such as hydroxyl (OH), carbonyl (C=O) and carboxyl (COOH) on the walls of the tubes. Soon after, through the SWNT-COOH species, the β property was calculated for the set of molecules represented by SWNT-COO-STB and for the isolated species, as were as found in the first part of this work, it was observed a synergic behavior for the NLO property evaluated.

Keywords: Theoretical Calculations. Carbon Nanotubes. Nonlinear Optics.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO: NANOTUBOS DE CARBONO	10
1.1 ASPECTOS GERAIS.....	10
1.2 ASPECTOS ESTRUTURAIS.....	14
1.3 QUÍMICA.....	17
1.4 PROPRIEDADES ESPECTROSCÓPICAS VIBRACIONAIS (RAMAN).....	19
1.5 PROPRIEDADES ÓPTICAS NÃO-LINEARES.....	22
2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS	27
2.1 A EQUAÇÃO DE SCHRÖDINGER.....	27
2.2 O MÉTODO DE HARTREE-FOCK.....	29
2.3 COMBINAÇÕES LINEARES DE ORBITAIS ATÔMICOS.....	34
2.4 FUNÇÕES DE BASE.....	37
2.5 A TEORIA DO FUNCIONAL DE DENSIDADE.....	39
2.6. CÁLCULO DE PROPRIEDADES VIBRACIONAIS.....	48
2.7 CÁLCULO DE PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS.....	53
2.8 CÁLCULO DE PROPRIEDADES ÓPTICAS NÃO-LINEARES.....	59
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	63
3.1 AVALIAÇÃO PRÉVIA DE PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ÓPTICAS NÃO-LINEARES DE DERIVADOS DE ESTILBENO LIGADOS COVALENTEMENTE A NANOTUBOS DE CARBONO DE PAREDE ÚNICA.....	63
3.1.1 Propriedades Estruturais.....	63
3.1.2 Modelo Químico.....	67
3.1.3 Propriedades Ópticas Não-Lineares.....	73
3.2 PROPOSTA PARA UM POSSÍVEL PROCESSO DE OXIDAÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO DE PAREDE ÚNICA COM OXIGÊNIO MOLECULAR.....	78
3.2.1 Modelo Químico.....	78
3.2.2 Propriedades Estruturais.....	85
3.2.3 Propriedades Termodinâmicas.....	91

3.2.4 Propriedades Espectroscópicas Vibracionais	94
3.3 AVALIAÇÃO DE PROPRIEDADES ÓPTICAS NÃO-LINEARES DE NANOTUBOS DE CARBONO DE PAREDE ÚNICA OXIDADOS, FUNCIONALIZADOS	103
3.3.1 Modelo Químico.....	103
3.3.2 Propriedades Estruturais	105
3.3.3 Propriedades Ópticas Não-Lineares	107
4 CONSIDERAÇÕES GERAIS	110
4.1 CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS FUTURAS.....	110
4.2 PRODUÇÕES RESULTANTES DO TRABALHO DESENVOLVIDO.....	111
REFERÊNCIAS	112

1 INTRODUÇÃO: NANOTUBOS DE CARBONO

1.1 ASPECTOS GERAIS

Os nanotubos de carbono (CNTs, Carbon Nanotubes) são uma forma alotrópica deste átomo, assim como o fulereno, o grafite e o diamante. Estas espécies foram pioneiramente observadas por Iijima em 1991, onde foi relatada a obtenção de estruturas tubulares coaxiais (MWNTs, Multi-Walled Carbon Nanotubes; Figura 1.1a).(IIJIMA, 1991) Seguindo esta observação, simultaneamente, com publicações no mesmo volume da revista Nature, em 1993, IIJIMA e ICHIHASHI(IIJIMA e ICHIHASHI, 1993) e Bethune et al.,(BETHUNE *et al.*, 1993) relataram a observação de nanotubos de carbono contendo uma única camada (SWNTs, Single-Walled Carbon Nanotubes; Figura 1.1b).

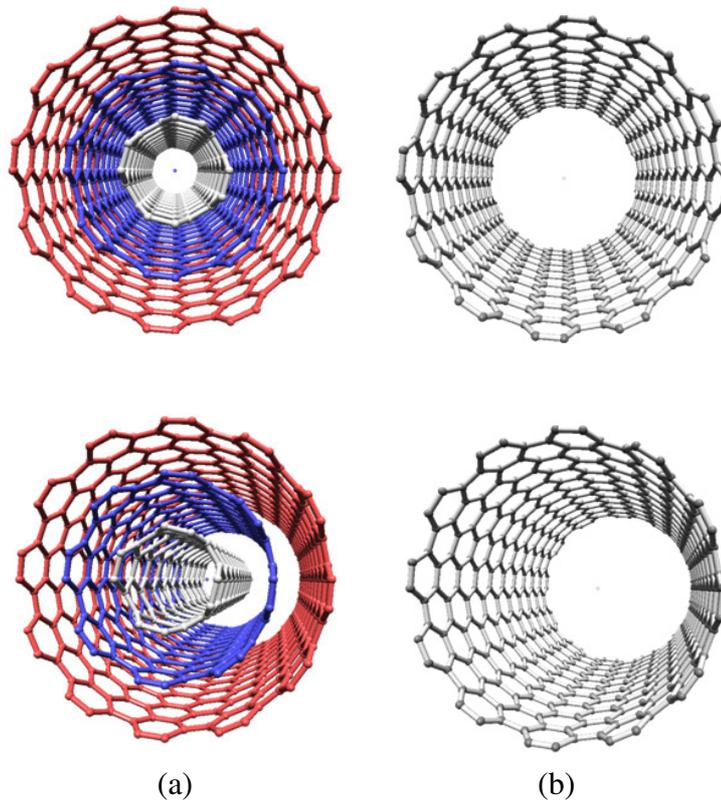


Figura 1.1 Nanotubo de carbono de múltipla camada (a(4,4)@a(8,8)@a(12,12)) (a) e nanotubos de carbono de única camada (a(12,12)) (b).

Os procedimentos mais utilizados na síntese de CNTs são os métodos de descarga por arco,(IIJIMA, 1991; BETHUNE *et al.*, 1993; IIJIMA e ICHIHASHI, 1993; JOURNET *et al.*, 1997; JOURNET e BERNIER, 1998; MANSOUR *et al.*, 2007; WANG *et al.*, 2009) ablação por laser(GUO, NIKOLAEV, RINZLER *et al.*, 1995; GUO, NIKOLAEV, THESS *et al.*, 1995; KUSABA e TSUNAWAKI, 2006) e decomposição química de vapor (CVD, Chemical Vapor Deposition).(CHENG *et al.*, 1998; KONG *et al.*, 1998; REN *et al.*, 1998; SATISHKUMAR *et al.*, 1998; ANDREWS *et al.*, 1999; PIEDIGROSSO *et al.*, 2000; ROHMUND, FALK e CAMPBELL, 2000; CHEN *et al.*, 2009) O método de descarga por arco é baseado em uma descarga elétrica gerada entre dois eletrodos de grafite (um anodo (+) e um catodo (-)) de diâmetros entre 6 e 10 mm, em uma câmara de aço contendo, geralmente, um gás inerte (p.e. Ar).(JOURNET e BERNIER, 1998) Os dois eletrodos são mantidos a uma distância suficientemente pequena (menor do que 1 mm), para que a corrente que passa entre eles gere um plasma. Neste, a temperatura chega a alcançar entre 3000 e 4000 °C, onde o grafite do anodo é depositado no catodo e nas paredes da câmara. Sendo o anodo constituído apenas de grafite de alta pureza, os CNTs obtidos serão estruturas contendo, em sua maioria, múltiplas camadas (MWNTs).(IIJIMA, 1991) Já quando na preparação do anodo são adicionados metais de transição (menos de 5%), tais como Fe, Co, Ni ou Y (ou combinações destes), estruturas contendo uma única camada (SWNTs) são obtidas.(BETHUNE *et al.*, 1993; IIJIMA e ICHIHASHI, 1993; JOURNET *et al.*, 1997) As partículas metálicas atuam como catalisadores, na fase de vapor, auxiliando na formação das monocamadas.(IIJIMA e ICHIHASHI, 1993) Vale ressaltar que, devido às condições drásticas na câmara reacional, várias outras espécies podem ser concomitantemente formadas, tais como fulerenos e carbono amorfo.

No método de ablação por laser, um bastão sólido de grafite (no interior de um tubo de quartzo), com diâmetro de aproximadamente 1,25 cm, é atomizado pela varredura de um laser (geralmente um Nd:YAG pulsado), cujo spot final fica entre 3 e 6 mm.(GUO, NIKOLAEV, RINZLER *et al.*, 1995; GUO, NIKOLAEV, THESS *et al.*, 1995) Este procedimento é realizado em um fluxo de um gás inerte, tal como He ou Ar, que direciona o produto de atomização para um forno tubular de temperatura controlada. Depois de passar pelo forno, as espécies de carbono são depositadas em um coletor cônico de cobre, resfriado por água, localizado na extremidade oposta ao bastão de grafite. Novamente, MWNTs são obtidos quando grafite puro é utilizado(GUO, NIKOLAEV, RINZLER *et al.*, 1995) e SWNTs são obtidos quando uma pequena quantidade dos catalisadores Fe, Co, Ni ou Y (ou combinações destes) é utilizada.(GUO, NIKOLAEV, THESS *et al.*, 1995; THESS *et al.*, 1996) Os

nanotubos obtidos pelo método de ablação por laser são mais puros quando comparados ao produzidos por descarga por arco (70 a 90% de pureza),(THESS *et al.*, 1996) sendo que as impurezas mais frequentemente encontradas são partículas de grafite, carbono amorfo, fulerenos e partículas metálicas, o que tornam necessárias etapas posteriores de purificação das estruturas.(HOU, LIU e CHENG, 2008)

Por fim, o método de deposição química de vapor (CVD) envolve a decomposição de um vapor ou gás precursor contendo átomos de carbono, geralmente um hidrocarboneto, na presença de catalisadores, em atmosfera inerte.(ANDREWS *et al.*, 1999) Novamente, como no método de ablação por laser, o procedimento envolve um ambiente dinâmico para as espécies que atuam na formação dos tubos, que são injetadas em uma das extremidades de um caminho reacional e, através do fluxo de gases inertes, tais como Ar ou H₂, seguem um gradiente de temperatura até, por fim, serem depositadas em uma superfície. O catalisador utilizado pode ser gerado *in situ* (em meio ao processo) ou ser suportado em um substrato. Os procedimentos que empregam catalisadores gerados *in situ* usam, geralmente, metallocenos ((C₅H₅)₂M, com M = Fe, Co ou Ni)(CHENG *et al.*, 1998; ANDREWS *et al.*, 1999) ou Fe(CO)₅(SATISHKUMAR *et al.*, 1998; ROHMUND, FALK e CAMPBELL, 2000) como fontes de metais. Já os procedimentos que empregam catalisadores suportados fazem uso, por exemplo, de sílica, alumina ou zeólita.(PIEDIGROSSO *et al.*, 2000) A obtenção de estruturas SWNTs ou MWNTs, nessa técnica, se dá através do controle de fatores tais como a natureza da espécie precursora de carbono e do catalisador, a razão entre suas quantidades e a temperatura no ambiente reacional. O método CVD permite a obtenção de tubos com significativa pureza, quando comparado aos métodos de descarga por arco e ablação por laser, porém, devido ao fato dos processos concernentes à CVD ocorrerem em temperaturas mais baixas, o método tende a produzir espécies com defeitos estruturais nas paredes e nas extremidades, que posteriormente podem ser removidos com pós-tratamentos em atmosfera inerte e elevadas temperaturas. Por possuir variáveis de mais fácil manipulação, quando comparado aos métodos anteriormente citados, a CVD se tornou significativamente popular em trabalhos da literatura.

Uma importante etapa no processo de concepção de CNTs, como materiais aplicáveis, é a etapa de caracterização. Diversos métodos são descritos na literatura, cada um com suas particularidades, sendo mais comumente observadas as técnicas de microscopia eletrônica de transmissão (TEM, Transmission Electron Microscopy)(DATSYUK *et al.*, 2008; YU *et al.*, 2008) e varredura (SEM, Scanning Electron Microscopy),(NAJAFI *et al.*, 2006; DATSYUK *et al.*, 2008) e as espectroscopias fotoeletrônica de raios X (XPS, X-ray photoelectron

spectroscopy)(OKPALUGO *et al.*, 2005; DATSYUK *et al.*, 2008; LI *et al.*, 2008) e vibracional, no infravermelho (IR, Infrared)(KUZNETSOVA *et al.*, 2000; RAMANATHAN *et al.*, 2005) e Raman.(DRESSELHAUS *et al.*, 2002; MACIEL *et al.*, 2008; YU *et al.*, 2008) As duas primeiras técnicas TEM e SEM, baseadas na análise de elétrons defletidos que passam pela espécie de interesse e pela análise de elétrons incidentes refletidos e emitidos pela amostra, respectivamente, permitem a formação de imagens, com as quais se pode ter informações a respeito da presença de impurezas, morfologias estruturais, número de camadas, comprimentos e diâmetros dos tubos. Já com as técnicas XPS e IR, baseadas em fenômenos físicos distintos, onde a técnica XPS baseia-se no efeito fotoelétrico e a IR em fenômenos de absorção de luz, em uma região de excitação vibracional, é possível obter informações a respeito de grupamentos funcionais, tais como: hidroxilas (OH) carbonilas (CO) e carboxilas (COOH), presentes na superfície das nanoestruturas. Por fim, a espectroscopia Raman, baseada no espalhamento de luz, possibilita a obtenção de informações intrínsecas aos tubos, tais como: diâmetro, quiralidade, e desordens presentes na estrutura sp^2 , principalmente para SWNTs. Este último método de caracterização será discutido com maiores detalhes na seção 1.4.

Depois da descoberta das estruturas primitivas de CNTs (“pristines”, como sintetizados), um significativo número de trabalho na literatura reporta a sua modificação química. Um exemplo é o trabalho de revisão dos pesquisadores TESIS *et al.*, cujo sumário contém um número expressivo de processos, sendo eles covalentes, iônicos, com micro e macro moléculas, e até mesmo com células.(TASIS *et al.*, 2006) Quando produzidos, os nanotubos de carbono podem apresentar um grande número de impurezas e são significativamente insolúveis, principalmente em solventes polares.(SUN *et al.*, 2002) Inicialmente, para purificá-los, estes podem ser submetidos à processos físicos, como filtragem, e/ou químicos, como processos oxidativos, para promover sua purificação e solubilização.(HOU, LIU e CHENG, 2008) Nos processos que se utilizam de agentes oxidantes, são gerados sítios ativos, como grupamentos COOH, que permitem a realização de um grande número de processos químicos posteriores.(NIYOGI *et al.*, 2002; BANERJEE, HEMRAJ-BENNY e WONG, 2005) Não obstante aos processos de modificação pós-síntese, a geração de estruturas de CNTs modificadas, ainda em seu processo de concepção, tem ganhado significativo interesse. Tem-se como exemplo desses processos a produção de CNTs dopados com nitrogênio, enxofre ou fósforo,(MACIEL *et al.*, 2008; GERBER *et al.*, 2009; GONG *et al.*, 2009; MACIEL *et al.*, 2009) onde propriedades interessantes, tanto do ponto de vista químico,(GONG *et al.*, 2009) quanto físico(MACIEL *et al.*, 2009) são observadas para

essas espécies. Processos de modificação química de CNTs, no tocante a procedimentos pós-síntese, serão novamente discutidos na seção 1.3.

Devido a propriedades químicas e físicas diferenciadas, os nanotubos de carbono, sejam de uma ou múltiplas camadas, tem se tornado foco de várias conjecturas para possíveis aplicações no campo de ciências básicas e recursos tecnológicos.(HERBST, MACEDO e ROCCO, 2004) A tabela a seguir (Tabela 1.1) condensa algumas informações sobre suas propriedades físicas, comparadas a de outros materiais de referência já bem estabelecidos. Pode-se observar que, em todos os aspectos discutidos, os CNTs apresentam características superiores á dos materiais de referência. Porém, sua aplicação nas áreas em que estes atuam é significativamente limitada, devido a um controle ainda não preciso das etapas de síntese, caracterização e modificação química das estruturas, a nível industrial.

Tabela 1.1 Algumas propriedades físicas de CNTs e suas comparações com as de outros materiais.

	Propriedades	Associações
Condutividade térmica	$\sim 6000 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$	Maior do que a do diamante
Modulo de YOUNG	$\sim 1 \text{ TPa}$	Significativamente rígido, quando comparado a outros materiais
Resistência à tensão	150 GPa	Aproximadamente 100 vezes a do aço
Densidade máxima de corrente elétrica suportada	$>10^9 \text{ A/cm}^2$	Aproximadamente 100 vezes a de fios de cobre

Fonte: Adaptação de Burghard, 2005.

1.2 ASPECTOS ESTRUTURAIIS

Para melhor entendimento das propriedades estruturais de SWNTs, utiliza-se um modelo no qual é admitido que cada camada dos tubos corresponda a uma folha de grafeno envolta a uma direção axial.(DRESSELHAUS M. S., DRESSELHAUS G. e SAITO, 1995) Considerando a rede bidimensional do grafeno, pode-se descrever as estruturas de única camada através dos vetores quiral \vec{C}_h e de translação \vec{T} (Figura 1.2).

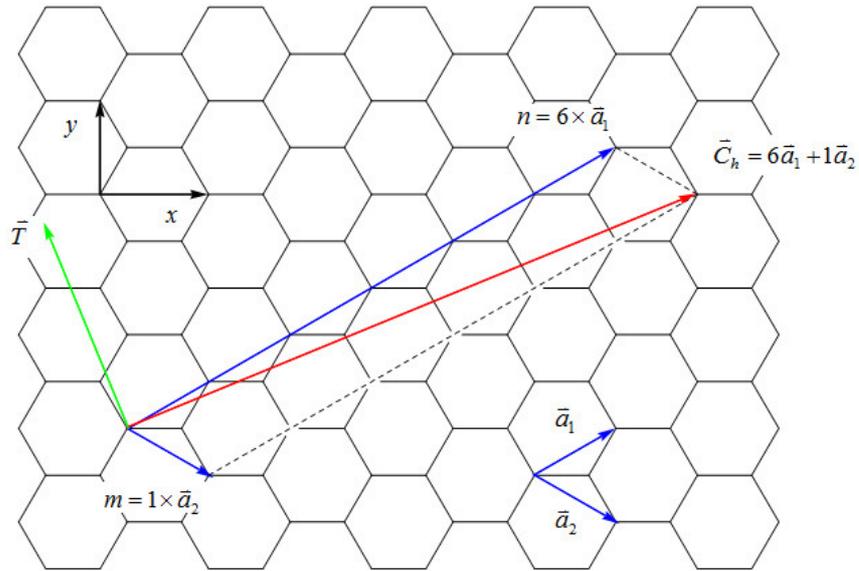


Figura 1.2 Modelo do qual são obtidos os vetores quiral (\vec{C}_h) e de translação (\vec{T}) a partir dos parâmetros de rede (\vec{a}_1 e \vec{a}_2) da folha bidimensional do grafeno.

O vetor quiral conecta dois pontos cristalograficamente equivalentes ao longo da circunferência do tubo, sendo este definido em termos dos parâmetros de rede do grafeno \vec{a}_1 e \vec{a}_2 por meio da relação (Equação 1.1):

$$\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \equiv (n, m) \quad (1.1)$$

As grandezas (n, m) , denominadas índices de Hamada, são números naturais e definem a direção deste vetor. Tomando como referência a folha de grafeno, pode-se dividir as estruturas de acordo com esta direção em três tipos: armchair ($n = m$), zig-zag ($n, 0$) e quiral ($n \neq m$), para n e m naturais. O vetor translação, ortogonal ao vetor quiral, indica a direção axial dos tubos, na qual as estruturas podem ser formadas através da projeção de suas respectivas celas unitárias. Os parâmetros de rede do grafeno possuem módulos iguais e de valor (Equação 1.2):

$$|\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = \sqrt{3}a_{CC} = a = \sqrt{3} 1,42 \text{ \AA} = 2,46 \text{ \AA} \quad (1.2)$$

A grandeza a_{CC} refere-se à distância média entre os átomos de carbono no grafeno (1,42 Å). (DRESSELHAUS M. S., DRESSELHAUS G. e SAITO, 1995) Desprezando os efeitos de curvatura sobre o valor do parâmetro a_{CC} , pode-se estimar o diâmetro de um

SWNT (d_t), através de seu comprimento circunferencial (L) (módulo do vetor quiral, \vec{C}_h), por (Equação 1.3):

$$d_t = \frac{L}{\pi} = \frac{|\vec{C}_h|}{\pi} = \frac{\sqrt{n^2+m^2+nm}}{\pi} a \quad (1.3)$$

O menor ângulo formado entre o vetor quiral e um dos vetores de rede do grafeno é denominado ângulo quiral (θ) e possui valores iguais a 0° e 30° para nanotubos zig-zag e armchair, respectivamente, e valor entre 0° e 30° ($0^\circ < \theta < 30^\circ$) para nanotubos quirais. A partir dos parâmetros n e m , pode-se obter o ângulo θ a partir da relação (Equação 1.4):

$$\theta = \cos^{-1} \left(\frac{n+m/2}{\sqrt{n^2+m^2+nm}} \right) \quad (1.4)$$

O vetor translação \vec{T} , a exemplo do vetor quiral, também é definido em função dos parâmetros \vec{a}_1 e \vec{a}_2 (Equação 1.5).

$$\vec{T} = t_1 \vec{a}_1 + t_2 \vec{a}_2 \quad (1.5)$$

Onde as grandezas t_1 e t_2 (números naturais) são calculadas em função de n e m . Como os vetores \vec{C}_h e \vec{T} são perpendiculares, realizando o produto escalar entre eles e igualando a zero, obtém-se (Equações 1.6 e 1.7):

$$t_1 = \frac{2m+n}{d_R} \quad (1.6)$$

$$t_2 = -\frac{2n+m}{d_R} \quad (1.7)$$

onde d_R é o máximo divisor comum (MDC) entre $2m + n$ e $2n + m$.

Seja d o MDC entre os índices n e m . Pode-se determinar d_R a partir de d pela relação (Equação 1.8):

$$d_R = \begin{cases} d, & \text{se } n - m \text{ não for múltiplo de } 3d \\ 3d, & \text{se } n - m \text{ for múltiplo de } 3d \end{cases} \quad (1.8)$$

O produto vetorial entre as grandezas \vec{C}_h e \vec{T} fornece um novo vetor, simultaneamente ortogonal aos outros dois, cujo módulo representa a área da cela unitária ($|\vec{C}_h \times \vec{T}|$). Já o produto vetorial entre os parâmetros \vec{a}_1 e \vec{a}_2 fornece um vetor cujo módulo representa a área de cada hexágono na rede bidimensional do grafeno ($|\vec{a}_1 \times \vec{a}_2|$). Sendo assim, a expressão (Equação 1.9)

$$\frac{|\vec{C}_h \times \vec{T}|}{|\vec{a}_1 \times \vec{a}_2|} = \frac{2}{a_R} (n^2 + m^2 + nm) = N \quad (1.9)$$

fornece o número de hexágonos presente em cada cela unitária (N). Admitindo que os mesmos átomos pertençam simultaneamente a diferentes hexágonos, determina-se que o número total de átomos de carbono em cada cela é igual a $2N$ átomos.

1.3 QUÍMICA

Pode-se encontrar na literatura diversas inferências a respeito da aplicação de CNTs.(HERBST, MACEDO e ROCCO, 2004) Porém, grande parte dessas aplicações ainda é limitada por uma significativa dificuldade de manipulação química, devido à sua elevada insolubilidade, o que é significativamente inconveniente, tendo em vista que grande parte dos processos químicos são realizados em solução. Segundo trabalhos da literatura, uma forma de solubilização, seria através de interações físicas ou químicas, de natureza intensa, com outras espécies.(TASIS *et al.*, 2006) Neste ponto, tem sido demonstrado que os CNTs podem interagir com diferentes classes de compostos e segundo TASIS *et al.*,(TASIS *et al.*, 2006) a fabricação de nanodispositivos inovadores se daria através da formação de complexos supramoleculares de CNTs.

Os métodos de modificações dessas estruturas quase unidimensionais podem ser agrupados, basicamente, dentro de três categorias:(TASIS *et al.*, 2006) (a) interações covalentes entre grupos funcionais e o esqueleto de ligações π dos CNTs, (b) interações não-covalentes entre moléculas e a superfície dos tubos ou (c) através do encapsulamento de espécies no seu interior, quando existirem cavidades expostas. A primeira categoria é de singular importância para química, pois, além de possibilitar uma maior solubilização,

possibilita modificações químicas diretamente nas paredes ou extremidades das estruturas. Como exemplos de tais modificações podem ser citados os processos de halogenação,(TOUHARA e OKINO, 2000) hidrogenação,(PEKKER *et al.*, 2001) adição de radicais,(BAHR *et al.*, 2001) e adições eletrofílicas(TAGMATARCHIS *et al.*, 2002) ou nucleofílicas.(BASIUK *et al.*, 2004) Outro processo de significativa importância são as reações vinculadas à “química de locais de defeitos”.(TASIS *et al.*, 2006) Este termo refere-se a locais das estruturas dos nanotubos que destoam dos hexágonos de carbono convencionais, tornando estas posições mais reativas, como por exemplo, pentágonos, heptágonos ou grupos funcionais semelhantes à carboxilas, presentes nas estruturas.(CHARLIER, 2002; BETTINGER, 2005)

Geralmente, quando sintetizados, os CNTs passam por processos de purificação que podem envolver etapas químicas e/ou físicas de remoção de agregados indesejáveis, tais como carbono amorfo e/ou nanopartículas de catalisador.(HOU, LIU e CHENG, 2008) Do ponto de vista químico, diversos agentes oxidantes podem ser utilizados para nanotubos e fulerenos, entre eles ar,(CHIANG *et al.*, 2001) O₂,(NAGASAWA *et al.*, 2000; BERMUDEZ e ERICSON, 2006; ARRAIS *et al.*, 2007; HARNON *et al.*, 2007) O₃,(CHIANG, CHIANG e HUANG, 2002; CHIANG, HUANG e CHIANG, 2002; LI *et al.*, 2008) HNO₃(LI *et al.*, 2004; YU *et al.*, 2008) e H₂SO₄/HNO₃.(KUZNETSOVA *et al.*, 2000; RAMANATHAN *et al.*, 2005) Cada agente oxidante possui características de ação e consequências estruturais peculiares, sendo comum a todos eles o não completo entendimento da morfologia, a nível molecular, das posições oxidadas. É comum em textos de referência, representações de forma geral dos produtos de oxidação, indicando o não conhecimento completo das posições oxigenadas (Figura 1.3).(HARNON *et al.*, 2007) Segundo a literatura, as principais consequências estruturais são: formação de grupos funcionais oxigenados (C-OH, C=O e COOH),(ZHANG *et al.*, 2003; DATSYUK *et al.*, 2008) abertura das extremidades e geração de buracos nas paredes das nanoestruturas, sendo que os dois últimos processos podem ocorrer com a liberação dos gases CO e CO₂.(KUZNETSOVA *et al.*, 2000; MANN e HASE, 2001) A ligação química de grupamentos em CNTs pode ocorrer do ponto de vista experimental, basicamente por dois caminhos: pela interação direta do grupamento a ser adicionado com um átomo de carbono presente no tubo, como na fluoração,(TOUHARA e OKINO, 2000) ou por sua interação com grupos funcionais pré-existentes na nanoestrutura, geralmente oriundos de processos oxidativos,(ZHANG *et al.*, 2003) como na formação de amidas, através da reação de amônia ou aminas com espécies na forma CNT-COOH.(BANERJEE, HEMRAJ-BENNY e WONG, 2005)

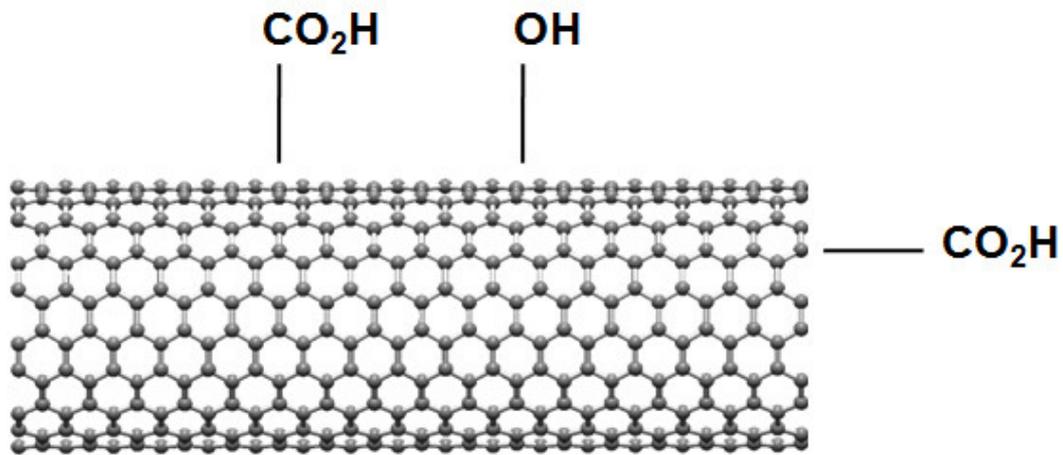


Figura 1.3 Representação esquemática geral para um SWNT oxidado contendo os grupamentos funcionais carboxila e hidroxila.

Como pode ser observado, os processos de oxidação são de suma importância para uma manipulação química adequada e uma aplicação eficaz de CNTs e em particular de SWNTs. Estes processos são responsáveis pela purificação, dispersão/solubilização e preparação das nanoestruturas como materiais de partida para processos químicos posteriores. Uma compreensão satisfatória desses processos permitiria significativos avanços na tecnologia de CNTs.

1.4 PROPRIEDADES ESPECTROSCÓPICAS VIBRACIONAIS (RAMAN)

As técnicas de espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IR) e espectroscopia Raman têm se mostrado importantes ferramentas para caracterização de CNTs primitivos e quimicamente modificados. Como muito comumente usado em química, a espectroscopia vibracional IR propicia informações a respeito dos grupamentos funcionais presentes nas estruturas de CNTs modificados.(KUZNETSOVA *et al.*, 2000; MAWHINNEY *et al.*, 2000; HUNG *et al.*, 2008) Já a espectroscopia Raman propicia informações a respeito da estrutura intrínseca dos tubos.(NAGASAWA *et al.*, 2000; ARRAIS *et al.*, 2007; YU *et al.*, 2008) Em particular, uma técnica que tem trazido significativos avanços na caracterização de CNTs é a espectroscopia Raman em SWNTs isolados.(DRESSELHAUS *et al.*, 2002; MACIEL *et al.*, 2008; QIAN *et al.*, 2008)

Para um número N de hexágonos presentes em uma cela unitária de um determinado SWNT, o número de graus de liberdade é igual a $6N$. Porém, devido a fenômenos de degenerescências, o número de modos distintos observados é menor do que esse valor e depende da simetria específica do tubo.(BURGHARD, 2005) Em relação à espectroscopia Raman de SWNTs isolados,(DRESSELHAUS *et al.*, 2002) observa-se que os estados eletrônicos são significativamente sensíveis ao diâmetro dos tubos e, sendo assim, os efeitos Raman ressonantes são também significativamente sensíveis ao diâmetro e em alguns casos à quiralidade dos tubos. Os modos mais importantes nos espectros Raman de SWNTs são os modos de respiração radial (RBM, *Radial Breathing Mode*), e as bandas D (induzida por desordens na estrutura sp^2), G (relacionada a deslocamentos tangenciais) e G' (segunda harmônica da banda D).

O modo de respiração radial encontra-se, comumente, na região de menor frequência do espectro e possui dependência com o recíproco dos diâmetros de SWNTs isolados, segundo a expressão (Equação 1.10):(DRESSELHAUS *et al.*, 2002)

$$\omega_{RBM} = \frac{248}{d_t} \quad (1.10)$$

O valor 248 é um parâmetro obtido empiricamente, válido para todas as espécies. Mais recentemente, uma expressão alternativa foi proposta (Equação 1.11), incluindo um fator de correção C , devido a efeitos do meio.(ARAUJO *et al.*, 2008)

$$\omega_{RBM} = \frac{227}{d_t} \sqrt{1 + Cd_t^2} \quad (1.11)$$

A banda relativa a este modo possui como forma característica uma curva lorentziana com largura a meia altura de $4-10 \text{ cm}^{-1}$, em temperatura ambiente, e seu pico pode ser muitas vezes determinado com precisão de $\sim 1 \text{ cm}^{-1}$. Este modo é de grande importância para caracterização de SWNTs. Com ele, a partir da determinação direta da frequência do modo, determina-se o diâmetro da estrutura. Adicionalmente, pode-se determinar também a quiralidade (parâmetros quirais n e m) da estrutura com a obtenção de algumas informações adicionais. Sendo $E_{ii}(n, m)$ a energia de transição inter-bandas entre as singularidades de Van Hove das bandas de valência e condução em um gráfico de densidade de estados (DOS, *Density of States*), pode-se determinar os índices n e m através de uma associação entre as grandezas $E_{ii}(n, m)$ e o diâmetro da estrutura.(JORIO *et al.*, 2001)

A banda G em SWNTs, que ocorre geralmente de 1500-1650 cm^{-1} , é característica intrínseca do nanomaterial e está relacionada a vibrações em sua estrutura sp^2 . Uma propriedade muito importante da banda G é que esta é sensível à natureza metálica ou semicondutora da estrutura. Para nanotubos semicondutores isolados esta banda apresenta-se como duas curvas lorentzianas dominantes com largura a meia altura de 6-15 cm^{-1} em temperatura ambiente. A componente de mais baixa frequência está associada a vibrações ao longo da direção circunferencial (ω_G^-) e a de mais alta está associada a vibrações ao longo da direção axial do tubo (ω_G^+). Já para nanotubos metálicos a banda G também possui duas componentes dominantes associadas com origens vibracionais, semelhantes aos tubos semicondutores, porém, para estruturas metálicas, a curva lorentziana relativa à ω_G^+ é significativamente mais estreita. Como é comum para outras estruturas que possuam carbono sp^2 , a banda G em SWNTs não é dispersiva e frequentemente não é sensível à energia do laser. Esta propriedade é importante para a distinção das bandas D, G e G', além de seus respectivos posicionamentos no espectro, tendo em vista que as bandas D e G' são significativamente dispersivas. Observa-se através de cálculos usando modelos de ligações polarizáveis que os modos relativos à banda G independem do ângulo quiral para nanotubos de diâmetros semelhantes. Além disto, observa-se também que os modos relativos à banda G possuem vibrações perpendiculares e ao longo do eixo dos tubos, o que justifica a análise dos dados experimentais para ω_G em termos de ω_G^- e ω_G^+ . Como no modo RBM, as vibrações relativas à banda G também possuem dependência com o diâmetro dos tubos. O pico da curva relativa à componente ω_G^- é sensível ao diâmetro, tanto para estruturas semicondutoras quanto para estruturas metálicas, variando inversamente com o quadrado de d_t (Equação 1.12). Já a componente ω_G^+ é praticamente constante em relação à d_t . (DRESSELHAUS *et al.*, 2002)

$$\omega_G^- = \omega_G^+ - \frac{C}{d_t^2} \quad (1.12)$$

A grandeza C é um parâmetro experimental que possui valor igual 47,7 $\text{cm}^{-1}\text{nm}^2$ para tubos semicondutores e 79,5 $\text{cm}^{-1}\text{nm}^2$ para tubos metálicos e não é influenciada pela energia do laser. Em alguns casos, quando a banda relativa ao modo RBM não estiver bem definida, pode ser conveniente obter uma aproximação para o diâmetro d_t usando a Equação 1.12.

As bandas D e G' são ambas encontradas no espectro Raman de SWNTs metálicos e semicondutores. A frequência da banda D (ω_D), induzida por desordem na estrutura sp^2 , encontra-se geralmente entre 1250 e 1450 cm^{-1} . Já a banda G', sua segunda harmônica, possui

frequência (ω_G) entre 2500 e 2900 cm^{-1} . Tanto a banda D quanto a G' são significativamente dependentes da energia do laser entre 1,0 e 4,5 eV. Observa-se experimentalmente que ambos ω_D e ω_G sofrem influência do diâmetro dos tubos. Observa-se também que estas bandas possuem dependência com o ângulo quiral θ para estruturas de diâmetros semelhantes, ao contrário do modo RBM e da banda G. Para as frequências ω_D a influência do diâmetro na banda é diferente para cada sub-banda (p.e. E_{33}^S e E_{44}^S). Porém, para cada sub-banda individual ω_D apresenta uma dependência linear com o inverso do diâmetro d_t , segundo a expressão (Equação 1.13):(DRESSELHAUS *et al.*, 2002)

$$\omega_D = \omega_D^{0,i} - \frac{\beta_i}{d_t} \quad (1.13)$$

A grandeza β_i é um parâmetro obtido experimentalmente, que difere de acordo com cada energia de transição E_{ii} em ressonância com a energia do laser E_{laser} .

Para nanotubos modificados quimicamente as intensidades Raman relativas entre as bandas D (I_D) e G (I_G) são importantes indicadores qualitativos e até mesmo quantitativos do grau de modificação estrutural. Segundo YU *et al.*,(YU *et al.*, 2008) a razão $R = I_D/I_G$, como no grafeno, é um parâmetro indicador da desordem provocada pela interação entre a nanoestrutura de carbono e uma espécie interagente. Quanto maior este valor, maior é a extensão da desordem provocada. Sendo assim, assumindo-se um valor R de referência (p.e. para o nanotubo antes do processo reacional), torna-se possível aferir o grau de modificação, ou extensão da reação, utilizando as razões entre as intensidades Raman das bandas D e G.

1.5 PROPRIEDADES ÓPTICAS NÃO-LINEARES

Nesta seção, inicialmente será feita uma breve descrição das grandezas que estão relacionadas a fenômenos ópticos não-lineares (NLO, *Nonlinear Optics*) e, posteriormente, serão discutidos alguns trabalhos da literatura que avaliam estas propriedades NLOs para nanotubos de carbono.

Segundo os princípios do eletromagnetismo, cargas elétricas na presença de campos elétricos ficam sujeitas a ação de forças que influenciam em sua posição e conseqüentemente em sua distribuição. Respeitando as peculiaridades, tratadas pelos formalismos da mecânica

quântica, em sistemas atômicos e moleculares tal comportamento não é diferente.(KANIS, RATNER e MARKS, 1994) Expandindo cada componente cartesiana i (com $i = x, y$ e z) do momento de dipolo molecular $\vec{\mu}$, na presença de um campo elétrico externo \vec{F} (ao redor de um campo elétrico nulo, $\vec{0}$), em uma série de potências, obtém-se (Equação 1.14):

$$\mu_i(\vec{F}) = \mu_i(\vec{0}) + \sum_j \alpha_{ij} F_j + \frac{1}{2} \sum_{j,k} \beta_{ijk} F_j F_k + \frac{1}{6} \sum_{j,k,l} \gamma_{ijkl} F_j F_k F_l + \dots \quad (1.14)$$

Segundo esta equação, na ausência de campo elétrico externo, cada componente cartesiana $\mu_i(\vec{F})$ passa a ser numericamente igual à grandeza $\mu_i(\vec{0})$, denominada componente do momento de dipolo intrínseco, com respeito ao eixo cartesiano i .(KANIS, RATNER e MARKS, 1994) Esta é a componente do momento de dipolo que uma molécula apresentaria no vácuo e na ausência de campos eletromagnéticos. Em relação ao restante das parcelas na Equação 1.14, pode-se observar que as componentes do momento de dipolo podem depender linearmente ou não-linearmente do campo elétrico aplicado (\vec{F}). Por definição a subtração $\mu_i(\vec{F}) - \mu_i(\vec{0})$ é denominada polarização, simbolizada por p_i . Logo (Equação 1.15):

$$p_i(\vec{F}) = \sum_j \alpha_{ij} F_j + \frac{1}{2} \sum_{j,k} \beta_{ijk} F_j F_k + \frac{1}{6} \sum_{j,k,l} \gamma_{ijkl} F_j F_k F_l + \dots \quad (1.15)$$

A polarização, portanto, é uma medida da deformação da nuvem eletrônica, dada a incidência de um campo elétrico externo. Devido ao fato da sequência representada pela equação 1.14 ser monótona e limitada (sendo conseqüentemente convergente), as parcelas presentes na Equação 1.15 vão perdendo importância à medida que suas ordens aumentam. Assim, para que sejam notáveis em relação à propriedade p_i , é necessário utilizar campos elétricos de elevada intensidade, daí a importância dos *lasers* nas observações (radiações monocromáticas de elevadas intensidades com coerência espacial e temporal). Quando apenas a primeira parcela na equação contribuir significativamente para a propriedade p_i , denomina-se as verificações como pertencentes ao campo da *óptica linear* (LO; *Linear Optics*), sendo as grandezas α_{ij} denominadas elementos do tensor polarizabilidade. Quando às demais parcelas forem significativas, denominam-se as observações como pertencentes ao campo da *óptica não-linear* (NLO; *Nonlinear Optics*), sendo as grandezas β_{ijk} e γ_{ijkl} denominadas elementos

de tensor hiperpolarizabilidades de primeira e segunda, respectivamente. Quanto maior for a magnitude destes elementos de tensor, maior será a resposta óptica não-linear da molécula.

Podem-se obter as componentes cartesianas x , y e z do tensor β utilizando a seguinte expressão (Equação 1.16):(KANIS, RATNER e MARKS, 1994)

$$\beta_i = \frac{1}{3} \sum_{ik} (\beta_{ikk} + \beta_{kik} + \beta_{kki}) \quad \therefore \quad i = x, y, z; k = x, y, z \quad (1.16)$$

Em relação a estas componentes, define-se um escalar $\langle \beta \rangle$, como ilustrado na equação abaixo (Equação 1.17):(KANIS, RATNER e MARKS, 1994)

$$\langle \beta \rangle = (\beta_x^2 + \beta_y^2 + \beta_z^2)^{1/2} \quad (1.17)$$

É comum também na literatura especializada a definição de um escalar β_{vec} (Equação 1.18) que representa a projeção das componentes cartesianas do tensor primeira hiperpolarizabilidade na direção do vetor momento de dipolo. Trata-se de uma grandeza formada pelo produto escalar entre as componentes cartesianas de β , $(\beta_x, \beta_y, \beta_z)$, e um vetor unitário que contém as informações de direção e sentido do vetor momento de dipolo (Equação 1.18).(KANIS, RATNER e MARKS, 1994)

$$\beta_{vec} = \frac{1}{|\vec{\mu}|} \sum_i \beta_i \cdot \mu_i \quad \therefore \quad i = x, y, z \quad (1.18)$$

Considerando a definição de polarização para moléculas, se a estrutura for centro-simétrica os termos de ordem par serão nulos na Equação 1.15 e esta apresentará somente os tensores de ordem ímpar.

Para a primeira hiperpolarizabilidade existirão 27 componentes para o tensor β , como representado abaixo (Expressão 1.19):(KANIS, RATNER e MARKS, 1994)

		jk								
		xx	xy	xz	yx	yy	yz	zx	zy	zz
i	x	β_{xxx}	β_{xxy}	β_{xxz}	β_{xyx}	β_{xyy}	β_{xyz}	β_{xzx}	β_{xzy}	β_{xzz}
	y	β_{yxx}	β_{yyx}	β_{yxz}	β_{yyx}	β_{yyy}	β_{yyz}	β_{yzx}	β_{yzy}	β_{yzz}
	z	β_{zxx}	β_{zxy}	β_{zxx}	β_{zyx}	β_{zyy}	β_{zyz}	β_{zzx}	β_{zzy}	β_{zzz}

(1.19)

2000; DE DOMINICIS *et al.*, 2004; GUO *et al.*, 2004; JENSEN, ASTRAND e MIKKELSEN, 2004; SUN, GUO e LIANG, 2007; XIAO *et al.*, 2008) GUO e colaboradores relataram um estudo *ab initio* sistemático de estrutura e propriedades elétricas de uma série de nanotubos de carbono, incluindo diferentes quiralidades e diâmetros.(GUO *et al.*, 2004) Os resultados obtidos, dentro do formalismo da teoria do funcional de densidade (DFT, *Density Functional Theory*), sugerem que tubos quirais de pequeno diâmetro ($\sim 5\text{\AA}$) apresentam potencial para aplicação em NLO, como, por exemplo, geração do segundo harmônico (SHG, *Second Harmonic Generation*).(GUO *et al.*, 2004) Outro estudo teórico relevante foi relatado por SUN e colaboradores, no qual os autores investigaram o efeito do tamanho do tubo e tipo de extremidade (aberta ou fechada) nos espectros de geração de harmônicos de altas ordens (HHG, *High Harmonic Generation*) para tubos *armchair* (5,5) e *zigzag* (9,0).(CHIANG, CHIANG e HUANG, 2002; SUN, GUO e LIANG, 2007) Os resultados mostraram que o fechamento do tubo com hemi-fulerenos afeta de forma expressiva as propriedades ópticas, ao passo que tubos de cadeia finita apresentam características ópticas semelhantes aos tubos de cadeia infinita, sendo essa conclusão mais evidente para tubos *armchair*. XIAO e colaboradores, usando novamente cálculos *ab initio*, observaram, para a quiralidade *zigzag* (6,0), uma significativa intensificação da primeira hiperpolarizabilidade do tubo, quando uma de suas extremidades é funcionalizada com o grupamento doador de elétrons NH_2 .(XIAO *et al.*, 2008) Como pôde ser observado, os trabalhos citados anteriormente descrevem, em sua maioria, estudos de nanotubos primitivos (não modificados), entretanto pouco tem sido feito com relação ao cálculo de propriedades moleculares considerando nanotubos de carbono quimicamente modificados.

2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 A EQUAÇÃO DE SCHRÖDINGER

O formalismo utilizado em química quântica, geralmente, é o de Schrödinger e sua equação fundamental, que leva seu nome, não relativística e com dependência espaço-temporal, possui a seguinte forma (Equação 2.1):(SZABOO e OSTLUND, 1996)

$$\hat{H}\psi(\vec{r}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t}\psi(\vec{r}, t) \quad (2.1)$$

Trata-se de uma equação diferencial, onde o símbolo \vec{r} representa o conjunto de coordenadas eletrônicas e nucleares. O operador \hat{H} , denominado operador Hamiltoniano, fornece como autovalor a energia total E , e possui as seguintes contribuições (Equação 2.2):(SZABOO e OSTLUND, 1996)

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} \quad (2.2)$$

onde os termos \hat{T} e \hat{V} são os operadores energia cinética e potencial, respectivamente. Sendo \hat{V} função apenas do conjunto de coordenadas espaciais, pode-se escrever a autofunção do operador \hat{H} , ψ , denominada função de onda, como (Equação 2.3):

$$\psi(\vec{r}, t) = \phi(\vec{r})\varphi(t) \quad (2.3)$$

Sendo assim, pode-se dividir a Equação 2.1 em duas outras equações, uma com dependência espacial (Equação 2.4) e outra com dependência temporal (Equação 2.5):(SZABOO e OSTLUND, 1996)

$$\hat{H}\phi(\vec{r}) = E\phi(\vec{r}) \quad (2.4)$$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t}\varphi(t) = E\varphi(t) \quad (2.5)$$

A Equação 2.4 pode ser utilizada para fins de obtenção de propriedades estruturais, principalmente, já a resolução da Equação 2.5 pode fornecer informações a respeito de propriedades espectroscópicas. Neste tópico o foco principal será a equação com dependência espacial.

O operador Hamiltoniano é um operador diferencial que, para N elétrons e M núcleos, no sistema de unidades atômicas, pode ser escrito como (Equação 2.6):(SZABOO e OSTLUND, 1996)

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2.6)$$

onde as duas primeiras parcelas representam a energia cinética total dos elétrons e dos núcleos e as três últimas as energias totais de interação eletrostática entre os pares elétron-núcleo, elétron-elétron e núcleo-núcleo, respectivamente. Considerando a aproximação de Born-Oppenheimer (BO),(MORGON e COUTINHO, 2007) os movimentos eletrônicos e nucleares podem ser separados, podendo-se dividir o operador Hamiltoniano em (Equação 2.7):

$$\hat{H} = \hat{H}_{el} + \hat{H}_{nl} \quad (2.7)$$

onde o termo $\hat{H}_{el} \equiv \hat{H}_{BO}$ representa a parte eletrônica e o termo \hat{H}_{nl} a parte nuclear. A função de onda espacial total ϕ , por sua vez, pode ser dividida em duas outras funções, segundo a aproximação de Born-Oppenheimer, considerando apenas a contribuição de um único estado k para o sistema. A separação de ϕ consiste em uma função Φ com dependência das coordenadas eletrônicas e parametricamente (simbolizado pela barra superior “ $\bar{}$ ”) das coordenadas nucleares ($\Phi(\vec{r}, \vec{\bar{R}})$), e outra função χ com dependência apenas das coordenadas nucleares ($\chi(\vec{\bar{R}})$) (Equação 2.8).(MORGON e COUTINHO, 2007)

$$\phi(\vec{r}, \vec{\bar{R}}) = \chi(\vec{\bar{R}})\Phi(\vec{r}, \vec{\bar{R}}) \quad (2.8)$$

Sendo assim, segundo a aproximação BO mencionada, **obtem-se** um novo par de equações diferenciais com uma parte eletrônica (Equação 2.9) e outra nuclear, por exemplo, para um sistema diatômico (Equação 2.10),(MORGON e COUTINHO, 2007) dado por:

$$\widehat{H}_{BO}(\Phi_{BO})_k = (\varepsilon_{BO})_k(\Phi_{BO})_k \quad (2.9)$$

$$\left\{ -\frac{\nabla_R^2}{2\mu_{AB}} + \varepsilon_{BO} \right\} \chi_k = E \chi_k \quad (2.10)$$

Nesta aproximação, as energias eletrônicas fornecem o potencial para o movimento dos núcleos, o que dá origem às superfícies de energia potencial (PESs, *Potential Energy Surface*) para sistemas poliatômicos ou, de forma particular, curvas de energia potencial (PECs, *Potential Energy Curve*) para sistemas diatômicos. (MORGON e COUTINHO, 2007)

A Equação 2.9, segundo as considerações feitas, assume a forma (Equação 2.11):

$$\left(-\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^M \frac{1}{r_{ij}} \right) (\Phi_{BO})_k = (\varepsilon_{BO})_k (\Phi_{BO})_k \quad (2.11)$$

A expressão acima é uma equação diferencial parcial linear de segunda ordem, que só pode ser resolvida analiticamente com a separação das variáveis vetor posição de cada elétron, o que não é possível para sistemas polieletrônicos, devido ao termo representado pela Equação 2.12.

$$r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j| \quad (2.12)$$

A Equação 2.11 pode ser resolvida analiticamente somente para sistemas hidrogenóides (contendo apenas um único elétron) e para todos os demais átomos e moléculas só existem soluções aproximadas, apresentadas em seções posteriores.

2.2 O MÉTODO DE HARTREE-FOCK

A aproximação de Hartree-Fock (HF) (SZABOO e OSTLUND, 1996; MORGON e COUTINHO, 2007) é significativamente importante no contexto da química. Esta pode ser útil através de seus próprios resultados, pode atuar como uma formulação básica para aproximações adicionais, como nos métodos semi-empíricos, (MORGON e COUTINHO,

2007) ou ainda pode atuar como um ponto de partida para metodologias mais precisas, como, por exemplo, no método de Interação de Configuração (CI, *Configuration Interaction*). (MORGON e COUTINHO, 2007)

Considerando a equação de Schrödinger eletrônica BO (Equação 2.11), uma aproximação inicial no método HF é a consideração de que a função de onda eletrônica total, em seu estado fundamental, pode ser representada por um único determinante de Slater (Equação 2.13).

$$\Phi_e = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \chi_1(1) & \chi_2(1) & \cdots & \chi_N(1) \\ \chi_1(2) & \chi_2(2) & \cdots & \chi_N(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(N) & \chi_2(3) & \cdots & \chi_N(3) \end{vmatrix} \quad (2.13)$$

As grandezas χ 's são funções das coordenadas espaciais e de spin de um único elétron e são chamadas spin-orbitais moleculares. Sendo as funções χ ortonormais, ou seja, $\langle \chi_a | \chi_b \rangle = \delta_{ab}$ (onde $\delta_{ab} = 0$, se $a \neq b$, e $\delta_{ab} = 1$, se $a = b$), o fator $1/\sqrt{n!}$ é uma constante de normalização para Φ_e . Com esta simplificação introduzida na equação de Schrödinger, substitui-se o problema de encontrar uma função de onda que depende das coordenadas de N elétrons, pelo problema de se encontrar N funções de onda de um elétron (spin-orbitais moleculares). Outra importante consequência dessa aproximação é o fato de, ao ser trocado quaisquer duas linhas, o valor encontrado para o determinante ter seu sinal invertido, em relação ao valor anterior. Isto implica que a função de onda eletrônica, assim definida, é antissimétrica em relação a troca das coordenadas de dois elétrons (uma das propriedades necessárias para que uma função qualquer seja considerada uma função de onda eletrônica aceitável). (MORGON e COUTINHO, 2007) Outra importante consequência é o fato de que, se duas colunas forem iguais, o determinante passa a ser automaticamente nulo. Isto está de acordo com o Princípio de Pauli, que afirma que dois elétrons não podem ocupar o mesmo estado quântico (mesmo spin orbital). (MORGON e COUTINHO, 2007)

A princípio, os spin-orbitais podem ser escritos como (Equações 2.14 e 2.15):

$$\chi_a(1) = \phi_a(1)\alpha(1) \quad (2.14)$$

ou

$$\chi_a(1) = \phi_a(1)\beta(1) \quad (2.15)$$

onde α e β representam spin “para cima” e “para baixo”, respectivamente, e os ϕ 's são funções somente das coordenadas espaciais de um elétron, chamadas orbitais moleculares. A princípio não haverá nenhuma alusão a respeito da identidade das funções ϕ , que serão mais bem discutidas na seção 2.4. Se nenhuma restrição é feita aos orbitais moleculares, o método é denominado Hartree-Fock não Restrito (UHF, *Unrestricted Hartree-Fock*). (SZABOO e OSTLUND, 1996) Em geral, este esquema é conveniente para sistemas de camada aberta (número ímpar de elétrons). Se o sistema possuir um número par de elétrons e for de camada fechada (somente elétrons emparelhados), é conveniente fazer restrições de que cada orbital espacial seja associado a dois elétrons, um com spin α e outro com spin β . Neste caso, o método é denominado Hartree-Fock Restrito (RHF, *Restricted Hartree-Fock*). (SZABOO e OSTLUND, 1996) Sistemas de camada aberta também podem ser descritos por uma função de onda do tipo restrita, onde as partes espaciais dos spin-orbitais duplamente ocupados são forçadas a serem iguais e a dos elétrons desemparelhados diferentes. Neste caso, o método é denominado Hartree-Fock Restrito para Camada Aberta (ROHF, *Restricted Open-shell Hartree-Fock*). (SZABOO e OSTLUND, 1996) Em tais circunstâncias, nem sempre é possível escrever a função de onda para um dado estado como um único determinante.

Considerando a equação de Schrödinger eletrônica (Equação 2.11), pode-se dividir o operador Hamiltoniano, \hat{H} , em duas contribuições \hat{O}_1 e \hat{O}_2 , como definido abaixo (Equações 2.16, 2.17 e 2.18):

$$\hat{H} = \hat{O}_1 + \hat{O}_2 \quad (2.16)$$

$$\hat{O}_1 = \sum_{i=1}^N \hat{h}(i) = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{r_{iA}} \quad (2.17)$$

$$\hat{O}_2 = \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.18)$$

O operador \hat{O}_1 é, portanto, monoelétrônico, pois contempla apenas a energia cinética e interação elétron-núcleo de cada elétron i , separadamente. Já o operador \hat{O}_2 é um operador dieletrônico, pois contempla a interação entre os pares de elétrons i e j .

Utilizando-se a função de onda representada por um único determinante de Slater na forma (Equação 2.19):

$$\Phi_e = \frac{1}{\sqrt{n!}} \sum_{i=1}^{N!} (-1)^{p_i} P_i \{ \chi_1(1) \chi_2(2) \cdots \chi_N(N) \} \quad (2.19)$$

onde P_i é um operador que gera a i -ésima permutação nas coordenadas eletrônicas, e p_i é o número de trocas necessárias para transformar a sequência original $1, 2, 3, \dots, N$ na i -ésima permutação, juntamente com as definições dos operadores \hat{O}_1 e \hat{O}_2 , obtém-se a seguinte expressão (usando a notação de Dirac) para o valor esperado do operador Hamiltoniano \hat{H} (Equação 2.20): (MORGON e COUTINHO, 2007)

$$E[\chi] = \langle \Phi_e | \hat{H} | \Phi_e \rangle = \sum_{a=1}^N \langle \chi_a | \hat{h} | \chi_a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N (\langle \chi_a \chi_b | \chi_a \chi_b \rangle - \langle \chi_a \chi_b | \chi_b \chi_a \rangle) \quad (2.20)$$

A equação acima representa a obtenção da energia total para o sistema eletrônico, dada as considerações feitas, como um funcional dos spin-orbitais χ . Para a determinação da energia eletrônica correspondente a cada orbital molecular e sua respectiva função de onda, faz-se necessário a utilização do princípio variacional, representado pela equação abaixo (Equação 2.21):

$$E_{exata} \leq \langle \Phi_e | \hat{H} | \Phi_e \rangle \quad (2.21)$$

Esta equação diz que o valor esperado será, no mínimo, igual ao valor exato da energia. Dado a função de onda eletrônica com o intuito de aproximar-se ao máximo da energia exata, mediante as considerações feitas, deve-se minimizar a energia eletrônica total (Equação 2.20), em relação às funções χ 's utilizadas. Porém, a descrição desse problema de otimização de funções ainda não está completa, pois não basta obter simplesmente spin-orbitais que minimizem o funcional $E[\chi]$, eles precisam respeitar adicionalmente à condição de ortonormalidade (denominada vínculo), $\langle \chi_a | \chi_b \rangle - \delta_{ab} = 0$. Problemas deste tipo podem ser resolvidos utilizando-se a técnica de multiplicadores indeterminados de Lagrange. (PINTO e MORGADO, 2001) O método consiste em minimizar um funcional auxiliar $L[\chi]$, definido por (Equação 2.22): (MORGON e COUTINHO, 2007)

$$L[\chi] = E[\chi] - \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \epsilon_{ba} (\langle \chi_a | \chi_b \rangle - \delta_{ab}) \quad (2.22)$$

onde os coeficiente ϵ_{ba} são chamados multiplicadores de Lagrange.

A resolução da Equação 2.22 leva à obtenção das chamadas equações canônicas de Hartree-Fock para um elétron (Equação 2.23):

$$\hat{\mathcal{F}}(1)\chi_a(1) = \epsilon_a \chi_a(1) \quad (2.23)$$

onde o operador $\hat{\mathcal{F}}$, denominado operador de Fock, é definido por (Equação 2.24):

$$\hat{\mathcal{F}}(1) = \hat{h}(1) + \sum_{b=1}^N (\hat{J}_b(1) - \hat{\mathcal{K}}_b(1)) \quad (2.24)$$

Os operadores \hat{J} e $\hat{\mathcal{K}}$ são denominados operadores de Coulomb e de troca, respectivamente, e são definidos por (Equações 2.25 e 2.26):

$$\hat{J}_b(1)\chi_a(1) = \left\langle \chi_b(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_b(2) \right\rangle \chi_a(1) \quad (2.25)$$

$$\hat{\mathcal{K}}_b(1)\chi_a(1) = \left\langle \chi_b(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_a(2) \right\rangle \chi_a(1) \quad (2.26)$$

Uma vez obtida às equações canônicas de Hartree-Fock, **obtem-se** as energias para cada spin-orbital como (Equação 2.27):

$$\epsilon_a = \langle \chi_a(1) | \hat{h}(1) + \sum_{b=1}^N (\hat{J}_b(1) - \hat{\mathcal{K}}_b(1)) | \chi_a(1) \rangle \quad (2.27)$$

Sendo assim, das Equações 2.20 e 2.27, pode-se perceber que a energia eletrônica total, para as funções χ 's ótimas, é dada por (Equação 2.28):

$$E = \sum_{a=1}^N \epsilon_a - \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N (\langle \chi_a \chi_b | \chi_a \chi_b \rangle - \langle \chi_a \chi_b | \chi_b \chi_a \rangle) \quad (2.28)$$

Nota-se, portanto, que a energia eletrônica total Hartree-Fock não é igual à soma das energias dos orbitais. Estas energias são autovalores do operador de Fock que inclui a energia de repulsão entre um dado elétron (aquele para o qual a equação está sendo resolvida) e todos os

demais. Desta forma, somar os valores correspondentes aos orbitais implica em contar a energia de repulsão elétron-elétron total duas vezes. A segunda parcela da Equação 2.28 é, portanto, um termo de correção para compensar a dupla contagem.(MORGON e COUTINHO, 2007)

2.3 COMBINAÇÕES LINEARES DE ORBITAIS ATÔMICOS

A equação de Hartree-Fock pode ser resolvida numericamente apenas para sistemas atômicos ou moleculares com poucos elétrons, porém para sistemas maiores este tipo de solução não é trivial. Uma alternativa, inicialmente proposta por Slater e posteriormente formalizada por Roothaan, é expandir a parte espacial dos spin-orbitais em termos de um conjunto de funções de base conhecidas (denominada base de funções). Isto leva às equações de Hartree-Fock-Roothaan,(ROOTHAAN, 1951) para o caso RHF, e às equações de Pople-Nesbet, para o caso UHF.(POPLE e NESBET, 1954)

Roothaan estabeleceu em 1951 uma associação formal do método de Hartree-Fock com um modelo matemático denominado combinação linear dos orbitais atômicos (LCAO, *Linear Combination of Atomic Orbitals*).(ROOTHAAN, 1951) O método de Roothaan parte de uma proposta inicial para a função de onda eletrônica total (Φ_e) e, através de ajustes numéricos desta, estima-se, de forma aproximada, energias associadas a estados de interesse no sistema considerado. Do ponto de vista matemático, o método LCAO, mais precisamente denominado método de combinação linear de funções de base, consiste em substituir os orbitais do sistema estudado, a serem obtidos, por uma combinação linear, com coeficientes c_{ji} , de funções de base matemáticas ϕ_j . Ou seja, para cada orbital pode-se escrever (Equação 2.29):

$$\psi_i = \sum_{j=1}^k c_{ji} \phi_j \quad (2.29)$$

A equação acima ilustra uma substituição de uma função desconhecida, ψ_{Hi} , por três outras informações passivas de obtenção. Inicialmente, o controle sobre quais funções de base podem ser utilizadas na representação dos orbitais pode ser definido pelo primeiro postulado da mecânica quântica.(SZABOO e OSTLUND, 1996) Segundo este, para que uma expressão

matemática possa ser considerada uma função de onda é necessário que, tanto esta, quanto suas derivadas, sejam contínuas em um dado intervalo considerado (função bem comportada), deve ser unívoca (isto é, para cada conjunto de valores de suas variáveis independentes a função deve assumir um único valor) e, por fim, deve respeitar a condição de normalização (Equação 2.30):

$$\int \psi^* \psi d\tau = 1 \quad (2.30)$$

O número de funções de base utilizadas para produzir uma representação exata da função orbital tende ao infinito. Como, do ponto de vista prático, não é possível utilizar um número muito grande de funções, a precisão dos resultados estará ligada fundamentalmente ao número de funções empregadas nos cálculos. Finalmente, os valores dos coeficientes de combinação linear poderão ser determinados a partir do princípio variacional (Equação 2.21). Através deste critério, os valores dos coeficientes ou de outros parâmetros que eventualmente possam ser incorporados nas funções de base, podem ser ajustados de tal forma a obter uma energia eletrônica mínima para o sistema. Enquanto os dois primeiros fatores dependem de uma escolha arbitrária, a determinação dos coeficientes de combinação linear apresenta uma sistemática muito bem conhecida e que será explorada com maiores detalhes a seguir. (CUSTODIO *et al.*, 2002)

Inicialmente, é necessário encontrar a energia do sistema. Esta é obtida através do teorema do valor médio (3º postulado da mecânica quântica), (SZABOO e OSTLUND, 1996) definido pela expressão (Equação 2.31):

$$E_m = \frac{\int \psi_m^* \hat{H} \psi_m d\tau}{\int \psi_m^* \psi_m d\tau} \quad (2.31)$$

A variável τ é uma representação generalizada das coordenadas espaciais. Substituindo a Equação 2.29 na equação acima e efetuando algumas manipulações, obtém-se (Equação 2.32):

$$E_m = \frac{\sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^k c_{im}^* c_{jm} F_{ij}}{\sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^k c_{im}^* c_{jm} S_{ij}} \quad (2.32)$$

sendo as matrizes F_{ij} (Equação 2.33; denominada matriz de Fock) e S_{ij} (Equação 2.34; denominada matriz de sobreposição), definidas por:

$$F_{ij} = \int \chi_i^* \hat{F} \chi_j d\tau \quad (2.33)$$

$$S_{ij} = \int \chi_i^* \chi_j d\tau \quad (2.34)$$

Com isto, a energia de um determinado estado m fica definida em função dos coeficientes da expansão. O mínimo de energia em relação a estes é encontrado fazendo-se com que a derivada primeira da energia em relação a cada coeficiente seja igual a zero (Equação 2.35):

$$\frac{\partial E}{\partial c_1} = \frac{\partial E}{\partial c_2} = \dots = \frac{\partial E}{\partial c_k} = 0 \quad (2.35)$$

Derivando-se a Equação 2.32, por exemplo, em relação ao coeficiente c_j e rearranjando-se, obtém-se a seguinte expressão (Equação 2.36):

$$\sum_{i=1}^k c_i F_{ji} = E_m \sum_{i=1}^k c_i S_{ji} \quad (2.36)$$

Para cada um dos coeficientes de combinação linear haverá uma equação semelhante à Equação 2.36. A única diferença estará na função de base que estará sendo utilizada para calcular as integrais F_{ij} e S_{ij} . De forma geral, após serem efetuadas todas as derivadas, será obtido o seguinte conjunto de equações (Equação 2.37):

$$\begin{aligned} c_1 F_{11} + c_2 F_{12} + \dots + c_k F_{1k} &= E_m (c_1 S_{11} + c_2 S_{12} + \dots + c_k S_{1k}) \\ c_1 F_{21} + c_2 F_{22} + \dots + c_k F_{2k} &= E_m (c_1 S_{21} + c_2 S_{22} + \dots + c_k S_{2k}) \\ &\vdots \\ c_1 F_{k1} + c_2 F_{k2} + \dots + c_k F_{kk} &= E_m (c_1 S_{k1} + c_2 S_{k2} + \dots + c_k S_{kk}) \end{aligned} \quad (2.37)$$

A série de equações representadas acima pode ser escrita na forma matricial como (Equação 2.38):

$$\begin{pmatrix} F_{11} & F_{12} & \dots & F_{1k} \\ F_{21} & F_{22} & \dots & F_{2k} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ F_{k1} & F_{k2} & \dots & F_{kk} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_k \end{pmatrix} = E_m \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} & \dots & S_{1k} \\ S_{21} & S_{22} & \dots & S_{2k} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ S_{k1} & S_{k2} & \dots & S_{kk} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_k \end{pmatrix} \quad (2.38)$$

que comumente é representada em notação mais compacta como (Equação 2.39):

$$FC = SCE_m \quad (2.39)$$

Esta equação é conhecida em mecânica quântica como equação secular e sua resolução é denominada solução de Campo Autoconsistente (SCF, *Self Consistent Field*). (SZABOO e OSTLUND, 1996)

2.4 FUNÇÕES DE BASE

Como ilustrado na Equação 2.29, a parte espacial das funções orbitais ψ são expandidas em uma base de funções ϕ . As funções de base ϕ , por sua vez, podem ser basicamente de duas formas: Orbitais do Tipo Slater (STOs, *Slater Type Orbitals*; Equação 2.40) ou Orbitais do Tipo Gaussian (GTOs, *Gaussian Type Orbitals*; Equação 2.41). (JENSEN, 1999; YOUNG, 2004)

$$\phi_{STO,l,m,n,\zeta}(r, \theta, \varphi) = Ny_l^m(\theta, \varphi)r^{n-1}e^{-\zeta r} \quad (2.40)$$

$$\phi_{GTO,l,m,n,\zeta}(r, \theta, \varphi) = Ny_l^m(\theta, \varphi)r^{2n-l-2}e^{-\zeta r^2} \quad (2.41)$$

As grandezas l , m e n são os números quânticos de momento angular, magnético e principal, respectivamente. Já as grandezas N e ζ referem-se a uma constante de normalização e um expoente para a parte radial de cada função, respectivamente.

A utilização de funções STO é mais custosa do ponto de vista computacional, e, por tal motivo, funções GTO são geralmente mais utilizadas. Estas, quando em coordenadas cartesianas, podem ser escritas como (Equação 2.42):

$$\phi_j = N x^{l_x} y^{l_y} z^{l_z} e^{-\zeta_j r^2} \quad (2.42)$$

Ao ser aplicada a Equação 2.42 à Equação 2.29, o fator $N x^{l_x} y^{l_y} z^{l_z}$, correspondente à parte angular da função, será constante e ficara fora do somatório. Sendo assim, obtém-se (Equação 2.43):

$$\psi_i = N x^{l_x} y^{l_y} z^{l_z} \sum_{j=1}^k c_{ji} e^{-\zeta_j r^2} \quad (2.43)$$

Ao conjunto de funções expandidas para representar os orbitais em um sistema polieletrônico, dá-se o nome genérico de base de funções. Estas podem ser genericamente classificadas como bases mínimas, onde é empregada somente uma função STO ou GTO contraída, ou bases estendidas, onde são empregadas um conjunto de funções STOs ou GTOs contraídas. O termo contraído refere-se ao fato de cada função ϕ poder ser formada por um subconjunto de outras funções de base (denominadas funções primitivas). A utilização desse subconjunto de funções é significativamente importante, pois, com sua utilização, aumenta-se o número de funções utilizadas e mantém-se o número de coeficientes variacionais c_{ji} a serem determinados. Um exemplo de base mínima é a função STO-3G, na qual é utilizada uma função contraída STO para representar orbitais de core (internos à camada de valência), formada por uma primitiva STO, e uma função contraída, formada por três funções STO primitivas, para representar orbitais de valência. Algumas bases utilizam mais de um conjunto de funções contraídas para representar estes elétrons. Elas são denominadas funções estendidas de valência e pode-se citar, como exemplo, as bases de Pople, (YOUNG, 2004) de notação geral k-nlm+G(x). A letra k representa o número de funções GTOs primitivas utilizadas na formação de uma função contraída para representar cada orbital de core. Na segunda parte, cada uma das letras n, l e m representam, separadamente, o número de funções GTOs primitivas utilizadas na formação das funções contraídas para representar cada orbital de valência. Se somente duas dessas letras possuírem valores numéricos correspondentes, a base é denominada VDZ (do inglês *Valence Double Zeta*; por exemplo 6-31G). Caso existam os três valores numéricos correspondentes, a denominação será VTZ (*Valence Triple Zeta*; por exemplo 6-311G). Os símbolos “+”, quando presentes, correspondem ao número de funções adicionais difusas (para a valência), que são funções de mesmo momento angular das funções n, l e m, porém possuem menor expoente para a função gaussiana, fazendo com que ela possua um formato mais “suave”. Já a letra x, entre parênteses, quando presente, indica a

utilização de funções de polarização p, d ou f, que são funções de momento angular superior aos das funções n, l e m. Como amplamente utilizada neste trabalho, a base de Pople 6-31G(d)(GORDON *et al.*, 1982) é uma base VDZ, que possui funções de polarização d.

2.5 A TEORIA DO FUNCIONAL DE DENSIDADE

A Teoria do Funcional de Densidade (DFT, *Density Functional Theory*)(MORGON e COUTINHO, 2007) vem ganhando significativa popularidade para cálculos de estrutura eletrônica de sólidos e moléculas nas últimas décadas. Isto decorre principalmente do fato de neste formalismo estar contido uma fração apreciável da correlação eletrônica e de poder mostrar-se computacionalmente mais factível para sistemas de médio e grande porte, quando comparado a métodos melhor correlacionados como o Moller Plesset e o Coupled Cluster.(MORGON e COUTINHO, 2007)

O formalismo DFT surgiu em 1964 com a publicação dos teoremas de Hohenberg e Kohn.(HOHENBERG e KOHN, 1964) Dados estes teoremas (HK), que apontavam para a possibilidade de resolução da equação de Schrödinger, tendo a energia como um funcional da densidade eletrônica, em 1965, Kohn e Sham estabeleceram uma forma de contornar o problema de se encontrar o funcional da energia cinética exato (método denominado KS), que permitiu assim, a realização de cálculos DFT.(KOHN e SHAM, 1965)

O Hamiltoniano de um sistema eletrônico molecular com M núcleos e N elétrons, na aproximação de Born-Oppenheimer, desprezando-se efeitos relativísticos, pode ser escrito em unidades atômicas como (Equação 2.44, ver equação 2.6):

$$\hat{H}_{BO} = \underbrace{-\sum_i^N \frac{1}{2} \nabla_i^2}_{\hat{T}} - \underbrace{\sum_A^M \sum_i^N \frac{Z_A}{|R_A - r_i|}}_{\hat{U}} + \underbrace{\sum_{i < j}^N \sum_j^N \frac{1}{|r_i - r_j|}}_{\hat{V}_e} + \underbrace{\sum_{B < A}^M \sum_A^M \frac{Z_A Z_B}{|R_A - R_B|}}_{\hat{E}_{rep}} \quad (2.44)$$

em que i e j representam elétrons, A e B representam os núcleos atômicos, r_i e R_A as coordenadas do elétron i e do núcleo A , respectivamente, e Z_A o número atômico do átomo A . Na mesma equação, \hat{T} é o operador energia cinética dos elétrons, \hat{U} o operador potencial externo relacionado aos elétrons (o potencial externo é constituído, normalmente, pelas

posições e cargas dos núcleos dos átomos que formam a espécie; $\hat{U} \equiv \sum_i^N v(r_i)$, \hat{V}_e o operador de repulsão elétron-elétron e \hat{E}_{rep} o operador de repulsão núcleo-núcleo.

A densidade eletrônica, ρ , é definida por (Equação 2.45):

$$\rho(r) = \int \cdots \int \psi^*(r_1, r_2, \dots, r_N) \psi(r_1, r_2, \dots, r_N) dr_1 dr_2 \cdots dr_N \quad (2.45)$$

em que $\psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$ é a solução do estado fundamental do Hamiltoniano.

A energia total do sistema, E_0 , é dada então por (Equação 2.46):

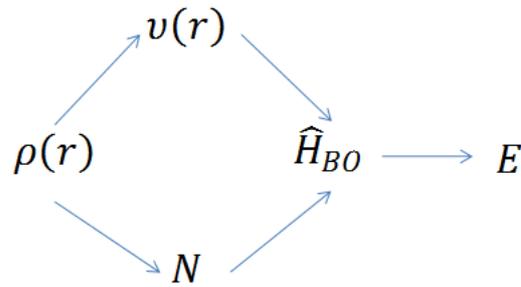
$$E_0 = \int \cdots \int \psi(r_1, r_2, \dots, r_N)^* \hat{H}_{BO} \psi(r_1, r_2, \dots, r_N) dr_1 dr_2 \cdots dr_N = \langle \psi | \hat{H}_{BO} | \psi \rangle \quad (2.46)$$

Com a aplicação da definição do operador Hamiltoniano à equação acima, com uma manipulação das parcelas contendo os operadores potencial externo, \hat{U} , e operador de repulsão núcleo-núcleo, \hat{E}_{rep} , a energia total pode ser escrita como (Equação 2.47):

$$E_0 = \langle \psi | \hat{T} + \hat{V}_e | \psi \rangle + \int \rho(r) v(r) dr \quad (2.47)$$

Fica evidente agora que o número de elétrons N e o potencial externo em que estes se movimentam definem completamente o sistema de muitos elétrons, ou seja, o Hamiltoniano do sistema.

Estando a energia total como função da densidade eletrônica ρ , ficam necessárias algumas fundamentações a respeito da implicação que esta propriedade tem na obtenção do valor da energia. Estas fundamentações são dadas por dois teoremas, conhecidos como teoremas de Hohenberg-Kohn, como já mencionado. O primeiro estabelece que *o potencial externo é um funcional único de $\rho(r)$, além de uma constante aditiva*. Em outras palavras, demonstra que a densidade eletrônica de um sistema determina o potencial externo e o número de elétrons N . Com isto, o Hamiltoniano do sistema fica também determinado. O esquema a seguir (Esquema 2.1) ilustra a interdependência das variáveis básicas do teorema de HK.



Esquema 2.1 Interdependência entre as variáveis básicas aplicadas à DFT.

Pode-se observar no esquema acima que, com a densidade eletrônica, ficam definidos o potencial externo e o número total de elétrons que, por sua vez, permitem a descrição completa do operador Hamiltoniano, segundo a aproximação de Born-Oppenheimer, que viabiliza a obtenção da energia total. Sendo assim, a energia de um sistema eletrônico é determinada pela densidade eletrônica $\rho(r)$, ou seja (Equação 2.48):

$$E = E_v[\rho(r)] \quad (2.48)$$

O índice v é colocado para explicitar a dependência com o potencial externo $v(r)$.

O segundo teorema estabelece que, *havendo qualquer aproximação da densidade eletrônica, $\tilde{\rho}(r) \geq 0$ e $\int \tilde{\rho}(r)dr = N$, a energia total será sempre maior ou igual a energia exata do sistema, ou seja, $E[\tilde{\rho}] \geq E[\rho] = E_0$.*

Pode-se, então, definir um potencial universal do tipo (Equação 2.49):

$$F[\rho] = \langle \psi | \hat{T} + \hat{V}_e | \psi \rangle \quad (2.49)$$

Este funcional é universal no sentido de que os operadores \hat{T} e \hat{V}_e podem ser aplicados a qualquer sistema eletrônico.

Dado uma determinada densidade $\tilde{\rho}(r)$, fica definido um $\tilde{v}(r)$ correlacionado e, conseqüentemente, o Hamiltoniano \tilde{H} e $\tilde{\psi}(r_1, r_2, \dots, r_N)$. A função $\tilde{\psi}$, por sua vez, pode ser usada como uma função tentativa para o sistema com o potencial externo $v(r)$. De acordo com o princípio variacional, tem-se (Equação 2.50):

$$E_0 = E_v[\rho] = F[\rho] + \int \rho(r)v(r)dr \leq E_v[\tilde{\rho}] = F[\tilde{\rho}] + \int \tilde{\rho}(r)v(r)dr \quad (2.50)$$

O segundo teorema de HK estabelece, portanto, uma analogia entre o princípio variacional, então estabelecido para energia total como um funcional da função de onda ($E = E[\psi]$) com um princípio variacional agora válido para a energia como um funcional da densidade eletrônica.

Com as formulações possibilitadas pelos teoremas de HK, surge uma importante questão na DFT, que se refere à densidade eletrônica tentativa $\tilde{\rho}(r)$. Sendo esta última função, uma tentativa de mimetizar $\rho(r)$, como assegurar que ela permitirá uma determinação verdadeira do potencial externo, $v(r)$? Este tema denomina-se v -representatividade. Outra questão importante surge quanto ao número de elétrons total que pode ser obtido dado uma função densidade tentativa. A este tema denomina-se N -representatividade. Diz-se que a densidade eletrônica é N -representável se ela pode ser obtida a partir de uma função de onda antissimétrica. Ou seja, a densidade eletrônica, dada pela Equação 2.45, advém de uma função de onda antissimétrica de muitos corpos $\psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$ (na prática, não há necessidade de se determinar a função de onda do estado fundamental, embora esta seja acessível, desde que a densidade eletrônica do estado seja conhecida). Essa condição é mais fácil de se garantir e uma densidade eletrônica tentativa razoável é N -representável se forem satisfeitas as seguintes condições (Equações 2.51, 2.52 e 2.53):

$$\rho(r) \geq 0 \quad (2.51)$$

$$\int \rho(r) dr = N \quad (2.52)$$

$$\int |\nabla \rho(r)^{1/2}|^2 dr < \infty \quad (2.53)$$

Segundo a expressão $E = E_v[\rho(r)]$, pode-se observar que uma energia mínima pode ser obtida, dado o emprego de uma função densidade eletrônica adequada. Do ponto de vista matemático, esta condição está relacionada ao fato de a derivada primeira da função E_v ser nula, mediante uma variação infinitesimal na variável ρ . Porém, a descrição deste problema de otimização ainda não está completa, pois falta incluir a restrição existente para a variável ρ . Esta restrição é dada pela Equação 2.52. Sendo assim, havendo um problema de otimização de funções envolvendo condições adicionais de restrições, pode-se empregar o método de Lagrange, como na expressão abaixo (Equação 2.54):

$$\delta\{E_v[\rho] - \mu[\int \rho(r)dr - N]\} = 0 \quad (2.54)$$

O multiplicador de Lagrange, μ , é o potencial químico dos elétrons, ou seja, mede a tendência dos elétrons de escaparem de um sistema em equilíbrio.

Kohn e Sham (KS), em seu trabalho de 1965, reescreveram a Equação 2.50 explicitando novamente a repulsão elétron-elétron de Coulomb e definindo uma nova função universal $G[\rho]$ (Equação 2.55):

$$E_v[\rho] = G[\rho] + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1-r_2|} dr_1 dr_2 + \int \rho(r)v(r)dr \quad (2.55)$$

onde (Equação 2.56)

$$G[\rho] = T_s[\rho] + E_{XC}[\rho] \quad (2.56)$$

No trabalho de 1965 foi introduzido um importante conceito de usar um sistema de elétrons não interagentes como referência. Na Equação 2.56, o termo $T_s[\rho]$ é um funcional de energia cinética desse sistema não interagente, que possui a mesma densidade eletrônica do sistema interagente. Já o termo $E_{XC}[\rho]$ é um funcional que inclui o termo de interação elétron-elétron não clássico (troca e correlação) e a parte residual da energia cinética, $T[\rho] - T_s[\rho]$, em que $T[\rho]$ é a energia cinética exata para o sistema de elétrons que interagem.

Considerando um sistema de elétrons não interagentes, segundo KS, para cada elétron passa a ser possível escrever um Hamiltoniano que contemple sua energia cinética ($-\frac{1}{2}\nabla^2$) e o efeito sofrido por ele por um potencial local efetivo ($v_{ef}(r)$). O termo “local” decorre do fato de esse potencial depender apenas da coordenada espacial r desse elétron no ponto considerado e não de seu valor em outros pontos do espaço. Já o termo “efetivo” decorre do fato de este potencial ser uma grandeza resultante da interação desse elétron com os núcleos atômicos existentes na espécie. Portanto (Equação 2.57):

$$H^{KS} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{ef}(r) \quad (2.57)$$

A aplicação desse Hamiltoniano à equação de Schrödinger leva a (Equação 2.58):

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{ef}(r)\right)\psi_i^{KS} = \varepsilon_i\psi_i^{KS} \quad (2.58)$$

Agora, a obtenção das energias de cada estado através da equação acima fica dependente da forma do potencial efetivo $v_{ef}(r)$, para resolução da Equação 2.55. Como este não é conhecido a priori, é necessário utilizar uma função de onda arbitrária para o estado i , para que, através de um procedimento numérico, seja obtida a energia ε_i . A exemplo do método de Hartree-Fock, a função de onda ψ^{KS} é aproximada por um produto anti-simétrico de N funções de onda de um elétron $\psi_i(r_i)$, representada por um determinante de Slater (Equação 2.13)

A conexão entre o sistema hipotético (não-interagente) e o sistema real (interagente) é estabelecida escolhendo-se o potencial efetivo de forma que a densidade eletrônica resultante seja igual à densidade eletrônica fundamental (Equação 2.59):

$$\rho_s(r) = \sum_i^N 2|\psi_i^{KS}(r)|^2 = \rho_0(r) \quad (2.59)$$

Assim, a energia cinética, $T_s[\rho]$, pode ser calculada precisamente por um procedimento autoconsistente (Equação 2.60).

$$T_s[\rho] = \sum_i^N \left\langle \psi_i^{KS} \left| -\frac{1}{2}\nabla_i^2 \right| \psi_i^{KS} \right\rangle \quad (2.60)$$

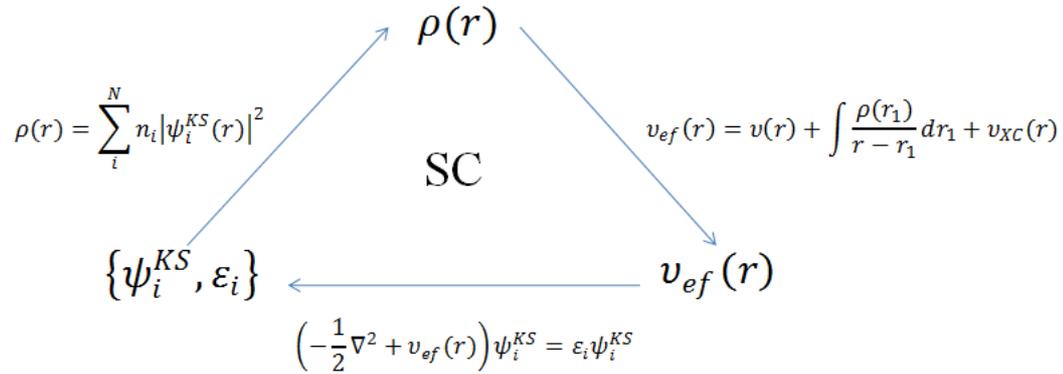
O potencial efetivo então é obtido minimizando-se a expressão da energia na Equação 2.55, com a restrição de que as funções de um elétron sejam ortonormais ($\langle \psi_i^{KS} | \psi_j^{KS} \rangle = \delta_{ij}$). Ou seja (Equação 2.61):

$$v_{ef}(r) = v(r) + \int \frac{\rho(r_1)}{r-r_1} dr_1 + v_{XC}(r) \quad (2.61)$$

onde (Equação 2.62):

$$v_{XC}(r) = \frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta \rho(r)} \quad (2.62)$$

As Equações 59, 60 e 61 passam a fazer parte de um processo autoconsistente, conhecido como esquema Kohn-Sham autoconsistente (KS-SCF, *Self Consistent Field*). (MORGON e COUTINHO, 2007) A figura a seguir ilustra este processo (Esquema 2.2):



Esquema 2.2 Procedimento autoconsistente para a DFT.

Dado uma escolha arbitrária de funções de onda de um elétron ψ_i^{KS} , pode-se determinar, através da Equação 2.59, uma densidade eletrônica preliminar ρ , que por sua vez, alimenta a equação 2.61, de onde pode-se obter o potencial efetivo sentido por cada elétron. Com este potencial efetivo, a equação de Schrödinger monoelétrica, para o sistema de elétrons não interagentes, passa a ter o seu Hamiltoniano totalmente determinado, o que permite a obtenção de novas funções de onda monoelétricas ψ_i^{KS} e suas respectivas energias ε_i . Com a nova função obtida, passa a ser possível o cálculo de uma nova densidade eletrônica, o que pode reiniciar o ciclo.

Considerando um sistema de dois elétrons (denominados 1 e 2), a energia total pode ser obtida usando a expressão (Equação 2.63):

$$E = (\varepsilon_1 + \varepsilon_2) - \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1-r_2|} dr_1 dr_2 + E_{XC}[\rho] - \int \rho(r)v_{XC}(r)dr \quad (2.63)$$

Como no método de Hartree-Fock, a descrição para interações eletrônicas entre elétrons de spins diferentes pode receber diferentes tratamentos. A descrição feita anteriormente, dita para elétrons de spins compensados, é análoga ao tratamento Hartree-Fock restrito (RHF). A discriminação de interações envolvendo spins $\alpha - \alpha$ ou $\alpha - \beta$, dita para

elétrons de spins polarizados, é introduzida na teoria de KS através das contribuições na densidade eletrônicas de ρ^α e ρ^β , como na equação abaixo (Equação 2.64):

$$\rho(r) = \rho^\alpha + \rho^\beta \quad (2.64)$$

Seguindo raciocínio análogo ao usado na seção anterior, a equação de Schrödinger (Equação 2.9) pode ser escrita como (Equação 2.65):

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{ef}^\sigma(r)\right)\psi_i^\sigma = \varepsilon_i^\sigma\psi_i^\sigma \quad (2.65)$$

onde o índice σ representa os spins α ou β .

O potencial efetivo, $v_{ef}^\sigma(r)$, fica definido como (Equação 2.66):

$$v_{ef}^\sigma(r) = v(r) + \int \frac{\rho(r_1)}{r-r_1} dr_1 + \frac{\delta E_{XC}[\rho^\alpha, \rho^\beta]}{\delta \rho^\sigma(r)} \quad (2.66)$$

Os teoremas apresentados anteriormente também são válidos para as equações KS de spin-polarizado. A energia cinética do sistema de elétrons que não interagem, $T_s[\rho^\alpha, \rho^\beta]$, é calculada exatamente e a energia de XC, $E_{XC}[\rho^\alpha, \rho^\beta]$, existe, embora ainda tenha que ser determinada. Esta grandeza pode ainda não ser determinada numericamente no processo e ser utilizado um funcional de XC aproximado. A aproximação da densidade de spin local (LSDA, *Local Spin-Density Approximation*) baseia-se na teoria do gás de elétrons homogêneo. Um sistema não-homogêneo, com densidade eletrônica $\rho(r)$, tal como uma molécula ou um átomo, é tratado aproximando-se o funcional de troca-correlação da densidade eletrônica pelo valor correspondente ao gás de elétrons homogêneo com a densidade eletrônica igual a $\rho(r)$.

Uma consideração inicial a ser feita é a separação do funcional de troca-correlação em dois termos (Equação 2.67):

$$E_{XC}[\rho^\alpha, \rho^\beta] = E_X[\rho^\alpha, \rho^\beta] + E_C[\rho^\alpha, \rho^\beta] \quad (2.67)$$

onde a parcela $E_X[\rho^\alpha, \rho^\beta]$ é o termo de troca e a parcela $E_C[\rho^\alpha, \rho^\beta]$ é o termo de correlação.

O funcional de energia de troca, para um gás de elétrons homogêneo, foi derivado por Dirac e sua expressão é (Equação 2.68):(MORGON e COUTINHO, 2007)

$$E_X[\rho^\alpha, \rho^\beta] = 2^{1/3} C_X \int \left[(\rho^\alpha)^{4/3} + (\rho^\beta)^{4/3} \right] dr \quad (2.68)$$

onde $C_X = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3}$.

A respeito do termo de correlação, $E_C[\rho^\alpha, \rho^\beta]$, que inclui a correlação eletrônica e a contribuição da diferença $T[\rho] - T_s[\rho]$ na energia cinética, diversas abordagens podem ser feitas. O termo denominado VWN ($E_C^{VWN}[\rho^\alpha, \rho^\beta]$), devido ao trabalho dos pesquisadores Volsko, Wilk e Nusair, descreve o funcional de correlação no limite de um gás homogêneo (Equação 2.69): (MORGON e COUTINHO, 2007)

$$E_C^{VWN}[\rho^\alpha, \rho^\beta] = \int \rho(r) \varepsilon_C[\rho, \zeta] dr \quad (2.69)$$

A grandeza ζ é denominado função de polarização de spin e é definida como (Equação 2.70):

$$\zeta = \frac{\rho^\alpha - \rho^\beta}{\rho} = \frac{\rho^\alpha - \rho^\beta}{\rho^\alpha + \rho^\beta} \quad (2.70)$$

O esquema KS que utiliza as equações 2.67, 2.68 e 2.69 é denominado aproximação da densidade de spin local (LSDA). Para um sistema com a densidade de elétrons com spin α (ρ^α) igual à densidade de elétrons com spin β (ρ^β), sistema não polarizado, a aproximação passa a ser denominada aproximação da densidade local (LDA, *Local Density Approximation*).

Considerando que átomos e moléculas não possuem uma distribuição eletrônica homogênea, modificações no formalismo da DFT podem propiciar melhorias nos resultados obtidos, quando comparados à aproximação LSDA. Esta melhora pode se dar com a inclusão de correções do gradiente da densidade eletrônica no funcional E_X . A inclusão do gradiente da densidade eletrônica, $\nabla\rho(r)$, faz com que seja incluída informações a respeito da não-homogeneidade da densidade eletrônica do sistema estudado.

Sendo assim, uma proposta geral para o funcional de troca é feita, como se segue (Equação 2.71):

$$E_X^{GGA}[\rho] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \int \rho^{4/3}(r) F(s) dr \quad (2.71)$$

O termo $s = \frac{|\nabla\rho(r)|}{2k_F\rho}$, onde $k_F = (3\pi^2\rho)^{1/3}$, indica a não-homogeneidade local da densidade. Para $F(s) = 1$, a equação acima apresenta a mesma forma para a aproximação LDA. As diferentes formas de F definem os diferentes funcionais de troca e correlação. O conjunto desses funcionais é chamado coletivamente de aproximação do gradiente generalizado (GGA, *Generalized Gradient Approximation*). Os funcionais de XC podem conter ou não parâmetros ajustados. O funcional de densidade B3LYP,(BECKE, 1988; LEE, YANG e PARR, 1988) amplamente utilizado no desenvolvimento dos dados discutidos nesse texto, é um funcional híbrido Hartree-Fock/DFT de XC. Foi desenvolvido usando o método de conexão adiabática. Neste método, o sistema de N elétrons que interagem entre si é conectado adiabaticamente ao sistema de mesma quantidade de elétrons não interagentes. Com isto, a partir da conexão adiabática, é possível descrever o funcional de troca correlação, $E_{XC}[\rho]$, como uma função da média ($\bar{\rho}_{XC}(r, r')$) do buraco (o termo “buraco” refere-se á região do espaço onde não há a presença de elétrons) de troca-correlação (Equação 2.72):(MORGON e COUTINHO, 2007)

$$E_{XC}[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{1}{|r-r'|} \rho(r) \bar{\rho}_{XC}(r, r') dr dr' \quad (2.72)$$

A energia de troca-correlação é então interpretada como uma interação clássica de Coulomb entre a densidade eletrônica, $\rho(r)$, e uma carga efetiva $\bar{\rho}_{XC}(r, r')$.

2.6 CÁLCULO DE PROPRIEDADES VIBRACIONAIS(OCHTERSKI, 1999)

Os cálculos para as propriedades vibracionais apresentadas aqui, como implementado no pacote computacional Gaussian 03 – revisão D.01,(FRISCH *et al.*, 2004) são válidos apenas quando as derivadas primeiras da energia, com respeito aos deslocamentos atômicos, são nulas (ponto estacionário). Ou seja, a geometria utilizada para a análise vibracional deve ser otimizada no mesmo nível de teoria e mesma base de funções do cálculo das propriedades vibracionais. Serão ilustrados, a seguir, os passos para o cálculo de massas reduzidas (μ), constantes de força (k) e deslocamentos cartesianos (\mathbf{l}_{CART}).

O primeiro passo na metodologia apresentada é o cálculo da matriz Hessiana em coordenadas cartesianas (f_{CART}). Seus elementos de matriz são derivadas parciais de segunda

ordem da energia potencial V (considerada como um potencial harmônico), com respeito a deslocamentos atômicos em coordenadas cartesianas (Equação 2.73).

$$f_{CARTij} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial \xi_i \partial \xi_j} \right)_0 \quad (2.73)$$

Esta é uma matriz $3N \times 3N$ (em que N é o número de átomos), onde a notação $\xi_1, \xi_2, \xi_3, \dots, \xi_{3N}$ é usada para representar os deslocamentos cartesianos atômicos $\Delta x_1, \Delta y_1, \Delta z_1, \dots, \Delta z_N$. A notação $()_0$ faz referência ao fato das derivadas serem efetuadas nas posições de equilíbrios dos átomos, onde as derivadas primeiras são zero. Cada elemento de matriz f_{CARTij} simboliza uma constante de força, a exemplo das constantes de força k do modelo de Hooke para deslocamentos envolvendo massa-mola.

Tendo sido obtidas as constantes de força f_{CARTij} , é feito uma conversão para um sistema de coordenadas cartesianas ponderada pelas massas atômicas (MWC), obtendo (Equação 2.74):

$$f_{MWCij} = \frac{f_{CARTij}}{\sqrt{m_i m_j}} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_0 \quad (2.74)$$

onde $q_1 = \sqrt{m_1} \xi_1, q_2 = \sqrt{m_2} \xi_2$ e assim por diante.

A matriz f_{MWC} é diagonalizada e rende um conjunto de $3N$ autovetores e $3N$ autovalores. Um processo de obtenção de uma matriz diagonal genérica D , através de uma matriz diagonalizável A , consiste em encontrar uma matriz transformação P , tal que a operação $D = P^{-1}AP$, seja possível, onde P^{-1} é a inversa da matriz P . Para alguns casos particulares de P , a inversa P^{-1} será igual a sua matriz transposta, P^\dagger . Matrizes que satisfazem esta propriedade são denominadas ortogonais. Os autovetores, que são modos normais, são descartados. Eles são novamente calculados após a separação dos modos de rotação e translação. As raízes dos autovalores são as frequências fundamentais da molécula. As frequências obtidas podem ser reais ou imaginárias. Frequências reais estão relacionadas geralmente a pontos estacionários de mínimo (ou de máximo) e frequências imaginárias caracterizam geralmente pontos de sela.

O próximo passo é transladar o centro de massa (COM, *Center of Mass*) para a origem do centro de coordenadas antes assumida. Com este procedimento pode-se determinar os momentos e produtos de inércia.

O centro de massa (R_{COM}) é obtido através da expressão (Equação 2.75):

$$R_{COM} = \frac{\sum_{\alpha} m_{\alpha} \vec{r}_{\alpha}}{\sum_{\alpha} m_{\alpha}} \quad (2.75)$$

onde o somatório acima é feito sobre todos os átomos α . A posição de cada átomo no novo referencial é dado então por $r_{COM\alpha} = r_{\alpha} - R_{COM}$.

Considerando o tensor momento de inércia, definido por (Equação 2.76):

$$I = \begin{pmatrix} I_{xx} & I_{xy} & I_{xz} \\ I_{yx} & I_{yy} & I_{yz} \\ I_{zx} & I_{zy} & I_{zz} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sum_{\alpha} m_{\alpha} (y_{\alpha}^2 + z_{\alpha}^2) & -\sum_{\alpha} m_{\alpha} (x_{\alpha} y_{\alpha}) & -\sum_{\alpha} m_{\alpha} (x_{\alpha} z_{\alpha}) \\ -\sum_{\alpha} m_{\alpha} (y_{\alpha} x_{\alpha}) & \sum_{\alpha} m_{\alpha} (x_{\alpha}^2 + z_{\alpha}^2) & -\sum_{\alpha} m_{\alpha} (y_{\alpha} z_{\alpha}) \\ -\sum_{\alpha} m_{\alpha} (z_{\alpha} x_{\alpha}) & -\sum_{\alpha} m_{\alpha} (z_{\alpha} y_{\alpha}) & \sum_{\alpha} m_{\alpha} (x_{\alpha}^2 + y_{\alpha}^2) \end{pmatrix} \quad (2.76)$$

os elementos da diagonal principal estão relacionados aos momentos de inércia e os elementos fora desta diagonal estão relacionados aos produtos de inércia. Esta matriz é diagonalizada, de onde obtém-se os momentos principais de inércia (autovalores de I') e uma matriz 3×3 (X), constituída dos autovetores normalizados de I . Os autovetores do momento de inércia são usados para gerar os vetores correspondentes a translação e a rotações infinitesimais da molécula.

Tendo sido obtido o eixo principal de inércia (I'), o próximo passo é gerar uma transformação D nas coordenadas cartesianas ponderadas pelas massas que levam a um conjunto de $3N$ coordenadas, onde as coordenadas de rotação e translação molecular são separadas e pode-se obter um total de $3N - 6$ (para moléculas não lineares) ou $3N - 5$ (para moléculas lineares) graus de liberdades vibracionais.

Os três vetores D_1 , D_2 e D_3 de comprimento $3N$, definidos como no exemplo abaixo (Equações 2.77, 2.78 e 2.79), correspondem à operações de translação molecular. Eles são definidos como o produto da coordenada de cada átomo (em posições unitárias, hora para o sentido positivo do eixo x passando pela origem e por seu centro, hora dos eixos y e z) pelo fator $\sqrt{m_{\alpha}}$, onde α corresponde a cada átomo. Usando a molécula de água como exemplo ($m_H = 1$ e $m_O = 16$), tem-se:

$$D_1 = (1,0,0,4,0,0,1,0,0) \quad (2.77)$$

$$\mathbf{D}_2 = (0,1,0,0,4,0,0,1,0) \quad (2.78)$$

$$\mathbf{D}_3 = (0,0,1,0,0,4,0,0,1) \quad (2.79)$$

Os vetores correspondentes aos movimentos rotacionais, por sua vez são definidos por (Equações 2.80, 2.81 e 2.82):

$$D_{4\beta,\alpha} = \left((P_y)_\alpha X_{\beta,3} - (P_z)_\alpha X_{\beta,2} / \sqrt{m_\alpha} \right) \quad (2.80)$$

$$D_{5\beta,\alpha} = \left((P_z)_\alpha X_{\beta,1} - (P_x)_\alpha X_{\beta,3} / \sqrt{m_\alpha} \right) \quad (2.81)$$

$$D_{6\beta,\alpha} = \left((P_x)_\alpha X_{\beta,2} - (P_y)_\alpha X_{\beta,1} / \sqrt{m_\alpha} \right) \quad (2.82)$$

onde α e β são usados para representar os diferentes átomos e P é o produto das coordenadas atômicas com respeito ao centro de massa (\mathbf{R}) e da fileira correspondente de \mathbf{X} (matriz usada para diagonalizar o tensor momento de inércia \mathbf{I}). O próximo passo é normalizar esses vetores. Se a molécula for linear (ou for um sistema monoatômico), alguns desses vetores, que não correspondem a modos normais de translação ou rotação, são removidos. O resultado é uma transformação \mathbf{D} , que converte as coordenadas cartesianas ponderadas pelas massas, \mathbf{q} , em coordenadas internas, $\mathbf{S} = \mathbf{D}\mathbf{q}$, onde se separa os movimentos de rotação e translação.

Separados os modos vibracionais, passa a ser necessário transformar a matriz Hessiana, antes em coordenadas cartesianas ponderadas pelas massas (\mathbf{f}_{MWC}), para as coordenadas internas obtidas (INT). Apenas os N_{vib} elementos da matriz Hessiana (correspondentes aos modos vibracionais) serão convertidos para coordenadas internas.

A transformação mencionada é obtida através de (Equação 2.83):

$$\mathbf{f}_{INT} = \mathbf{D}^\dagger \mathbf{f}_{MWC} \mathbf{D} \quad (2.83)$$

A submatriz $N_{vib} \times N_{vib}$ de \mathbf{f}_{INT} , que representa as constantes de força em coordenadas internas, é diagonalizada rendendo N_{vib} autovalores $\lambda_i = 4\pi^2\nu_i^2$ (onde λ_i são comprimentos de onda e ν_i são frequências) e N_{vib} autovetores.

A matriz diagonal contendo os autovalores λ_i , simbolizada por $\mathbf{\Lambda}$, é então obtido por (Equação 2.84):

$$\mathbf{\Lambda} = \mathbf{L}^\dagger \mathbf{f}_{INT} \mathbf{L} \quad (2.84)$$

onde \mathbf{L} é uma matriz transformação.

Sendo obtidos os autovalores λ_i , estes são convertidos para números de onda, $\tilde{\nu}_i$ (em unidades de cm^{-1} ; recíproco de centímetro), através da relação (Equação 2.85):

$$\tilde{\nu}_i = \sqrt{\frac{\lambda_i}{4\pi^2 c^2}} \quad (2.85)$$

onde c é a velocidade da luz no vácuo. Para valores negativos calculados para os autovalores λ_i , os números de onda $\tilde{\nu}_i$ passam a ser números imaginários (ki , onde k é uma constante real e i é a unidade imaginária $\sqrt{-1}$), que são simplesmente expressos por $-k$ no output do Gaussian. Valores imaginários de $\tilde{\nu}_i$ podem indicar a presença de uma configuração de um estado de transição para a espécie estudada.

Combinando as Equações 2.83 e 2.84, obtem-se (Equação 2.86):

$$\mathbf{\Lambda} = \mathbf{L}^\dagger \mathbf{D}^\dagger \mathbf{f}_{MWC} \mathbf{D} \mathbf{L} = \mathbf{l}_{MWC}^\dagger \mathbf{f}_{MWC} \mathbf{l}_{MWC} \quad (2.86)$$

onde $\mathbf{l} = \mathbf{D} \mathbf{L}$ é a matriz necessária para diagonalizar a matriz \mathbf{f}_{MWC} . No pacote computacional Gaussian, a matriz \mathbf{l}_{MWC} não é calculada diretamente. Esta é obtida através de $\mathbf{l}_{CART} = \mathbf{M} \mathbf{D} \mathbf{L}$, onde \mathbf{M} é uma matriz diagonal definida por (Equação 2.87):

$$M_{ii} = \frac{1}{\sqrt{m_i}} \quad (2.87)$$

onde i é executado sobre todas as coordenadas x , y e z de cada átomo. Os elementos individuais de \mathbf{l}_{CART} , que correspondem aos deslocamentos cartesianos em cada modo vibracional, são obtidos por (Equação 2.88):

$$\mathbf{l}_{CARTk,i} = \sum_j^{3N} \left(\frac{D_{k,j} L_{j,i}}{\sqrt{m_j}} \right) \quad (2.88)$$

onde i, j e k correspondem às coordenadas cartesianas x, y e z .

Os vetores coluna formados por estes elementos, os quais contêm os modos normais em coordenadas cartesianas, são usados para vários cálculos subsequentes. As massas reduzidas μ_i , por exemplo, para os modos vibracionais são obtidas por (Equação 2.89):

$$\mu_i = \left(\sum_k^{3N} l_{CARTk,i}^2 \right)^{-1} = \left(\sum_k^{3N} \left(\frac{l_{MWCK,i}}{\sqrt{m_j}} \right)^2 \right)^{-1} \quad (2.89)$$

Por fim, as constantes de força k_i , correspondentes a cada modo vibracional, são obtidas por (Equação 2.90):

$$k_i = 4\pi^2 \tilde{\nu}_i^2 \mu_i \quad (2.90)$$

2.7 CÁLCULO DE PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS(OCHTERSKI, 2000)

O formalismo utilizado para o cálculo de propriedades termodinâmicas no pacote computacional Gaussian(FRISCH *et al.*, 2004) é comum a abordagens de termodinâmica estatística presente em livros-texto padrão.(MCQUARRIE, 1973)

No formalismo utilizado é considerado que as espécies envolvidas são partículas não interagentes, ou seja, o tratamento utilizado é obtido para o modelo dos gases ideais, e que os estados eletrônicos excitados são inacessíveis. Tais aproximações são, inevitavelmente, fontes de erros que, porém, podem não interferir significativamente no resultado de uma ampla gama de espécies.

Serão apresentadas, a seguir, as contribuições dos fenômenos de movimento translacional, eletrônico, rotacional e vibracional para o cálculo da entropia (S), energia térmica interna (E) e capacidade calorífica a volume constante (C_V). Estas últimas grandezas serão acessadas através da função partição total $q(V,T)$, que possuirá contribuições de cada um dos movimentos mencionados.

As três equações fundamentais para o cálculo das propriedades termodinâmicas mencionadas são (Equações 2.91, 2.92 e 2.93):

$$S = R \left(\ln(q_t q_e q_r q_v e) + T \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_V \right) \quad (2.91)$$

$$E = RT^2 \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_V \quad (2.92)$$

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{N,V} \quad (2.93)$$

As grandezas R , T , q_t , q_e , q_r e q_v são a constante dos gases ideais, a temperatura e as contribuições à função partição dos movimentos translacional (t), eletrônico (e), rotacional (r) e vibracional (v), respectivamente.

A contribuição à função partição, devido ao movimento translacional, usando o modelo da partícula na caixa, é dado por (Equação 2.94):

$$q_t = \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} V \quad (2.94)$$

A derivada parcial de q_t , com respeito a T , é dada por (Equação 2.95):

$$\left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2T} \quad (2.95)$$

Considerando que as partículas do sistema estudado possam ser tratadas como partículas de um gás ideal, usando $V = k_B T / p$, para V constante, obtém-se (Equação 2.96):

$$q_t = \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \frac{k_B T}{p} \quad (2.96)$$

Sendo assim, as contribuições dos movimentos translacionais à entropia (S_t), à energia térmica interna (E_t) e à capacidade calorífica ($C_{V,t}$) passam a ser (Equações 2.97, 2.98 e 2.99, respectivamente):

$$S_t = R \left(\ln q_t + 1 + \frac{3}{2} \right) \quad (2.97)$$

$$E_t = \frac{3}{2}RT \quad (2.98)$$

$$C_{V,t} = \frac{3}{2}R \quad (2.99)$$

Para a contribuição de movimentos eletrônicos, a função partição é dada por (Equação 2.100):

$$q_e = \omega_0 e^{-\epsilon_0/k_B T} + \omega_1 e^{-\epsilon_1/k_B T} + \omega_2 e^{-\epsilon_2/k_B T} + \dots \quad (2.100)$$

onde ω é a degenerescência do nível de energia e ϵ_n é a energia do n -ésimo nível (em relação ao nível fundamental).

No pacote computacional Gaussian é assumido que a primeira energia de excitação eletrônica (ϵ_1) é muito grande, quando comparado a $k_B T$. Sendo assim, todas as parcelas correspondentes a energias de excitação superiores a ϵ_1 serão nulas. Com esta consideração, a Equação 2.100 passa a ser (Equação 2.101):

$$q_e = \omega_0 e^{-\epsilon_0/k_B T} \quad (2.101)$$

Considerando o estado fundamental como um estado de referência, pode-se escrever a equação acima como (Equação 2.102):

$$q_e = \omega_0 \quad (2.102)$$

Sendo assim, a contribuição dos movimentos eletrônicos á função partição passa a ser apenas a multiplicidade de spin da espécie estudada em seu estado fundamental.

A contribuição à entropia passa então a ser (Equação 2.103):

$$S_e = R \ln q_e = R \ln \omega_0 \quad (2.103)$$

Como a energia térmica interna e a capacidade calorífica dependem de derivadas parciais da função partição, em relação á temperatura, sendo q_e constante em relação a T , a

contribuição dos movimentos eletrônicos à energia térmica interna e à capacidade calorífica serão nulas. Ou seja (Equações 2.104 e 2.105):

$$E_e = 0 \quad (2.104)$$

$$C_{V,e} = 0 \quad (2.105)$$

As contribuições dos movimentos rotacionais à função partição podem ser divididos em vários casos: sistema com único átomo, moléculas poliatômicas lineares e moléculas poliatômicas não-lineares.

Para sistemas monoatômicos $q_r = 1$. Assim, sendo q_r constante em relação à temperatura, como no caso da contribuição eletrônica, as contribuições dos movimentos rotacionais à energia interna e a capacidade calorífica serão igualmente nulas.

Para moléculas poliatômicas lineares a função partição devido a movimentos rotacionais, utilizando o modelo do rotor rígido, é dada por (Equação 2.106):

$$q_r = \frac{1}{\sigma_r} \left(\frac{T}{\Theta_r} \right) \quad (2.106)$$

onde $\Theta = \frac{h^2}{8\pi^2 I k_B}$ (I é o momento de inércia). A contribuição à entropia (S_r) então passa a ser (Equação 2.107):

$$S_r = R(\ln q_r + 1) \quad (2.107)$$

Para a contribuição à energia térmica (E_r) e a capacidade calorífica ($C_{V,r}$), tem-se (Equações 2.108 e 2.109, respectivamente):

$$E_r = RT \quad (2.108)$$

$$C_{V,r} = R \quad (2.109)$$

Para o caso geral de uma molécula poliatômica qualquer (linear ou não-linear), a função partição é dada por (Equação 2.110):

$$q_r = \frac{\pi^{1/2}}{\sigma_r} \left(\frac{T^{3/2}}{(\Theta_{r,x}\Theta_{r,y}\Theta_{r,z})^{1/2}} \right) \quad (2.110)$$

Utilizando a equação acima, obtém-se como contribuição à entropia (S_r), à energia térmica interna (E_r) e à capacidade calorífica ($C_{V,r}$) as seguintes expressões (Equações 2.11, 2.112 e 2.113, respectivamente):

$$S_r = R \left(\ln q_r + \frac{3}{2} \right) \quad (2.111)$$

$$E_r = \frac{3}{2} RT \quad (2.112)$$

$$C_{V,r} = \frac{3}{2} R \quad (2.113)$$

As contribuições às propriedades termodinâmicas devido aos movimentos vibracionais são compostas por uma soma das contribuições de cada modo vibracional K . Somente modos reais são considerados, modos com frequências imaginárias são ignorados. A cada um dos ($3N_{\text{átomos}} - 6$) modos vibracionais (ou $3N - 5$, para moléculas lineares) possuem uma temperatura vibracional característica $\Theta_{v,K} = h\nu_K/k_B$.

Existirão duas formas de calcular a função partição, dependendo da escolha do zero de energia. A escolha desse ponto de referência pode ser o fundo do poço de energia potencial internuclear ou o primeiro nível vibracional. Escolhendo a primeira referência, a contribuição à função partição, dada pelos movimentos vibracionais, é dada por (Equação 2.114):

$$q_v = \prod_K \frac{e^{-\Theta_{v,K}/2T}}{1 - e^{-\Theta_{v,K}/T}} \quad (2.114)$$

Considerando o primeiro nível vibracional como referência, a contribuição à função partição dada pelos movimentos vibracionais é dado por (Equação 2.115):

$$q_v = \prod_K \frac{1}{1 - e^{-\Theta_{v,K}/T}} \quad (2.115)$$

A principal diferença entre as duas definições é refletida apenas no fator $e^{-\Theta_{v,K}/2T}$, onde a grandeza $\Theta_{v,K}/2$ é denominada energia vibracional de ponto zero (ZPE, *zero-point energy*).

A contribuição à entropia da função partição vibracional é dada por (Equação 2.116):

$$S_v = R \sum_K \left(\frac{\Theta_{v,K}/T}{e^{\Theta_{v,K}/T} - 1} - \ln(1 - e^{-\Theta_{v,K}/T}) \right) \quad (2.116)$$

A contribuição à energia interna resultante das vibrações moleculares é dada por (Equação 2.117):

$$E_v = R \sum_K \Theta_{v,K} \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\Theta_{v,K}/T} - 1} \right) \quad (2.117)$$

Finalmente, a contribuição à capacidade calorífica a volume constante é dada por (Equação 2.118):

$$C_{V,v} = R \sum_K e^{\Theta_{v,K}/T} \left(\frac{\Theta_{v,K}/T}{e^{\Theta_{v,K}/T} - 1} \right)^2 \quad (2.118)$$

Dado as afirmações feitas, definem-se as grandezas entropia total, S_{tot} (Equação 2.119), energia térmica total, E_{tot} (Equação 2.120) e capacidade calorífica a volume constante total, $C_{V,tot}$ (Equação 2.121) como:

$$S_{tot} = S_t + S_r + S_e + S_v \quad (2.119)$$

$$E_{tot} = E_t + E_r + E_e + E_v \quad (2.120)$$

$$C_{V,tot} = C_{V,t} + C_{V,r} + C_{V,e} + C_{V,v} \quad (2.121)$$

Dado a obtenção da energia eletrônica total (ϵ_0) para o estado fundamental da espécie de interesse, as propriedades entalpia (H), energia livre de Gibbs (G) e, indiretamente no output do pacote Gaussian, entropia (S) são obtidas através de correções à energia ϵ_0 , definidas abaixo (Equações 2.122 e 2.123):

$$H_{corr} = E_{tot} + k_B T \quad (2.122)$$

$$G_{corr} = H_{corr} + TS_{tot} \quad (2.123)$$

As Equações acima definem quais correções devem ser feitas à energia eletrônica total, ϵ_0 , para obtenção das propriedades entalpia, H (correção: H_{corr} , Equação 2.122) e energia livre de Gibbs G (correção: G_{corr} , Equação 2.123). Estes valores são impressos da seguinte forma no output do pacote Gaussian:(FRISCH *et al.*, 2004)

Propriedade	Valor
Soma das energias eletrônica e de ponto zero	$\epsilon_0 + \epsilon_{ZPE}$
Soma das energias eletrônica e térmica	$\epsilon_0 + E_{tot}$
Soma da energia eletrônica e entalpia térmica	$\epsilon_0 + H_{corr}$
Soma das energias eletrônica e energia livre térmica	$\epsilon_0 + G_{corr}$

2.8 CÁLCULO DE PROPRIEDADES ÓPTICAS NÃO-LINEARES

A resolução da equação de Schrödinger com dependência espaço-temporal pode ser obtida através da utilização de fundamentos de teoria de perturbação. Trata-se de um ferramental matemático que tem como base a utilização de uma solução aproximada, já existente, como ponto de partida e achar uma correção para a mesma, melhorando assim, a aproximação.(SZABOO e OSTLUND, 1996) A resolução da equação de Schrödinger dependente do tempo será feita utilizando o tempo como perturbação da parte não-perturbada, que contempla apenas as variáveis espaciais e de spin.(LANGHOFF, EPSTEIN e KARPLUS, 1972)

Considerando a equação de Schrödinger com dependência espaço-temporal (Equação 2.1), o operador $\hat{H}(\vec{r}, t)$ pode ser subdividido em duas parcelas (Equação 2.124):

$$\hat{H}(\vec{r}, t) = \hat{H}^{(0)}(\vec{r}) + \hat{H}^{(1)}(\vec{r}, t) \quad (2.124)$$

onde a primeira parcela, $\hat{H}^{(0)}(\vec{r})$, refere-se ao Hamiltoniano não-perturbado e a segunda, $\hat{H}^{(1)}(\vec{r}, t)$, refere-se ao Hamiltoniano perturbação, dependente do tempo. Ambos são operadores Hermitianos. Logo, pode-se escrever a Equação 2.124 como (Equação 2.125):

$$\left[\hat{H}^{(0)}(\vec{r}) + \hat{H}^{(1)}(\vec{r}, t) - i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \right] \psi(\vec{r}, t) = 0 \quad (2.125)$$

Para uma perturbação harmônica de um sistema submetido a uma radiação monocromática uniforme, tem-se (Equação 2.126):

$$\hat{H}^{(1)}(\vec{r}, t) = -e \sum_{i=1} \vec{r}_i \cdot \vec{E}^{(\omega)} \cos \omega t \quad (2.126)$$

Nesta equação ficam claras as diferenças para obtenção de propriedades NLO usando a aproximação dinâmica e a estática. Na aproximação dinâmica a frequência do campo elétrico incidente é não-nula e, portanto, a Equação 2.126 permanece como está. Já na aproximação estática, a frequência do campo incidente é considerada como sendo nula. Sendo assim, o fator $\cos \omega t$ na equação mencionada, passa a ser 1 (um) e o Hamiltoniano perturbação, $\hat{H}^{(1)}$, passa a ser independente do tempo.

Usando o princípio variacional de Frenkel's (Equação 2.127):

$$\delta \left\langle \psi(\vec{r}, t) \left| \hat{H}^{(0)}(\vec{r}) + \hat{H}^{(1)}(\vec{r}, t) - i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \right| \psi(\vec{r}, t) \right\rangle = 0 \quad (2.127)$$

sujeito à condição de normalização (Equação 2.128):

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle \psi(\vec{r}, t) | \psi(\vec{r}, t) \rangle = 0 \quad (2.128)$$

e escolhendo $\psi(\vec{r}, t)$ como um único determinante de Slater (produto antissimétrico de N spin orbitais dependentes do tempo), obtem-se as equações de Hartree-Fock dependentes do tempo para cada orbital molecular duplamente ocupado ϕ_i (Equação 2.129):

$$\left(\hat{F}(\vec{r}, t) - i \frac{\partial}{\partial t} \right) \phi_i(\vec{r}, t) = \sum_j \varepsilon_{ij}(t) \phi_j(\vec{r}, t) \quad (2.129)$$

Nesta equação os índices i e j são relativos aos estados ocupados.

Para resolver a equação acima, teoria de perturbação dependente do tempo é utilizada expandindo o operador de Fock dependente do tempo \hat{F} , os orbitais moleculares ϕ_i e as energias ε_{ij} em uma série de potência dos parâmetros λ^a , com a igual a x , y e z . Com este procedimento obtém-se um conjunto de equações com funções de onda espaciais perturbadas, de acordo com o mecanismo de truncamento, em ordem zero, $\phi_i^{(0)}(\vec{r})$, primeira, $\phi_i^{a(1)\pm}(\vec{r})$, segunda $\phi_i^{ab(2)\pm}(\vec{r})$ e terceira ordem, $\phi_i^{abc(3)\pm}(\vec{r})$, conhecidas como equações de Hartree-Fock Perturbadas Acopladas (CPHF, *Coupled Perturbed Hartree-Fock*). (MARTINEZ *et al.*, 2002)

A utilização da abordagem mencionada permite a obtenção da seguinte expressão para a função de onda perturbada por um campo elétrico estático (Equação 2.130): (LANGHOFF, EPSTEIN e KARPLUS, 1972)

$$\begin{aligned} \psi(\vec{r}, t) = & \{ \phi_0^{(0)}(\vec{r}) + \phi^{(1)}(r, t) + \phi^{(2)}(r, t) - \frac{1}{2} \langle \phi^{(1)} | \phi^{(1)} \rangle \phi_0^{(0)}(r) + \phi^{(3)}(r, t) - \frac{1}{2} \langle \phi^{(1)} | \phi^{(1)} \rangle \phi_0^{(1)}(r, t) \\ & - \frac{1}{2} (\langle \phi^{(2)} | \phi^{(1)} \rangle + \langle \phi^{(1)} | \phi^{(2)} \rangle) \phi_0^{(0)}(r) + \dots \} \exp((i\hbar)^{-1} \{ E_0^{(0)} t + \varepsilon^{(1)} (2 \text{sen} \frac{\omega t}{\omega}) + \varepsilon_0^{(2)} [t + (\text{sen} \frac{2\omega t}{2\omega})] \\ & + (\varepsilon_{-3}^{(3)} + \varepsilon_{+3}^{(3)}) (\text{sen} \frac{3\omega t}{3\omega}) + (\varepsilon_{+1}^{(3)} + \varepsilon_{-1}^{(3)}) (\text{sen} \frac{\omega t}{\omega}) + \dots \}) \quad (2.130) \end{aligned}$$

Utilizando a função acima, o momento de dipolo elétrico induzido pode ser escrito como (Equação 2.131):

$$\vec{\mu}(t) = e \langle \psi(\vec{r}, t) | \vec{r} | \psi(\vec{r}, t) \rangle \quad (2.131)$$

A expressão acima pode ser expandida na forma (Equação 2.132):

$$\begin{aligned} \langle \psi(\vec{r}, t) | \vec{r} | \psi(\vec{r}, t) \rangle = & P_0^{(0)} + P_\omega^{(1)} E^{(\omega)} \cos \omega t + P_0^{(2)} (E^{(\omega)})^2 + P_{2\omega}^{(2)} (E^{(\omega)})^2 \cos 2\omega t + \\ & P_\omega^{(3)} (E^{(\omega)})^3 \cos \omega t + P_{3\omega}^{(3)} (E^{(\omega)})^3 \cos 3\omega t \quad (2.132) \end{aligned}$$

onde (Equações 2.133, 2.134, 2.135, 2.136, 2.137 e 2.138):

$$P_0^{(0)} = \langle \phi_0^{(0)} | \vec{r} | \phi_0^{(0)} \rangle \quad (2.133)$$

$$P_{\omega}^{(1)} = \langle \phi_0^{(0)} | \vec{r} | \phi_{+1}^{(1)} \rangle + \langle \phi_{-1}^{(1)} | \vec{r} | \phi_0^{(1)} \rangle \quad (2.134)$$

$$P_0^{(2)} = \frac{1}{4} \left[\langle \phi_0^{(0)} | \vec{r} | \phi_0^{(2)} \rangle + \langle \phi_0^{(2)} | \vec{r} | \phi_0^{(0)} \rangle + \langle \phi_{+1}^{(1)} | \vec{r} | \phi_{+1}^{(1)} \rangle + \langle \phi_{-1}^{(1)} | \vec{r} | \phi_{-1}^{(1)} \rangle - \langle \phi_0^{(0)} | \vec{r} | \phi_0^{(0)} \rangle \left(\langle \phi_{+1}^{(1)} | \phi_{+1}^{(1)} \rangle + \langle \phi_{-1}^{(1)} | \phi_{-1}^{(1)} \rangle \right) \right] \quad (2.135)$$

$$P_{2\omega}^{(2)} = \frac{1}{2} \left[\langle \phi_0^{(0)} | \vec{r} | \phi_{+2}^{(2)} \rangle + \langle \phi_{-2}^{(2)} | \vec{r} | \phi_0^{(0)} \rangle + \langle \phi_{-1}^{(1)} | \vec{r} | \phi_{+1}^{(1)} \rangle - \langle \phi_0^{(0)} | \vec{r} | \phi_0^{(0)} \rangle \langle \phi_{-1}^{(1)} | \phi_{+1}^{(1)} \rangle \right] \quad (2.136)$$

$$P_{\omega}^{(3)} = \frac{1}{4} \left[\langle \phi_0^{(0)} | \vec{r} | \phi_{+3}^{(3)} \rangle + \langle \phi_{-3}^{(3)} | \vec{r} | \phi_0^{(0)} \rangle + \langle \phi_{+1}^{(1)} | \vec{r} | \phi_{+2}^{(2)} \rangle + \langle \phi_{-2}^{(2)} | \vec{r} | \phi_{-1}^{(1)} \rangle + \langle \phi_0^{(2)} | \vec{r} | \phi_{+1}^{(1)} \rangle + \langle \phi_{-1}^{(1)} | \vec{r} | \phi_0^{(2)} \rangle - \langle \phi_0^{(0)} | \vec{r} | \phi_0^{(0)} \rangle \left(\langle \phi_{+1}^{(1)} | \phi_{+2}^{(2)} \rangle + \langle \phi_{-2}^{(2)} | \phi_{-1}^{(1)} \rangle \langle \phi_0^{(2)} | \phi_{+1}^{(1)} \rangle + \langle \phi_{-1}^{(1)} | \phi_0^{(2)} \rangle \right) - \left(\langle \phi_{+1}^{(1)} | \vec{r} | \phi_0^{(0)} \rangle + \langle \phi_0^{(0)} | \vec{r} | \phi_{-1}^{(1)} \rangle \langle \phi_{-1}^{(1)} | \phi_{+1}^{(1)} \rangle + \langle \phi_{+1}^{(1)} | \phi_{+1}^{(1)} \rangle + \langle \phi_{-1}^{(1)} | \phi_{-1}^{(1)} \rangle \right) \right] \quad (2.137)$$

$$P_{3\omega}^{(3)} = \frac{1}{4} \left[\langle \phi_0^{(0)} | \vec{r} | \phi_{+3}^{(3)} \rangle + \langle \phi_{-3}^{(3)} | \vec{r} | \phi_0^{(0)} \rangle + \langle \phi_{-1}^{(1)} | \vec{r} | \phi_{+2}^{(2)} \rangle + \langle \phi_{-2}^{(2)} | \vec{r} | \phi_{+1}^{(1)} \rangle - \langle \phi_0^{(0)} | \vec{r} | \phi_0^{(0)} \rangle \left(\langle \phi_{-2}^{(2)} | \phi_{+1}^{(1)} \rangle + \langle \phi_{-1}^{(1)} | \phi_{+2}^{(2)} \rangle \right) - \langle \phi_{-1}^{(1)} | \phi_{+1}^{(1)} \rangle \left(\langle \phi_0^{(0)} | \vec{r} | \phi_{+1}^{(1)} \rangle + \langle \phi_{-1}^{(1)} | \vec{r} | \phi_0^{(0)} \rangle \right) \right] \quad (2.138)$$

O primeiro e o segundo termo são os momentos de dipolo estático, $P_0^{(0)}$ (Equação 2.133), e induzido de primeira ordem, $P_{\omega}^{(1)}$ (Equação 2.134), respectivamente. O terceiro termo, $P_0^{(2)}$ (Equação 2.135), é o momento quadrático estático, responsável pelo fenômeno de retificação óptica. O quarto termo, que também antecede um fator quadrático do campo, $P_{2\omega}^{(2)}$ (de onde obtem-se os elementos do tensor primeira hiperpolarizabilidade) (Equação 2.136), é responsável pela geração do segundo harmônico. O quinto termo, que antecede um fator cúbico em relação ao campo, $P_{\omega}^{(3)}$ (Equação 2.137), é responsável pela dependência do campo na polarizabilidade. O sexto e último termo, $P_{3\omega}^{(3)}$ (Equação 2.138), é responsável pela geração do terceiro harmônico. (LANGHOFF, EPSTEIN e KARPLUS, 1972)

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 AVALIAÇÃO PRÉVIA DE PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ÓPTICAS NÃO-LINEARES DE DERIVADOS DE ESTILBENO LIGADOS COVALENTEMENTE A NANOTUBOS DE CARBONO DE PAREDE ÚNICA¹

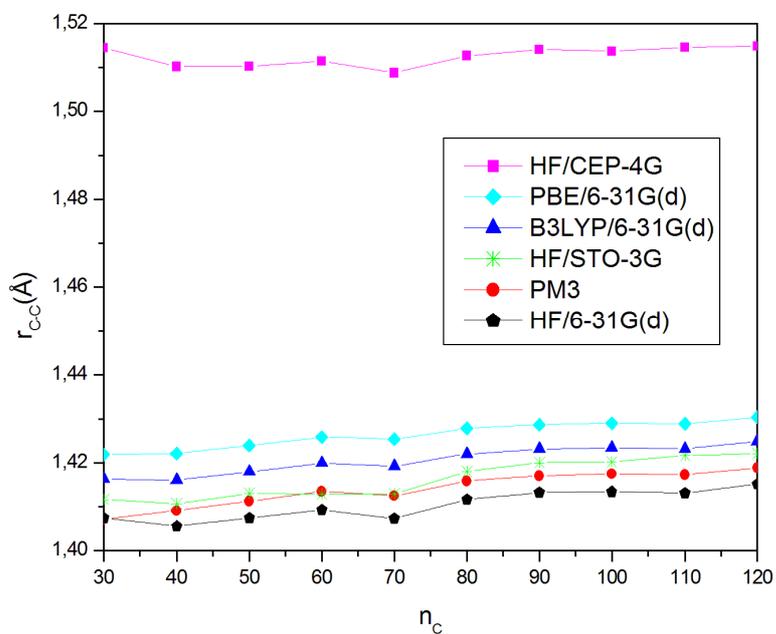
3.1.1 Propriedades Estruturais

Para a descrição de SWNTs, diversos autores vêm obtendo geometrias de equilíbrio através de métodos semi-empíricos utilizados isoladamente(DING, 2005) ou em cálculos híbridos (p.e. ONIOM).(KAR *et al.*, 2004) Encontram-se também, para estruturas de menor porte, cálculos *ab initio* efetuados no nível de teoria Hartree-Fock (HF)(WANBAYOR e RUANGPORNVISUTI, 2007) e teoria do funcional de densidade (DFT),(PETSALAKIS *et al.*, 2007) não sendo citado uma comparação sistemática entre tais métodos. Foi efetuado na primeira parte dessa dissertação uma avaliação prévia da metodologia para a descrição da estrutura de nanotubos de carbono de parede única, tomando como objeto de análise a espécie a(5,5), utilizando as aproximações semi-empírica PM3,(STEWART, 1989) o nível de teoria HF, com as funções de base CEP-4G,(CUNDARI e STEVENS, 1993) STO-3G(COLLINS *et al.*, 1976) e 6-31G(d)(GORDON *et al.*, 1982) e a DFT com os funcionais PBE(PERDEW, BURKE e ERNZERHOF, 1997) e B3LYP,(BECKE, 1988; LEE, YANG e PARR, 1988) ambos com a função de base 6-31G(d), como implementado no pacote computacional Gaussian, versão D.01.(FRISCH *et al.*, 2004)

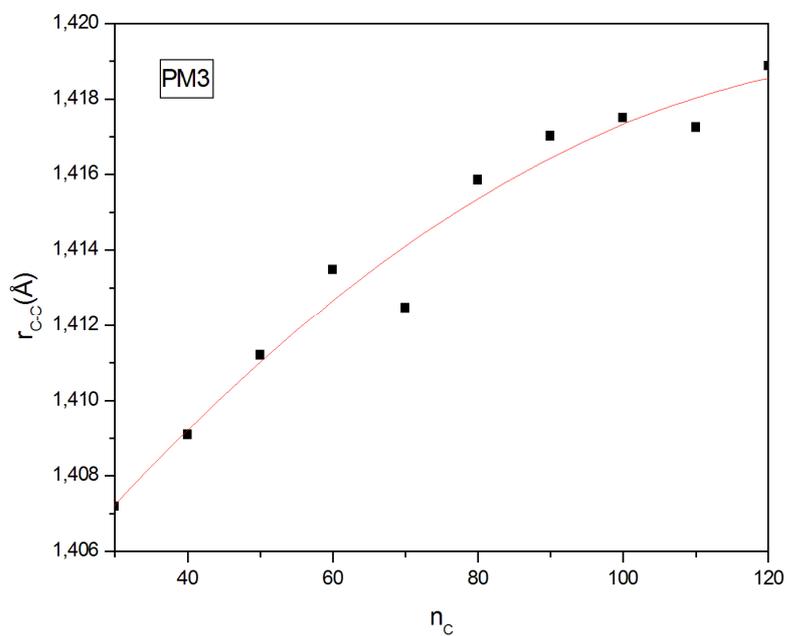
As extremidades da estrutura a(5,5) foram saturadas com átomos de hidrogênio, buscando-se inicialmente avaliar qual seria uma extensão razoável para a estrutura que representasse o sistema real, tendo em vista que suas extensões são da ordem de micrômetros ($1\mu\text{m}=10^{-6}\text{m}$), e para cálculos quânticos seriam desejáveis estruturas da ordem de angstroms ($1\text{Å}=10^{-10}\text{m}$). Foi utilizada a série a(5,5) $\text{C}_{30+10k}\text{H}_{20}$, com k inteiro variando de 0 a 9, a

¹ DA SILVA, A. M. et al. A. Estudo Teórico de Propriedades Ópticas Não-Lineares de Nanotubos de Carbono de Parede Única Quimicamente Modificados. **Química Nova**, São Paulo, 2009. v. 32, n. 2, p. 315-321.

exemplo da metodologia utilizada por Bettinger(BETTINGER, 2004) para avaliar interações entre um a(5,5) e flúor ou metileno, através de cálculos DFT. Com isto, a extensão das estruturas foi variada de 3 a 13 Å.



(a)



(b)

Figura 3.1 Distâncias médias CC para a estrutura a(5,5) em função do número de carbonos para diferentes métodos utilizados na otimização de geometria (a) e ampliação da escala do eixo das ordenadas para o método PM3 (b).

Foram observadas, para a série $a(5,5)$ $C_{30+10k}H_{20}$ selecionada e as metodologias citadas, as distâncias médias carbono-carbono (r_{CC}), como demonstrado na Figura 3.1a. Pode-se observar que, com exceção do método HF/CEP-4G, todas as aproximações teóricas mostram valores próximos para as distâncias médias de ligação, variando, em média, de no máximo 0,02 Å para cada valor de k .

Os valores fornecidos pelo método HF/CEP-4G mostraram-se superestimados em relação aos demais, sendo superiores a 1,50 Å. Em SWNTs as ligações possuem um caráter intermediário entre uma ligação simples e uma dupla, sendo em média de 1,44 Å. (SAITO, DRESSELHAUS M. S. e DRESSELHAUS G., 1998) Os valores fornecidos pelo método HF/CEP-4G encontram-se mais próximos das distâncias CC no diamante, de 1,54 Å. (SAITO, DRESSELHAUS e DRESSELHAUS, 1998) no qual existem apenas ligações simples, o que é contextualmente inconsistente.

A ampliação da escala para o eixo das ordenadas na Figura 3.1a permite observar um comportamento assintótico, no qual as distâncias médias de ligação CC tendem para um valor limite quando o número de carbonos e conseqüentemente a extensão da estrutura é aumentada (Figura 3.1b).

Analisando as distâncias CC com o recíproco do número de carbono ($1/n_c$), pode-se fazer uma estimativa dos valores das distâncias médias r_{CC} , quando n_c tende ao infinito ($r_{CC}(n_c \rightarrow \infty)$). Estas extrapolações para os diferentes métodos estão contidas na Tabela 3.1, na qual se pode observar que o método PM3 é significativamente equiparável aos funcionais PBE e B3LYP com a função de base estendida 6-31G(d). O valor absoluto para a distância $r_{CC}(n_c \rightarrow \infty)$ obtido com o método semi-empírico destoa em apenas 0,01 Å em relação às distâncias fornecidas pelos funcionais e mostrou parâmetros de ajuste linear, tais como o quadrado do coeficiente de correlação ($R^2=0,920$) e desvio padrão ($\sigma=0,001$ Å), de qualidade superior em relação aos demais. A Tabela 3.2 trás um conjunto de correlações (valores do parâmetro R^2), considerando os valores médios de r_{CC} para diferentes pares de métodos. Fica claro em tal ilustração o quanto as distâncias médias fornecidas pelo método semi-empírico PM3 estão bem correlacionadas com aquelas obtidas no nível DFT, mais rigoroso no que diz respeito ao formalismo teórico, e o quanto o método HF/CEP-4G se mostrou destoante para a propriedade mencionada.

Contendo a maior estrutura avaliada 13 Å de extensão e estando a convergência para os valores das distâncias médias CC em seu início, pode-se intuir que seja plausível tomar para avaliação das demais propriedades uma estrutura $a(5,5)$ de extensão superior a esta, pois

assim, propriedades estruturais, tal como o diâmetro, já não estariam sofrendo influência tão significativa do comprimento do tubo.

Tabela 3.1 Valores das distâncias médias CC extrapoladas para o número de carbonos tendendo ao infinito e alguns parâmetros do ajuste linear.

Métodos	$r_{CC}(n_C \rightarrow \infty)$	σ (Å)	R^2
PM3	1,42	0,001	0,920
HF/	CEP-4G	1,51	0,002
	STO-3G	1,42	0,003
	6-31G(d)	1,42	0,002
	PBE/6-31G(d)	1,43	0,001
B3LYP/6-31G(d)	1,43	0,001	0,837

Tabela 3.2 Matriz de correlação das distâncias médias r_{CC} dos nanotubos de carbono obtidas para diferentes pares de métodos utilizados para otimização de geometria. Os quadrados dos coeficientes de correlação (R^2) são apresentados.

	PM3	HF/			PBE/	B3LYP/
		CEP-4G	STO-3G	6-31G(d)	6-31G(d)	6-31G(d)
PM3	1	0,237	0,876	0,874	0,988	0,976
HF/	CEP-4G	1	0,506	0,573	0,292	0,349
	STO-3G		1	0,947	0,901	0,922
	6-31G(d)			1	0,912	0,945
	PBE/6-31G(d)				1	0,996
B3LYP/6-31G(d)						1

Tomando o método PM3 como um método computacionalmente barato e satisfatório para a descrição das estruturas, avaliou-se a densidade de carga sobre cada átomo da espécie tomada para estudo a(5,5) $C_{170}H_{20}$ (20 Å de comprimento, $k = 14$). A saturação das extremidades da estrutura com átomos de hidrogênio causa um efeito de borda, o que proporciona um ambiente químico diferenciado nas regiões extremas do tubo. Para avaliar esse efeito, dividiu-se a estrutura em 17 seções transversais de átomos de carbono, cada uma contendo 10 átomos, sendo simbolizadas por letras latinas (de A a R). Devido à diferença de eletronegatividade entre os átomos de C e H, observou-se um acúmulo de carga de -2,4 u.a. sobre os átomos de C e consequentemente +2,4 u.a. de carga sobre os átomos de H, para carga total nula. A Figura 3.2 mostra em percentagem a distribuição de carga sobre cada seção de

átomos. Pode-se observar que mais de 70% da densidade de carga negativa encontra-se nas seções das extremidades A e R, diretamente ligadas aos átomos de hidrogênio. Na porção central da estrutura, de G a L, encontram-se densidades de carga mais baixas, sendo de 0,26% para a seção central I. Portanto, esta é uma região menos influenciada pelo efeito de borda, apta a receber a inserção covalente dos ligantes.

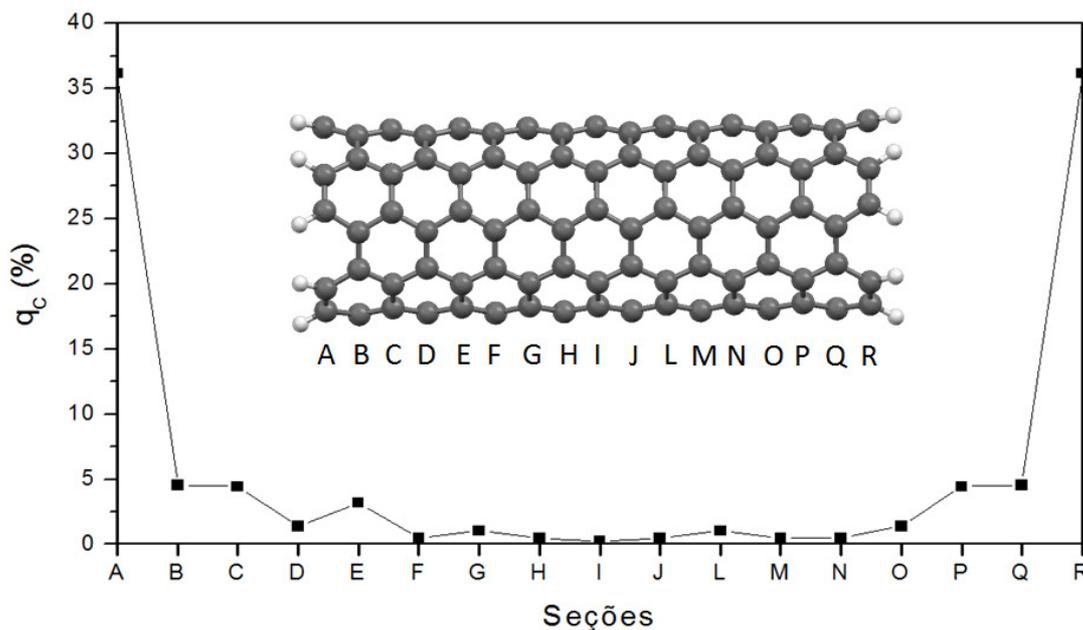


Figura 3.2 Divisão da estrutura em seções transversais de átomos de carbono e distribuição de cargas nas camadas seccionais em relação à carga total sobre os átomos de carbono.

3.1.2 Modelo Químico

Os derivados de estilbeno são estruturas interessantes para o contexto da óptica não-linear. (KANIS, RATNER e MARKS, 1994) Devido aos diferentes grupamentos que podem ser inseridos nas posições X e Y, (CHENG *et al.*, 1991; CHEN, MARDER e CHENG, 1994; AMATATSU e OHARA, 2003) como representado na Figura 3.3, eles podem apresentar uma significativa assimetria de carga, o que juntamente com a acentuada deslocalização eletrônica, devido às suas ligações conjugadas, podem conferir respostas NLO significativas para estas estruturas.

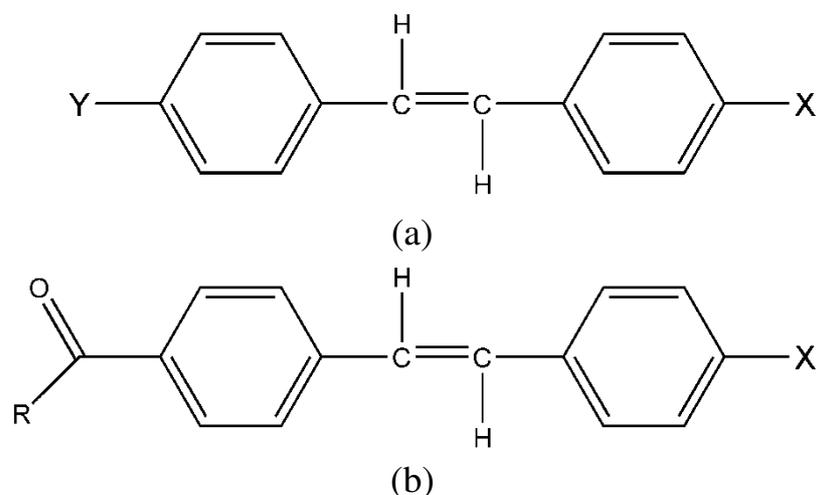
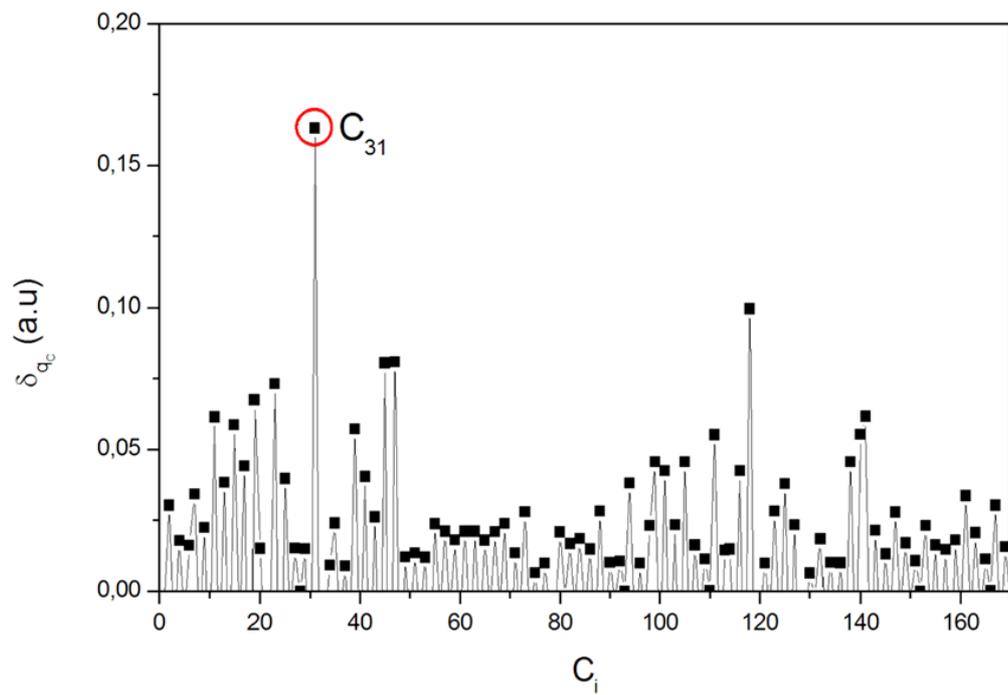


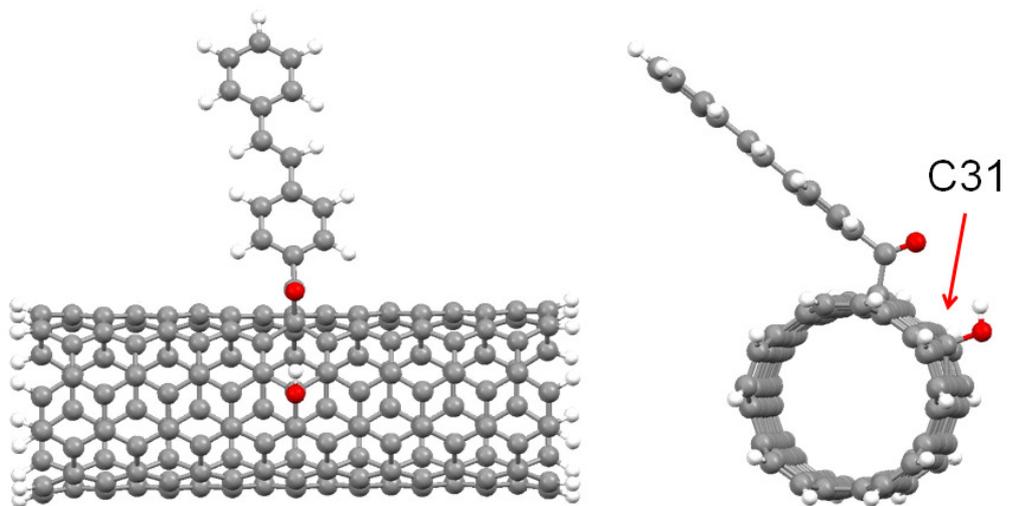
Figura 3.3 Estrutura geral dos estilbenos dissustituídos (a) e os utilizados no presente trabalho (b), sendo $R=OH$ ou $a(5,5)$ e $X=NH_2, OH, H, Cl$ ou NO_2 .

O modelo utilizado para a ligação dos derivados de estilbeno ao $a(5,5)$ considerou a “pré-existência” de um grupamento carboxila no tubo, ligado em um átomo de carbono com hibridização sp^3 da nanoestrutura, a exemplo do modelo utilizado por Veloso e colaboradores. (VELOSO *et al.*, 2006) Para que a carga do tubo fosse nula e sua multiplicidade unitária, adicionou-se também uma hidroxila em sua superfície, como é comum em CNTs oxidados. A posição de ligação da hidroxila foi definida seguindo o seguinte procedimento. A partir da inserção dos derivados de estilbeno, avaliou-se a variação da densidade de carga sobre cada átomo de carbono do tubo ($\delta_{q_c} = q_{C_m} - q_{C_n}$) modificado (q_{C_m} , carga total igual a +1 u.a.) e não modificado (q_{C_n} , carga total nula). Determinou-se assim o posicionamento da hidroxila nos átomos de menor densidade de carga, para cada sistema $a(5,5)$ -STB-X, sendo esta posição coincidente para todos os substituintes, independente do grupamento X (Figura 3.4). A Figura 3.5 representam de forma mais detalhada a construção do modelo.

A inserção covalente do ligante (STB-X) no nanotubo de carbono provoca mudanças estruturais importantes, independente do grupamento X, portanto, os resultados discutidos a seguir possuem um caráter geral para a série de moléculas estudadas, como pode ser observado na Tabela 3.



(a)



(b)

Figura 3.4 Variação das cargas eletrônicas de Mulliken sobre cada átomo antes e depois a inserção do derivado de estilbeno STB-H (a) e estrutura otimizada (PM3) ilustrando as posições de cada grupamento no modelo proposto (b).

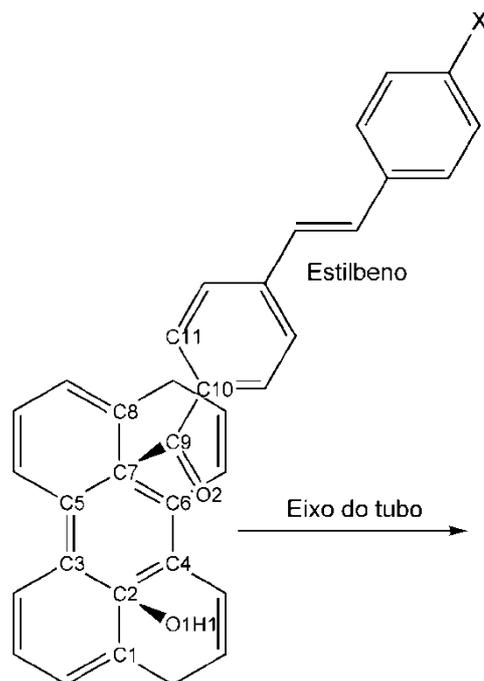


Figura 3.5 Seção do nanotubo de carbono a(5,5) modificado com o substituinte. Em destaque está representado o esquema de numeração utilizado no texto.

Os átomos de carbono participantes das ligações com os substituintes (C2 e C7, Figura 3.5), antes com hibridização sp^2 , passam a ter características de carbono sp^3 , como pode ser observado através da média dos comprimentos das ligações CC ($=1,53\text{\AA}$) e ângulos de ligação ($=109,8^\circ$) envolvendo os átomos de carbono C1 a C8. Devido ao posicionamento dos átomos, existe uma interação fraca entre o oxigênio da carbonila e o hidrogênio da hidroxila, sendo $r_{O_2H_1} = 3,33\text{\AA}$. Outra característica importante é a conformação da estrutura do estilbeno em relação à carbonila. O valor do ângulo diedro $\delta_{O_2C_9C_{10}C_{11}}$ foi de $83,9^\circ$, mostrando que esses dois grupamentos são arranjados de forma perpendicular, possivelmente devido à proximidade que resultaria entre os átomos de hidrogênio do ligante e a superfície do tubo.

Tabela 3.3 Parâmetros estruturais para as regiões vicinais à interação do nanotubo com os ligantes cromóforos (a(5,5)-STB-X). Distâncias em angstrom e ângulos em graus.

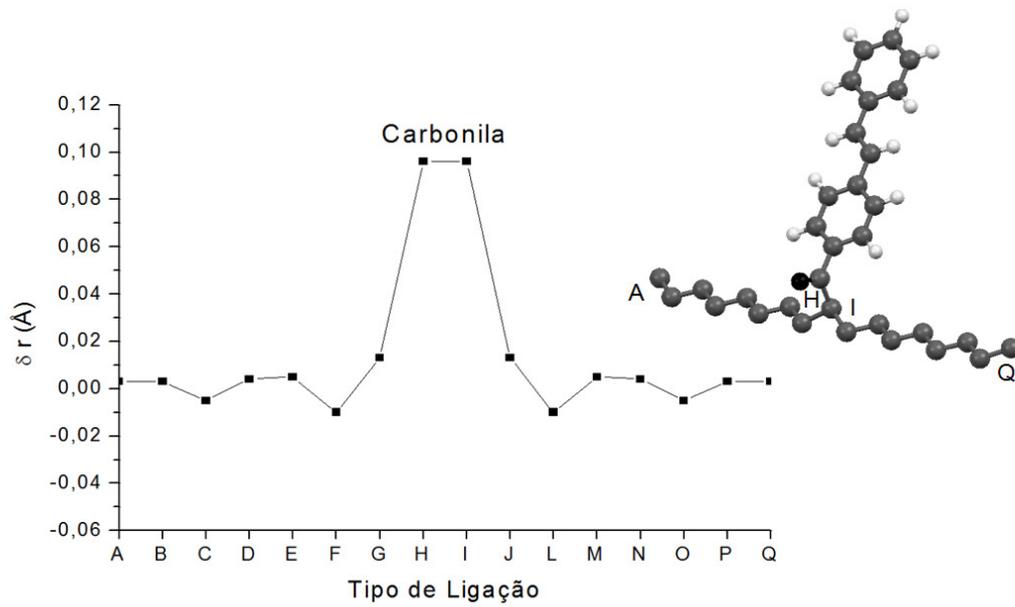
Parâmetros ^{a,b}	
r_{C7C9}	1,56
\bar{r}_{C5C7} C6C7 C8C7	1,52
r_{O2O1}	1,42
\bar{r}_{C1C2} C3C2 C4C2	1,53
r_{O2H1}	3,33
\bar{Z}_{C5C7C9} C6C7C9 C8C7C9	109,8
\bar{Z}_{C1C2O1} C3C2O1 C4C2O1	109,8
$\delta_{O2C9C10C11}$	83,9
$\delta_{C8C7C9C10}$	1,14

a: Ver esquema de numeração na Figura 3.5.

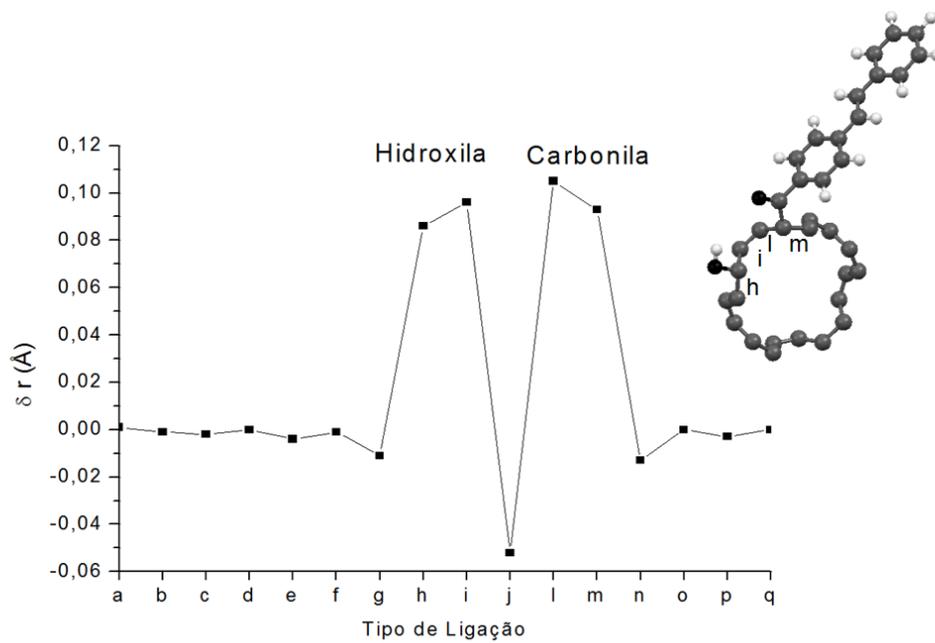
b: Os resultados independem do substituinte X.

Com o objetivo de verificar a extensão dos defeitos estruturais na superfície da nanoestrutura, ocasionadas devido à presença do ligante, avaliaram-se nas direções longitudinal (Figura 3.6a) e transversal (Figura 3.6b) as alterações nas distâncias CC, em relação à estrutura do tubo isolado (δr). A Figura 3.6a mostra claramente uma significativa alteração nas distâncias de ligação envolvendo os átomos ligados ao carbono no qual está inserido o derivado do estilbeno (ligações H e I), no entanto, na direção longitudinal, o defeito se estende apenas por quatro ligações CC (de G a J na Figura 3.6a).

Pode-se observar na Figura 3.6b, que o defeito na direção transversal também é mais significativo nas proximidades dos átomos de carbono ligados ao derivado do estilbeno (ligações h a m). Este efeito mostrou-se também localizado nas regiões próximas aos ligantes.



(a)



(b)

Figura 3.6 Variação dos comprimentos de ligação CC para o tubo a(5,5)-STB-H em relação ao tubo não modificado. Análise na direção longitudinal (a) e análise na direção transversal (b). As letras A-Q e a-q representam as ligações CC e são discutidas no texto.

3.1.3 Propriedades Ópticas Não-Lineares

Os cálculos dos elementos do tensor da primeira hiperpolarizabilidade (β_{ijk}) foram efetuados utilizando os métodos CPKS e TDHF como implementado nos pacotes computacionais Gaussian-03(FRISCH *et al.*, 2004) e MOPAC-07,(JAMES, 2007) respectivamente. Os valores de $\langle\beta\rangle$ estão contidos na Tabela 3.4, sendo eles obtidos para os substituintes livres (HOOC-STB-X) e para os tubos modificados (a(5,5)-STB-X). Pode-se observar na Tabela 3.4 que os cálculos em ambos os níveis de teoria atribuíram valores baixos para o $\langle\beta\rangle$ do tubo isolado ($<4,5 \times 10^{-30} \text{cm}^5 \text{esu}^{-1}$), consistente com a alta simetria do sistema (D_{5h}). Ambos os métodos mostraram-se destoantes do ponto de vista quantitativo, apresentando, de forma geral, tendências equivalentes.

Tabela 3.4 Primeira hiperpolarizabilidade média ($\langle\beta\rangle$) calculada com os métodos PM3 e SVWN/6-31G(d)//PM3. Os valores da energia do campo ($E = \hbar\nu$) estão representados na segunda linha em eV.

	PM3		SVWN/6-31G(d)//PM3
	0,00	0,65	0,00
HOOC-STB-NO ₂	9,0	12,0	40,1
HOOC-STB-Cl	26,3	30,3	62,1
HOOC-STB-H	14,7	18,2	37,7
HOOC-STB-OH	26,8	33,3	79,6
HOOC-STB-NH ₂	42,8	52,5	110,1
a(5,5)	0,0	0,0	4,5
a(5,5)-STB-NO ₂	32,8	45,3	27,2
a(5,5)-STB-Cl	13,8	15,0	67,7
a(5,5)-STB-H	6,0	7,0	54,1
a(5,5)-STB-OH	18,0	20,8	122,1
a(5,5)-STB-NH ₂	33,2	41,2	187,5

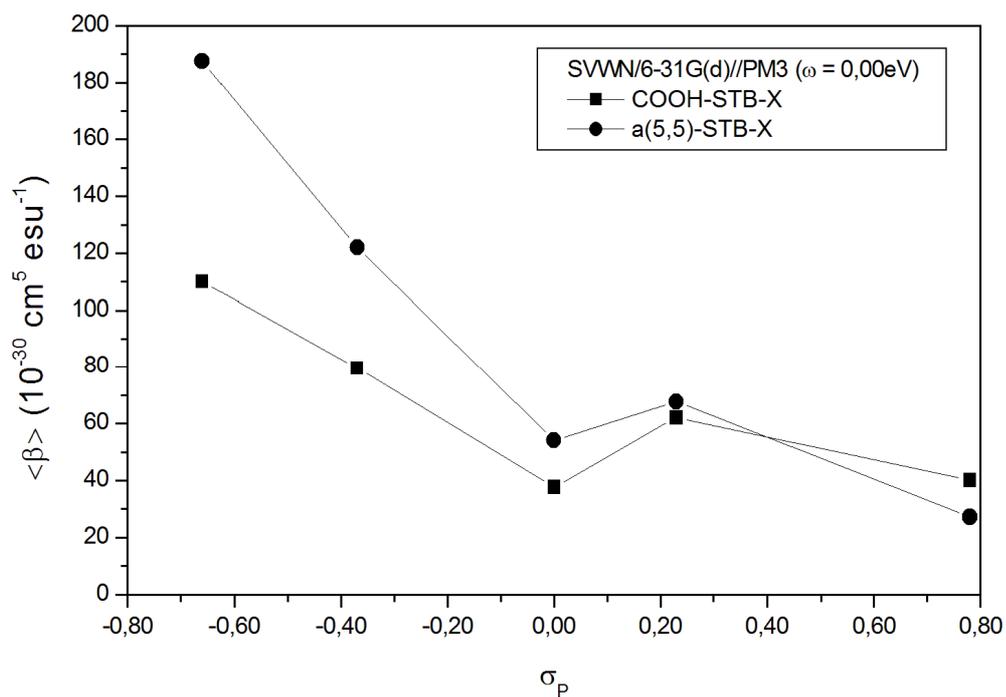
Na Figura 3.7 os resultados são representados na forma de gráficos de dispersão, com o substituinte X descrito pelo parâmetro eletrônico de Hammett (σ_p).(HANSCH, LEO e

TAFT, 1991) Os valores de σ_p foram definidos por Hammett a partir das constantes de ionização do ácido benzóico, como mostrado na equação abaixo (Equação 3.1).

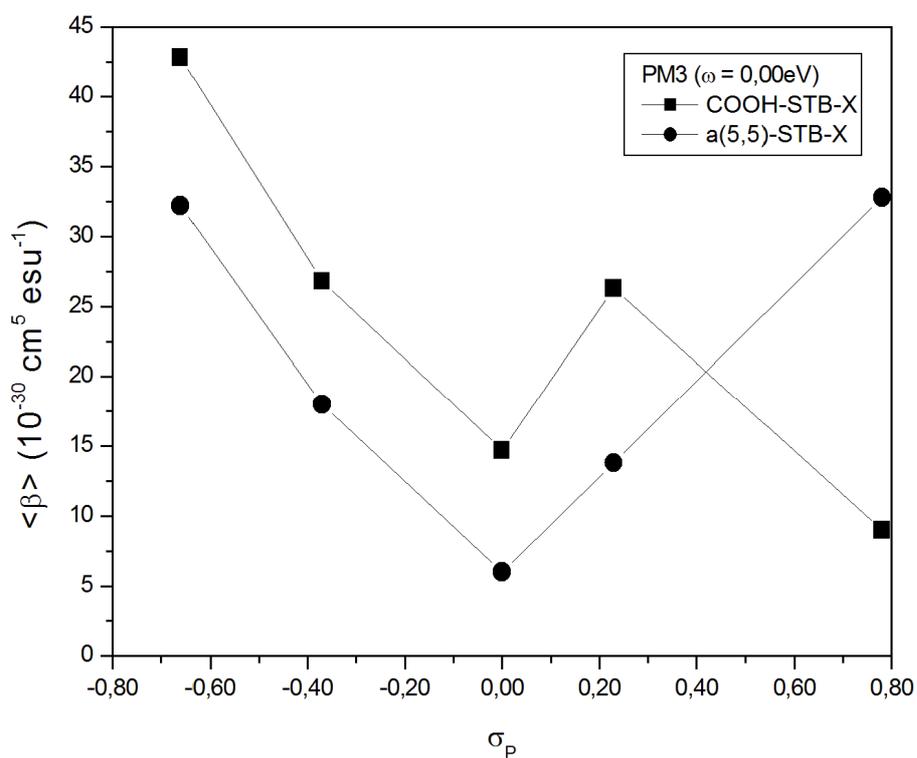
$$\sigma_p = \log K_X - \log K_H \quad (3.1)$$

Sendo K_H a constante de ionização em água a 25°C para o ácido benzóico e K_X a correspondente constante para o derivado substituído na posição *para*. O descritor σ_p pode ser interpretado como o efeito polar (eletrônico) exercido pelo substituinte X. Grupos doadores de elétrons possuem $\sigma_p < 0$ e grupos aceptores de elétrons $\sigma_p > 0$, sendo a magnitude do valor absoluto uma medida da extensão do efeito eletrônico. Para os sistemas considerados no presente estudo, σ_p apresenta valores na faixa de -0,66 (X=NH₂, doador de elétrons forte) a 0,78 (X=NO₂, acceptor de elétrons forte).

Os derivados de estilbeno representados na Figura 3.3 contêm o grupo CO₂R em uma das extremidades, o qual possui características aceptoras de elétrons independente do grupo R ($\sigma_p \sim 0,5$, ver ref. 22). Portanto, é esperado um aumento de $\langle \beta \rangle$ para análogos em que o substituinte X é um doador de elétrons ($\sigma_p < 0$). Esse comportamento pode ser observado na Figura 3.7a para o nível de teoria DFT-SVWN/6-31G(d)//PM3. No nível DFT, $\langle \beta \rangle$ (em unidades de $10^{-30} \text{ cm}^5 \cdot \text{esu}^{-1}$) varia de 37,7 (X=H) a 110,1 (X=NH₂) para os derivados de estilbeno livre e de 54,1 (X=H) a 187,5 (X=NH₂) para os nanotubos modificados. Apesar da menor sensibilidade dos valores de $\langle \beta \rangle$ no nível PM3 (ver Figura 3.7b e Tabela 3.4), o comportamento qualitativo é equivalente aos resultados DFT, mostrando um crescimento linear da propriedade com o poder doador de elétrons do substituinte X (ver valores para os substituintes X=H, OH e NH₂). No nível DFT, com exceção do derivado com X=H ($\sigma_p=0$), a variação linear de $\langle \beta \rangle$ pode ser estendida para grupos aceptores de elétrons, com $\langle \beta \rangle$ diminuindo na ordem NH₂ > OH > Cl > NO₂ (ver Figura 7a).



(a)



(b)

Figura 3.7 Dependência da primeira hiperpolarizabilidade média ($\langle\beta\rangle$), com o parâmetro eletrônico de Hammett (σ_p), calculada no nível SVWN/6-31G(d)//PM3 (a) e para o nível PM3 (b), para os diferentes sistemas estudados.

Além do efeito do substituinte X no valor de $\langle\beta\rangle$ para os compostos analisados, é importante ressaltar as mudanças na propriedade em consequência da inserção dos derivados de estilbeno na superfície do nanotubo de carbono. Analisando os valores da Tabela 3.4, podem ser observadas tendências distintas em função do nível de teoria. No nível PM3 os valores de $\langle\beta\rangle$ diminuem para os nanotubos modificados e no nível DFT a propriedade é intensificada em relação ao derivado do estilbeno livre correspondente (ver Figura 3.7a). Os análogos com X=NO₂ desviam desse comportamento geral em ambos os níveis de teoria. É interessante notar que no nível PM3 a diminuição nos valores de $\langle\beta\rangle$ é praticamente constante para X=Cl, H, OH e NH₂, estando na faixa de $8-13 \times 10^{-30} \text{ cm}^5 \text{esu}^{-1}$. Entretanto, no nível DFT-SVWN/6-31G(d)//PM3 a taxa de crescimento de $\langle\beta\rangle$ é proporcional ao efeito doador de elétrons do substituinte X, variando de 6×10^{-30} (X=Cl, $\sigma_p=0,23$) a $78 \times 10^{-30} \text{ cm}^5 \text{esu}^{-1}$ (X=NH₂, $\sigma_p=-0,66$). Em uma última análise, a dependência de $\langle\beta\rangle$ com a frequência do campo aplicado foi avaliada no nível PM3. Os resultados são apresentados na Tabela 3.4 para a energia do campo igual a 0,65eV. Como pode ser observado, as variações são pequenas nesse nível de teoria, inferiores a 30%, sendo o comportamento qualitativo similar ao obtido para a energia nula do campo. É importante realçar as limitações do nível PM3, as quais não permitem uma análise quantitativa e definitiva do efeito do campo externo nos valores da primeira hiperpolarizabilidade. Entretanto, do ponto de vista qualitativo, os resultados mostraram que os valores de $\langle\beta\rangle$ calculados para $\hbar\omega = 0,00eV$, em ambos os níveis de teoria, devem ser inferiores aos valores observados, colocando os sistemas estudados como potenciais agentes para aplicação em óptica não linear.

Finalmente, a Figura 3.8 ilustra os resultados discutidos anteriormente para o nível DFT, evidenciando o efeito do substituinte X e do nanotubo de carbono nos valores de $\langle\beta\rangle$, dentro da aproximação estática. Para os tubos modificados com derivados do estilbeno contendo grupos doadores de elétrons (X=NH₂) na posição 4, os valores de $\langle\beta\rangle$ são expressivos dentro do contexto de sistemas com potencial em NLO ($\langle\beta\rangle=187,5 \times 10^{-30} \text{ cm}^5 \text{esu}^{-1}$ para a(5,5)-STB-NH₂). Como exemplo, esquaraínas não simétricas sintetizadas por Cheng e colaboradores,(CHENG *et al.*, 1991) apresentaram valores da primeira hiperpolarizabilidade estática de $170 \times 10^{-30} \text{ cm}^5 \text{esu}^{-1}$. Esses compostos têm sido considerados candidatos atrativos para o desenvolvimento de novos materiais com diversas aplicações em NLO. Portanto, a proposta discutida no presente trabalho e os resultados de relação entre estrutura e

propriedade podem ser considerados como evidências no nível molecular para o planejamento de novos nanotubos de carbono quimicamente funcionalizados. Vale mencionar que os resultados aqui apresentados foram realizados para uma estrutura com diâmetro da ordem de 7Å e comprimento de 20Å. Propriedades ópticas de CNTs dependem da dimensão da estrutura, como descrito recentemente por JENSEN e colaboradores,(JENSEN, ASTRAND e MIKKELSEN, 2004) o que pode apontar temas futuros para estudo, como avaliar o efeito do comprimento e diâmetro em propriedades NLO de nanotubos modificados quimicamente.

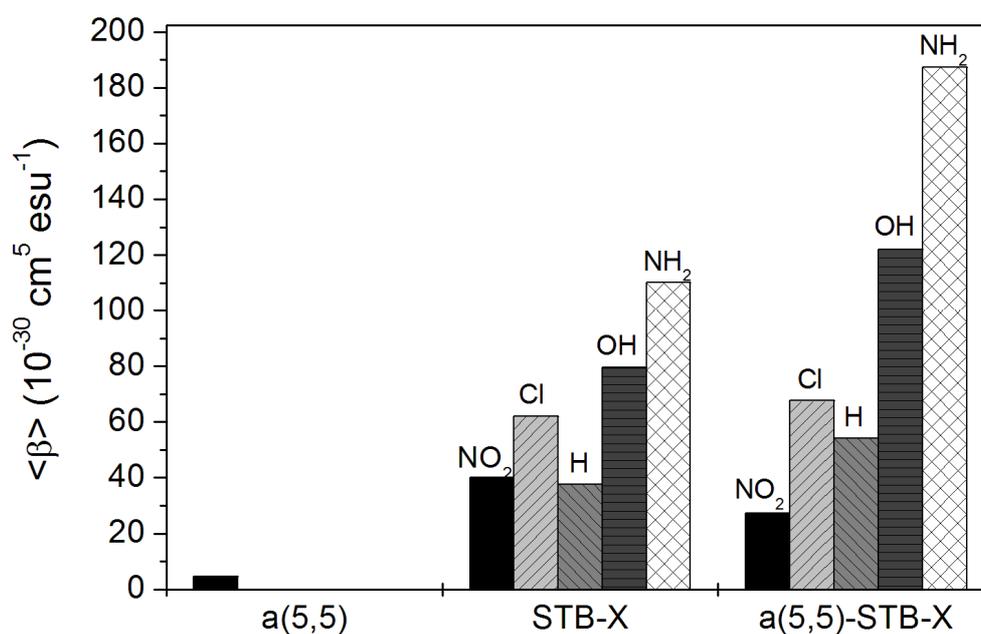


Figura 3.8 Valores de $\langle \beta \rangle$ calculados no nível SVWN/6-31G(d)//PM3 para os diferentes sistemas estudados.

3.2 PROPOSTA PARA UM POSSÍVEL PROCESSO DE OXIDAÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO DE PAREDE ÚNICA COM OXIGÊNIO MOLECULAR²

3.2.1 Modelo Químico

A obtenção de mecanismos de reações orgânicas pode ocorrer através de uma correta identificação do (s) produto (s) final (is) de reação e posteriormente a identificação das espécies intermediárias envolvidas no processo. Havendo o conhecimento dessas, podem-se realizar medidas de propriedades cinéticas, tais como constantes de velocidade, e assim determinar quais etapas elementares contribuem mais expressivamente para o tempo de ocorrência do processo global. Para química de CNTs, este algoritmo de obtenção de mecanismos reacionais ainda é significativamente dificultado, tendo em vista as dificuldades de identificação, a nível molecular, das espécies oriundas de processos reacionais. Para compostos orgânicos convencionais, pode-se comumente aplicar técnicas, tais como as espectroscopias vibracionais no infravermelho e Raman, espectroscopia de ressonância magnética nuclear (p.e. de ^1H e ^{13}C) e espectrometria de massa, para obtenção de uma gama de informações pertinentes à identidade química da espécie analisada, e, através de uma compilação dessas informações, tornar factível a proposição do “esqueleto molecular”.(SILVERSTEIN, 2006) Para CNTs, as dificuldades de proposições estruturais se dão resumidamente por dois fatores: (i) limitações na aplicabilidade de algumas técnicas de caracterização usuais e (ii) dificuldades de interpretação de dados experimentais existentes, devido à significativa complexidade estrutural desses sistemas.

Visando contribuir nessa direção, foi proposto um conjunto de etapas elementares que viabilizassem, a partir dos reagentes escolhidos, a obtenção das estruturas dos produtos de interesse (Figura 3.9). Os principais critérios utilizados para as estruturas intermediárias foram às considerações de todos os átomos de carbono pertencer ou a hibridação sp^2 ou sp^3 e a existência de espécies apenas de camada fechada (processos não radiculares). Os reagentes foram um SWNT a(5,5), O_2 (singlete) e H_2O .(NAGASAWA *et al.*, 2000; CHIANG *et al.*,

² Da Silva, A. M. et al. New Insights on Chemical Oxidation of Single-Wall Carbon Nanotubes: A Theoretical Study. **Journal of Physical Chemistry C**, Washington, Jun 2009. v. 113, n. 23, p. 10079-10084.

2001; BERMUDEZ e ERICSON, 2006; ARRAIS *et al.*, 2007; HARNON *et al.*, 2007) A utilização de oxigênio singlete está no fato de esta espécie já se encontrar em um estado eletrônico excitado, o que poderia reduzir a barreira de energia para estados de transições recorrentes e conferir uma maior estabilidade a produtos formados, quando comparado a utilização de oxigênio no estado fundamental tripleto. O ambiente reacional experimental considerado foi o processo oxidativo no qual amostras de SWNT são expostas ao ar ou misturas de O_2/H_2O a temperaturas de 250-650 °C e elevadas pressões.(NAGASAWA *et al.*, 2000; CHIANG *et al.*, 2001; BERMUDEZ e ERICSON, 2006; ARRAIS *et al.*, 2007; HARNON *et al.*, 2007)

O processo global foi dividido em três caminhos reacionais (Figuras 3.10, 3.11 e 3.13), onde a numeração dos átomos atribuídos ao produto final de cada um deles é também válida para as demais espécies do caminho. Em relação ao caminho 1 (Figura 3.10), a etapa de passagem da espécie A1 para a espécie A2 envolve a adsorção química de uma molécula de O_2 (singlete) a uma dupla ligação pertinente ao SWNT (a(5,5)), como divulgado por Hamon *et al.*(HARNON *et al.*, 2007) e Grujicic *et al.*(GRUJICIC *et al.*, 2003) Com isto, há a formação de um peróxido orgânico, cujas características químicas para estas espécies, quando associadas a estruturas orgânicas convencionais, são uma instabilidade acentuada, podendo sofrer decomposições oriundas de perturbações externas térmicas ou mecânicas. Sendo assim, pode-se supor uma quebra das ligações carbono-carbono, ligados aos oxigênios, e uma quebra da ligação oxigênio-oxigênio, o que leva à espécie A3, como descrito por Akdim *et al.*(AKDIM, DUAN e PACHTER, 2003) e Moon *et al.*(MOON *et al.*, 2002) Devido a uma significativa deslocalização eletrônica em SWNT armchairs (metálicos), pode-se supor a existência de estruturas canônicas de ressonância para a espécie A3, como a espécie zwitteriônica ilustrada na Figura 3.10. Esta, por sua vez, pode dar origem a dois novos processos. Considerando uma possibilidade de rearranjo na espécie A3, com um ataque nucleofílico intramolecular, isto levaria à formação da espécie A4, que, com a interação com uma molécula de vapor de água poderia levar à espécie A5 (Figura 3.10).

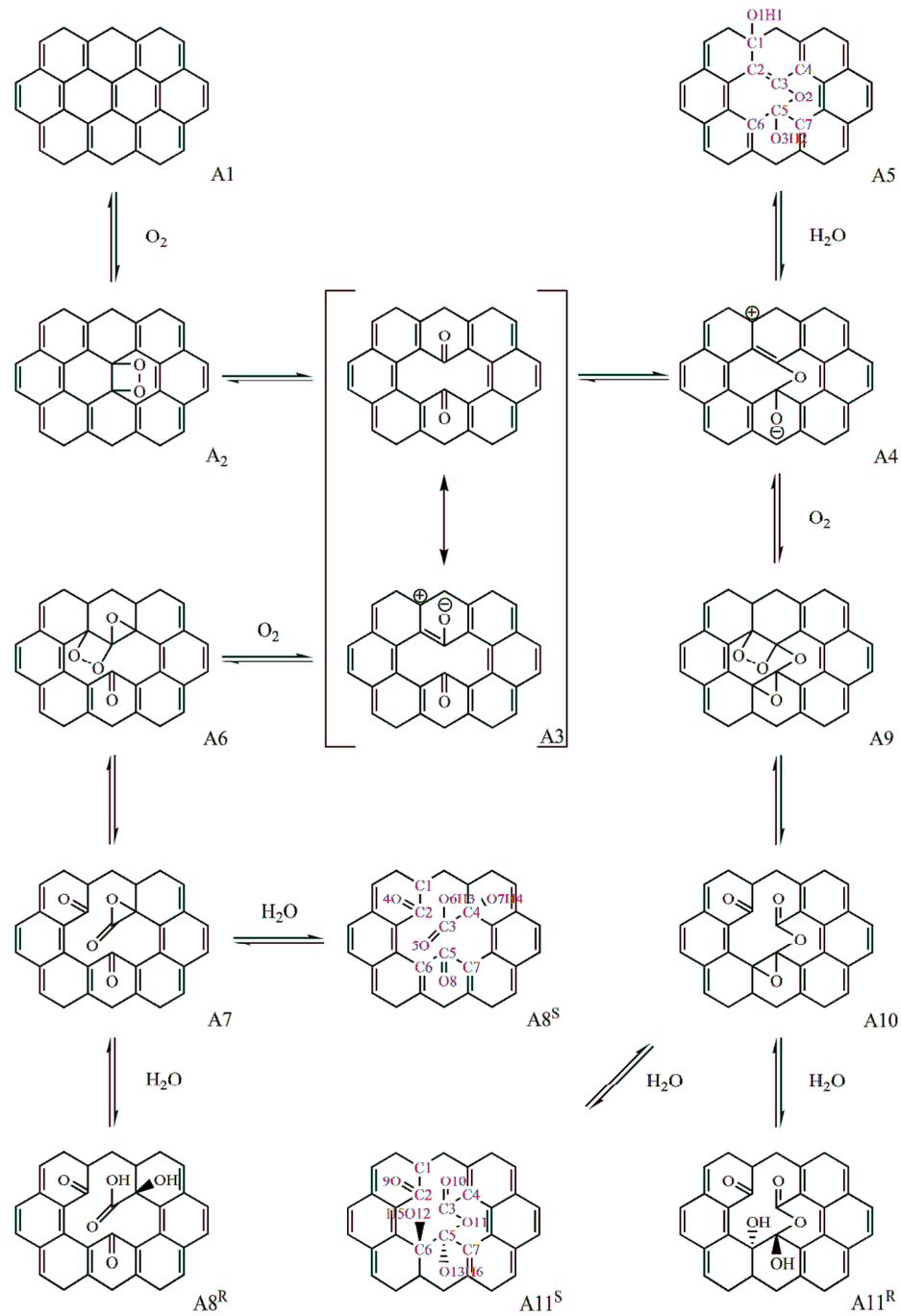


Figura 3.9 Conjunto de etapas elementares propostas para interação de um SWNT a(5,5), O_2 (singlete) e H_2O , em um meio reacional de condições drásticas.

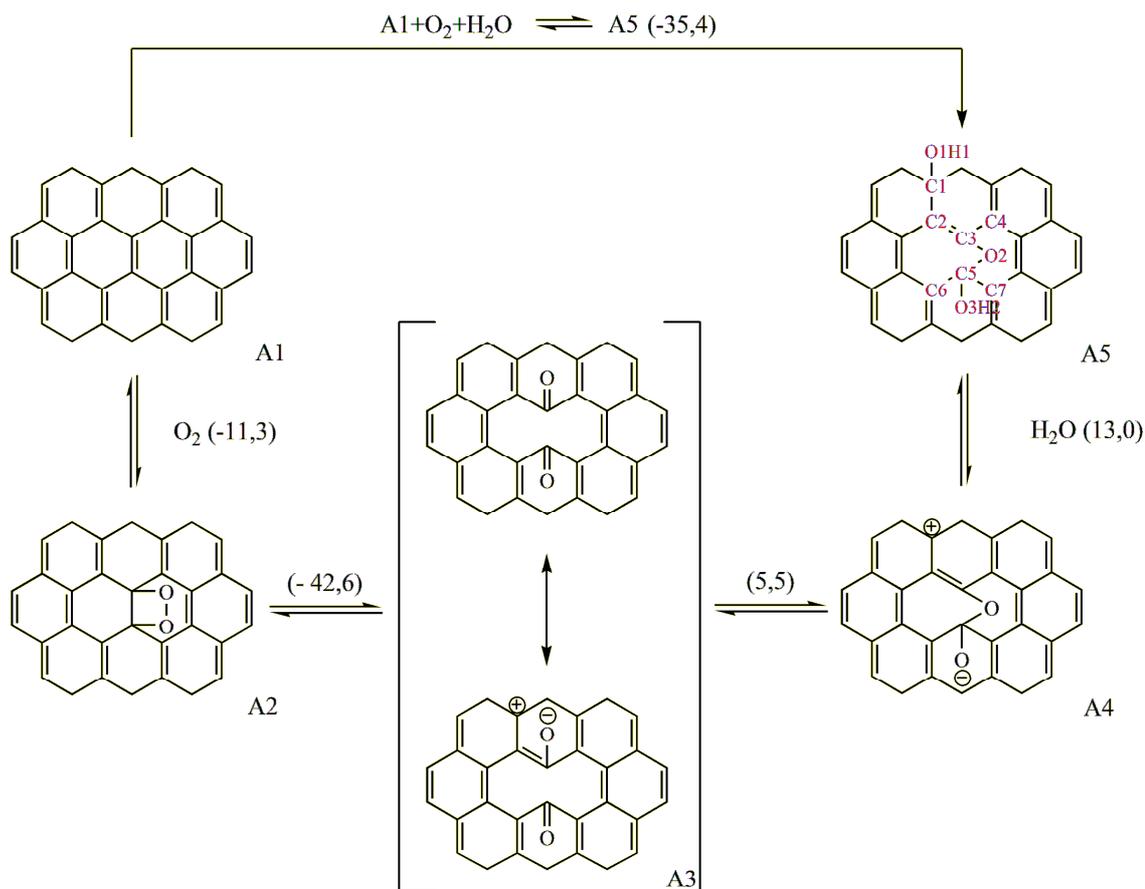


Figura 3.10 Caminho reacional 1. Os valores entre parênteses representam as respectivas energias livre de Gibbs ($Kcal\ mol^{-1}$) de cada passagem, calculadas com a metodologia B3LYP/6-31G(d). A numeração presente na estrutura A5 é válida para todas as espécies desse subprocesso.

Em relação ao caminho 2 (Figura 3.11), considerando a espécie A3 na forma zwitteriônica como ponto de partida, pode-se supor a sua interação com uma nova molécula de oxigênio que, a princípio, poderia interagir com qualquer dupla ligação presente na estrutura. Porém, interagindo o oxigênio molecular com a dupla ligação vicinal ao oxigênio aniônico, isto levaria à espécie A6. Devido à proximidade de densidades eletrônicas elevadas nos átomos de oxigênio nesta espécie, torna-se viável que a carga negativa, antes presente no oxigênio aniônico, se disperse ao longo das ligações conjugadas π , o que levaria a formação de um grupamento funcional epóxido (Figura 3.11). O processo de quebra de ligações existente na passagem da espécie A2 para a espécie A3, agora na espécie A6, poderia se repetir, o que levaria à espécie A7. Esta, por sua vez, passaria a apresentar uma porção estrutural semelhante a uma α -lactona, conhecida também por sua significativa instabilidade. Devido ao fato dos átomos de carbono pertencentes à estrutura da α -lactona estarem ligados a átomos de oxigênio, que são muito eletronegativos, estes estariam significativamente

susceptíveis a ataques nucleofílicos, o que poderia ocorrer com a colisão de um oxigênio de uma molécula de vapor de água (Figura 3.11). Poderiam ocorrer duas possibilidades de colisão, o que levaria à formação das espécies $A8^R$, caso o ataque nucleofílico da água se desse no carbono C3, e $A8^S$, caso o ataque se desse no carbono C4, ambos pela parte interna da estrutura. Estes são isômeros espaciais ópticos, considerando os eixos de referência ilustrados na Figura 3.12a. As espécies $A8^R$ e $A8^S$ possuem uma porção de suas estruturas análogas à de ácidos α -hidroxi-carboxílicos, o que é de fundamental importância para química de CNTs, pois vários processos de substituição nucleofílica à carbonila passam a ser possíveis. (BANERJEE, HEMRAJ-BENNY e WONG, 2005)

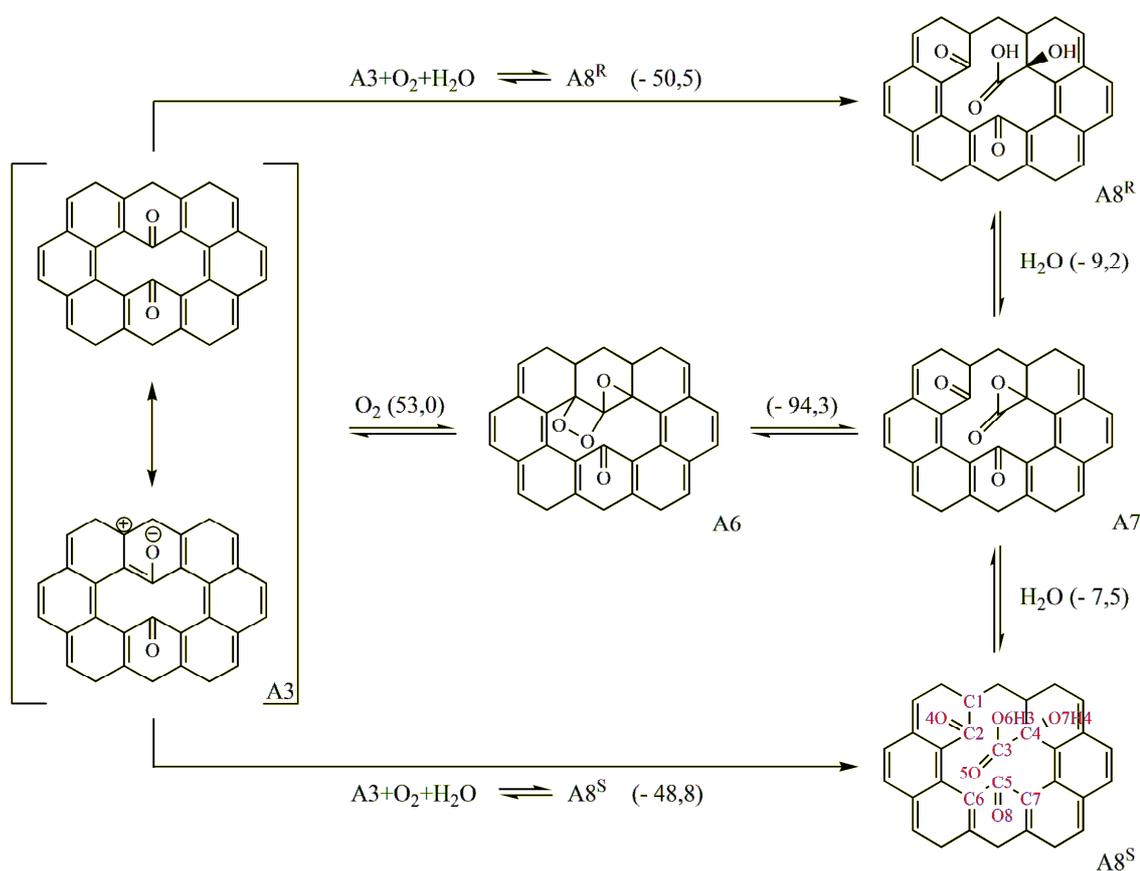


Figura 3.11 Caminho reacional 2. Os valores entre parênteses representam as respectivas energias livre de Gibbs ($Kcal\ mol^{-1}$) de cada passagem, calculadas com a metodologia B3LYP/6-31G(d). A numeração presente na estrutura $A8^S$ é válida para todas as espécies desse subprocesso.

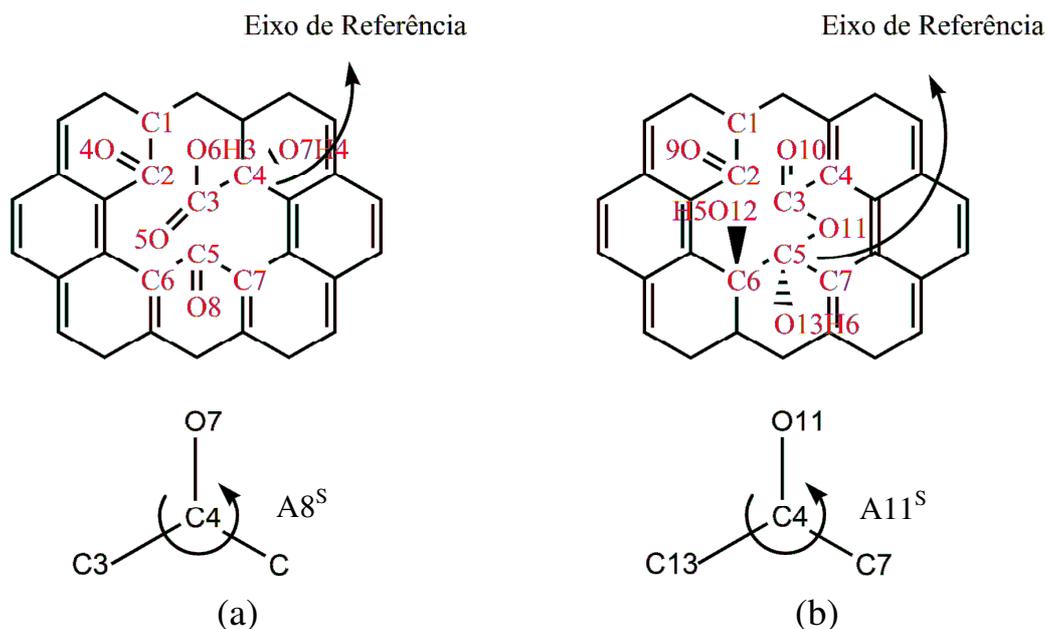


Figura 3.12 Eixo de referência para atribuição da nomenclatura absoluta R e S para os isômeros A8 (a) e A11 (b).

Em relação ao caminho 3 (Figura 3.13), uma interação da espécie A4 com uma nova molécula de oxigênio, como discutido na passagem entre as espécies A3 e A6, levaria à espécie A9. Com um processo de quebra de ligações semelhante à passagem das espécies A6 para a espécie A7, a partir da espécie A9 obtém-se a espécie A10 (Figura 3.13). A interação desta, por sua vez, com uma molécula de vapor de água, através de um ataque nucleofílico aos átomos de carbono do epóxido presente na estrutura A10, pode levar às espécies A11^R, se a água interagisse com o carbono C6, e A11^S, se a água interagisse com o carbono C5, ambos ataques pela parte interna da estrutura. Estes também são isômeros espaciais ópticos, considerando o eixo de referência ilustrado na Figura 3.12b. Por fim, as espécies A11 apresentariam os grupamentos funcionais éster e hidroxilas de um diálcool vicinal (Figura 3.13).

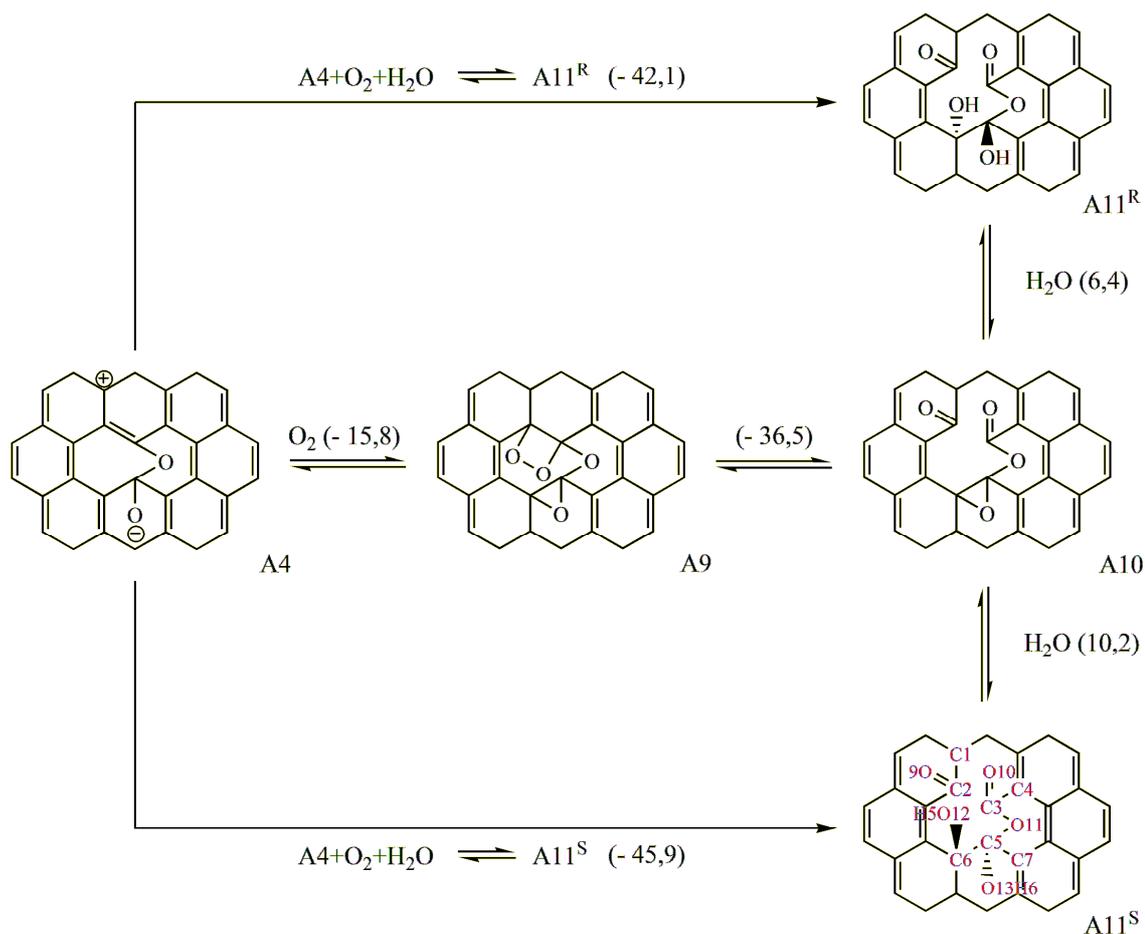


Figura 3.13 Caminho reacional 3. Os valores entre parênteses representam as respectivas energias livre de Gibbs ($Kcal\ mol^{-1}$) de cada passagem, calculadas com a metodologia B3LYP/6-31G(d). A numeração presente na estrutura $A11^S$ é válida para todas as espécies desse subprocesso.

Em suma, através do processo reacional proposto utilizando como material de partida as espécies a(5,5), O_2 (singleto) e H_2O , em elevadas temperaturas e pressões, pode-se obter as estruturas de um SWNT oxidado, contendo grupamentos funcionais comumente observados experimentalmente como produtos de oxidação, tais como hidroxilas, carbonilas, éteres, ésteres e carboxilas. Em especial, as carboxilas são de fundamental importância para a ativação química de SWNTs e obtenção de espécies subsequentes.

3.2.2 Propriedades Estruturais

Todas as estruturas discutidas aqui foram otimizadas no nível de teoria DFT com o funcional B3LYP(BECKE, 1988; LEE, YANG e PARR, 1988) e a o conjunto de funções de base padrão 6-31G(d).(GORDON *et al.*, 1982) Em relação ao caminho 1 (Figura 3.10), a Tabela 3.5 ilustra um conjunto de parâmetros selecionados para o SWNT primitivo (A1, ver Figura 3.14a) e suas espécies oxidadas (A2-A5, ver figura 3.14b). Da análise dos valores contidos nesta Tabela, pode ser observado que não há nenhuma alteração no comprimento médio de ligação CC ao longo do processo de oxidação, com \bar{r}_{CC} igual a 1,43Å. Isto significa que as ligações que tiveram seu comprimento aumentado foram contrabalanceadas por ligações que tiveram seu comprimento reduzido. O primeiro passo para a oxidação é a adsorção de O₂ no CNT, levando à estrutura A2. Nesta espécie o comprimento da ligação C3C5 aumentou de 1,45 (A1) para 1,59Å (A2) e o da ligação O2O3 de 1,22 (molécula de O₂) para 1,49Å (A2). O aumento destes comprimentos de ligação indicam o seu enfraquecimento, o que pode ser observado analisando o índice de Wiberg (Wbi, *Wiberg Index*),(DE GIAMBIAGI e BULTINCK, 2008) que diminuiu de 1,18 (A1) para 0,88 (A2), na ligação C3C5, e de 2,02 (molécula de ¹O₂) para 0,98, na ligação O2O3. Também é interessante notar que a espécie O₂ mostrou-se quimicamente ligada à superfície do tubo, com um fator de Wbi de 0,85 para as ligações C3O2 e C5O3 (A2), o que caracteriza uma ligação simples. Os parâmetros geométricos informados aqui para a espécie A2 ($r_{C3C5} = 1,59\text{Å}$, $r_{C3O2} = 1,48\text{Å}$ e $r_{O2O3} = 1,49\text{Å}$; Tabela 3.5) estão em bom acordo com os calculados por Moon et al.(MOON *et al.*, 2002) ($r_{CC} = 1,58\text{Å}$, $r_{CO} = 1,42\text{Å}$ e $r_{OO} = 1,46\text{Å}$), para um sistema a(6,6)-O₂, e também por Akdim et al.(AKDIM, DUAN e PACHTER, 2003) ($r_{CC} = 1,57\text{Å}$, $r_{CO} = 1,46\text{Å}$ e $r_{OO} = 1,51\text{Å}$), para um sistema a(5,5)-O₂ (h-h). Para a espécie A3, os parâmetros geométricos informados por de Akdim et al.(AKDIM, DUAN e PACHTER, 2003) ($r_{CC} = 2,79\text{Å}$, $r_{CO} = 1,21\text{Å}$ e $r_{OO} = 2,64\text{Å}$), para o sistema a(5,5)-O₂ (h-h), também estão de acordo com os valores calculados aqui ($r_{C3C5} = 2,71\text{Å}$, $r_{C3O2} = 1,23\text{Å}$ e $r_{O2O3} = 2,57\text{Å}$).

Para o caminho 2 (Figura 3.11), os parâmetros estruturais selecionados estão contidos na Tabela 3.6. A exemplo do caminho 1, não há alterações consideráveis nas distâncias médias CC ao longo do caminho. Pode-se também observar que, com a interação da espécie A3, supondo sua forma zwitteriônica, com uma nova molécula de O₂ (singlete), há a formação de um epóxido entre os átomos C3,O2 e C4 na espécie A6, cujo ângulo de ligação, após a

otimização de geometria, mostrou-se igual a $62,3^\circ$, que teve uma leve diminuição para $60,1^\circ$ na espécie A7.

Tabela 3.5 Caminho 1: Parâmetros estruturais calculados no nível B3LYP/6-31G(d) para a espécie a(5,5) primitiva (A1) e algumas de suas formas oxidadas (A2-A5). Os índices de ligação de Wiberg (Wbi) estão fornecidos entre parênteses. Distâncias em angstrom e ângulos em graus.

Parâmetros	Estruturas				
	A1	A2	A3	A4	A5
\bar{r}_{CC}	1,43	1,43	1,43	1,43	1,43
r_{C2C3}	1,42	1,49	1,48	1,41	1,36
r_{C3C4}	1,42	1,49	1,48	1,41	1,44
r_{C3C5}	1,45(1,18)	1,59(0,89)	2,71	2,38	2,31
\bar{r}_{C1C}					1,51
r_{C1O1}					1,46
r_{C3O2}		1,48(0,85)	1,23	1,34	1,38
r_{C5O2}		2,13	2,90	1,54	1,42
r_{C5O3}		1,48(0,85)	1,23	1,28	1,41
r_{O2H1}					3,80
r_{O2H2}					1,42
r_{O2O3}^a		1,49 (0,98) ^b	2,57	2,34	2,26
\bar{Z}_{O1C1C}					107,3
$\bar{Z}_{O3C5C(O)}^c$				110,3	106,8
\angle_{C2C3O2}		110,7	121,7	119,3	118,8
\angle_{C3O2C5}				111,2	111,3
$\delta_{C2C4C3O2}$		127,0	172,5	176,7	179,7

a: r_{OO} (molécula de O_2) = 1,22 Å.

b: Índice de ligação de Wiberg para a molécula de O_2 = 2,02

c: Ângulo médio entre o oxigênio O3, o carbono C5 e os outros átomos vicinais.

A diminuição de 1,53 (0,82, Wbi – ver Tabela 3.6) e $1,43\text{Å}$ (0,93, Wbi), para as ligações entre os átomos C2O4 e C3O5, na espécie A6, respectivamente, para 1,21 (1,84, Wbi) e 1,19 (1,82, Wbi) Å na espécie A7, ilustra a passagem da ligação de caráter simples (A6), para um caráter de ligação dupla (A7), fruto da quebra de ligação proposta entre os átomos C2 e C3 na espécie A6. O valor do ângulo diedro $\delta_{C2C5C4C3}$ de $73,7^\circ$ na espécie A7 representa o quanto o átomo de carbono C3, está fora do plano formado pelos átomos C2, C5

e C4, indicando que a parte inferior da carbonila formada pelos átomos C3 e O5 está mais exposta. O valor deste ângulo aumenta para $75,0^\circ$ na espécie A8^R, na qual a carboxila está voltada para a cavidade formada pelos átomos C2, C4 e C5 (Figura 5c), e $85,0^\circ$ na espécie A8^S. Na espécie A8^S este valor é mais acentuado devido ao efeito repulsivo entre a hidroxila O2H4, agora voltada para a cavidade já mencionada, e a carboxila C3O5O6H3. Pode-se observar que, tanto na espécie R (Figura 3.14c), quanto na A8^S (Figura 3.14d), existem grupamentos obstruindo a cavidade formada na parede do tubo pelo processo oxidativo. Isto vai de encontro com o trabalho experimental de Kuznetsova et al. (KUZNETSOVA *et al.*, 2000) que observaram um processo de “abertura e fechamento de portas” em SWNTs oxidados, quando os grupamentos oxigenados são removidos através de seu aquecimento a elevadas temperaturas no vácuo. Segundo os autores, a remoção dos grupamentos funcionais oxigenados desobstrui as cavidades formadas no processo oxidativo, o que facilitou, no trabalho citado, a inclusão de moléculas de xenônio (Xe). Nas espécies A8, o carbono C4 passa a ser tetraédrico, porém o ângulo entre o carbono C3 da carboxila e o oxigênio O7 na hidroxila, de $96,2^\circ$ na espécie R, passa a ser de $108,9^\circ$ na espécie A8^S.

Para o caminho 3 (Figura 3.13), os parâmetros estruturais selecionados estão contidos na Tabela 3.7. Para este caminho também não foi computada nenhuma alteração significativa nas distâncias médias C-C ao longo do processo. Novamente, a exemplo da espécie A3, a interação da espécie A4 com uma nova molécula de oxigênio molecular faz com que o oxigênio O12 disperse sua carga negativa ao longo da estrutura sp^2 da nanoestrutura, com a formação de um epóxido entre os átomos C5O12C6, dando origem à espécie A9. O ângulo de ligação neste epóxido de $62,6^\circ$ na espécie A9 teve um leve aumento para $63,7^\circ$ na espécie A10. A diminuição de 1,48 (0,66, Wbi) e 1,43Å (0,74, Wbi), para as ligações entre os átomos C2O9 e C3O10, na espécie A9, respectivamente, para 1,21 (1,82, Wbi) e 1,20Å (1,79, Wbi) na espécie A10, também ilustra a passagem da ligação de caráter simples (A9), para um caráter de ligação dupla (A10), fruto, a exemplo da estrutura A7, da quebra de ligação proposta entre os átomos C2 e C3 na espécie A9. O ângulo formado entre os átomos C3O11C5, inicialmente de $114,8^\circ$, sofre um aumento para $127,1$ e $118,7^\circ$ nas estruturas A11^R (Figura 3.14e) e A11^S (Figura 3.14f), respectivamente, indicando um maior relaxamento dessas estruturas nessa localidade, com a interação da estrutura A10 com as moléculas de água nas etapas subsequentes.

Tabela 3.6 Caminho2: Parâmetros estruturais calculados no nível B3LYP/6-31G(d) para as espécies A6 a A8. Os índices de ligação de Wiberg (Wbi) estão fornecidos entre parênteses. Distâncias em angstrom e ângulos em graus.

Parâmetros	Estruturas			
	A6	A7	A8 ^R	A8 ^S
\bar{r}_{CC}	1,43	1,43	1,43	1,43
r_{C2C3}	1,51(0,96)	3,31	2,88	3,95
r_{C3C4}	1,49	1,50	1,52	1,57
r_{C3C5}	2,90	3,72	3,48	4,33
r_{C5C6}	1,47	1,48	1,51	1,49
r_{C5C7}	1,48	1,48	1,52	1,50
r_{C2O4}	1,53(0,82)	1,21(1,84)	1,27	1,22
r_{C3O5}	1,43(0,93)	1,19(1,82)	1,20	1,20
r_{C5O3}	1,23	1,23	1,22	1,24
r_{O4H4}				2,27
r_{O3H4}				2,08
r_{O3O5}	2,53	2,84	2,88	5,28
r_{O4O5}^a	1,53(0,97) ^b	2,63	2,82	3,60
\bar{Z}_{O2C4C}^c			102,4	108,5
\angle_{C3O2C4}	62,3	60,1		
\angle_{C3C4O2}			96,2	108,9
$\delta_{C2C5C4C3}$	29,9	73,7	75,0	85,0

a: r_{OO} (molécula de O₂) = 1,22 Å.

b: Índice de ligação de Wiberg para a molécula de O₂ = 2,02

c: Ângulo médio entre o oxigênio O2, o carbono C4 e os outros átomos vicinais.

Por fim, ambos os átomos de carbono C5 e C6 passam a ter uma hibridação nominal sp^3 , o que pode ser evidenciado através de seus ângulo médios de ligação $\bar{Z}_{O13C5C(O)}$ e \bar{Z}_{O12C6C} , de 106,6 e 104,9°, na espécie A11^R, respectivamente, e de 108,0 e 110,4°, na espécie A11^S, respectivamente.

Tabela 3.7 Caminho3: Parâmetros estruturais calculados no nível B3LYP/6-31G(d) para as espécies A9 a A11. Os índices de ligação de Wiberg (Wbi) estão fornecidos entre parênteses. Distâncias em angstrom e ângulos em graus.

Parâmetros	Estruturas			
	A9	A10	A11 ^R	A11 ^S
\bar{r}_{CC}	1,43	1,43	1,43	1,43
r_{C2C3}	1,55(0,82)	2,78	2,78	2,73
r_{C3C4}	1,50	1,51	1,51	1,50
r_{C5C6}	1,49	1,52	1,55	1,54
r_{C5C7}	1,48	1,50	1,54	1,52
r_{C2O9}	1,48(0,66)	1,21(1,82)	1,21	1,21
r_{C3O10}	1,43(0,74)	1,20(1,79)	1,20	1,20
r_{C3O11}	1,40	1,36	1,36	1,35
r_{C5O11}	1,39	1,40	1,43	1,43
r_{C5O13}	1,41	1,40	1,40	1,41
r_{C6O12}			1,44	1,42
r_{O11H6}			2,31	
r_{O9O10} ^a	1,49 (0,47) ^b	2,63	2,62	2,69
$\bar{Z}_{O13C5C(O)}$ ^c			106,6	108,0
\bar{Z}_{O12C6C} ^d			104,9	110,4
$\angle_{C3O11C5}$	114,8	123,9	127,1	118,7
$\angle_{C5O12C6}$	62,6	63,7		

^a r_{OO} (molécula de O₂) = 1,22 Å.

^b Índice de ligação de Wiberg para a molécula de O₂ = 2,02

^c Ângulo médio entre o oxigênio O3, o carbono C5 e os outros átomos vizinhos.

^d Ângulo médio entre o oxigênio O6, o carbono C5 e os outros átomos vizinhos.

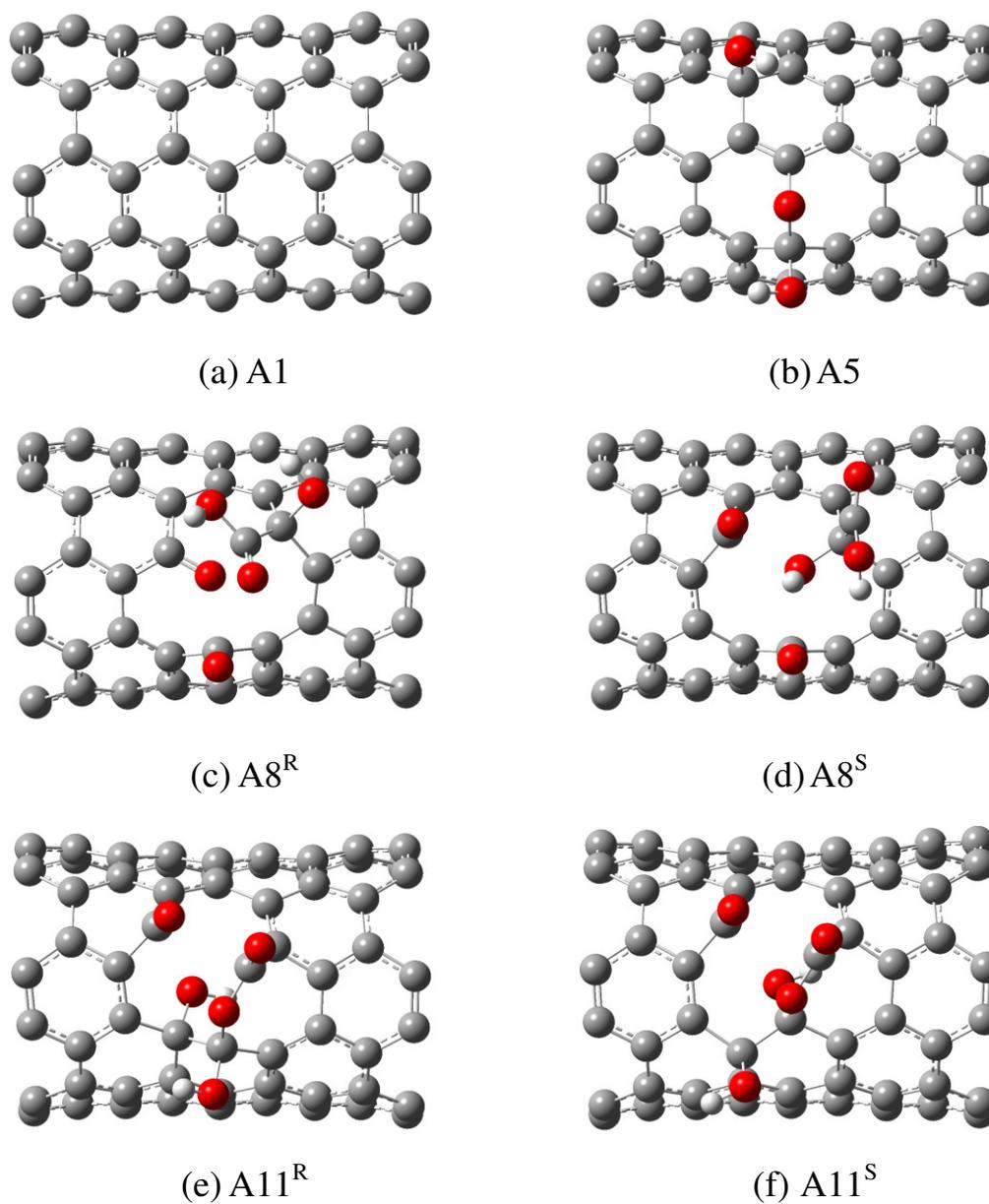


Figura 3.14 Nanotubo não oxidado A1 (a) e as espécies resultantes de sua oxidação A5 (b), R e S A8 (b e c) e R e S A11 (e e f). Todas as estruturas foram otimizadas no nível B3LYP/6-31G(d), em fase gás.

3.2.3 Propriedades Termodinâmicas

Há na literatura algumas discussões sobre a viabilidade da formação dos grupamentos -C-OH, -C=O, -C-O-C e -COOH, como produtos da reação de SWNTs e oxigênio molecular em solução ou em fase gás. De acordo com Arrais et al., (ARRAIS *et al.*, 2007) para oxidação de fulerenos, os resultados experimentais atestam a formação destas espécies. A Tabela 3.8 ilustra os valores calculados de energia de reação e dados termodinâmicos para a interação entre a espécie a(5,5) e oxigênio molecular singleto na presença de água. Todas as propriedades termodinâmicas discutidas aqui foram calculadas no nível de teoria DFT com o funcional B3LYP e a o conjunto de funções de base padrão 6-31G(d). Para o caminho 1 (Figura 3.10; Tabela 3.8), a adsorção química de O₂ na parede do tubo (A1 → A2) é energeticamente favorável, com $\Delta E = -16,9$ Kcal/mol. Quando as correções térmicas são incluídas, a energia livre de Gibbs (ΔG) é predita ser igual a -11,3 Kcal/mol, com a contribuição entrópica apresentando um papel significativo na diminuição da espontaneidade do processo (ver Tabela 3.8). Vale mencionar que na interação O₂...CNT ocorre um processo de transferência de carga de 0,76e do tubo para a molécula de oxigênio. A conversão de A2 na espécies A3 também se mostrou bastante favorável, com $\Delta G = -42,6$ Kcal/mol. A espécie A3 é comumente observada como produto de oxidação, o que pode, a princípio, ser justificado pela significativa espontaneidade ilustrada pela energia livre de Gibbs. O processo de equilíbrio que envolve os isômeros A3 e A4 é deslocado ligeiramente para a espécie A3, sendo $\Delta G = 5,5$ Kcal/mol em fase gás. Finalmente o último passo de interação entre a espécie A4 e uma molécula de água também se mostrou não favorável em relação à energia livre de Gibbs (ver Tabela 3.8). A energia de reação calculada foi de -1,3 Kcal/mol, porém a contribuição entrópica de $T\Delta S = -11,6$ Kcal/mol conduziu a um ΔG positivo de 13,0 Kcal/mol. Além disso, o processo global $A1 + O_2 + H_2O \rightarrow A5$ mostrou-se favorável com um $\Delta G = -35,4$ Kcal/mol. A exotermicidade do processo global ($\Delta H = -51,8$ Kcal/mol) indica a direção natural da reação.

Para o caminho 2 (Figura 3.11; Tabela 3.8), o processo de adsorção de O₂ na superfície da espécie A3, o que leva à espécie A6, mostrou-se termodinamicamente desfavorável, com ΔG igual a 53,0 Kcal/mol, reflexo de uma contribuição entálpica também positiva, $\Delta H = 40,4$ Kcal/mol, e uma contribuição entrópica negativa, sendo a parcela $T\Delta S$ igual a -12,7 Kcal/mol. A espécie A6, por sua vez, mostrou-se significativamente instável,

apresentando um ΔG para a quebra das ligações C2C3 e O4O5, para a formação da espécie A7, igual a -94,3 Kcal/mol. Para este processo, a maior contribuição foi entálpica, sendo o ΔH para o processo igual a -92,0 Kcal/mol. Os processos de formação das carboxilas nas espécies A8^R e A8^S (isômeros ópticos), fruto de dois processos possíveis de “hidratação” da espécie A7, mostraram-se ambos favoráveis, sendo o processo de formação da espécie A8^R mais favorável, com um ΔG igual a -9,2 Kcal/mol, quando comparado à formação da espécie A8^S, cujo ΔG calculado mostrou-se igual a -7,5 Kcal/mol. Para estes dois valores de ΔG , houve uma significativa contribuição entálpica desfavorável, sendo as parcelas $T\Delta S$ iguais a -12,8 e -11,4 Kcal/mol, para as espécies R e S A8, respectivamente. Os processos globais $A7 + O_2 + H_2O \rightarrow A8^R$ e $A7 + O_2 + H_2O \rightarrow A8^S$ mostraram-se também termodinamicamente favoráveis, apresentando o primeiro processo um valor para ΔG igual a -104,4 Kcal/mol, menor do que o valor de ΔG correspondente ao segundo processo, igual a -102,8 Kcal/mol.

Por fim, para o caminho 3 (Figura 3.13; Tabela 3.8), o processo de adsorção química da molécula de O₂ na espécie A4, levando à espécie A9, a exemplo do processo $A1 \rightarrow A2$, mostrou-se termodinamicamente favorável, com ΔG igual a -15,8 Kcal/mol. A maior contribuição para esse processo foi entálpica, com ΔH igual a -28,8 Kcal/mol. O processo de quebra das ligações C2C3 e O9O10, na estrutura A9, levando à estrutura A10, mostrou-se também termodinamicamente favorável, com ΔG igual a -36,5 Kcal/mol. Os processos de formação dos diálcoois vicinais R e S A11 (isômeros ópticos), também fruto de dois processos possíveis de “hidratação”, porém desta vez da espécie A10, mostraram-se ambos desfavoráveis, com ΔG igual a 6,4 Kcal/mol, para a formação da espécie A11^R e 10,2 Kcal/mol para a formação da espécie A11^S. Os processos globais $A10 + O_2 + H_2O \rightarrow A11^R$ e $A10 + O_2 + H_2O \rightarrow A11^S$ mostraram-se significativamente favoráveis, apresentando o primeiro processo um valor para ΔG igual a -90,5 Kcal/mol e o segundo processo um valor igual a -94,3 Kcal/mol.

É importante ressaltar que, do ponto de vista global, todos os processos de oxidação da espécie A1 com O₂ mostraram-se significativamente favoráveis, perante a energia livre de Gibbs, como pode ser observado na Figura 3.15. Porém, considerando que os processos de “hidratação”, tanto da espécie A7, quanto na espécie A10, acontecem com ataques nucleofílicos da molécula de água a sítios positivos pela parte interna do tubo, estes processos poderiam conter um significativo impedimento estérico, principalmente para espécies de pequeno diâmetro, o que poderia torná-los cineticamente desfavoráveis.

Tabela 3.8 Propriedades termodinâmicas calculadas no nível B3LYP/6-31G(d), em fase gás, para cada estágio ao longo do processo oxidativo.

Caminhos	Processos	Propriedades (Kcal mol ⁻¹) ^a			
		ΔE	ΔH	T ΔS	ΔG
1	A1+O ₂ →A2	-16,9	-16,3	-5,0	-11,3
	A2→A3	-41,1	-41,0	1,6	-42,6
	A3→A4	4,3	4,1	-1,4	5,5
	A4+H ₂ O→A5	-1,3	1,4	-11,6	13,0
2	A3+O ₂ →A6	40,4	40,4	-12,7	53,1
	A6→A7	-92,2	-92,0	2,3	-94,3
	A7+H ₂ O →A8 ^R	-25,4	-22,0	-12,8	-9,2
	A7+H ₂ O →A8 ^S	-21,9	-19,0	-11,4	-7,5
3	A4+O ₂ →A9	-30,9	-28,8	-13,0	-15,8
	A9→A10	-34,2	-34,7	1,8	-36,5
	A10+H ₂ O →A11 ^R	-7,4	-5,0	-11,3	6,4
	A10+H ₂ O →A11 ^S	-3,4	-1,1	-11,3	10,2
Processos Globais	A1+O ₂ +H ₂ O →A5	-55,1	-51,8	-16,4	-35,4
	A1+2O ₂ +H ₂ O → A8 ^R	-135,2	-131,0	-26,6	-104,4
	A1+2O ₂ +H ₂ O → A8 ^S	-131,7	-128,0	-25,2	-102,8
	A1+2O ₂ +H ₂ O → A11 ^R	-122,3	-117,8	-27,3	-90,5
	A1+2O ₂ +H ₂ O → A11 ^S	-126,4	-121,6	-27,3	-94,3

a: T = 298,15 K

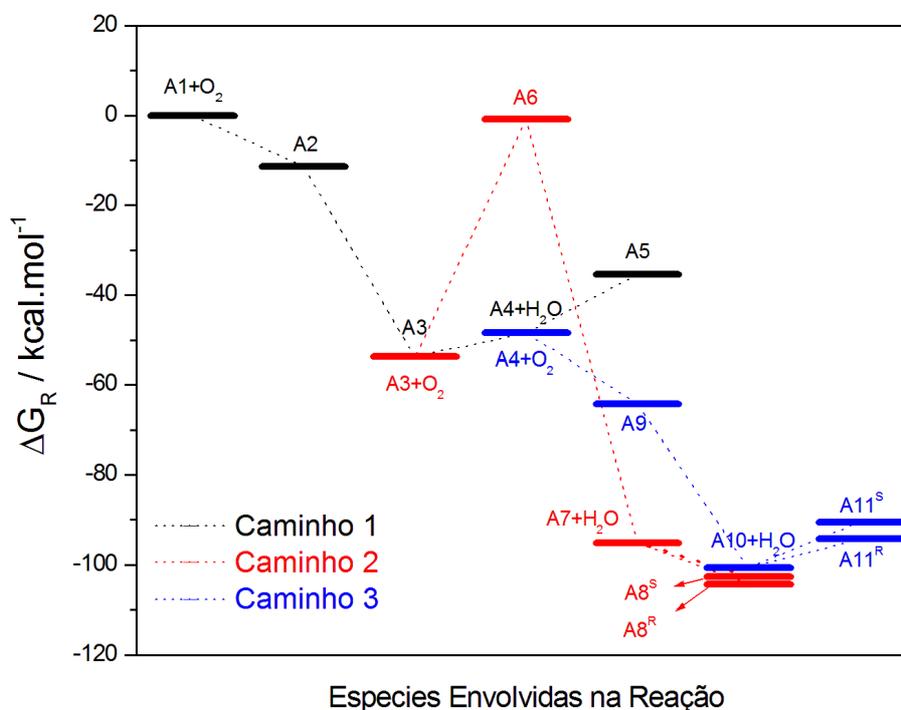


Figura 3.15 Energias livres de Gibbs de reação, para cada etapa do processo de oxidação, calculadas no nível B3LYP/6-31G(d), em fase gás.

3.2.4 Propriedades Espectroscópicas Vibracionais

Como já mencionado, as regiões de maior importância nos espectros Raman para nanotubos de carbono, estão em frequências abaixo de 500 cm^{-1} (RBM), entre 1200 e 1500 cm^{-1} (banda D) e entre 1500 e 1650 cm^{-1} (banda G). (DRESSELHAUS *et al.*, 2002) Todas as propriedades espectroscópicas vibracionais discutidas aqui foram calculadas no nível de teoria DFT com o funcional B3LYP e a o conjunto de funções de base padrão 6-31G(d).

Para os modos RBM, há, de um modo geral, uma diminuição no valor das frequências calculadas à medida que o processo de oxidação considerado avança da espécie A1, para as espécies A11 (Figura 3.16, ver Tabela 3.9). Utilizando a relação $\nu_{RBM} = 248/d_t$, podem-se estimar os valores de diâmetros correspondentes a cada frequência. Pode-se observar na Figura 3.16, que, para o caminho 1, este aumento ocorre de forma mais bem comportada. Já para os caminhos 2 e 3, apesar de esta tendência ainda estar presente, ocorrem significativas oscilações desses valores. É importante ressaltar ainda que as espécies A8 e A11 apresentam diferenças nos diâmetros calculados para seus isômeros R e S.

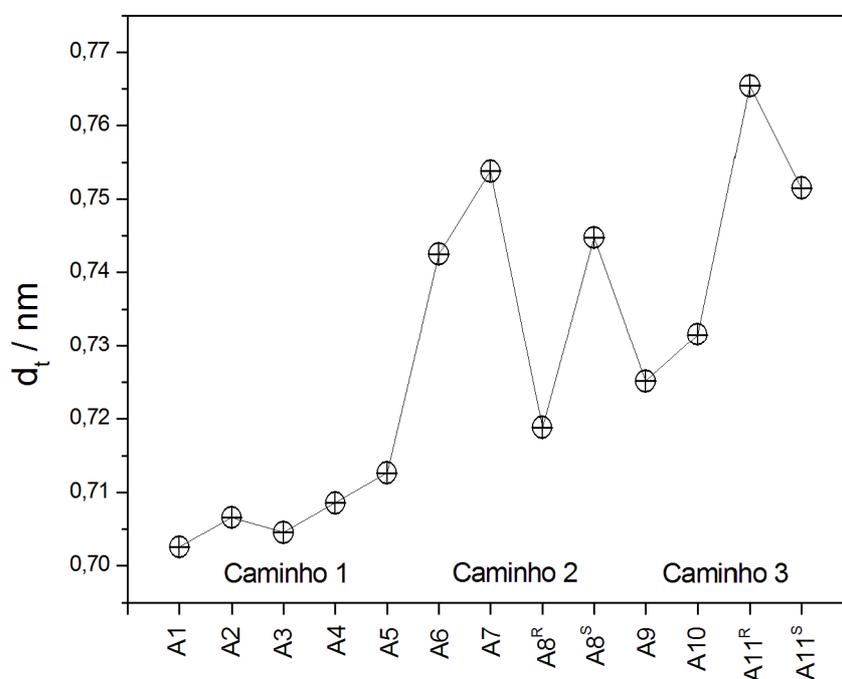


Figura 3.16 Variação dos diâmetros calculados a partir das frequências dos modos RBM.

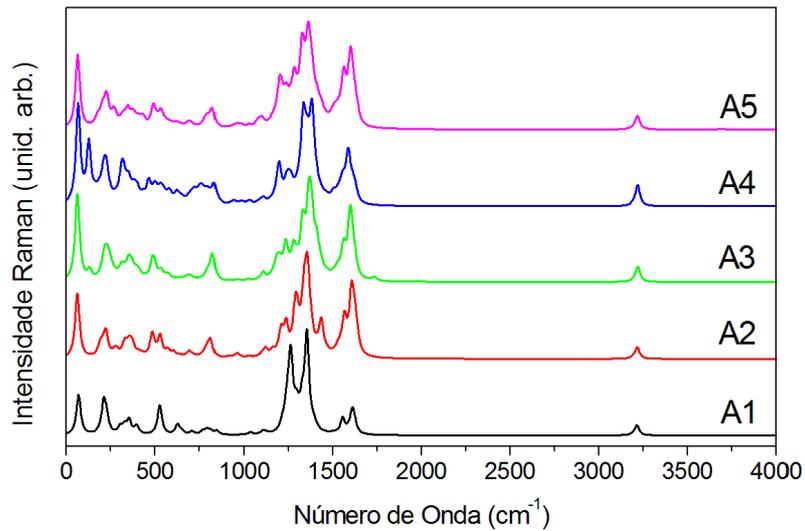
Tabela 3.9 Frequências (cm^{-1}) e atribuições dos principais modos ativos no Raman para os caminhos 1, 2 e 3, calculados no nível B3LYP/6-31G(d), em fase gás.

A1	A2	A3	A4	A5	Atribuições
353	351	352	350	348	RBM
		1185	1197		$\nu\text{CC}^{\text{l}}+\nu\text{CC}^{\text{t}}$
1262	1286	1278			νCC^{t}
		1329		1322	$\nu\text{CC}^{\text{l}}+\nu\text{CC}^{\text{t}}$
	1338		1336		$\nu\text{CC}^{\text{l}}+\nu\text{CC}^{\text{t}}+\alpha\text{CCC}(\text{A2})$
1353	1355	1365	1382	1363	$\nu\text{CC}^{\text{l}}+\nu\text{CC}^{\text{t}}$
	1434	1408			
1555	1565	1564	1557	1561	$\nu\text{CC}^{\text{l}}+\nu\text{CC}^{\text{t}}+\alpha\text{CCC}(\text{A4 e A5})$
1610	1605	1595	1590	1605	$\nu\text{CC}^{\text{l}}+\nu\text{CC}^{\text{t}}+\alpha\text{CCC}$
A6	A7	A8 ^R	A8 ^S		
334	329	345	333		RBM
1116	1111	1093	1093		$\nu\text{CC}^{\text{l}}+\nu\text{CC}^{\text{t}}+\alpha\text{CCC}+\nu\text{C3-OH}(\text{A8}^{\text{R}})$
			1099		$\nu\text{CC}^{\text{l}}+\nu\text{CC}^{\text{t}}+\alpha\text{CCC}$
1199	1216		1215		$\nu\text{CC}^{\text{l}}+\nu\text{CC}^{\text{t}}+\alpha\text{CCC}+\nu\text{C4-OH}(\text{A8}^{\text{S}})$
	1242	1273			
1359	1361	1373	1355		$\nu\text{CC}^{\text{l}}+\nu\text{CC}^{\text{t}}+\alpha\text{CCC}+\nu\text{C4-COOH}(\text{A8}^{\text{R}})+\delta\text{CO6H}(\text{A8}^{\text{R}})+\delta\text{OC3O}(\text{A8}^{\text{R}})$
		1374			$\nu\text{CC}^{\text{l}}+\nu\text{CC}^{\text{t}}+\alpha\text{CCC}+\nu\text{C4-COOH}+\delta\text{CO6H}$
1550	1550	1543	1539		$\nu\text{CC}^{\text{l}}+\nu\text{CC}^{\text{t}}+\alpha\text{CCC}+\nu\text{C2O4}(\text{A8}^{\text{R}})$
1576	1582	1587	1581		
1615	1615	1620	1614		
A9	A10	A11 ^R	A11 ^S		
342	339	324	330		RBM
1262	1261	1264	1263		$\nu\text{CC}^{\text{l}}+\nu\text{CC}^{\text{t}}+\alpha\text{CCC}$
1296			1296		
1360	1362	1360	1366		$\nu\text{CC}^{\text{l}}+\nu\text{CC}^{\text{t}}+\alpha\text{CCC}+\delta\text{C6OH}(\text{A11})$
		1382	1382		
1391	1391				
1609	1609	1605	1605		$\nu\text{CC}^{\text{l}}+\nu\text{CC}^{\text{t}}+\alpha\text{CCC}$

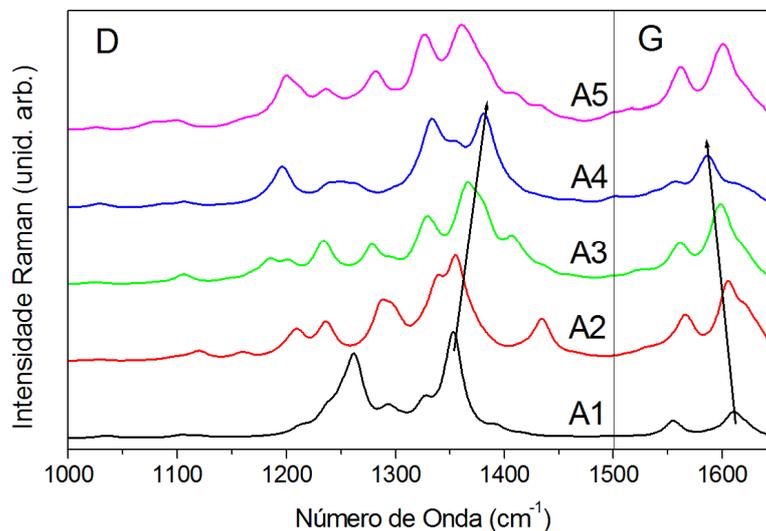
Considerando o caminho 1, de um modo geral, os perfis dos espectros Raman para todas as estruturas são bastante parecidos (Figura 3.17a). Porém, uma análise mais minuciosa permite observar que o espectro simulado para a espécie A1 encontra-se mais limpo, devido à maior degenerescência nos modos vibracionais calculados, de acordo com sua maior simetria molecular, D_{3h} . Tomando a espécie A1 como referência, podem ser observadas mudanças nos espectros devido às interações com as moléculas de O_2 e H_2O . A Tabela 3.9 inclui as frequências e atribuições para os modos vibracionais principais nas regiões de maior importância. Para facilitar a interpretação do espectro, a região compreendida entre 1100 e 1650 cm^{-1} foi ampliada e está representada na Figura 3.17b. Focando na região da banda D (1200-1500 cm^{-1} , Figure 17b), podem ser observadas bandas intensas de absorção para as espécies A1, A2 e A3 centradas em 1262, 1286 e 1278 cm^{-1} , respectivamente, referentes a deformações axiais entre carbonos na direção transversal à superfície do tubo (ν_{CC}^t). Para as espécies A4 e A5 os cálculos realizados não apontaram bandas com esta mesma atribuição nessa região. Todas as espécies para este caminho, com exceção de A1, apresentaram bandas calculadas de 1322 a 1338 cm^{-1} , sendo estas bandas atribuídas a modos de deformação axial entre átomos de carbono nas direções transversais (ν_{CC}^t) e longitudinais (ν_{CC}^l), com contribuição de deformações angulares entre carbono (confinadas ao longo da superfície cilíndrica; α_{CCC}) apenas para a espécie A2. Entre 1350 e 1390 cm^{-1} , ocorre um deslocamento para região do azul das frequências calculadas para as espécies A1, A2, A3 e A4, apresentando estas, atribuições $\nu_{CC}^t + \nu_{CC}^l$ e sendo de 1353, 1355, 1365 e 1382 cm^{-1} , respectivamente. Isto está de acordo qualitativo com o comportamento esperado para bandas induzidas por defeitos em dopagens do tipo p (onde os dopantes removem elétrons da estrutura dopada). No caso da estrutura A2 proposta aqui, o efeito de dopagem p é devido à molécula de O_2 quimiossorvida, responsável pela indução de um defeito de carga positivo na superfície do tubo. O comportamento de deslocamento para o azul de frequências nessa região é destoante apenas para a espécie A5, que apresentou uma banda calculada em 1363 cm^{-1} . Adicionalmente, ainda para a região D, a espécie A2 foi a única a apresentar uma banda que se sobressai, em relação aos espectros das outras espécies, centrada em 1434 cm^{-1} , também com atribuição $\nu_{CC}^t + \nu_{CC}^l$.

Para a região de frequências mais altas (banda G, >1500 cm^{-1} ; Figura 3.17b), de um modo geral, pode-se observar duas bandas de absorção nos espectros Raman calculados, centradas em regiões próximas a 1583 cm^{-1} e associadas a modos de estiramentos CC (ν_{CC}^t e ν_{CC}^l), sendo as de maior frequência sempre com maior intensidade relativa. Para as bandas de

menor frequência, as espécies A1, A2, A3, A4 e A5 apresentaram bandas centradas em 1555, 1565, 1564, 1557 e 1561 cm^{-1} , respectivamente. Já para as de maior frequência, as mesmas espécies apresentaram bandas em 1610, 1605, 1595, 1590 e 1605 cm^{-1} , respectivamente. Pode-se observar então um deslocamento das bandas com maior intensidade relativa para a região do vermelho, sendo que novamente a espécie A5 destoa da tendência encontrada.



(a)



(b)

Figura 3.17 Espectros Raman simulados para o caminho 1 (A1-A5) (a) e ampliação da sua escala de frequências entre 1000 e 1650 cm^{-1} (b).

Considerando o caminho 2, como ilustrado na Figura 3.18 e em contrapartida ao caminho 1, não se observa uma significativa proximidade nos perfis das bandas calculadas

para os modos ativos no Raman para as espécies ao longo do processo oxidativo. Em relação à região associada às bandas D (Figura 3.18b), que comumente vai de 1200 a 1500 cm^{-1} , para este caminho, as frequências dos modos mostraram-se mais dispersas. Para as espécies A6, A7, A8^R e A8^S, pode-se observar bandas calculadas centradas em 1116, 1111, 1093 e 1093 cm^{-1} , respectivamente, todas com atribuição $\nu_{CC}^l + \nu_{CC}^t + \alpha_{CCC}$, com contribuição de estiramento entre o carbono C3 e o oxigênio O6 na carboxila (ν_{C3OH}) para a espécie A8^R. Observando estes valores de frequência, pode-se perceber, para estas bandas, que há um pequeno deslocamento para a região do vermelho (Figura 3.18b). Para as espécies A6, A7 e A8^R, pode-se observar bandas calculadas em 1199, 1242 (de baixa intensidade relativa) e 1273 cm^{-1} , respectivamente, relativas a modos também de atribuição $\nu_{CC}^l + \nu_{CC}^t + \alpha_{CCC}$. A exemplo do caminho 1, pode-se observar novamente um deslocamento das bandas calculadas nessa faixa de frequência para a região do azul. A espécie A8^S destoa deste comportamento, apresentando uma banda em 1215 cm^{-1} , com a mesma atribuição mencionada, porém com uma contribuição adicional de ν_{C4OH} . Por fim, para a região D, a espécie A8^R apresenta uma banda que se sobressai, em relação aos demais espectros do caminho, relativa a modos com frequência em 1373 e 1374 cm^{-1} que, além das contribuições $\nu_{CC}^l + \nu_{CC}^t + \alpha_{CCC} + \nu_{C4COOH} + \delta_{C6OH}$, apresenta uma contribuição adicional da deformação δ_{OC3O} , para o modo de menor frequência.

Na região da banda G (Figura 3.18b), de um modo geral, pode-se observar, em detrimento ao caminho 1, três bandas de absorção nos espectros Raman calculados, em torno de 1584 cm^{-1} e associadas a deformações $\nu_{CC}^l + \nu_{CC}^t + \alpha_{CCC}$, com contribuição adicional de ν_{C2O4} para a espécie A8^R, no modo em 1543 cm^{-1} . Os modos de menor frequência para as espécies A6, A7, A8^R e A8^S em 1550, 1550, 1543 e 1539 cm^{-1} , respectivamente, a exemplo do caminho 1, demonstram um pequeno deslocamento para o vermelho a medida que o processo oxidativo avança (de A6 para A8). Já os modos de frequências intermediárias e mais elevadas, como podem ser observados na Tabela 3.9, não apresentam nenhum comportamento sistemático.

É interessante ressaltar que o perfil dos espectros Raman calculados para as espécies isômeras A8^R e A8^S mostraram-se significativamente diferentes, sendo que os modos de 1180 a 1240 cm^{-1} (de significativa intensidade) para a espécie A8^S mostraram significativa influência do modelo químico finito para o tubo (Tabela 3.10; Influências do modelo químico nos modos vibracionais).

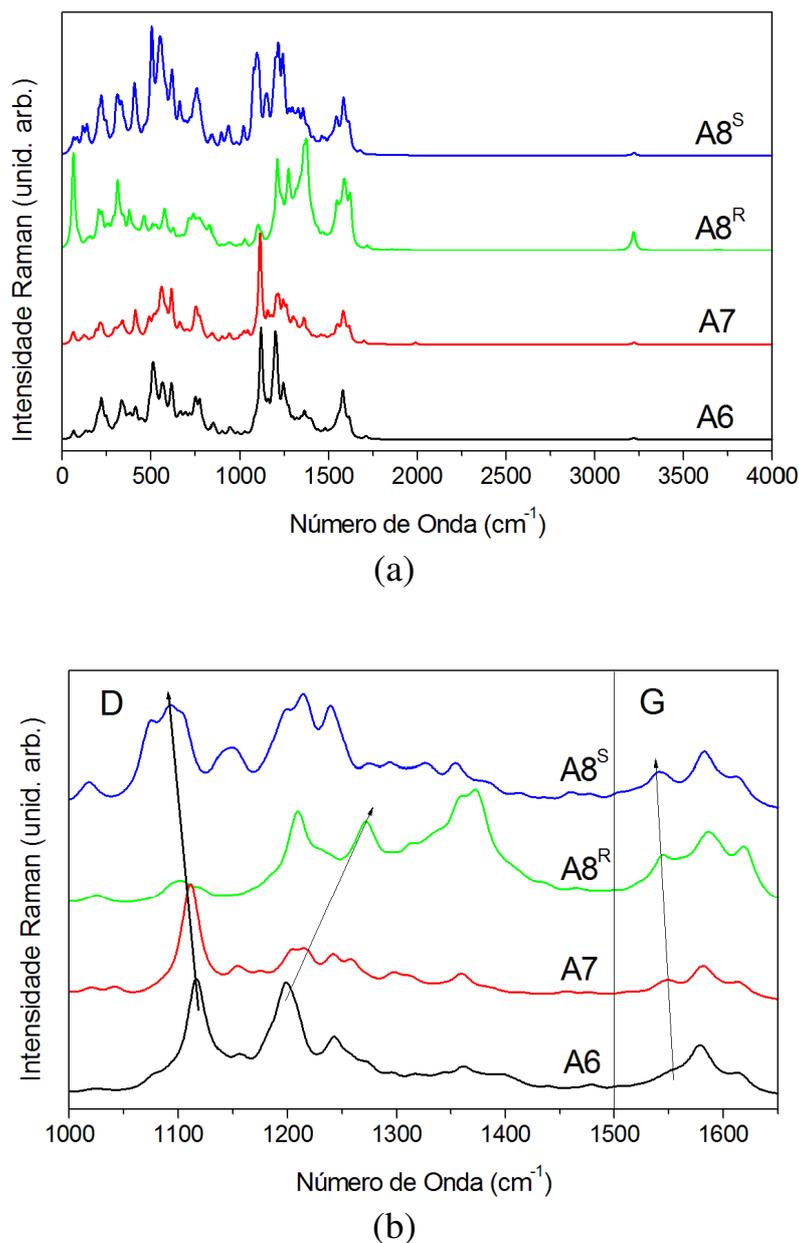


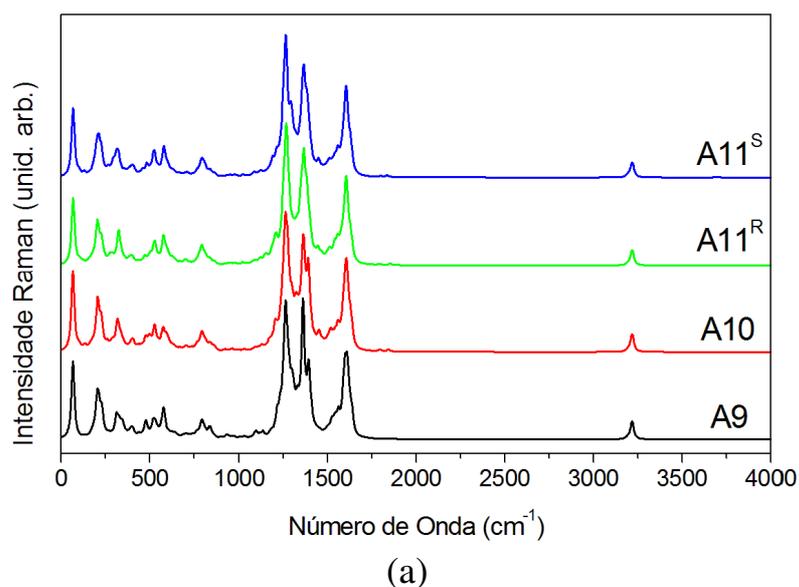
Figura 3.18 Espectros Raman simulados para o caminho 2 (A6-A8) (a) e ampliação da sua escala de frequências entre 1000 e 1650 cm⁻¹ (b).

Considerando o caminho 3, a exemplo do caminho 1, observa-se uma significativa proximidade nos perfis das bandas calculadas para os modos ativos no Raman para as espécies ao longo do processo oxidativo (Figura 3.19). Em relação à região da banda D (Figura 3.19a), em contrapartida ao caminho 2, as bandas calculadas nessa região situam-se em frequências superiores à 1260 cm⁻¹. Nessa região, todas as espécies apresentaram modos calculados em torno de 1263 cm⁻¹, com exceção das espécies A9 e A11^S que apresentaram modos adicionais em 1296 cm⁻¹, sendo que todos eles apresentaram atribuição $\nu_{CC}^l +$

$\nu_{CC}^t + \alpha_{CCC}$. Por fim, ainda na região D, foram calculados dois modos para cada espécie em torno de 1374 cm^{-1} , com atribuições $\nu_{CC}^l + \nu_{CC}^t + \alpha_{CCC}$ para todas as espécies, com contribuição adicional de δ_{C6OH} para as espécies A11, sendo que a distinção entre eles nos espectros Raman é mais evidente apenas para as espécies A9 (1360 e 1391 cm^{-1}) e A10 (1362 e 1391 cm^{-1}). Para as espécies A11^R e A11^S são observadas apenas bandas largas em torno de 1366 cm^{-1} .

Na região da banda G (Figura 3.19b), foram calculados modos em 1609 cm^{-1} para as espécies A9 e A10, e 1605 para as espécies A11^R e A11^S, todos com atribuição $\nu_{CC}^l + \nu_{CC}^t + \alpha_{CCC}$, novamente não ficando aparente nenhum padrão de deslocamento de frequências em relação ao avanço do processo.

É interessante ressaltar que o perfil dos espectros Raman calculados para todas as espécies nesse caminho mostraram-se significativamente próximos.



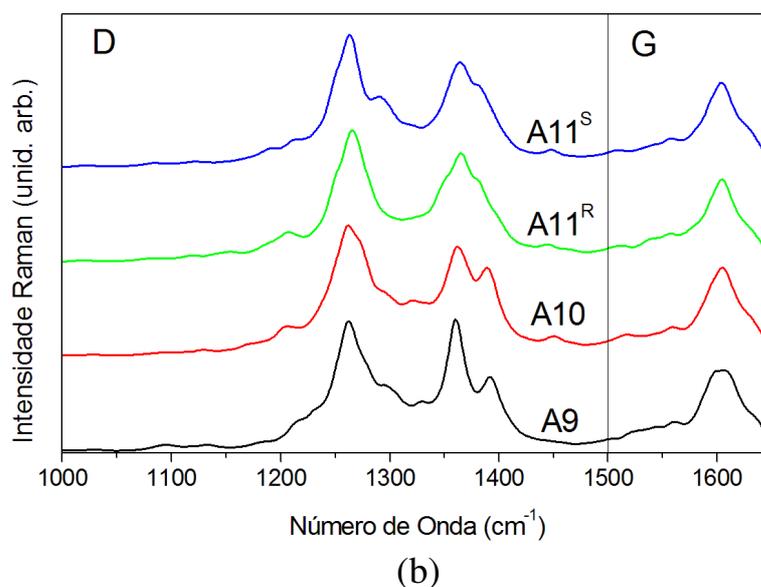


Figura 3.19 Espectros Raman simulados para o caminho 3 (A9-A11) (a) e ampliação da sua escala de frequências entre 1000 e 1650 cm^{-1} (b).

Alguns modos nos espectros dos caminhos 1 (Figura 3.17), 2 (Figura 3.18) e 3 (Figura 3.19) que por ventura se sobressaíram e não foram discutidos no texto, estão contidos na Tabela 3.10, que ilustra as frequências vibracionais e as atribuições de modos pertencentes majoritariamente ao modelo químico (átomos de hidrogênio das extremidades).

Tabela 3.10 Frequências vibracionais e atribuições para modos pertencentes majoritariamente ao modelo químico (relativo às bordas das estruturas), calculados no nível B3LYP/6-31G(d), em fase gás, para a estrutura primitiva A1 e suas formas oxidadas (A2-A11).

Frequências (cm ⁻¹)													Atribuições
A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8 ^R	A8 ^S	A9	A10	A11 ^R	A11 ^S	
794	781	785	782	782	779	774	785	774	785	792	783	785	γ_{CH}
798	789	796	783	786	790	776	786	792	792	796	792	788	
799			796	797	795	777	791	796	796	803	798	790	
			799	798	796		792	797	798	805	801	792	
							795	799	805	808	816	805	799
							797	806				818	801
												805	807
1213	1210	1202	1236	1199	1181	1175	1209	1184	1212	1203	1210	1205	β_{CH}
1214	1235	1231	1240	1211	1194	1203	1210	1197	1217	1232	1233	1233	
1237	1236	1234		1227	1199	1212	1230	1205	1231	1239	1249	1249	
				1236	1207	1218		1240	1247	1250	1250	1296	
				1247	1209	1260			1251	1252	1258		
				1283	1211				1253		1262		
					1243				1256				
3214	3216	3218	3217	3216	3217	3212	3216	3212	3214	3214	3214	3216	ν_{CH}
3217	3217	3219	3219	3217	3218	3218	3217	3218	3216	3216	3217	3218	
	3220	3223	3222	3221	3219	3219	3219	3221	3217	3217	3219	3225	
		3224		3222	3222	3222	3221	3222	3218	3218	3222		
					3225	3223	3232	3225	3220	3220	3225		
						3226		3228	3223	3223			
						3229							

3.3 AVALIAÇÃO DE PROPRIEDADES ÓPTICAS NÃO-LINEARES DE NANOTUBOS DE CARBONO DE PAREDE ÚNICA OXIDADOS, FUNCIONALIZADOS

3.3.1 Modelo Químico

Do ponto de vista tecnológico, os estudos em relação à primeira hiperpolarizabilidade efetuados aqui têm como objetivo inicial avaliar, ainda que de forma preliminar, qual seria o comportamento de SWNTs quimicamente modificados frente a respostas ópticas não-lineares. O objetivo final seria a proposição de um sistema à base desse nanomaterial que, quando disperso em uma matriz adequada, pudesse modular de forma controlada propriedades de campos elétricos aplicados (Figura 3.20). Este fenômeno seria de fundamental importância para a computação óptica e foto-transmissão de informações de modo geral, pois poderia ser possível a construção de dispositivos moduladores de propriedades eletro-ópticas em escalas extremamente reduzidas.

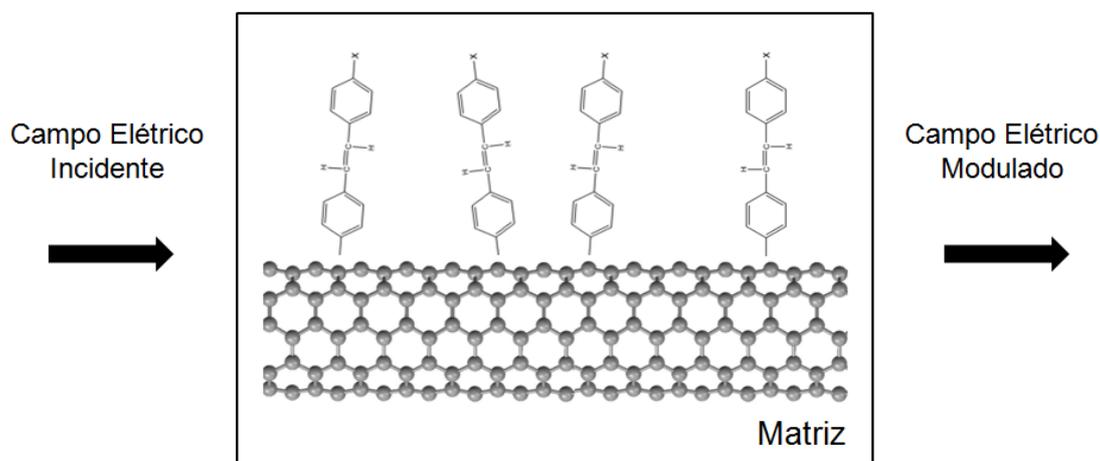


Figura 3.20 Ilustração representando uma possível utilização de nanotubos de carbono quimicamente modificados para modulação de sinais ópticos.

Como já discutido, derivados dissustituídos de estilbeno são de significativo interesse para o campo da óptica não-linear. Na primeira parte dessa dissertação foi também mostrado que a inserção de estilbenos substituídos na superfície de SWNTs intensifica o valor da primeira hiperpolarizabilidade. Entretanto, o modelo utilizado não representava uma possibilidade viável dentro do contexto químico. Sendo assim, um possível processo que

poderia levar às espécies aqui estudadas seria a interação de derivados dissustituídos de estilbeno, contendo um grupamento amino em uma das extremidades (Figura 3.21), com SWNTs carboxilados, tratados com cloreto de tionila (SOCl_2) para labilização da hidroxila, segundo a Equação 3.2.

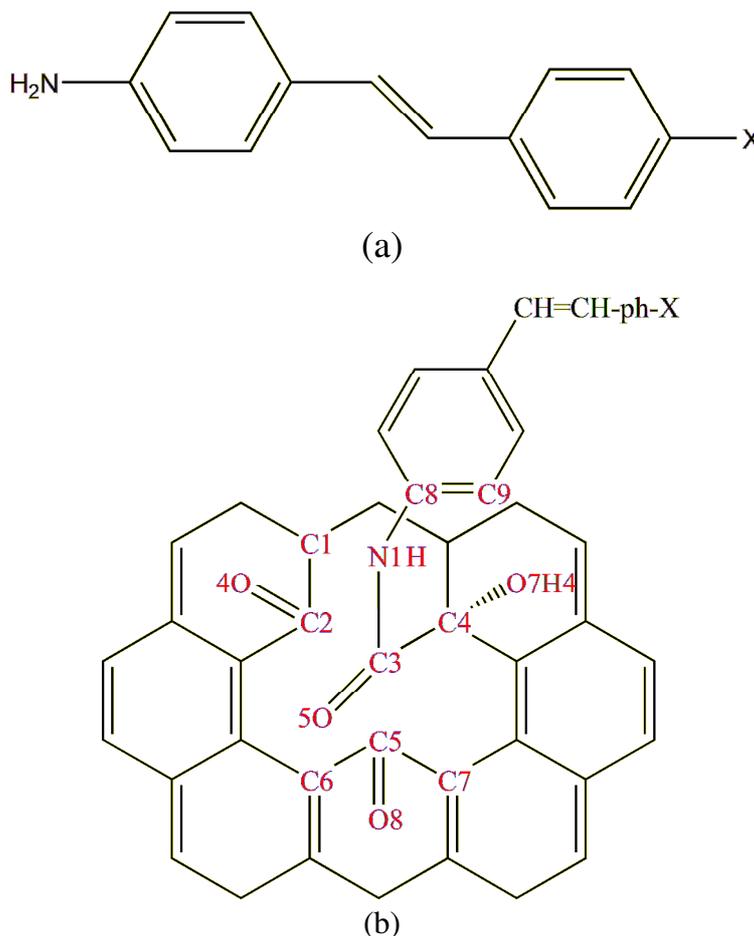
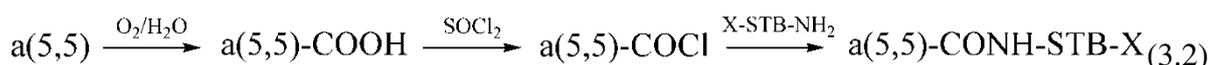


Figura 3.21 Estrutura geral dos estilbenos dissustituídos usados na presente seção, sendo e $\text{X}=\text{NH}_2$, OH , H , Cl e NO_2 (a) e ilustração do modelo químico utilizado para substituição nucleofílica (com derivados de estilbeno) na carboxila da estrutura A8^{S} proposta para oxidação de SWNTs com $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ (b).



A Figura 3.22 (para $\text{X}=\text{NH}_2$) representa de forma tridimensional como foram concebidas as estruturas para as quais foram avaliadas a primeira hiperpolarizabilidade média ($\langle\beta\rangle$), tendo como única diferença ente elas, a exemplo do modelo usado na seção 3.1, o grupamento X , que foi variado entre as espéciesceptoras de elétrons NO_2 e Cl , a espécie

neutra H e as espécies doadoras OH e NH₂, segundo o parâmetro de Hammett.(HANSCH, LEO e TAFT, 1991)

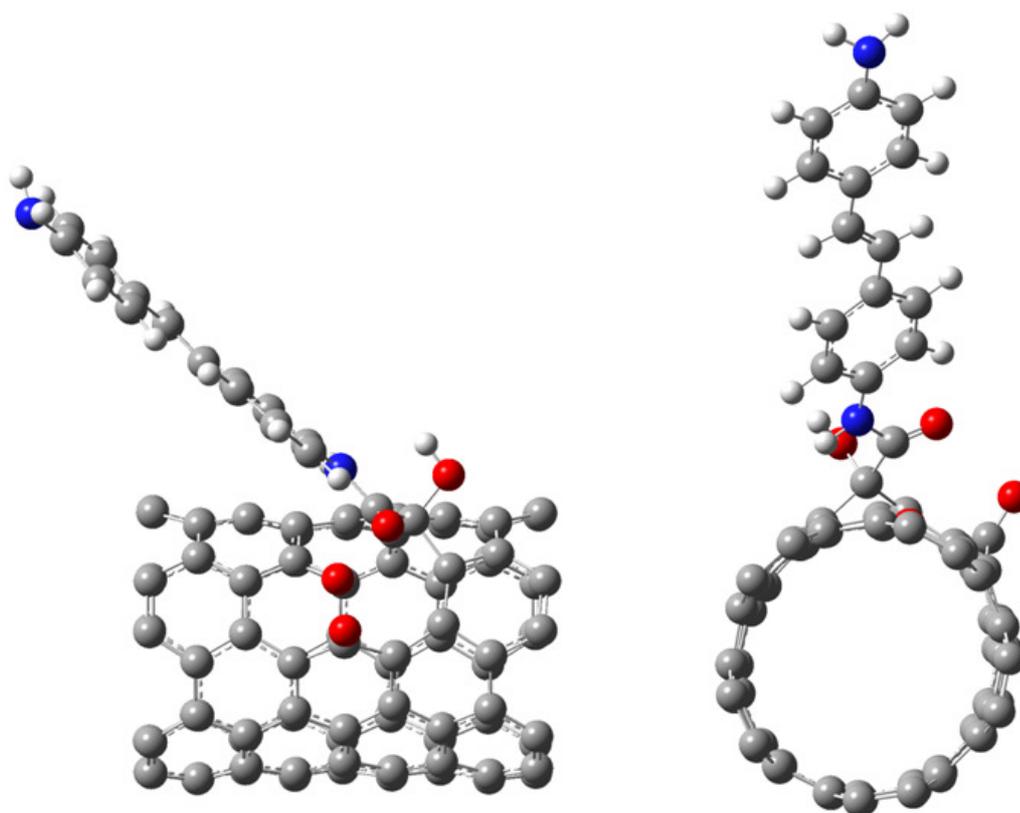


Figura 3.22 Ilustração tridimensional do modelo usado para a formação da ligação química entre os derivados de estilbeno (representado com X=NH₂) e o SWNTox a(5,5). Os hidrogênios das extremidades foram omitidos para facilitar a visualização.

3.3.2 Propriedades Estruturais

A Tabela 3.11 trás um conjunto de dados que permite a comparação entre os parâmetros estruturais para as espécies A8^S e A8^S-NH-STB-X. Não há alterações significativas nestes valores em relação à identidade do grupamento X. Pode-se observar que não há mudanças significativas nas distâncias médias de ligação CC no tubo com a interação com derivado de estilbeno. Ocorre uma diminuição da cavidade aberta com o processo oxidativo na parede do tubo, o que pode ser observado através da diminuição das ligações entre os carbonos C2C3 e C3C5 e os oxigênios O4O5 e O5O8. Pode-se observar ainda uma

maior proximidade do oxigênio O7 em relação ao plano formado pelos átomos vicinais ao carbono C4, como ilustra a diminuição do ângulo médio \bar{Z}_{O7C4C} de 108,5° para 102,2°.

Tabela 3.11 Parâmetros estruturais para os ligantes cromóforos STB-X isolados e o conjunto tubo-ligante A8^S-NH-STB-X. Distâncias em angstrom e ângulos em graus.

Parâmetros ^{a,b}	A8 ^S	A8 ^S -NH-STB-X
\bar{r}_{CC}	1,43	1,43
r_{C2C3}	3,95	2,94
r_{C3C4}	1,57	1,54
r_{C3C5}	4,33	3,51
r_{C5C6}	1,49	1,51
r_{C5C7}	1,50	1,51
r_{C2O4}	1,22	1,27
r_{C3O5}	1,20	1,21
r_{C5O8}	1,24	1,22
r_{O4O5}	3,60	2,91
r_{O5O8}	5,28	2,89
r_{C3N1}		1,39
r_{C8N1}		1,41
\bar{Z}_{O7C4C}	108,5	102,2
\angle_{C3C4O7}	108,9	96,6
$\delta_{C2C5C4C3}$	85,0	77,7
$\delta_{O5C3N1C8}$		7,3
$\delta_{C3N1C8C9}$		11,3

a: Ver esquema de numeração na Figura 3.21.

b: Os resultados independem do substituinte X.

Por fim, a diminuição do ângulo diedro $\delta_{C2C5C4C3}$ de 85,0° para 77,7°, entre os átomos de carbono que circundam a cavidade formada, indica uma retração no ângulo entre o grupamento volumoso que contém a carbonila formada pela ligação C3=O5, em relação ao plano formado pelos átomos de carbono C2, C4 e C5.

3.3.3 Propriedades Ópticas Não-Lineares

Utilizando-se o nível DFT B3LYP/6-31G(d) (CPKS, $E = 0,00$ eV), em fase gás, calculou-se inicialmente o valor da primeira hiperpolarizabilidade média $\langle\beta\rangle$ para a espécie para-nitroanilina (PNA), cujas propriedades ópticas experimentais já são estabelecidas. O valor calculado de $11,4 \times 10^{-30} \text{ cm}^5 \text{ esu}^{-1}$ apresentou um desvio percentual de 26 %, quando comparado ao valor experimental de $15,4 \times 10^{-30} \text{ cm}^5 \text{ esu}^{-1}$ obtido para esta mesma propriedade, também em fase gás, salvo as peculiaridades experimentais. (KAATZ, DONLEY e SHELTON, 1998) Este desvio pode ser considerado como uma estimativa preliminar da relação entre os valores calculados nesse trabalho e os valores observados para a propriedade experimentalmente.

Como pode ser observado na Tabela 3.12, o SWNT carboxilado que apresentou maior valor para $\langle\beta\rangle$, no referencial adotado, foi o isômero A8^S. Por tal motivo esta foi a estrutura considerada para a inserção do derivado de estilbeno. Pode-se constatar ainda na Tabela 3.12 que, devido à interação com oxigênio (átomo muito eletronegativo) e conseqüente aumento da assimetria eletrônica nas estruturas, há uma significativa alteração nos valores de $\langle\beta\rangle$ ao longo do processo oxidativo.

A exemplo dos resultados mostrados no item 3.1, pode-se observar na Tabela 3.13, que para a espécie A8^S-NH-STB-X há um aumento no valor da primeira hiperpolarizabilidade média à medida que o caráter doador do grupamento X é aumentado. Em contrapartida aos valores contidos no item 3.1, à medida que o caráter doador do grupamento X é aumentado, há uma diminuição dos valores de $\langle\beta\rangle$ para os derivados de estilbeno isolados (NH₂-STB-X). Isto ocorre porque no primeiro modelo (seção 3.1) o grupamento mantido fixo era uma carboxila (grupamento removedor de elétrons) e no modelo químico considerado aqui o grupamento mantido é um grupo amino (doador de elétrons). Portanto, há uma diminuição na assimetria eletrônica nos derivados de estilbeno do grupamento NO₂ para o grupamento NH₂.

Fica mais evidente na Figura 3.23 o efeito causado ao ligante cromóforo, em relação à propriedade óptica, quando adsorvido quimicamente na parede do tubo oxidado. O valor mais baixo para a série S-A8-NH-STB-X, igual a $236,9 \times 10^{-30} \text{ cm}^5 \text{ esu}^{-1}$ para X=NO₂, é 63% superior ao valor mais alto para a série NH₂-STB-X, $145,4 \times 10^{-30} \text{ cm}^5 \text{ esu}^{-1}$, também para X=NO₂. Considerando X igual a NH₂, os cálculos mostraram uma diferença significativamente grande (mais de 1000 vezes) entre os valores de $\langle\beta\rangle$ para as duas séries, o

que ilustra que, sendo o grupamento NH_2 um doador de elétrons relativamente forte ($\sigma_p = -0,66$), (HANSCH, LEO e TAFT, 1991) o tubo atua na extremidade oposta como um grupamento aceptor de elétrons.

Tabela 3.12 Momento de dipolo intrínseco total (μ_t) e primeira hiperpolarizabilidade média ($\langle\beta\rangle$), calculados com a metodologia B3LYP/6-31G(d) em fase gás, para as espécies oxidadas (A1-A11).

Estrutura	μ_t (D)	$\langle\beta\rangle 10^{-30} \text{ cm}^5 \text{ esu}^{-1}$
A1	3,8	0,0
A2	5,8	0,1
A3	9,0	3,7
A4	10,5	21,2
A5	4,1	7,3
A6	11,9	370,5
A7	14,3	293,0
A8 ^R	8,9	70,3
A8 ^S	12,6	390,1
A9	6,0	13,2
A10	8,9	17,6
A11 ^R	7,0	11,1
A11 ^S	6,0	12,4

Por fim, como já indicado com os resultados para o modelo preliminar contido na seção 3.1, há uma relação de sinergismo entre a propriedade primeira hiperpolarizabilidade do SWNTox a(5,5) e os derivados de estilbeno considerados. E novamente, a exemplo dos primeiros resultados, observa-se um aumento da propriedade avaliada com o aumento do caráter doador dos grupamentos inseridos na posição X.

Tabela 3.13 Primeira hiperpolarizabilidade média ($\langle\beta\rangle$), calculados com a metodologia B3LYP/6-31G(d) em fase gás, para a espécie oxidada $A8^S$ modificada com ligantes cromóforos STB-X.

Substituinte (X)	$\langle\beta\rangle \cdot 10^{-30} \text{ cm}^5 \text{ esu}^{-1}$	
	NH ₂ -STB-X	A8 ^S -NH-STB-X
NO ₂	145,4	236,9
Cl	31,6	604,5
H	29,8	676,4
OH	12,1	927,2
NH ₂	1,5	1753,4

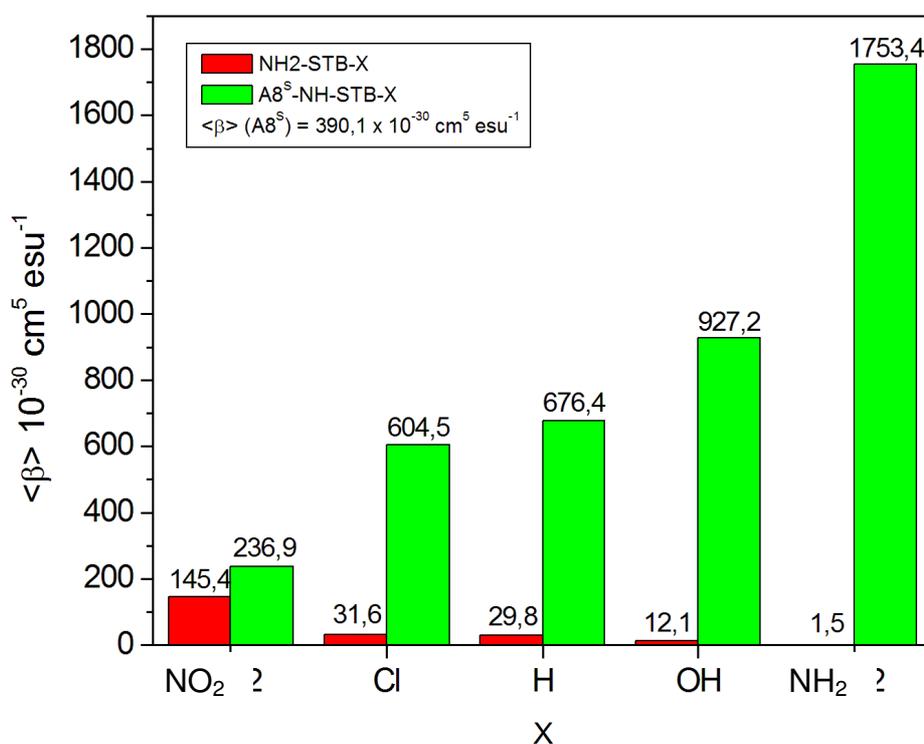


Figura 3.23 Comparação entre os valores para primeira hiperpolarizabilidade calculada para os derivados de estilbeno isolados (STB-X) e ligados covalentemente ao nanotubo oxidado $A8^S$ com a metodologia B3LYP/6-31G(d), em fase gás.

4 CONSIDERAÇÕES GERAIS

4.1 CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS FUTURAS

No presente trabalho, foram estudadas, através de metodologias teóricas, propriedades estruturais, termodinâmicas, espectroscópicas vibracionais e ópticas não-lineares (NLO) de nanotubos de carbono de parede única (SWNT). Inicialmente, foram comparados diferentes métodos para descrição de geometrias de equilíbrio de armchairs (5,5). Pôde-se observar que o método semi-empírico PM3 fornece bons resultados quando comparado aos funcionais de densidade PBE e B3LYP, com a base de funções 6-31G(d). Utilizando derivados de estilbeno (STB) como ligantes, avaliou-se, usando um modelo químico preliminar, a primeira hiperpolarizabilidade média ($\langle\beta\rangle$) de sistemas a(5,5)-STB e das espécies isoladas. Usando cálculos DFT com o funcional SVWN e a base de funções 6-31G(d), pôde-se observar uma intensificação da propriedade NLO dos ligantes, quando inseridos na parede do nanotubo, de até 70%. Em seguida, foram avaliadas propriedades estruturais, termodinâmicas e espectroscópicas vibracionais de modelos químicos para um processo de oxidação, usando oxigênio molecular como agente oxidante, de SWNTs, novamente com a quiralidade a(5,5). Usando cálculos DFT, através da metodologia B3LYP/6-31G(d), pôde-se observar uma viabilidade termodinâmica para a formação de grupamentos funcionais oxigenados, tais como hidroxilas (OH), carbonilas (C=O) e carboxilas (COOH) nas paredes dos tubos. Posteriormente, através das estruturas carboxiladas gerados na etapa anterior (a(5,5)-COOH), foi novamente avaliada a propriedade $\langle\beta\rangle$ para sistemas a(5,5)-COO-STB e para as espécies isoladas, onde foi novamente observado um comportamento sinérgico para a propriedade NLO avaliada.

Uma vez propostas o conjunto de estruturas para SWNTs oxidados com os reagentes O_2/H_2O e sendo observado que os caminhos reacionais a serem seguidos são significativamente dependentes da interação das nanoestruturas já oxidadas com moléculas de água, tem-se como perspectiva futura, obter computacionalmente informações a respeito da solvatação de SWNTs usando água como solvente, através de cálculos de mecânica clássica. Uma vez apontado pelos dados exploratórios realizados aqui, para a propriedade $\langle\beta\rangle$, quais seriam possíveis estruturas interessantes para aplicações no campo da óptica não-linear, tem-

se ainda como perspectiva futura sintetizá-las e efetuar medidas desta propriedade, buscando sempre fazer correlações com dados teóricos calculados *ab initio*.

4.2 PRODUÇÕES RESULTANTES DO TRABALHO DESENVOLVIDO

Tento como base os estudos desenvolvidos durante o curso de mestrado acadêmico (de agosto de 2007 a julho de 2009), do programa de pós-graduação em química da Universidade Federal de Juiz de Fora, foram apresentados dois trabalhos em eventos científicos de âmbito nacional e publicados dois trabalhos em periódicos indexados, como descrito abaixo:

Inicialmente, em 02 de outubro de 2007 houve a participação como palestrante (título: “Modelagem Computacional de Nanosistemas”) no Workshop de Físico-Química, na semana da Química, promovida pelo Instituto de Ciências Exatas da Universidade federal de Juiz de Fora.

De 18 a 21 de novembro de 2007, houve a participação no XIV Simpósio Brasileiro de Química Teórica, na cidade de Poços de Caldas - MG, apresentando trabalho, na forma de pôster, intitulado “Estudo Teórico de Estrutura e Propriedades Ópticas Não-Lineares de Nanotubos de Carbono de Parede Única Modificados”.

De 07 a 11 de julho de 2008, houve a participação na XI Escola Brasileira de Estrutura Eletrônica, na cidade de Uberlândia - MG, apresentando trabalho, também na forma de pôster, intitulado “Estudo Teórico do Processo de Oxidação de um SWNT a(5,5) em Atmosfera de ar”.

Parte do estudo desenvolvido resultou em publicação intitulada “Estudo Teórico de Propriedades Ópticas Não-Lineares de Nanotubos de Carbono de Parede Única Quimicamente Modificados” de autoria de Antônio M. Da Silva, Jr.; Ana Cláudia M. Carvalho; Geórgia M. A. Junqueira e Hélio Ferreira Dos Santos, no periódico Química Nova (*Quím. Nova* **2009**, 32, 315-321).

Por fim, também houve a publicação de um trabalho intitulado “New Insights on Chemical Oxidation of Single-Wall Carbon Nanotubes: A Theoretical Study” de autoria de Antônio M. Da Silva, Jr.; Geórgia M. A. Junqueira; Cleber P. A. Anconi e Hélio Ferreira Dos Santos, no periódico Journal of Physical Chemistry C (*J. Phys. Chem. C* **2009**, 113, 10079-10084).

REFERÊNCIAS

- AKDIM, B.; DUAN, X. F.; PACHTER, R. The effects of O-2 adsorbates on field emission properties of single-wall carbon nanotubes: A density functional theory study. **Nano Letters**, Washington, Sep 2003. v. 3, n. 9, p. 1209-1214.
- AMATATSU, Y.; OHARA, Y. Ab initio design on new push-pull sila- and germastilbene. **Chemical Physics Letters**, Maryland Heights, May 2003. v. 373, n. 3-4, p. 245-250.
- ANDREWS, R. et al. Continuous production of aligned carbon nanotubes: a step closer to commercial realization. **Chemical Physics Letters**, Maryland Heights, Apr 1999. v. 303, n. 5-6, p. 467-474.
- ARAUJO, P. T. et al. Nature of the constant factor in the relation between radial breathing mode frequency and tube diameter for single-wall carbon nanotubes. **Physical Review B**, Washington, Jun 2008. v. 77, n. 24.
- ARRAIS, A. et al. Spectral and chemical evidence for the direct formation of carboxylic groups in aerobically oxidised water-soluble fullerenes. **Carbon**, Maryland Heights, Nov 2007. v. 45, n. 13, p. 2502-2510.
- BAHR, J. L. et al. Functionalization of carbon nanotubes by electrochemical reduction of aryl diazonium salts: A bucky paper electrode. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, Jul 2001. v. 123, n. 27, p. 6536-6542.
- BANERJEE, S.; HEMRAJ-BENNY, T.; WONG, S. S. Covalent surface chemistry of single-walled carbon nanotubes. **Advanced Materials**, Malden, Jan 2005. v. 17, n. 1, p. 17-29.
- BASIUK, E. V. et al. Direct solvent-free amination of closed-cap carbon nanotubes: A link to fullerene chemistry. **Nano Letters**, Washington, May 2004. v. 4, n. 5, p. 863-866.
- BECKE, A. D. Density-Functional Exchange-Energy Approximation with Correct Asymptotic-Behavior. **Physical Review A**, Washington, Sep 1988. v. 38, n. 6, p. 3098-3100.
- BERMUDEZ, V. M.; ERICSON, L. M. Infrared spectroscopic study of O-2 interaction with carbon nanotubes. **Langmuir**, Washington, Feb 2006. v. 22, n. 5, p. 2258-2263.
- BETHUNE, D. S. et al. Cobalt-Catalyzed Growth of Carbon Nanotubes with Single-Atomic-Layerwalls. **Nature**, New York, Jun 1993. v. 363, n. 6430, p. 605-607.
- BETTINGER, H. F. Effects of finite carbon nanotube length on sidewall addition of fluorine atom and methylene. **Organic Letters**, Washington, Mar 2004. v. 6, n. 5, p. 731-734.

_____. The reactivity of defects at the sidewalls of single-walled carbon nanotubes: The Stone-Wales defect. **Journal of Physical Chemistry B**, Washington, Apr 2005. v. 109, n. 15, p. 6922-6924.

BURGHARD, M. Electronic and vibrational properties of chemically modified single-wall carbon nanotubes. **Surface Science Reports**, Maryland Heights, Aug 2005. v. 58, n. 1-4, p. 1-109.

CHARLIER, J. C. Defects in carbon nanotubes. **Accounts of Chemical Research**, Maryland Heights, Dec 2002. v. 35, n. 12, p. 1063-1069.

CHEN, C. T.; MARDER, S. R.; CHENG, L. T. Syntheses and Linear and Nonlinear-Optical Properties of Unsymmetrical Squaraines with Extended Conjugation. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, Apr 1994. v. 116, n. 7, p. 3117-3118.

CHEN, J. Y. et al. Catalyst-free growth of oriented single-walled carbon nanotubes on mica by ethanol chemical vapor deposition. **Materials Letters**, Maryland Heights, Mar 2009. v. 63, n. 8, p. 721-723.

CHENG, H. M. et al. Bulk morphology and diameter distribution of single-walled carbon nanotubes synthesized by catalytic decomposition of hydrocarbons. **Chemical Physics Letters**, Maryland Heights, Jun 1998. v. 289, n. 5-6, p. 602-610.

CHENG, L. T. et al. Experimental Investigations of Organic Molecular Nonlinear Optical Polarizabilities. 1. Methods and Results on Benzene and Stilbene Derivatives. **Journal of Physical Chemistry**, Washington, Dec 1991. v. 95, n. 26, p. 10631-10643.

CHIANG, H. L.; CHIANG, P. C.; HUANG, C. P. Ozonation of activated carbon and its effects on the adsorption of VOCs exemplified by methylethylketone and benzene. **Chemosphere**, Maryland Heights, Apr 2002. v. 47, n. 3, p. 267-275.

CHIANG, H. L.; HUANG, C. P.; CHIANG, P. C. The surface characteristics of activated carbon as affected by ozone and alkaline treatment. **Chemosphere**, Maryland Heights, Apr 2002. v. 47, n. 3, p. 257-265.

CHIANG, I. W. et al. Purification and characterization of single-wall carbon nanotubes. **Journal of Physical Chemistry B**, Washington, Feb 2001. v. 105, n. 6, p. 1157-1161.

COLLINS, J. B. et al. Self-Consistent Molecular-Orbital Methods. 17. Geometries and Binding-Energies of 2nd-Row Molecules - Comparison of 3 Basis Sets. **Journal of Chemical Physics**, Washington, 1976. v. 64, n. 12, p. 5142-5151.

CUNDARI, T. R.; STEVENS, W. J. Effective Core Potential Methods for the Lanthanides. **Journal of Chemical Physics**, Melville, Apr 1993. v. 98, n. 7, p. 5555-5565.

CUSTODIO, R. et al. Four alternatives to solve SchroDINGer equation. **Quimica Nova**, São Paulo, Jan-Feb 2002. v. 25, n. 1, p. 159-170.

DATSYUK, V. et al. Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes. **Carbon**, Maryland Heights, May 2008. v. 46, n. 6, p. 833-840.

DE DOMINICIS, L. et al. Second- and third-harmonic generation in single-walled carbon nanotubes at nanosecond time scale. **Applied Physics Letters**, Melville, Aug 2004. v. 85, n. 8, p. 1418-1420.

DE GIAMBIAGI, M. M. S.; BULTINCK, P. Bond indices in dihydrogen bonds. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, 2008. v. 19, n. 2, p. 263-267.

DING, F. Theoretical study of the stability of defects in single-walled carbon nanotubes as a function of their distance from the nanotube end. **Physical Review B**, Washington, Dec 2005. v. 72, n. 24.

DRESSELHAUS, M. S. et al. Raman spectroscopy on isolated single wall carbon nanotubes. **Carbon**, Maryland Heights, 2002. v. 40, n. 12, p. 2043-2061.

DRESSELHAUS, M. S.; DRESSELHAUS, G.; SAITO, R. Physics of Carbon Nanotubes. **Carbon**, Maryland Heights, 1995. v. 33, n. 7, p. 883-891.

FRISCH, M. J. et al. **Gaussian 03**. Wallingford - CT: Gaussian Inc, 2004.

GERBER, I. C. et al. Influence of nitrogen doping on the radial breathing mode in carbon nanotubes. **Physical Review B**, Washington, 2009. v. 79, n. 7.

GONG, K. P. et al. Nitrogen-Doped Carbon Nanotube Arrays with High Electrocatalytic Activity for Oxygen Reduction. **Science**, Washington, Feb 2009. v. 323, n. 5915, p. 760-764.

GORDON, M. S. et al. Self-Consistent Molecular-Orbital Methods .22. Small Split-Valence Basis-Sets for 2nd-Row Elements. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, 1982. v. 104, n. 10, p. 2797-2803.

GRUJICIC, M. et al. UV-light enhanced oxidation of carbon nanotubes. **Applied Surface Science**, Maryland Heights, May 2003. v. 214, n. 1-4, p. 289-303.

GUO, G. Y. et al. Linear and nonlinear optical properties of carbon nanotubes from first-principles calculations. **Physical Review B**, Washington, May 2004. v. 69, n. 20.

GUO, T. et al. Self-Assembly of Tubular Fullerenes. **Journal of Physical Chemistry**, Washington, Jul 1995. v. 99, n. 27, p. 10694-10697.

_____. Catalytic Growth of Single-Walled Nanotubes by Laser Vaporization. **Chemical Physics Letters**, Maryland Heights, Sep 1995. v. 243, n. 1-2, p. 49-54.

HANSCH, C.; LEO, A.; TAFT, R. W. A Survey of Hammett Substituent Constants and Resonance and Field Parameters. **Chemical Reviews**, Washington, Mar-Apr 1991. v. 91, n. 2, p. 165-195.

HARNON, M. A. et al. Reacting soluble single-walled carbon nanotubes with singlet oxygen. **Chemical Physics Letters**, Maryland Heights, Oct 2007. v. 447, n. 1-3, p. 1-4.

HERBST, M. H.; MACEDO, M. L. F.; ROCCO, A. M. Technology of carbon nanotubes: TRENds and perspectives of a multidisciplinary area. **Quimica Nova**, São Paulo, Nov-Dec 2004. v. 27, n. 6, p. 986-992.

HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous Electron Gas. **Physical Review B**, Washington, 1964. v. 136, n. 3B, p. B864-&.

HOU, P. X.; LIU, C.; CHENG, H. M. Purification of carbon nanotubes. **Carbon**, Maryland Heights, Dec 2008. v. 46, n. 15, p. 2003-2025.

HUNG, T. C. et al. Quantitative limitation of active site and characteristics of chemical oxidized well-aligned carbon nanotubes. **Thin Solid Films**, Maryland Heights, Jun 2008. v. 516, n. 16, p. 5236-5240.

IJIMA, S. Helical Microtubules of Graphitic Carbon. **Nature**, New York, Nov 1991. v. 354, n. 6348, p. 56-58.

IJIMA, S.; ICHIHASHI, T. Single-Shell Carbon Nanotubes of 1-Nm Diameter. **Nature**, New York, Jun 1993. v. 363, n. 6430, p. 603-605.

JAMES, J. P. **MOPAC 2007**. Colorado Springs - CO: STEWART Computational Chemistry, 2007.

JENSEN, F. **Introduction to Computational Chemistry**. West Sussex: John Wiley & Sons, Inc., 1999..

JENSEN, L.; ASTRAND, P. O.; MIKKELSEN, K. V. The static polarizability and second hyperpolarizability of fullerenes and carbon nanotubes. **Journal of Physical Chemistry A**, Washington, Oct 2004. v. 108, n. 41, p. 8795-8800.

JENSEN, L. et al. Static and frequency-dependent polarizability tensors for carbon nanotubes. **Journal of Physical Chemistry B**, Washington, Nov 2000. v. 104, n. 45, p. 10462-10466.

JORIO, A. et al. Structural (n, m) determination of isolated single-wall carbon nanotubes by resonant Raman scattering. **Physical Review Letters**, Washington, Feb 2001. v. 86, n. 6, p. 1118-1121.

JOURNET, C.; BERNIER, P. Production of carbon nanotubes. **Applied Physics a-Materials Science & Processing**, Berlin, Jul 1998. v. 67, n. 1, p. 1-9.

JOURNET, C. et al. Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique. **Nature**, New York, Aug 1997. v. 388, n. 6644, p. 756-758.

KAATZ, P.; DONLEY, E. A.; SHELTON, D. P. A comparison of molecular hyperpolarizabilities from gas and liquid phase measurements. **Journal of Chemical Physics**, Melville, Jan 1998. v. 108, n. 3, p. 849-856.

KANIS, D. R.; RATNER, M. A.; MARKS, T. J. Design and Construction of Molecular Assemblies with Large 2nd-Order Optical Nonlinearities - Quantum-Chemical Aspects. **Chemical Reviews**, Washington, Jan-Feb 1994. v. 94, n. 1, p. 195-242.

KAR, T. et al. A theoretical study of functionalized single-wall carbon nanotubes: ONIOM calculations. **Chemical Physics Letters**, Maryland Heights, Jul 2004. v. 392, n. 1-3, p. 176-180.

KLEINMAN, D. A. Nonlinear Dielectric Polarization in Optical Media. **Physical Review**, Washington, 1962. v. 126, n. 6, p. 1977-1979.

KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. **Physical Review**, Washington, 1965. v. 140, n. 4A, p. 1133-&.

KONG, J. et al. Synthesis of individual single-walled carbon nanotubes on patterned silicon wafers. **Nature**, New York, Oct 1998. v. 395, n. 6705, p. 878-881.

KUSABA, M.; TSUNAWAKI, Y. Production of single-wall carbon nanotubes by a XeCl excimer laser ablation. **Thin Solid Films**, Maryland Heights, 2006. v. 506-507, p. 255-258.

KUZNETSOVA, A. et al. Enhancement of adsorption inside of single-walled nanotubes: opening the entry ports. **Chemical Physics Letters**, Maryland Heights, Apr 2000. v. 321, n. 3-4, p. 292-296.

LANGHOFF, P. W.; EPSTEIN, S. T.; KARPLUS, M. Aspects of Time-Dependent Perturbation-Theory. **Reviews of Modern Physics**, Washington, 1972. v. 44, n. 3, p. 602-&.

LEE, C. T.; YANG, W. T.; PARR, R. G. Development of the Colle-Salvetti Correlation-Energy Formula into a Functional of the Electron-Density. **Physical Review B**, Washington, Jan 1988. v. 37, n. 2, p. 785-789.

LI, M. H. et al. Oxidation of single-walled carbon nanotubes in dilute aqueous solutions by ozone as affected by ultrasound. **Carbon**, Maryland Heights, Mar 2008. v. 46, n. 3, p. 466-475.

LI, Y. et al. Purification of CVD synthesized single-wall carbon nanotubes by different acid oxidation treatments. **Nanotechnology**, Philadelphia, Nov 2004. v. 15, n. 11, p. 1645-1649.

MACIEL, I. O. et al. Electron and phonon Renormalization near charged defects in carbon nanotubes. **Nature Materials**, New York, Nov 2008. v. 7, n. 11, p. 878-883.

_____. Synthesis, Electronic Structure, and Raman Scattering of Phosphorus-Doped Single-Wall Carbon Nanotubes. **Nano Letters**, Washington, Jun 2009. v. 9, n. 6, p. 2267-2272.

MANN, D. J.; HASE, W. L. Direct dynamics simulations of the oxidation of a single wall carbon nanotube. **Physical Chemistry Chemical Physics**, London, 2001. v. 3, n. 19, p. 4376-4383.

MANSOUR, A. et al. A significant improvement of both yield and purity during SWCNT synthesis via the electric arc process. **Carbon**, Maryland Heights, Jul 2007. v. 45, n. 8, p. 1651-1661.

MARTINEZ, A. et al. Frequency dependent non-linear optical properties of molecules: alternative solution of the coupled perturbed Hartree-Fock equations. **Journal of Molecular Structure-Theochem**, Maryland Heights, Aug 2002. v. 589, p. 349-358.

MAWHINNEY, D. B. et al. Infrared spectral evidence for the etching of carbon nanotubes: Ozone oxidation at 298 K. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, Mar 2000. v. 122, n. 10, p. 2383-2384.

MCQUARRIE, D. A. **Statistical thermodynamics**. Mill Valley: University Science Books, 1973.

MOON, C. Y. et al. Mechanism for oxidative etching in carbon nanotubes. **Physical Review B**, Washington, Apr 2002. v. 65, n. 15.

MORGON, N. H.; COUTINHO, K. **Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular**. São Paulo: Livraria da Física, 2007.

NAGASAWA, S. et al. Effect of oxidation on single-wall carbon nanotubes. **Chemical Physics Letters**, Maryland Heights, Oct 2000. v. 328, n. 4-6, p. 374-380.

NAJAFI, E. et al. UV-ozone treatment of multi-walled carbon nanotubes for enhanced organic solvent dispersion. **Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects**, Maryland Heights, Aug 2006. v. 284, p. 373-378.

NIYOGI, S. et al. Chemistry of single-walled carbon nanotubes. **Accounts of Chemical Research**, Maryland Heights, Dec 2002. v. 35, n. 12, p. 1105-1113.

OCHTERSKI, J. W. **Vibrational Analysis in Gaussian**. Disponível em: <
www.gaussian.com/g_whitepap/vib/vib.pdf>. Acesso em: 10 jan 2009.

_____. **Thermochemistry in Gaussian**. Disponível em: <
www.gaussian.com/g_whitepap/thermo/thermo.pdf>. Acesso em: 10 jan 2009.

OKPALUGO, T. I. T. et al. High resolution XPS characterization of chemical functionalised MWCNTs and SWCNTs. **Carbon**, Maryland Heights, 2005. v. 43, n. 1, p. 153-161.

PEKKER, S. et al. Hydrogenation of carbon nanotubes and graphite in liquid ammonia. **Journal of Physical Chemistry B**, Washington, Aug 2001. v. 105, n. 33, p. 7938-7943.

PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple (vol 77, pg 3865, 1996). **Physical Review Letters**, Washington, Feb 1997. v. 78, n. 7, p. 1396-1396.

PETSALAKIS, I. D. et al. Theoretical study in donor-acceptor carbon nanohorn-based hybrids. **Chemical Physics Letters**, Maryland Heights, Nov 2007. v. 448, n. 1-3, p. 115-120.

PIEDIGROSSO, P. et al. Production of differently shaped multi-wall carbon nanotubes using various cobalt supported catalysts. **Physical Chemistry Chemical Physics**, London, 2000. v. 2, n. 1, p. 163-170.

PINTO, D.; MORGADO, M. C. F. **Cálculo Diferencial e Integral de Funções de Várias Variáveis**. Rio de Janeiro: UFRJ, 2001.

POPLE, J. A.; NESBET, R. K. Self-Consistent Orbitals for Radicals. **Journal of Chemical Physics**, Melville, 1954. v. 22, n. 3, p. 571-572.

QIAN, H. et al. Visualizing the local optical response of semiconducting carbon nanotubes to DNA-wrapping. **Nano Letters**, Washington, Sep 2008. v. 8, n. 9, p. 2706-2711.

RAMANATHAN, T. et al. Amino-functionalized carbon nanotubes for binding to polymers and biological systems. **Chemistry of Materials**, Washington, Mar 2005. v. 17, n. 6, p. 1290-1295.

REN, Z. F. et al. Synthesis of large arrays of well-aligned carbon nanotubes on glass. **Science**, Washington, Nov 1998. v. 282, n. 5391, p. 1105-1107.

ROHMUND, F.; FALK, L. K. L.; CAMPBELL, E. E. B. A simple method for the production of large arrays of aligned carbon nanotubes. **Chemical Physics Letters**, Maryland Heights, Oct 2000. v. 328, n. 4-6, p. 369-373.

ROOTHAAN, C. C. J. New Developments in Molecular Orbital Theory. **Reviews of Modern Physics**, Washington, 1951. v. 23, n. 2, p. 69-89.

SAITO, R.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M. S. **Physical Properties of Carbon Nanotubes**. London: Imperial College, 1998. 259 p.

SATISHKUMAR, B. C. et al. Single-walled nanotubes by the pyrolysis of acetylene-organometallic mixtures. **Chemical Physics Letters**, Maryland Heights, Aug 1998. v. 293, n. 1-2, p. 47-52.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Identificacao Espectrométrica de Compostos Organicos**. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2006.

STEWART, J. J. P. Optimization of Parameters for Semiempirical Methods .2. Applications. **Journal of Computational Chemistry**, Malden, Mar 1989. v. 10, n. 2, p. 221-264.

SUN, J.; GUO, Z. Y.; LIANG, W. Harmonic generation of open-ended and capped carbon nanotubes investigated by time-dependent Hartree-Fock theory. **Physical Review B**, Washington, May 2007. v. 75, n. 19.

SUN, Y. P. et al. Functionalized carbon nanotubes: Properties and applications. **Accounts of Chemical Research**, Maryland Heights, Dec 2002. v. 35, n. 12, p. 1096-1104.

SZABOO, A.; OSTLUND, N. S. **Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory**. New York: Dove Publications, 1996.

TAGMATARCHIS, N. et al. Sidewall functionalization of single-walled carbon nanotubes through electrophilic addition. **Chemical Communications**, London, 2002. n. 18, p. 2010-2011.

TASIS, D. et al. Chemistry of carbon nanotubes. **Chemical Reviews**, Washington, Mar 2006. v. 106, n. 3, p. 1105-1136.

THESS, A. et al. Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes. **Science**, Washington, Jul 1996. v. 273, n. 5274, p. 483-487.

TOUHARA, H.; OKINO, F. Property control of carbon materials by fluorination. **Carbon**, Maryland Heights, 2000. v. 38, n. 2, p. 241-267.

VELOSO, M. V. et al. Ab initio study of covalently functionalized carbon nanotubes. **Chemical Physics Letters**, Maryland Heights, Oct 2006. v. 430, n. 1-3, p. 71-74.

WANBAYOR, R.; RUANGPORNVISUTI, V. Adsorptions of proton, hydroxide on various cap-ended and open-ended armchair (5,5) single-walled carbon nanotubes. **Chemical Physics Letters**, Maryland Heights, Jun 2007. v. 441, n. 1-3, p. 127-131.

WANG, B. et al. Direct and large scale electric arc discharge synthesis of boron and nitrogen doped single-walled carbon nanotubes and their electronic properties. **Carbon**, Maryland Heights, Jul 2009. v. 47, n. 8, p. 2112-2115.

XIAO, D. Q. et al. A donor-nanotube paradigm for nonlinear optical materials. **Nano Letters**, Washington, Sep 2008. v. 8, n. 9, p. 2814-2818.

XIE, R. H. Empirical exponent law of the second-order hyperpolarizability in small armchair and zig-zag nanotubes. **Journal of Chemical Physics**, Melville, Mar 1998. v. 108, n. 9, p. 3626-3629.

YOUNG, D. **Computational Chemistry: A Practical Guide for Applying Techniques to Real World Problems**. West Sussex: John Wiley & Sons, Inc., 2004.

YU, H. et al. Kinetically controlled side-wall functionalization of carbon nanotubes by nitric acid oxidation. **Journal of Physical Chemistry C**, Washington, May 2008. v. 112, n. 17, p. 6758-6763.

ZHANG, J. et al. Effect of chemical oxidation on the structure of single-walled carbon nanotubes. **Journal of Physical Chemistry B**, Washington, Apr 2003. v. 107, n. 16, p. 3712-3718.