

Universidade Federal de Juiz de Fora

Pós-Graduação em Química

Mestrado em Química

Leonardo Aparecido de Souza

**Interações de Complexos Metálicos com
Nanotubos de Carbono: Um Estudo Teórico**

Juiz de Fora

2011

Leonardo Aparecido de Souza

**Interações de Complexos Metálicos com
Nanotubos de Carbono: Um Estudo Teórico**

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 título de Mestre em Química.

Orientador: Hélio Ferreira dos Santos

Juiz de Fora

2011

Dedico esta dissertação à mulher que para mim foi um exemplo de fé, coragem e força para continuar a viver, minha querida mãe Ângela, que mesmo não estando fisicamente entre nós estará sempre em meus pensamentos.

AGRADECIMENTOS

- Primeiramente agradeço a Deus por se fazer presente em todos os dias de minha vida e louvo à Ele todas as vitórias alcançadas.
- Aos meus pais Ângela (*in memoriam*) e Milton pelo suporte sem o qual eu jamais chegaria até aqui.
- As minhas irmãs queridas Simone e Josilene pelo apoio, cuidado e por estarem sempre presentes em minha vida.
- Ao Prof. Hélio pela orientação, dedicação, amizade, confiança e paciência ao longo de todo este tempo.
- A minha melhor amiga e quase irmã Bruna pelo apoio de sempre, pelos “puxões de orelhas”, sua sinceridade e amizade verdadeira. Um exemplo de vida para mim. Obrigado por tudo!
- Ao grande Antônio Marques (o “pai dos nanotubos de carbono” do NEQC), um amigo formidável sempre disposto a ajudar com seus questionamentos e idéias construtivas.
- Aos meus melhores amigos Elgte, Tati, Mateus Martins, Mateus Vinícius, Lippy, Harlen, Diego e Raphael Alvin pela amizade sincera ao longo de todos estes anos, momentos de felicidade e apoio nas horas tristes. Nossas amizades prevalecerão.
- A todos os meus amigos dos laboratórios do Departamento de Química, em especial àqueles do NEQC: Prof. Luís Antônio, Eduardo, Artur, Lucas, Gilson, Ingrid, Jomara, Nathália e Guilherme pela amizade e pelos momentos de risadas.
- Aos professores do Departamento de Química que contribuíram para minha graduação e pós-graduação ao longo dos meus sete anos de UFJF.
- Finalmente agradeço a agência de fomento à pesquisa CAPES pela bolsa concedida durante a execução deste trabalho.

“A mente que se abre a uma nova ideia jamais voltará ao seu tamanho original”

(Albert Einstein)

RESUMO

Neste trabalho, métodos da mecânica quântica foram aplicados na investigação das propriedades estruturais e ópticas não-lineares (ONL) de moléculas de porfirina (P) e tetrafenilporfirina (TFP), além dos sistemas híbridos formados por diferentes derivados porfirínicos (ZnP, H₂P, ZnP-pp e H₂P-pp) adsorvidos sobre a superfície de um nanotubo de carbono de parede simples (SWNT) a(5,5). Todas as geometrias moleculares foram calculadas usando a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) e a primeira hiperpolarizabilidade β foi calculada no nível Hartree-Fock (HF). Primeiramente, foram avaliados os aspectos estruturais de sessenta e quatro moléculas de porfirinas e tetrafenilporfirinas complexadas com Zn(II) (ZnP e ZnTFP) ou na forma protonada (H₂P e H₂TFP), modificadas por substituintes ligados diretamente ao anel macrociclotetrapirrólico. Menores distorções dos anéis de porfirinas e tetrafenilporfirinas foram encontradas quando havia o radical espaçador etinil (et) entre os grupos doador-receptor de elétrons, NH₂ e NO₂, respectivamente. A primeira hiperpolarizabilidade média para as moléculas foi calculada e valores de β mais intensificados foram encontrados para as porfirinas e tetrafenilporfirinas contendo ligantes do tipo *push-pull*, destacando-se aquelas que contêm em suas estruturas o grupo espaçador etinil. A segunda parte deste trabalho envolveu o estudo da estrutura, estabilidade e propriedade ONL de uma série de complexos porfirina-nanotubo (ZnP-SWNT, H₂P-SWNT, ZnP-pp-SWNT e H₂P-pp-SWNT). Os resultados indicaram que a estabilidade dos complexos está diretamente relacionada com a presença do metal Zn(II), além disso, os grupos *push-pull* também contribuem para a estabilidade. A partir dos valores médios da energia de estabilização da série de isômeros, foi estabelecida a seguinte ordem de estabilidade: ZnP-pp-SWNT > ZnP-SWNT ~ H₂P-pp-SWNT > H₂P-SWNT. A funcionalização dos nanotubos de carbono com porfirinas intensificam a propriedade ONL calculada. O valor de β aumenta significativamente quando o SWNT é funcionalizado com as moléculas de H₂P-pp e ZnP-pp se comparado com as porfirinas livres. Os resultados obtidos nesta dissertação indicam que nanocompostos híbridos, tais como os representados por H₂P-pp-SWNT e ZnP-pp-SWNT, podem representar uma importante alternativa na proposição de novos materiais de interesse que apresentam respostas ONL.

Palavras-chave: Porfirina. Nanotubos de carbono. Óptica não-linear.

ABSTRACT

In this work, quantum mechanical methods were applied to investigate the structural and nonlinear optical (NLO) properties of porphyrin (P) and tetraphenylporphyrin (TFP) molecules, as well as hybrid systems formed by different porphyrin derivatives (ZnP, H₂P, ZnP-pp and H₂P-pp) adsorbed on the surface of a single-walled carbon nanotube (SWNT) a(5,5). The molecular geometries were calculated using Density Functional Theory (DFT) and the first hyperpolarizability was calculated at the Hartree-Fock (HF) level. Firstly, the structural aspects of sixty four porphyrin and tetraphenylporphyrin molecules complexed with Zn (II) (ZnP and ZnTFP) or in the protonated form (H₂P and H₂TFP), modified by substituents bound directly to the macrocyclo-tetrapyrrolic ring were evaluated. The smallest distortions of the porphyrin and tetraphenylporphyrin ring were found when the bridge group was the ethynyl radical (et) connecting the electron donor and acceptor groups, NH₂ and NO₂, respectively. The average first hyperpolarizability for these molecules was calculated and β values were larger for porphyrins and tetraphenylporphyrin containing push-pull ligands type, especially those that contain in their structures the ethynyl linker. The second part of this work involved the study of structure, stability and NLO property of a series of porphyrin-nanotube complex (ZnP-SWNT, H₂P-SWNT, ZnP-pp-SWNT and H₂P-pp-SWNT). The results indicated that the stability of the complexes is directly related to the presence of Zn(II) ion, in addition, the push-pull groups also contribute to the overall stability. By taking the average stabilization energy throughout the series of isomers, the following stability order was established: ZnP-pp-SWNT > ZnP-SWNT ~ H₂P-pp-SWNT > H₂P-SWNT. The carbon nanotubes functionalization with porphyrins enhance the ONL response. The β values increase significantly when the SWNT is functionalized with the H₂P-pp and ZnP-pp molecules if compared to the free porphyrins. The results obtained in this work indicate that hybrid nanocomposites, such as those represented by H₂P-pp-SWNT and ZnP-pp-SWNT, might be an important alternative to the proposition of interesting new materials with ONL responses.

Keywords: Porphyrin. Carbon nanotubes. Non-linear optical.

LISTA DE FIGURAS

| | | |
|----------|--|----|
| Figura 1 | a) Nanotubo de carbono de múltipla parede (MWNT, a(4,4)@a(8,8)@a(12,12)). b) Nanotubo de carbono de parede única (SWNT, a(12,12))..... | 20 |
| Figura 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 de grafeno..... | 20 |
| Figura 3 | a) Nanotubo de carbono do tipo armchair (5,5). b) Nanotubo de carbono do tipo zigzag (9,0). c) Nanotubo de carbono do tipo quiral (6,4)..... | 21 |
| Figura 4 | a) Estrutura da porfirina que constitui o grupo hemo. b) Estrutura da porfirina que constitui a molécula de clorofila..... | 23 |
| Figura 5 | Estrutura geral do estilbeno utilizado por Da Silva et al (Da Silva, Junqueira, Dos Santos, <i>et al.</i> , 2009) em seu trabalho, onde R=a(5,5) e X= NH ₂ , OH, H, Cl ou NO ₂ | 25 |
| Figura 6 | Modelo proposto por Basiuk et al. (Basiuk <i>et al.</i> , 2007) de H ₂ TFP enoveladas ao longo de um SWNT zigzag (20,0)..... | 27 |
| Figura 7 | Procedimento autoconsistente para a DFT..... | 38 |
| Figura 8 | Protótipos das moléculas de porfirinas a) H ₂ P e b) ZnP estudadas. Moléculas de tetrafenilporfirinas c) H ₂ TFP e d) ZnTFP estudadas, onde R ₁ =R ₂ =H, -C ₆ H ₅ e R ₃ =R ₄ =H, -NO ₂ , -NH ₂ , -C ₂ NO ₂ e -C ₂ NH ₂ | 41 |
| Figura 9 | Ilustração da análise da SEP para a interação da molécula de ZnP com o SWNT a(5,5) nas direções a) vertical e b) horizontal. As setas indicam a direção do movimento da moléculade ZnP em relação à superfície do tubo durante o cálculo, com r _v e r _h designando as distâncias entre o átomo de Zn e o centro de massa do tubo..... | 43 |

| | | |
|-----------|---|----|
| Figura 10 | Esquema da numeração usada para as moléculas a) H ₂ P e H ₂ P-pp (R ₁ =NH ₂ e R ₂ =NO ₂) e b) ZnP e ZnP-pp (R ₁ =NH ₂ e R ₂ =NO ₂). Os átomos de carbono representados por C e C* pertencem a superfície do tubo e estão próximos ao anel da porfirina nos complexos moleculares..... | 43 |
| Figura 11 | Mapa do vetor campo gradiente superposto ao mapa de contorno da densidade eletrônica, no plano dos carbonos do ciclopropano (Bader, 1990)..... | 46 |
| Figura 12 | Representação de dois caminhos de ligação A e B, que iniciam no infinito e não terminam nos núcleos de carbono e oxigênio. No ponto onde eles se encontram o gradiente da densidade eletrônica é nulo (Marsden, 2004)..... | 46 |
| Figura 13 | Mapa de relevo da função ρ em (a) e o correspondente mapa de contorno em (b) para o átomo de argônio (Bader, 1990)..... | 48 |
| Figura 14 | Geometria otimizada das moléculas de porfirina protonada, H ₂ P (Grupo 1), no nível de teoria SVWN/3-21G (coluna da esquerda) e SVWN/6-31G(d) (coluna da direita)..... | 68 |
| Figura 15 | Geometria otimizada das moléculas de porfirina protonada, H ₂ P (Grupo 1), no nível de teoria B3LYP/3-21G (coluna da esquerda) e B3LYP/6-31G(d) (coluna da direita)..... | 69 |
| Figura 16 | Geometria otimizada das moléculas de porfirina de zincoII, ZnP (Grupo 2), no nível de teoria SVWN/3-21G (coluna da esquerda) e SVWN/6-31G(d) (coluna da direita)..... | 70 |
| Figura 17 | Geometria otimizada das moléculas de porfirina de zincoII, ZnP (Grupo 2), no nível de teoria B3LYP/3-21G (coluna da esquerda) e B3LYP/6-31G(d) (coluna da direita)..... | 71 |
| Figura 18 | Geometria otimizada das moléculas de tetrafenilporfirina protonada, H ₂ TFP (Grupo 3), no nível de teoria SWNT/3-21G (coluna da esquerda) e SWNT/6-31G(d) (coluna da direita)..... | 72 |

| | | |
|-----------|--|-----|
| Figura 19 | Geometria otimizada das moléculas de tetrafenilporfirina protonada, H ₂ TFP (Grupo 3), no nível de teoria B3LYP/3-21G (coluna da esquerda) e B3LYP/6-31G(d) (coluna da direita)..... | 73 |
| Figura 20 | Geometria otimizada das moléculas de tetrafenilporfirina protonada, ZnTFP (Grupo 4), no nível de teoria SVWN/3-21G (coluna da esquerda) e SVWN/6-31G(d) (coluna da direita)..... | 74 |
| Figura 21 | Geometria otimizada das moléculas de tetrafenilporfirina protonada, ZnTFP (Grupo 4), no nível de teoria B3LYP/3-21G (coluna da esquerda) e B3LYP/6-31G(d) (coluna da direita)..... | 75 |
| Figura 22 | Primeira Hiperpolarizabilidade calculada para as espécies de porfirina e tetrafenilporfirina contendo o radical espaçador etinil dentre os grupos de moléculas otimizadas nos níveis SVWN/3-21G e B3LPY/3-21G..... | 82 |
| Figura 23 | Curvas de energia potencial para a interação entre ZnP e SWNT nas direções a) vertical e b) horizontal calculadas no nível de teoria HF/Cep-4G//PM3..... | 84 |
| Figura 24 | Geometrias otimizadas dos complexos ZnP-SWNT m1 a m5 (a-e, respectivamente) no nível de teoria SVWN/3-21G..... | 85 |
| Figura 25 | Geometrias otimizadas dos complexos H ₂ P-SWNT m1 a m5 (a-e, respectivamente) no nível de teoria SVWN/3-21G..... | 89 |
| Figura 26 | Geometrias otimizadas dos complexos ZnP-pp-SWNT m1 a m5 (a-e, respectivamente) no nível de teoria SVWN/3-21G..... | 92 |
| Figura 27 | Geometrias otimizadas dos complexos H ₂ P-pp-SWNT m1 a m5 (a-e, respectivamente) no nível de teoria SVWN/3-21G..... | 93 |
| Figura 28 | Primeira Hiperpolarizabilidade calculada para os complexos-m1 dos diferentes sistemas estudados de porfirina-nanotubo no nível HF/3-21G//SVWN/3-21G..... | 100 |

LISTA DE TABELAS

| | | |
|-------------|---|----|
| Tabela I | Diâmetro (dt) e ângulo quiral (θ) de alguns tipos nanotubos de carbono..... | 22 |
| Tabela II | Número de estruturas otimizadas por grupo de moléculas conforme ilustrado na Figura 8..... | 56 |
| Tabela III | Distâncias entre átomos (em Å) e ângulos diedros (em graus) calculados para as moléculas H ₂ P (Grupo 1)..... | 57 |
| Tabela IV | Distâncias entre átomos (em Å) e ângulos diedros (em graus) calculados para as moléculas ZnP (Grupo 2)..... | 62 |
| Tabela V | Distâncias entre átomos (em Å) e ângulos diedros (em graus) calculados para as moléculas H ₂ TFP (Grupo 3)..... | 63 |
| Tabela VI | Distâncias entre átomos (em Å) e ângulos diedros (em graus) calculados para as moléculas ZnTFP (Grupo 4)..... | 65 |
| Tabela VII | Momento de dipolo intrínseco total (μ_T) e primeira hiperpolarizabilidade média $\langle\beta\rangle$, calculados no nível HF/3-21G para as moléculas de porfirina do Grupo 1..... | 77 |
| Tabela VIII | Momento de dipolo intrínseco total (μ_T) e primeira hiperpolarizabilidade média $\langle\beta\rangle$, calculados no nível HF/3-21G para as moléculas de porfirina do Grupo 2..... | 79 |
| Tabela IX | Momento de dipolo intrínseco total (μ_T) e primeira hiperpolarizabilidade média $\langle\beta\rangle$, calculados no nível HF/3-21G para as moléculas de porfirina do grupo 3..... | 80 |
| Tabela X | Momento de dipolo intrínseco total (μ_T) e primeira hiperpolarizabilidade média $\langle\beta\rangle$, calculados no nível HF/3-21G para as moléculas de porfirina do grupo 4..... | 81 |

| | | |
|-------------|---|----|
| Tabela XI | Comprimento de ligação (em Å) e parâmetros intermoleculares (distâncias de ligação em Å e ângulos diedros em graus) calculados para os complexos ZnP-SWNT e ZnP-pp-SWNT no nível de teoria SVWN/3-21G..... | 87 |
| Tabela XII | Comprimento de ligação (em Å) e parâmetros intermoleculares (distâncias de ligação em Å e ângulos diedros em graus) calculados para os complexos H2P-SWNT e H2P-pp-SWNT no nível de teoria SVWN/3-21G..... | 88 |
| Tabela XIII | Energia de estabilização (em kcal.mol ⁻¹) calculadas no nível de teoria SVWN/3-21G para os distintos complexos estudados..... | 95 |
| Tabela XIV | Densidade eletrônica ($\rho(r)$) e seu Laplaciano ($\nabla^2\rho(r)_{PCL}$), calculados no PCL entre os átomos de Zn e carbono para os complexos ZnP-SWNT e ZnP-pp-SWNT. A função de onda utilizada foi obtida no nível da teoria SVWN/3-21G..... | 96 |
| Tabela XV | Primeira hiperpolarizabilidade dos complexos estudados calculada no nível HF/3 21G//SVWN/3-21G..... | 98 |

LISTAS DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

| | |
|-----------------------|--|
| NTC | Nanotubos de Carbono |
| MET | Microscopia Eletrônica de Trnasmissão |
| MET | <i>Multi-Walled Carbon Nanotubes</i> |
| SWNTs | <i>Single-Walled Carbon Nanotubes</i> |
| MDC | Máximo Divisor Comum |
| ONL | Óptica não linear |
| B | Primeira Hiperpolarizabilidade |
| SVWN | Funcional de Slater, Vosko, Wilk, Nusair |
| ZnTFP | Tetrafenilporfirina de Zinco(II) |
| NiTFP | Meso-Tetrafenilporfirina de Níquel(II) |
| CoTFP | Meso-Tetrafenilporfirina de Cobalto(II) |
| H ₂ TFP | Tetrafenilporfirinas Protonadas |
| H ₂ P | Porfirina Protonada |
| $\langle\beta\rangle$ | Primeira Hiperpolarizabilidade Média |
| DFT | <i>Density functional theory</i> |
| HF | <i>Hartree-Fock</i> |
| STO's | <i>Slater Type Atomic Orbitals</i> |
| GTO's | <i>Gaussian Type Atomic Orbitals</i> |
| VDZ | <i>Valence Double Zeta</i> |
| VTZ | <i>Valence Triple Zeta</i> |
| LDA | <i>Local Density Approximation</i> |

| | |
|------------|---------------------------------------|
| B3LYP | Funcional de Becke, Lee, Yang e Parr |
| AIM | <i>Atoms in molecules</i> |
| ZnP | Porfirina de Zinco(II) |
| SEP | Superfície de Energia Potencial |
| ΔE | Energia de Estabilização |
| GSH | Geração do Segundo Harmônico |
| CPHF | <i>Coupled Perturbed Hartree-Fock</i> |
| pp | <i>Push-Pull</i> |
| μ_T | Momento de dipolo intrínseco total |
| PCL | Ponto Crítico de Ligação |

SUMÁRIO

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | INTRODUÇÃO..... | 19 |
| 1.1 | NANOTUBOS DE CARBONO: ASPECTOS GERAIS..... | 19 |
| 1.2 | A ESTRUTURA QUÍMICA DE PORFIRINAS METÁLICAS..... | 22 |
| 1.3 | NANOTUBOS DE CARBONO FUNCIONALIZADOS COM PORFIRINAS METÁLICAS..... | 24 |
| 1.4 | OBJETIVO..... | 27 |
| 2 | MEDOTOLOGIA TEÓRICA..... | 28 |
| 2.1 | APROXIMAÇÃO DE HARTREE-FOCK (HF)..... | 29 |
| 2.2 | FUNÇÕES DE BASE..... | 31 |
| 2.3 | A TEORIA DO FUNCIONAL DE DENSIDADE..... | 33 |
| 3 | METODOLOGIA DE CÁLCULO..... | 40 |
| 3.1 | A CONSTRUÇÃO DAS MOLÉCULAS DE PORFIRINAS E TETRAFENILPORFIRINAS..... | 40 |
| 3.2 | A CONSTRUÇÃO DOS SISTEMAS HÍBRIDOS PORFIRINA-NANOTUBO..... | 41 |
| 3.3 | A TEORIA DE ÁTOMOS EM MOLÉCULAS..... | 44 |
| 3.3.1 | Conceitos básicos de densidade eletrônica..... | 44 |
| 3.3.2 | O gradiente de densidade eletrônica..... | 45 |
| 3.3.3 | O laplaciano da densidade eletrônica..... | 47 |
| 3.3.4 | A caracterização da ligação química..... | 48 |
| 3.4 | FUNDAMENTOS DE ÓPTICA NÃO LINEAR..... | 49 |
| 3.4.1 | A propagação da luz em meios materiais..... | 50 |
| 3.4.2 | Processos ópticos lineares..... | 52 |
| 3.4.3 | Processos ópticos não-lineares..... | 53 |
| 4 | RESULTADOS E DISCUSSÃO..... | 56 |
| 4.1 | ESTRUTURA DAS MOLÉCULAS DE PORFIRINA E TETRAFENILPORFIRINA..... | 56 |
| 4.2 | PROPRIEDADE ONL DAS MOLÉCULAS DE PORFIRINA E TETRAFENILPORFIRINA..... | 76 |
| 4.3 | ESTRUTURA E ESTABILIZAÇÃO DOS COMPLEXOS DE PORFIRINA-SWNT..... | 82 |
| 4.4 | PROPRIEDADE ONL DOS COMPLEXOS DE PORFIRINA-SWNT..... | 96 |

| | | |
|----------|----------------------------------|------------|
| 5 | CONSIDERAÇÕES FINAIS..... | 101 |
| 6 | REFERÊNCIAS..... | 103 |
| | ANEXOS..... | 107 |

1. INTRODUÇÃO

1.1 NANOTUBOS DE CARBONO: ASPECTOS GERAIS

O carbono é um dos elementos mais abundantes no universo, podendo ser encontrado em quatro formas alotrópicas diferentes: grafite, diamante, fulerenos e nanotubos de carbono. As duas primeiras são consideradas formas naturais de carbono puro, sendo suas estruturas e propriedades físicas e químicas bem conhecidas pela literatura. Os fulerenos foram sintetizados em 1985 por Kroto (Kroto *et al.*, 1985), sendo conhecidas como nanomoléculas esféricas compostas por dezenas de átomos de carbono sp^2 formando hexágonos interligados por pentágonos. Já a descoberta dos nanotubos de carbono (NTC) é atribuída a Iijima (Iijima, 1991) que em 1991 através da técnica de microscopia eletrônica de transmissão (MET) identificou a partir de um material de carbono produzido pelo método de descarga por arco, agregados moleculares constituídos por arranjos hexagonais de átomos de carbono sp^2 que se dispõem ao longo de superfícies cilíndricas. Através de observações experimentais, Iijima e colaboradores (Iijima e Ichihashi, 1993) divulgaram duas formas para os NTC quanto ao número de camadas: nanotubos de multiparedes (conhecidos como Multi-Walled Carbon Nanotubes, MET, Figura 1a) e paredes simples (conhecidos como Single-Walled Carbon Nanotubes, SWNTs, Figura 1b). Suas extremidades podem ser constituídas por formas semiesféricas (hemi-fulerenos), formas cônicas ou poliédricas (Trzaskowski, Jalbout e Adamowicz, 2007). Desde então, o estudo de nanoestruturas de carbono tem sido um campo fascinante para pesquisas envolvendo suas propriedades eletrônicas, estruturais e mecânicas (Huczko, 2002; Smart *et al.*, 2006), refletindo num crescimento exponencial do número de publicações científicas a cada ano.

Para o entendimento das estruturas destas moléculas, é utilizado um modelo no qual se admite que cada camada dos tubos corresponda a uma folha de grafeno (Figura 2) envolta numa direção axial (Dresselhaus, Dresselhaus e Saito, 1995). Considerando a rede bidimensional do grafeno, pode-se descrevê-la através dos vetores quiral \vec{C}_h e de translação \vec{T} . 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:

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

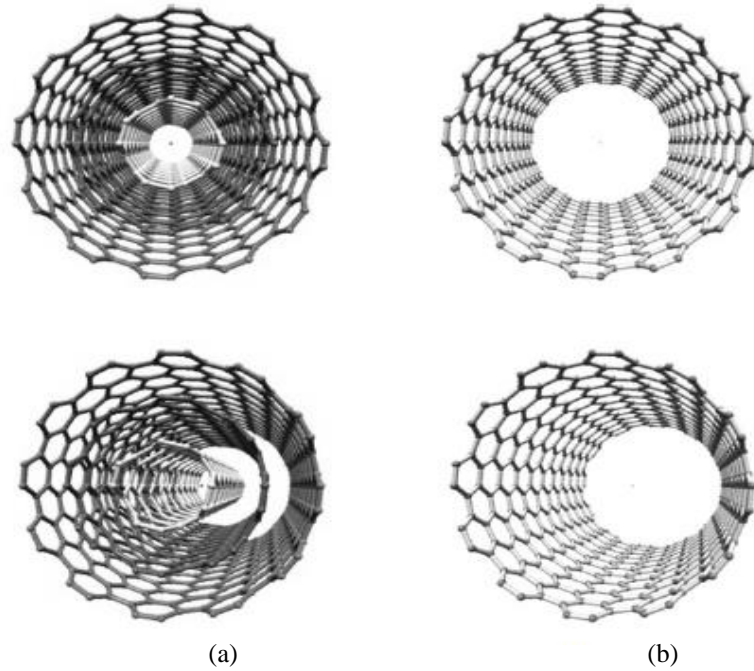


Figura 1: a) Nanotubo de carbono de múltipla parede (MWNT, a(4,4)@a(8,8)@a(12,12)). b) Nanotubo de carbono de parede única (SWNT, a(12,12)).

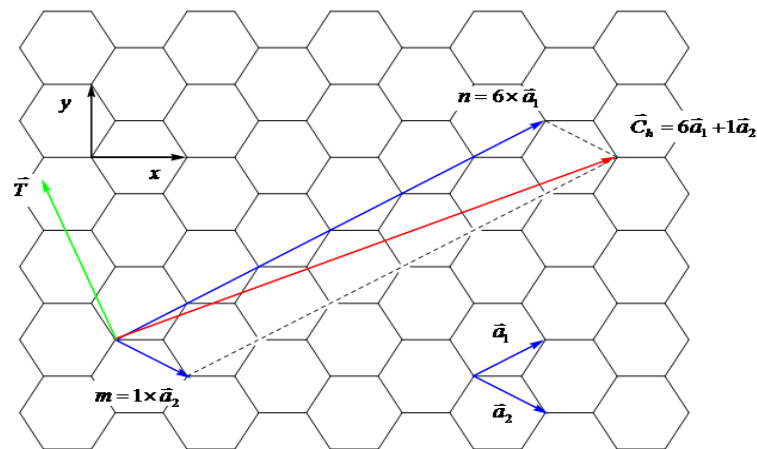


Figura 2: Modelo do qual são obtidos os vetores quiral (\vec{C}_h) e de translação (\vec{T}) a partir dos parâmetros de rede (\vec{a}_1 e \vec{a}_2) da folha bidimensional do grafeno.

As grandezas (n,m) , denominadas índices de Hamada, definem a direção deste vetor, tomado em relação à folha de grafeno, podendo-se dividir as estruturas de acordo com esta direção em três tipos: armchair ($n=m$), zig-zag ($n,m=0$) e quiral ($n \neq m$) com $n > m > 0$ (Figura 3). 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 (Thien-Nga *et al.*, 2002). Assim como o vetor quiral, o vetor

translação também é definido em termos dos parâmetros de rede \vec{a}_1 e \vec{a}_2 conforme a seguir:

$$\vec{T} = t_1 \vec{a}_1 + t_2 \vec{a}_2 \quad (1.2)$$

As grandezas t_1 e t_2 na Equação 1.2 são números naturais, calculadas em função de n e m . Como os vetores quiral e translacional são perpendiculares entre si, igualando a zero o produto escalar entre eles, obtém-se:

$$t_1 = \frac{2m + n}{d_r} \quad (1.3)$$

$$t_2 = -\frac{2n + m}{d_r} \quad (1.4)$$

onde d_r é o número correspondente ao máximo divisor comum (MDC) entre $2m + n$ e $2n + m$.

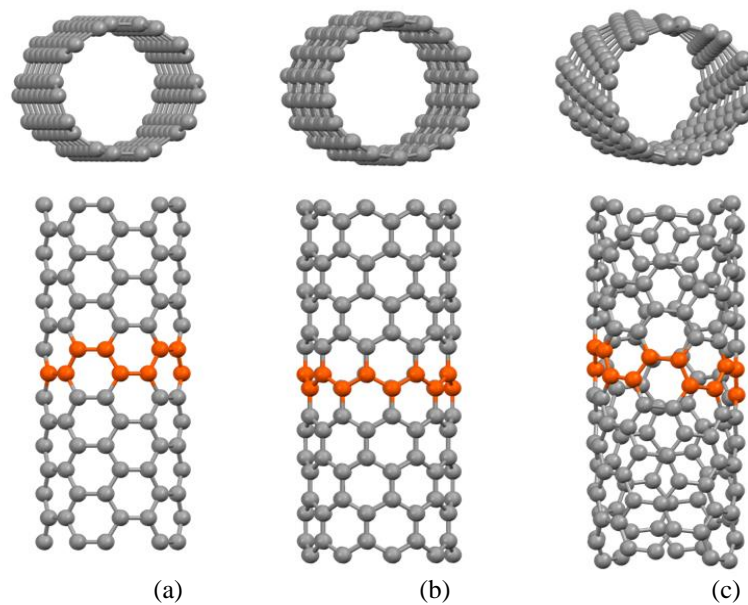


Figura 3: a) Nanotubo de carbono do tipo armchair (5,5). b) Nanotubo de carbono do tipo zigzag (9,0). c) Nanotubo de carbono do tipo quiral (6,4).

Os parâmetros de rede do grafeno possuem módulos iguais, cujo valor é:

$$|a_1| = |a_2| = \sqrt{3}a_{cc} = a = \sqrt{3}1,42 \text{ \AA} = 2,46 \text{ \AA} \quad (1.5)$$

A grandeza a_{cc} refere-se à distância média entre os átomos de carbono no grafeno (1,42 Å) (Dresselhaus, Dresselhaus e Saito, 1995). Caso o efeito de curvatura sobre esta

grandeza seja desprezado, é possível estimar o diâmetro (d_t) de um SWNT através de seu comprimento circunferencial (L), sendo este, definido como o módulo do vetor quiral (\vec{C}_h).

$$d_t = \frac{L}{\pi} = \frac{|\vec{C}_h|}{\pi} = \frac{\sqrt{n^2 + m^2 + nm}}{\pi} a \quad (1.6)$$

O ângulo quiral (θ) é o menor ângulo formado entre o vetor quiral e um dos vetores de rede do grafeno, possuindo valores iguais a 0° e 30° para os nanotubos do tipo zig-zag e *armchair*, respectivamente, e para os nanotubos quirais, $0^\circ < \theta < 30^\circ$. A partir dos parâmetros n e m , obtém-se o ângulo θ conforme a seguir:

$$\theta = \cos^{-1} \left(\frac{n + \frac{m}{2}}{\sqrt{n^2 + m^2 + nm}} \right) \quad (1.7)$$

A Tabela I a seguir mostra os valores estimados do diâmetro e do ângulo quiral (θ) de alguns tipos de SWNT, calculados conforme as Equações 1.6 e 1.7, respectivamente. Observa-se que o aumento dos valores dos índices de Hamada (n, m) levam a diâmetros maiores independentemente do tipo de nanotubo. Já o ângulo quiral diminui apenas quando consideramos nanotubos de carbono do tipo quiral.

Tabela I: Diâmetro (d_t) e ângulo quiral (θ) de alguns tipos nanotubos de carbono.

| Nanotubos de Carbono | | d_t (Å) | θ (°) |
|----------------------|---------|-----------|--------------|
| <i>armchair</i> | (5,5) | 6,8 | 30 |
| | (10,10) | 13,6 | 30 |
| zig-zag | (7,0) | 9,5 | 0 |
| | (9,0) | 12,2 | 0 |
| quiral | (6,4) | 6,7 | 23,1 |
| | (8,4) | 8,3 | 19,4 |

1.2 A ESTRUTURA QUÍMICA DE PORFIRINAS METÁLICAS

As porfirinas constituem uma classe de moléculas orgânicas de estrutura geral formada por um macrociclotetrapirrólico, unidos por ligações metálicas (-CH-), que

possui em seu centro um espaço apropriado para acomodar um íon metálico (Nelson, 2005). Quando complexada com um íon metálico, este se liga aos quatro átomos de azoto (nitrogênio) presente no centro da molécula de porfirina, podendo ainda se ligar a mais um ou dois grupos químicos perpendicularmente ao plano do anel porfirínico (Araki e Toma, 2002). Alguns dos representantes mais comuns, porém de grande importância, são o grupo hemo ou protoporfirina de ferro (Figura 4a) encontrado em proteínas como a hemoglobina e a clorofila (Figura 4b), que possui um quinto anel adicional à estrutura básica de quatro anéis pirrólicos, além de uma longa cadeia de fitol ligada por uma ligação éster ao anel IV (Nelson, 2005).

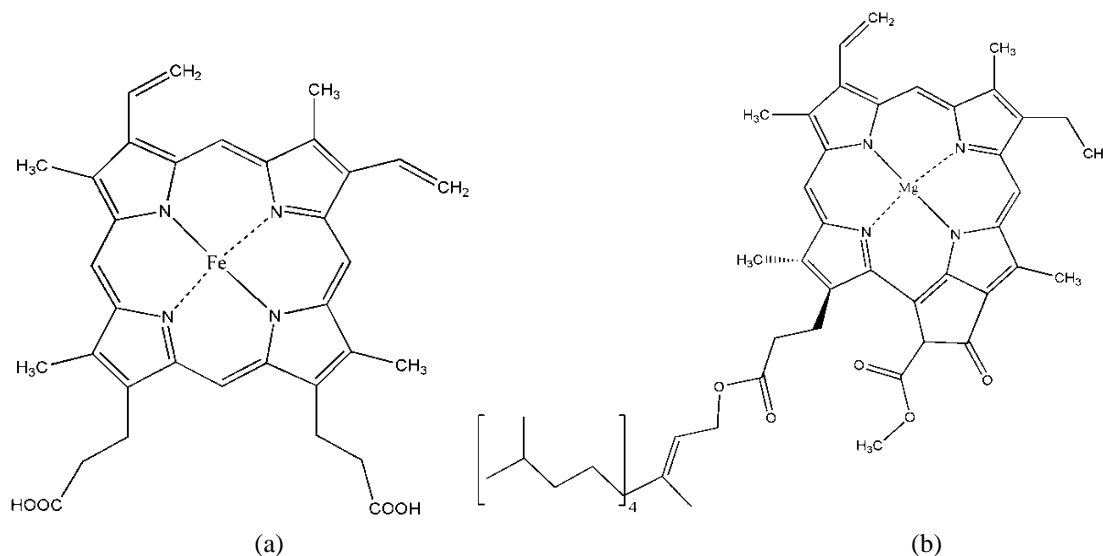


Figura 4: a) Estrutura da porfirina que constitui o grupo hemo. b) Estrutura da porfirina que constitui a molécula de clorofila.

As porfirinas são pigmentos de cor púrpura e de origem natural. A estrutura de seu anel é a razão pela qual todos os derivados porfirínicos absorvem luz a um comprimento de onda próximo de 410 nm, dando-lhes a sua cor característica (Nelson, 2005). As variações de substituintes periféricos no anel de porfirina (Toma, 1991), a protonação de dois átomos azoto internos (Drain e Lehn, 1994) e a inserção de um íon metálico na cavidade da porfirina pode mudar seu espectro de absorção visível (Moreira, Ribellato e Imasato, 2004). As propriedades óticas das porfirinas são responsáveis por sua grande aplicação na área de eletrônica molecular assim como sua incorporação na forma sintética em células solares (Sealy, 2004). Dentro da química supramolecular, vários são os estudos relacionados à produção de dispositivos moleculares formados por compostos derivados de porfirinas metálicas visando a obtenção de uma determinada

propriedade ou funcionalidade. Tais dispositivos podem executar operações simples como separar cargas, transportar íons ou moléculas, transportar elétrons ou energia, dentre outras propriedades (Toma, 2000). As porfirinas quando incorporadas em sistemas moleculares de maior complexidade, podem gerar dispositivos capazes de executar funções mais complexas. Assim, estes dispositivos podem ser ativados por meio da luz (Alexiou, Dovidauskas e Toma, 2000), *lasers* (Ray e Leszczynski, 2006; De Angelis et al., 2007) (luz de alta intensidade) ou de elétrons (Toma, 2000), de modo que são classificados como dispositivos fotônicos, ópticos e eletrônicos, respectivamente. Atualmente, diferentes tipos de porfirinas tem sido investigadas e utilizadas na luta contra o câncer, por meio da Terapia Fotodinâmica (Ribeiro, 2007). De acordo com Ribeiro et al. (Ribeiro, 2007) , derivados de octaetilporfirina irradiados com luz têm apresentado a capacidade de destruição de células cancerígenas *in vitro* e *in vivo*.

1.3 NANOTUBOS DE CARBONO FUNCIONALIZADOS COM PORFIRINAS METÁLICAS

A funcionalização de nanotubos de carbono seja através de sua superfície, extremidades (aberta e/ou fechada) ou por encapsulamento, pode conduzir a propriedades eletrônicas e mecânicas substancialmente diferentes de seus análogos não-funcionalizados (Smart *et al.*, 2006). Existem três métodos possíveis para a modificação química inicial dos nanotubos de carbono: (i) dopagem com diferentes átomos (N, S, P, etc) durante a fase de crescimento do tubo (Thien-Nga *et al.*, 2002; Maciel *et al.*, 2008), (ii) adsorção física ou química diretamente sobre a superfície do tubo (Yeung, Liu e Wang, 2008) e (iii) a inserção covalente de substituintes sobre a superfície oxidada dos nanotubos (Kanis, Ratner e Marks, 1994; Zhao, 2008; Da Silva, Junqueira, Anconi, *et al.*, 2009; Da Silva, Junqueira, Dos Santos, *et al.*, 2009).

Recentemente, tem havido um interesse crescente em materiais com propriedades ópticas não lineares (ONL) para potenciais aplicações em áreas como a computação óptica, telecomunicações e processamento de sinais (Da Silva, Junqueira, Anconi, *et al.*, 2009; Da Silva, Junqueira, Dos Santos, *et al.*, 2009). Nanotubos de carbono quando funcionalizados com determinados sistemas moleculares podem formar compostos potencialmente úteis para uma melhor resposta da propriedade ONL (Ni Mhuircheartaigh, Giordani e Blau, 2006). Neste contexto, Da Silva et al. (Da Silva, Junqueira, Dos Santos, *et al.*, 2009) relatou recentemente o cálculo da primeira

hiperpolarizabilidade (β) de um SWNT a(5,5) isolado e funcionalizado covalentemente com derivados (E)-estilbeno (Figura 5) contendo grupos receptores e doadores de elétrons. A partir das estruturas otimizadas no nível semi-empírico, os valores de β para estes sistemas foram preditos no nível SVWN/6-31G(d)//PM3. Os resultados obtidos mostraram que os valores de β aumentam significativamente (~70%) quando (E)-estilbenos contendo grupos doadores de elétrons estão covalentemente ligados ao tubo.

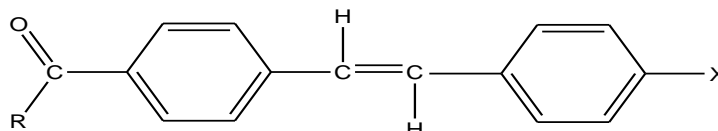


Figura 5: Estrutura geral do estilbeno utilizado por Da Silva et al (Da Silva, Junqueira, Dos Santos, *et al.*, 2009) em seu trabalho, onde $R=a(5,5)$ e $X=NH_2, OH, H, Cl$ ou NO_2 .

A literatura (Li, Martin, *et al.*, 2004; Li, Zhou, *et al.*, 2004; Ye *et al.*, 2004; Baskaran *et al.*, 2005; Guldi *et al.*, 2005; De Angelis *et al.*, 2007) tem também apresentado alguns estudos, porém em menor escala, envolvendo compostos formados por moléculas híbridas de tetraazomacrociclos e nanotubos, com particular interesse nas suas propriedades eletrônicas e ópticas. Dentre este grupo de moléculas, tem-se destacado aquelas pertencentes à família das porfirinas, na qual possuem extensa conjugação de elétrons π , que é considerado como um dos fatores importantes na busca por componentes moleculares formadores de materiais com resposta ONL (Bonifassi, Ray e Leszczynski, 2006).

A funcionalização não-covalente de NTC com porfirinas é baseada nas interações π - π entre os dois componentes, devido à elevada deslocalização de elétrons (Basiuk *et al.*, 2007). Uma das vantagens da funcionalização não-covalente do NTC pode ser atribuída a não-interferência na sua estrutura intrínseca, mantendo desta forma, suas aplicações eletrônicas e mecânicas. No entanto, existem algumas características estruturais que podem influenciar na interação entre porfirinas e nanotubos de carbono, tais como (i) o tipo de anel que caracteriza a molécula de porfirina, (ii) a presença de substituintes alifáticos e aromáticos ligados ao anel porfirínico, (iii) a complexação com metais e o tipo de nanotubo usado (Basiuk *et al.*). Ni Mhuircheartaigh et al. (Ni Mhuircheartaigh, Giordani e Blau, 2006) demonstrou a síntese de um sistema formado

pela adsorção não-covalente de uma tetrafenilporfirina de zinco (ZnTFP) na superfície de um SWNT, caracterizado através da técnica de microscopia eletrônica de transmissão (MET). Os autores mostraram por meio da espectroscopia de UV-Vis e IV, que as bandas típicas de absorção de Van Hove dos nanotubos de carbono (370-660 nm) foram mascaradas por bandas de absorção intensa devido à molécula de TFP. Basiuk et al. (Basiuk *et al.*, 2007) em um estudo experimental e teórico da funcionalização não-covalente de NTC com meso-tetrafenilporfirina de níquel (NiTFP) e cobalto(CoTFP), revelou detalhes do processo de síntese e dados importantes relacionados a caracterização dos sistemas resultantes por espectroscopia Raman e Infravermelho. Segundo os autores, os espectros das amostras de MWNT funcionalizados são muito complicados e com baixa contribuição espectral das espécies orgânicas presentes no sistema, enquanto que apenas os nanotubos mais externos sofreram alterações químicas como resultado da funcionalização. A partir da análise de MET e MET de alta resolução, SWNT e MWNT foram observados com as suas superfícies envolvidas por várias unidades de tetrafenilporfirinas protonadas (H_2TFP) e complexada com cobalto, conforme o modelo teórico proposto pelo autor ilustrado na Figura 6, as quais estavam distribuídas uniformemente sobre a superfície do tubo. Alguns autores sugerem que este tipo de sistema pode ser importante nos processos de dispersão de nanotubos de carbono (Baskaran *et al.*, 2005; Basiuk *et al.*, 2007). Em outro trabalho, Basiuk (Basiuk, 2005) mostrou um estudo teórico sobre a interação covalente de uma porfirina protonada (H_2P) e outra forma complexada com cobalto (CoP), com diferentes tipos de SWNT (armchair e zigzag, abertos e fechados). O autor confirmou a influência do metal sobre os valores calculados da energia de estabilização dos complexos, encontrando uma interação da CoP com o SWNT significativamente mais favorável do que o formado com a molécula H_2P . No entanto, os estudos mencionados (Basiuk, 2006; Ni Mhuircheartaigh, Giordani e Blau, 2006; Basiuk *et al.*, 2007) acima com relação à funcionalização de nanotubos de carbono com porfirinas não revelaram dados sobre as propriedades ONL destes tipos de sistemas.

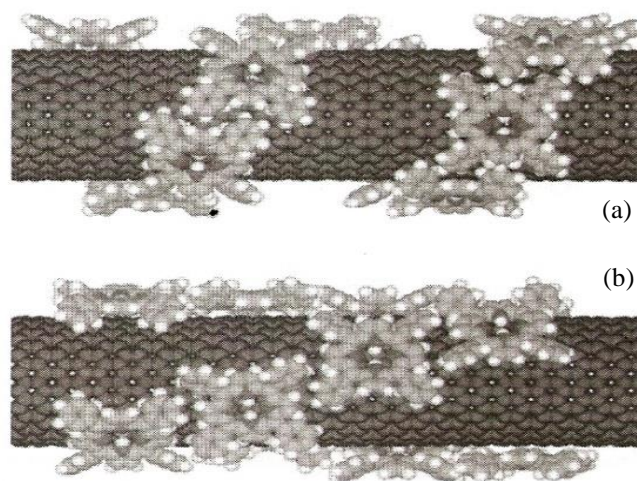


Figura 6: Modelo proposto por Basiuk et al. (Basiuk *et al.*, 2007) de H₂TFP enoveladas ao longo de um SWNT zigzag (20,0).

1.4 OBJETIVO

No presente trabalho foram avaliadas inicialmente a estrutura e a primeira hiperpolarizabilidade média $\langle\beta\rangle$ de porfirinas e tetrafenilporfirinas do tipo *push-pull*, complexadas com zinco II ou na forma protonada. O estudo da funcionalização de SWNT a(5,5) com moléculas de porfirinas, seus aspectos estruturais e propriedade ONL também foram realizados. Para isso, foram empregados cálculos *ab initio* a nível DFT e Hartree-Fock para avaliação da geometria molecular e da propriedade ONL, respectivamente, das moléculas de porfirinas e tetrafenilporfirinas, assim como dos sistemas híbridos porfirina-nanotubo.

2 METODOLOGIA TEÓRICA (A. Szabo, 1996; Levine, 2000)

Os modelos teóricos têm por objetivo descrever quanticamente a estrutura molecular e as propriedades químicas dependentes, por sua vez, de movimentos e interações entre núcleos e elétrons que constituem as moléculas. Essas propriedades moleculares e estruturais podem ser obtidas a partir da resolução da equação de Schrödinger independente do tempo,

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

na qual \hat{H} é operador hamiltoniano de energia total e Ψ é a função de onda total dependente das coordenadas eletrônicas r e nucleares R . A primeira aproximação considerada para obter soluções analíticas para a Equação 2.1 é chamada Aproximação de Born-Oppenheimer. Em termos qualitativos essa aproximação consiste basicamente na separação dos movimentos nucleares e eletrônicos, ou seja, considera-se o fato do núcleo ser muito mais pesado que os elétrons e por consequência os elétrons se movem muito mais rapidamente que os núcleos, portanto podemos considerar que os elétrons se movem num campo onde os núcleos estão fixos e a função de onda total pode ser descrita como o produto das funções de onda eletrônica $\Psi_e(r; R)$ e nuclear $\Psi_n(R)$.

$$\Psi(r, R) = \Psi_e(r; R)\Psi_n(R) \quad (2.2)$$

O hamiltoniano puramente eletrônico que descreve o movimento de N elétrons num campo de M cargas pontuais é representado na Equação 2.3 em unidades atômicas

$$\hat{H}_e = -\frac{1}{2} \sum_i^N \nabla_i^2 - \sum_\alpha^M \sum_i^N \frac{Z_\alpha}{r_{i\alpha}} + \sum_j^{N-1} \sum_{i>j}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.3)$$

onde a primeira parcela representa a energia cinética total dos elétrons, e as segunda e terceira parcelas, representam respectivamente, as energias totais de interação eletrostática entre os pares elétron-núcleo e elétron-elétron. A equação de Schrödinger eletrônica pode, portanto, ser escrita como:

$$\hat{H}_e \Psi_e(r; R) = E_e(R)\Psi_e(r; R) \quad (2.4)$$

Nessa equação o hamiltoniano eletrônico \hat{H}_e opera sobre as coordenadas eletrônicas \mathbf{r} , e a função de onda total $\Psi_e(r; R)$ depende parametricamente das coordenadas nucleares \mathbf{R} . Dessa forma, para diferentes arranjos dos núcleos, ou seja, diferentes valores de \mathbf{R} obtêm-se uma função diferente das coordenadas eletrônicas. Devido a essa dependência, a energia total para os sistemas numa determinada

configuração (núcleos fixos) inclui a contribuição da repulsão nuclear, embora as coordenadas nucleares não apareçam explicitamente na função de onda eletrônica.

$$E_{total}(R) = E_e(R) + \sum_{\alpha} \sum_{\beta > \alpha} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{r_{\alpha\beta}} \quad (2.5)$$

Uma vez resolvido o problema eletrônico é possível resolver a equação para o movimento nuclear. Como os elétrons se movem mais rapidamente que o núcleo, este interage com os elétrons como se os mesmos constituíssem uma nuvem de carga, enquanto que os elétrons sentem a presença do núcleo como se este estivesse estático (Aproximação de Born-Oppenheimer). Portanto, um hamiltoniano nuclear para o movimento dos núcleos pode ser definido em um campo médio dos elétrons, quando consideramos a substituição das coordenadas eletrônicas por seus valores médios.

$$\hat{H}_n = \sum_{\alpha} \frac{1}{2} \nabla_{\alpha}^2 + E_{total} \quad (2.6)$$

Resolvendo-se o problema eletrônico para um conjunto de coordenadas nucleares (\mathbf{R}), obtemos uma superfície de energia potencial (SEP), através da qual podemos calcular a função de onda dos núcleos que descreve o movimento nuclear, ou seja, a rotação, vibração e translação da molécula.

2.1 APROXIMAÇÃO DE HARTREE-FOCK (HF) (A. Szabo, 1996; Jesen, 1999; Levine, 2000; Young, 2004)

Para resolver a Equação (2.4) para sistemas de muitos elétrons, utiliza-se a aproximação de um elétron de *Hartree-Fock* (HF). O método de HF se baseia na determinação de uma função de onda geral Ψ_e na forma de um produto antissimétrico de funções de onda de um elétron. De acordo com a teoria de orbitais moleculares (OM), a cada elétron está associado uma função spin-orbital $\phi_{i\alpha}$ ou $\phi_{i\beta}$, em que ϕ_i é a função de onda espacial e $\alpha(m_s = 1/2)$ e $\beta(m_s = -1/2)$ as funções de spin. Considerando que elétrons são férmions e “partículas” idênticas, os princípios de exclusão de Pauli e da indistinguibilidade devem ser satisfeitos. Portanto, a função de onda eletrônica deve ser escrita como um determinante de Slater na forma:

$$\Psi_e = \frac{1}{\sqrt{n!}} \left| \phi_1(1)\alpha(1)\phi_1(2)\beta(2)\dots\phi_{n/2}(n)\beta(n) \right| \quad (2.7)$$

onde $\phi_1(1)\alpha(1)$ são as funções espaciais e de spin do elétron 1, e assim segue. O Fator $1/\sqrt{n!}$ é uma constante de normalização para Ψ_e , uma vez que, as funções spin-orbital são ortonormais.

Para encontrar a função de onda e o valor exato da energia devem-se conhecer as funções spin-orbitais que minimizam a mesma, para isso utiliza-se o teorema Variacional.

$$E \leq \int_{\tau} \Psi_e^* \hat{H}_e \Psi_e d\tau \quad (2.8)$$

Esta equação mostra que o valor esperado será no mínimo, igual ao valor exato da energia. Mediante as considerações feitas, para uma determinada função eletrônica aproximar-se ao máximo da energia exata, deve-se minimizar a energia eletrônicas total em relação às funções spin-orbital utilizadas.

Utilizando as Equações 2.3, 2.7 e 2.8 obtemos a energia de HF escrita como,

$$E = E_{HF} = \sum_{i=1}^{n/2} \varepsilon_i - \sum_{i=1}^{n/2} \sum_{j=1}^{n/2} (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (2.9)$$

Para sistemas de camada fechada, J_{ij} e K_{ij} representam as integrais de Coulomb e de troca respectivamente,

$$J_{ij} = \iint \phi_i^*(1)\phi_j^*(2)r_{12}^{-1}\phi_i(1)\phi_j(2)d\tau_1d\tau_2 \quad (2.10)$$

$$K_{ij} = \iint \phi_i^*(1)\phi_j^*(2)r_{12}^{-1}\phi_i(2)\phi_j(1)d\tau_1d\tau_2 \quad (2.11)$$

e ε_i é o autovalor da equação de Fock (Equação 2.12), representando a energia dos orbitais.

$$\hat{F}\phi_i = \varepsilon_i\phi_i \quad (2.12)$$

Na Equação 2.12, \hat{F} é o operador de *Fock* definido conforme a seguir:

$$\hat{F}(i) = \hat{H}(i) + \sum_{j=1}^n [2\hat{J}_j(i) - \hat{K}_j(i)] \quad (2.13)$$

onde $\hat{H}(i)$ é o operador Hamiltoniano para o i -ésimo elétron (i), n é o número total de orbitais ocupados do sistema, $\hat{J}_j(i)$ é o operador de Coulomb e $\hat{K}_j(i)$ o operador de troca, que definem respectivamente, a força de repulsão entre os elétrons i e j no sistema e o efeito quântico produzido pela troca de dois elétrons. A solução numérica da

equação de Hartree-Fock para átomos ou sistemas moleculares maiores não é trivial. Para tornar mais factível a resolução das funções de onda HF, Roothaan propôs que os orbitais moleculares poderiam ser representados por uma combinação linear de orbitais atômicos (LCAO- *Linear Combination of Atomic Orbitals*) centrados em cada átomo do sistema. O método parte de uma proposta inicial para a função de onda eletrônica total, e através de ajustes numéricos desta função, estimam-se de forma aproximada, as energias relacionadas a estados de interesse do sistema considerado. Matematicamente, o método LCAO, consiste em substituir os orbitais do sistema estudado, a serem obtidos, por uma combinação linear, com coeficientes $C_{\mu i}$, de funções de base matemáticas χ_{μ} . Ou seja, para cada orbital pode-se escrever:

$$\phi_i = \sum_{\mu=1}^k C_{\mu i} \chi_{\mu} \quad \forall \quad i=1,2,3\dots k/2 \quad (2.1)$$

onde χ_{μ} são os orbitais atômicos (AO's), $C_{\mu i}$ a contribuição do OA μ para o OM i , e k é o número de AO's usados na expansão. Substituindo a Equação 2.14 na Equação 2.12 obtemos as equações de Roothaan

$$\sum_{\mu=1}^k C_{\mu i} (F_{\mu\nu} - \varepsilon_i S_{\mu\nu}) = 0 \quad (2.15)$$

onde $F_{\mu\nu}$ são os elementos da matriz da Fock e $S_{\mu\nu}$ as integrais de sobreposição do OA χ_{μ} e χ_{ν} . A solução não trivial para a Equação 2.15 vem pela resolução do determinante secular (Equação 2.16):

$$\det(F_{\mu\nu} - \varepsilon_i S_{\mu\nu}) = 0 \quad (2.16)$$

Esse determinante é resolvido por um processo iterativo, conhecido como campo auto-consistente (SCF), uma vez que os elementos da matriz de Fock $F_{\mu\nu}$ dependem do operador \hat{F} que por sua vez depende dos coeficientes $C_{\mu i}$. Após o cálculo dos elementos da matriz de Fock, o determinante secular é resolvido obtendo-se os valores para a energia ε_i , e a matriz de coeficientes $C_{\mu i}$ é determinada. Com os novos valores de $C_{\mu i}$ (matriz C) realiza-se uma nova expansão e o processo se repete até que ocorra a convergência da energia.

2.2 FUNÇÕES DE BASE (Morgon, 2007; Vianna, 2007)

As funções χ_μ (Equação 2.14) constituem a base de funções e representam orbitais semelhantes àqueles do átomo de hidrogênio, contendo as partes radial e angular. As funções de base atômicas radiais usadas em cálculos de orbitais moleculares podem ser basicamente de duas formas: orbitais atômicos de Slater (STO's- *Slater Type Atomic Orbitals*) ou funções de base atômicas do tipo gaussianas (GTO's- *Gaussian Type Atomic Orbitals*). A maioria dos cálculos quânticos utiliza funções do tipo GTO's porque, embora menos realísticas, o custo computacional para resolução das integrais eletrônicas é bem menor. As GTO's são representadas em coordenadas cartesianas como:

$$\chi_{ijk} = Nx^i y^j z^k \exp(-\epsilon r^2) \quad (2.17)$$

onde N é a constante de normalização e i, j, k são números inteiros positivos ou zero e podem definir os orbitais s, p, d. Se $i + j + k = 0$, a GTO representa o orbital atômico s; se $i + j + k = 1$ o orbital representado é p etc.

Outra possibilidade de descrição dos orbitais atômicos é usar uma combinação linear de funções gaussianas como funções de base, originando novas funções chamadas funções contraídas (CGTO) representadas como:

$$\chi_\mu = \sum_v d_{\mu v} g_v \quad (2.18)$$

onde $d_{\mu v}$ são novos coeficientes de expansão e g_v são as funções gaussianas originais (GTO). Assim, o termo contraído refere-se ao fato de cada função χ_μ poder ser formada por um subconjunto de outras funções de base, denominadas funções primitivas.

As funções de base podem ser classificadas pelo número de funções gaussianas que as formam. Uma base é dita mínima quando o número de funções é mínimo, ou seja, uma única função STO ou GTO para cada elétron do átomo. Um exemplo de base mínima é a função STO-3G, na qual é utilizada uma função contraída STO para representar orbitais 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. Uma base é estendida quando cada orbital é definido por mais de um conjunto de funções contraídas para representar elétrons de valência. Pode-se citar como exemplo, as bases de Pople³⁸, cuja notação geral é k-nlm+G(x). Na base de Pople, a letra k representa o número de funções GTOs primitivas utilizadas na formação de uma função contraída para representar cada orbital interno. As letras n, l e m indicam, separadamente, o número de funções GTOs primitivas utilizadas na formação das

funções contraídas para representar cada orbital de valência. Caso somente duas dessas letras possuam valores numéricos correspondentes, a base é dita VDZ (*Valence Double Zeta*, como exemplo 6-31G). Se existirem os três valores numéricos correspondentes, a denominação será VTZ (*Valence Triple Zeta*, como exemplo 6-311G). Para aumentar a flexibilidade da base ou melhorar a descrição da mesma na região de valência, são adicionadas funções extras, como as funções difusas, que quando empregadas são indicadas pelo sinal “+”, e 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 seja mais difusa. A letra x, entre parênteses na base de Pople, 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. Neste trabalho, utilizamos as bases de Pople 3-21G e 6-31G(d), que são funções VDZ, sendo a última acrescida por funções de polarização d.

Como já foi mencionado, o método é variacional, por consequência, quanto maior o número de funções de base usadas para expandir os orbitais moleculares, menor será a energia. Se o conjunto de função de base fosse completo então teríamos o resultado exato para a função de onda molecular dentro da aproximação de HF (sem a inclusão de correlação eletrônica). Como esse conjunto completo é em geral infinito, ficamos limitados a uma base incompleta e a energia obtida é chamada energia SCF.

A diferença entre a energia exata e aquela obtida no limite de HF (utilizando uma base de funções completa) é denominada de correlação eletrônica. Do ponto de vista prático, a correlação eletrônica é definida por uma base de funções específicas. Existem vários métodos que contemplam a correlação eletrônica e que fundamentalmente se baseiam no método de HF. Com exceção da teoria do funcional densidade (DFT), estes métodos correlacionados envolvem a mistura de funções de onda do estado fundamental com funções de ondas de estados excitados. Os métodos mais conhecidos são a Teoria de Perturbação de Muitos Corpos (MBPT-*Many Body Perturbed Theory*), Interação de Configuração (CI-*Configuration Integration*) e o método *Coupled Cluster* (CC).

2.3 A TEORIA DO FUNCIONAL DE DENSIDADE (Koch, 2001; Morgon, 2007)

A teoria do funcional de densidade (DFT-*Density Functional Theory*) é um dos métodos mais usados para o estudo da estrutura eletrônica de sistemas sólidos e

moleculares. Isso se deve ao menor custo computacional que essa teoria apresenta quando comparada aos métodos *ab initio* convencionais. De acordo com a literatura, a DFT tem produzido resultados bastante satisfatórios quando comparadas com os obtidos pelos métodos *ab initio* convencionais que incluem correlação eletrônica.

O formalismo DFT surgiu em 1964 com a publicação dos teoremas de Hohenberg- Kohn(Hohenberg e Kohn, 1964). Estes teoremas apontavam para a possibilidade de resolução da equação de Schrödinger, tendo a energia como funcional da densidade eletrônica. Em 1965, Kohn e Sham (Kohn e Sham, 1965) estabeleceram uma forma de contornar o problema de se encontrar o funcional da energia cinética exato (método KS), que permitiu desse modo, a realização de cálculos DFT.

O primeiro teorema de Hohenberg-Kohn afirma que a energia do estado fundamental é completamente determinada pela densidade eletrônica. Ou seja, existe uma correspondência entre a densidade eletrônica de um dado sistema e a energia. Uma vez que a energia do estado fundamental é um funcional da densidade eletrônica do estado fundamental, ρ_s , as componentes individuais da energia do sistema também devem ser assim, portanto, a energia do estado fundamental pode ser escrita como:

$$E_s[\rho_s] = T[\rho_s] + E_{e-e}[\rho_s] + E_{N-e}[\rho_s] \quad (2.19)$$

onde os termos do lado direito da equação correspondem aos funcionais da energia cinética, do potencial de repulsão elétron-elétron e do potencial de atração elétron-núcleo, respectivamente. O termo de atração elétron-núcleo é representado por

$$E_{N-e}[\rho_s] = - \sum_a^{N_{nuc}} \int \frac{Z_a(R_a)\rho_s(r)}{|R_a - r|} dr \quad (2.20)$$

onde N_{nuc} é o número de núcleos. A expressão acima pode ser reescrita como:

$$E_{N-e}[\rho_s] = \int \rho_s(r)V_{N-e} dr \quad (2.21)$$

onde V_{N-e} é conhecido como potencial externo, neste caso desprezando a repulsão entre os núcleos com base na aproximação de Born-Oppenheimer. Substituindo a Equação 2.21 na Equação 2.19, temos que:

$$E_s[\rho_s] = \int \rho_s(r)V_{N-e} dr + T[\rho_s] + E_{e-e}[\rho_s] \quad (2.22)$$

Na Equação 2.22, os dois últimos termos são conhecidos como termos universais, pois podem ser aplicados a todos os sistemas eletrônicos visto que essas quantidades não dependem do potencial externo. Logo, define-se o chamado funcional universal,

$F[\rho_e]$, como sendo a soma dos termos de energia cinética e repulsão dos elétrons.

Matematicamente tem-se que:

$$F[\rho_e] = T[\rho] + E_{e-e}[\rho] = \langle \Psi | T + V_{ee} | \Psi \rangle \quad (2.23)$$

A parte que contém a repulsão elétron-elétron, $E_{e-e}[\rho]$, carrega em si a contribuição da repulsão clássica, descrita pela integral de Coulomb, e as contribuições não clássicas (troca e correlação). Em termos da densidade eletrônica, a integral de Coulomb é escrita da seguinte forma:

$$J[\rho_e] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho_e(r)\rho_e(r')}{|r-r'|} dr dr' \quad (2.24)$$

O segundo teorema de Hohenberg-kohn afirma que a energia do estado fundamental, $E_e[\rho]$, é mínima para a densidade $\rho(r)$ exata. Esse teorema mostra que a teoria do funcional da densidade segue o princípio variacional. Então o uso de qualquer densidade eletrônica aproximada, $\tilde{\rho}(r)$, satisfazendo as seguintes condições:

$$\tilde{\rho}(r) \geq 0 \quad (2.25)$$

$$\int \tilde{\rho}(r) dr = N \quad (2.26)$$

terá uma energia total

$$E[\tilde{\rho}] \geq E[\rho] = E_e \quad (2.27)$$

onde E_e é a energia do estado fundamental e N corresponde ao número total de elétrons do sistema.

De forma mais geral, aplicando o princípio variacional para o funcional energia descrito pela Equação 2.22 e fazendo uso do funcional universal, vem que:

$$E_e = E_v[\rho] = F[\rho] + \int \rho(r)v(r) dr \leq E_v[\tilde{\rho}] = F[\tilde{\rho}] + \int \tilde{\rho}(r)v(r) dr \quad (2.28)$$

onde o índice v indica a dependência explícita da energia em relação ao potencial externo.

Os teoremas de Hohenberg-Kohn fornecem as bases teóricas para DFT, porém eles não indicam qual a forma da dependência do funcional energia com a densidade. Com o uso do princípio variacional é possível determinar $\rho(r)$ para um dado potencial externo $v(r)$, e não o caminho oposto, ou seja, tendo um dado potencial externo não é possível determinar a densidade que representa este potencial. De fato, o primeiro teorema de Hohenberg-Kohn assegura que com $\rho(r)$ é possível determinar $v(r)$,

porém para uma dada densidade tentativa $\tilde{\rho}(r)$, o que garantiria que esta seja ν -representável, ou seja, que essa densidade tentativa determina um potencial externo fisicamente aceitável. Em 1979 Mel Levy (Levy, 1979), provou que o potencial universal $F[\rho]$ para as densidades eletrônicas N- representáveis pode ser definido através de uma procura restrita

$$F[\rho] = \min_{\Psi \rightarrow \rho} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{e-e} | \Psi \rangle \quad (2.29)$$

onde \hat{T} e \hat{V}_{ee} são os operadores de energia cinética e de interação elétron-elétron. De acordo com a formação de Levy, o funcional universal realiza uma busca por todas as funções de onda correspondentes à densidade eletrônica que conduzem ao valor mínimo da integral acima. A pesquisa restrita de Levy permite determinar o potencial universal exato e também formular o princípio variacional para uma dada densidade eletrônica N-representável,

$$E[\rho] = \min_{\rho} (F[\rho] + \int \rho(r)\nu(r)dr) \quad (2.30)$$

sendo esta equação a base para formulação da maioria dos métodos DFT.

De acordo com Gilbert (Gilbert, 1975), uma densidade eletrônica é N-representável se satisfazer as condições mostradas a seguir:

$$\rho(r) > 0 \quad (2.31)$$

$$\int \rho(r)dr = N \quad (2.32)$$

$$\int \left| \nabla \rho(r)^{1/2} \right|^2 dr < \infty \quad (2.33)$$

O problema da formulação variacional da DFT está na avaliação imprecisa do funcional de energia cinética $T[\rho]$. Uma solução a este problema foi dada por Kohn e Sham em 1965 (Kohn e Sham, 1965) considerando a solução de um problema auxiliar composto por um sistema de elétrons que não interagem definidos de tal forma a fornecer a mesma densidade do estado fundamental do sistema de elétrons que interagem. Nesta formulação, Kohn e Sham separou do funcional universal $F[\rho]$ a parte coulombiana clássica, de tal forma que

$$F[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' + G[\rho] \quad (2.34)$$

e

$$E[\rho] = \int v(r)\rho(r)dr + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' + G[\rho] \quad (2.35)$$

onde $G[\rho]$ também é um funcional universal definido como

$$G[\rho] = T_s[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (2.36)$$

Na definição do funcional $G[\rho]$, o termo $T_s[\rho]$ representa o funcional de energia cinética de um sistema de elétrons fictícios que não interagem e possuem a mesma densidade eletrônica do sistema de elétrons que interagem. O termo $E_{xc}[\rho]$ inclui não apenas o termo de interação elétron-elétron não clássico, mas também a parte residual da energia cinética devido a escolha de um modelo no qual os elétrons não interagem. O termo residual do funcional de energia cinética é escrito como a diferença $T[\rho] - T_s[\rho]$, onde $T[\rho]$ é o funcional de energia cinética exata para o sistema de elétrons que interagem.

Aplicando o teorema variacional, tomando a variação de $E[\rho]$ (Equação 2.35), com o vínculo que o número total de elétrons seja fixo (ver Equação 2.26) tem-se da condição de extremo que:

$$\int \delta\rho(r) \left\{ \frac{\delta T_s}{\delta\rho} + v(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + v_{xc}[\rho] - \mu \right\} dr = 0 \quad (2.37)$$

onde v_{xc} é definido como a derivada funcional da energia de troca-correlação,

$$v_{xc}[\rho] = \frac{\delta E_{xc}}{\delta\rho} \quad (2.38)$$

Escrevendo $T_s[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_i^N \psi_i^* \nabla^2 \psi_i dr$ e dada a densidade eletrônica auxiliar, a solução da Equação 2.37, satisfazendo a Equação 2.26 e a densidade eletrônica auxiliar, é obtida resolvendo a equação de Schrödinger de um elétron

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + v^{KS}[\rho] \right) \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r) \quad (2.39)$$

ou

$$\hat{h}^{KS} \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r) \quad (2.40)$$

A equação acima é conhecida como equação de Kohn-Sham e $v^{KS}[\rho]$ é o potencial efetivo de Kohn-Sham (KS) descrito por

$$v^{KS}[\rho] = v(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + v_{xc}[\rho] \quad (2.41)$$

As equações de Kohn-Sham são resolvidas por meio de um procedimento auto-consistente similar ao utilizado no método Hartree-Fock, calculando E_{xc} a cada ciclo auto-consistente. A Figura 7 a seguir ilustra este processo. Dado uma escolha arbitrária de funções de onda de um elétron ψ_i^{KS} , pode-se determinar uma densidade eletrônica preliminar $\rho(r)$, que alimenta a Equação 2.40, de onde pode-se obter o potencial efetivo sentido por cada elétron do sistema. Através deste potencial, 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.

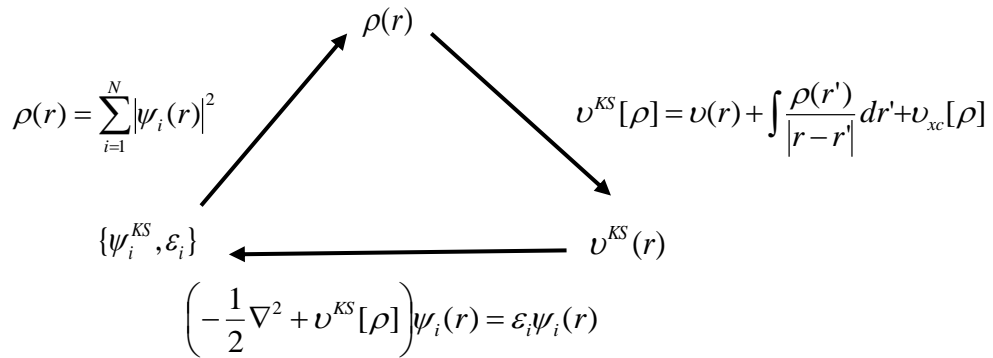


Figura 7: Procedimento autoconsistente para a DFT.

Os resultados da metodologia proposta por Kohn e Sham mostram que as equações de KS serão exatas apenas se o termo de troca-correlação for exato. Mas, a forma exata desse funcional de troca-correlação não é conhecida. Desse modo, a qualidade final dos resultados DFT depende intrinsecamente do potencial de troca-correlação usado. Uma vez que não se conhece a forma exata do funcional de troca-correlação a forma de se determinar este funcional é através de algumas aproximações. A aproximação da densidade local (LDA-*Local Density Approximation*) baseada no modelo do gás homogêneo de elétrons de tal forma que a energia de troca-correlação do

conjunto de funcionais desta classe possui dependência apenas com a densidade eletrônica $\rho(r)$. Já a aproximação da densidade de spin local (LSDA-*Local Spin-Density Approximation*), considerada uma generalização direta da formulação LDA, inclui o gradiente da densidade eletrônica, $\nabla\rho(r)$, considerando a não-homogeneidade da densidade eletrônica. Outra formulação é a aproximação do gradiente generalizado (GGA-*Generalized Gradient Approximation*) que inclui a dependência de $\nabla\rho(r)$ na fórmula da energia de troca-correlação, onde se destacam os funcionais de Perdew-Burke-Erzenhof (Perdew, Burke e Ernzerhof, 1996) (funcional PBE), Lee-Yang-Parr-Becke (Becke, 1988; Lee, Yang e Parr, 1988) (funcional BLYP) e Perdew-Wang (Perdew e Wang, 1992) (funcional PW91). Funcionais muito usados em cálculos DFT são aqueles a partir da combinação entre o termo de troca do método HF com o termo de troca de outros funcionais puros da DFT caracterizando os funcionais híbridos, com destaque para o funcional B3LYP (Becke, 1993). Atualmente, o desenvolvimento de novos funcionais de troca-correlação tem sido realizado e implementados em pacotes computacionais de uso nas áreas de física e química teóricas (Zhao e Truhlar, 2008).

3 METODOLOGIA DE CÁLCULO

A proposta desse estudo foi envolver o uso de métodos da química computacional para a obtenção de parâmetros estruturais, energéticos e propriedades ópticas não lineares de porfirinas e mais quatro sistemas constituídos por um SWNT a(5,5) com a molécula de porfirina de Zn(II), além da porfirina protonada, com e sem a presença de grupos doador-receptor de elétrons adsorvidos sobre a superfície do nanotubo. As energias de estabilização dos complexos foram calculadas, e uma análise de átomos em moléculas (AIM) (Bader, 1990) foi realizada, buscando compreender a interação entre as moléculas de porfirina e o nanotubo de carbono.

3.1 A CONSTRUÇÃO DAS MOLÉCULAS DE PORFIRINAS E TETRAFENILPORFIRINAS

Na literatura é possível encontrar vários estudos teóricos sobre porfirinas metálicas, principalmente aquelas que apresentam grupos doador e aceptor de elétrons (Tillekaratne, De Silva e Nalin De Silva, 2003; De Angelis *et al.*, 2007). Tillekaratne *et al.* (Tillekaratne, De Silva e Nalin De Silva, 2003; De Angelis *et al.*, 2007), por exemplo, utilizou o método semi-empírico AM1 para a otimização da geometria de moléculas de porfirinas protonadas, que foram novamente otimizadas no nível HF/3-21G, e em seguida, um estudo de suas propriedades ONL foi realizado. A teoria do funcional de densidade (DFT) tem sido amplamente utilizada em cálculos de propriedades estruturais e eletrônicas de porfirinas, empregando funcionais como o BLYP e B3LYP combinados com funções de base mínima (Campomanes *et al.*, 2007; De Angelis *et al.*, 2007). Para o cálculo teórico das propriedades ONL de cromóforos orgânicos, a literatura mostra cálculos semi-empíricos como CNDO/S, INDO/S (Kanis, Ratner e Marks, 1994), ZINDO, MNDO, AM1, PM3 (Beck e Grummt, 1998) e PM6 (Kanis, Ratner e Marks, 1994), além de diferentes cálculos *ab initio* HF, utilizando as funções de base STO-3G, 3-21G e 6-31G (Tillekaratne, De Silva e Nalin De Silva, 2003; De Angelis *et al.*, 2007), MP2 (Kanis, Ratner e Marks, 1994) e DFT com os funcionais SVWN, BLYP e B3LYP (Kanis, Ratner e Marks, 1994; Champagne *et al.*, 2000), dentre outros.

A primeira etapa deste trabalho consistiu no estudo de estrutura e propriedades ópticas não lineares de moléculas de porfirina (P) e tetrafenilporfirina (TFP),

complexadas com Zn(II) (ZnP e ZnTFP) ou na forma protonada (H₂P e H₂TFP), modificadas por substituintes ligados diretamente ao anel macrociclotetrapirrólico. A Figura 8 a seguir, mostra as moléculas base estudadas. A partir das combinações dos substituintes citados na Figura 8, foram construídas várias moléculas de porfirinas e tetrafenilporfirinas *push-pull*. Em algumas destas, o radical espaçador etnil (-C₂-) atua como ponte entre os grupos doador-receptor de elétrons, NH₂ e NO₂, respectivamente. As moléculas foram otimizadas a nível DFT utilizando os funcionais SVWN e B3LYP em conjunto com as funções de base 3-21G e 6-31G(d).

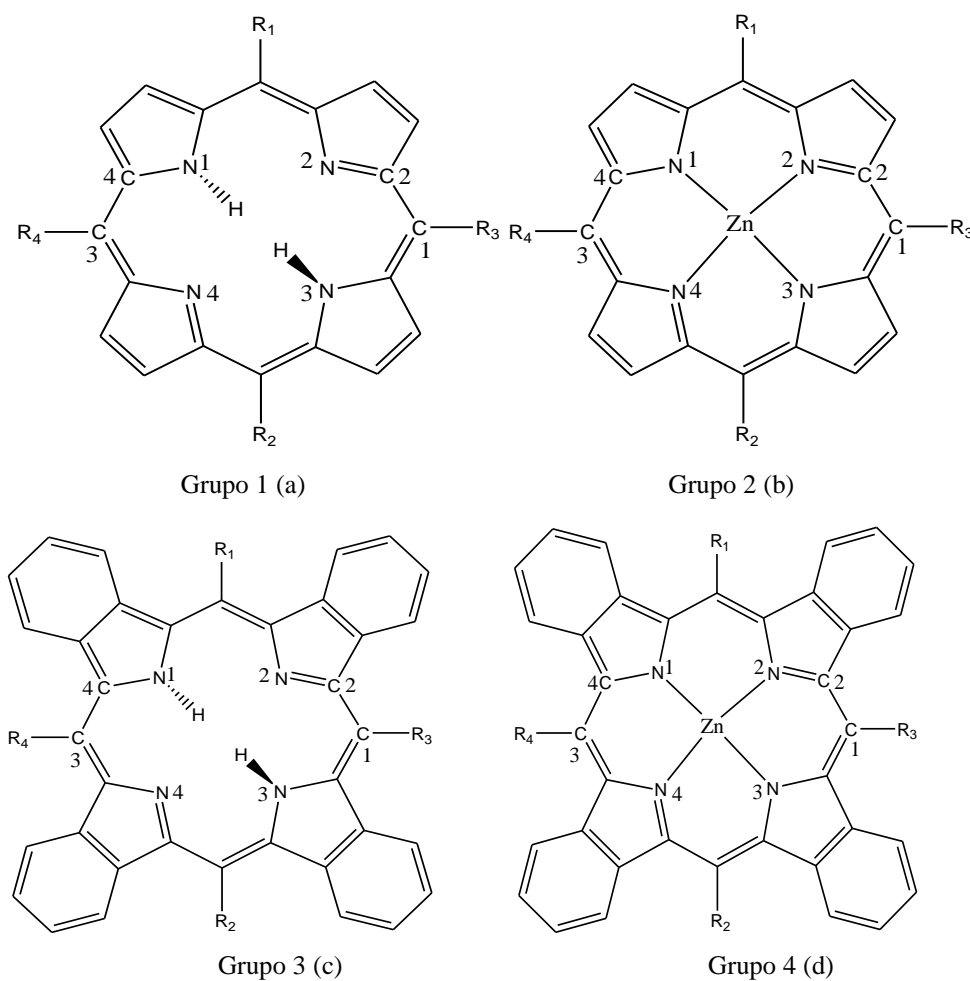


Figura 8: Protótipos das moléculas de porfirinas a) H₂P e b) ZnP estudadas. Moléculas de tetrafenilporfirinas c) H₂TFP e d) ZnTFP estudadas, onde R₁=R₂=H, -C₆H₅ e R₃=R₄=H, -NO₂, -NH₂, -C₂NO₂ e -C₂NH₂.

3.2 A CONSTRUÇÃO DOS SISTEMAS HÍBRIDOS PORFIRINA-NANOTUBO

Tratando-se de sistemas moleculares envolvendo nanotubos de carbono, Da Silva et al. (Da Silva, Junqueira, Anconi, *et al.*, 2009) mostrou recentemente estruturas

obtidas no nível semi-empírico PM3 similares às aquelas calculadas no nível DFT para um SWNT a(5,5). Em relação à interação de porfirinas com nanotubos de carbono, Basiuk (Basiuk, 2005; Basiuk, 2006; Basiuk *et al.*, 2007) realizou cálculos de estrutura eletrônica de uma porfirina de cobalto adsorvida em SWNT, usando o funcional BLYP em combinação com bases mínimas. Devido à presença do átomo de cobalto no sistema modelo, pseudo-potenciais foram usados para o tratamento dos elétrons mais internos do átomo. O autor ainda relata alguns problemas relacionados à convergência de energia do complexo CoP-SWNT. Em geral, a DFT tem sido amplamente utilizada na descrição das interações entre polímeros e nanotubos de carbono, e tem produzido bons resultados (Improta *et al.*, 2001; Lu *et al.*, 2007; Yeung, Liu e Wang, 2008). Portanto, este foi o método escolhido na predição da estrutura e energia dos sistemas propostos no presente trabalho.

Todos os cálculos foram realizados utilizando o pacote Gaussian03 (Frisch, 2004). Para construir o sistema híbrido composto pela porfirina de Zn(II) e o SWNT, as estruturas dos dois componentes isolados foram inicialmente otimizados ao nível semi-empírico PM3 e, em seguida, a superfície de energia potencial (SEP) foi calculada no nível HF/Cep-4G//PM3 para a interação da molécula de porfirina (ZnP) com o SWNT a(5,5) nas direções vertical e horizontal em relação à superfície do tubo, conforme representado na Figura 9. A análise correspondente à direção horizontal levou a cinco pontos de mínimo de energia (denominados m1 a m5) que estão relacionados com diferentes posições da molécula de ZnP adsorvida na superfície do nanotubo de carbono. A geometria de cada estrutura de mínimo encontrado na SEP foi otimizada no nível DFT utilizando o funcional SVWN (Vosko, Wilk e Nusair, 1980) com a função de base 3-21G. Além do complexo ZnP-SWNT, três outros modelos foram estudados, incluindo os complexos H₂P-SWNT, H₂P-pp-SWNT e ZnP-pp-SWNT, todos otimizados no nível SVWN/3-21G sendo que pp designa os grupos *push-pull* NO₂ e NH₂, caracterizados como receptor e doador de elétrons, respectivamente. Os substituintes pp foram ligados ao anel porfirínico nas posições C5 e C15, de acordo com a Figura 10.

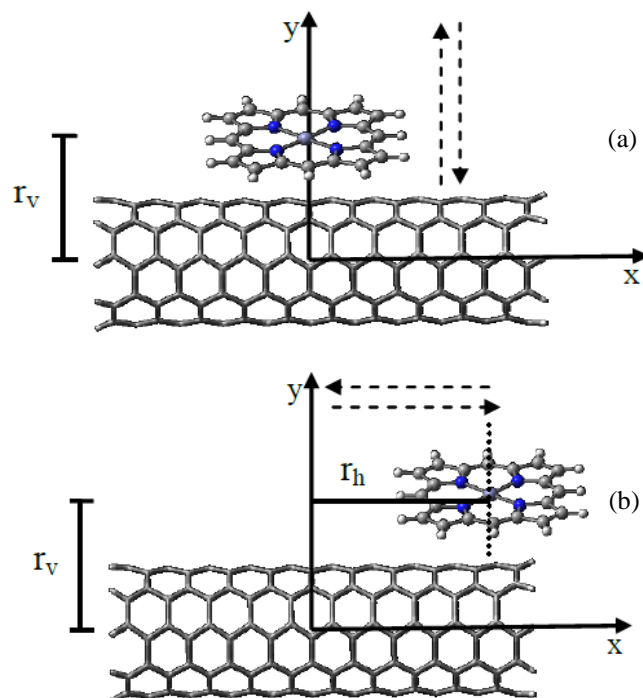


Figura 9: Ilustração da análise da SEP para a interação da molécula de ZnP com o SWNT a(5,5) nas direções a) vertical e b) horizontal. As setas indicam a direção do movimento da molécula de ZnP em relação à superfície do tubo durante o cálculo, com r_v e r_h designando as distâncias entre o átomo de Zn e o centro de massa do tubo.

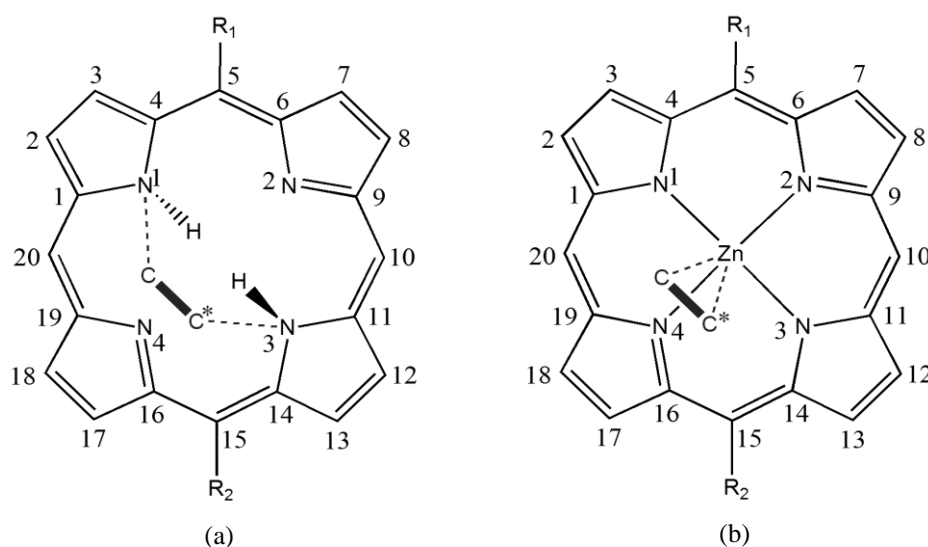


Figura 10: Esquema da numeração usada para as moléculas a) H_2P e H_2P -pp ($R_1=NH_2$ e $R_2=NO_2$) e b) ZnP e ZnP -pp ($R_1=NH_2$ e $R_2=NO_2$). Os átomos de carbono representados por C e C* pertencem à superfície do tubo e estão próximos ao anel da porfirina nos complexos moleculares.

A energia de estabilização (ΔE) dos complexos foi calculada de acordo com a Equação 3.1, sem adição de correção,

$$\Delta E = E_{\text{complexo}} - (E_{\text{SWNT}} + E_P) \quad (3.1)$$

onde E_{complexo} , E_{SWNT} e E_P correspondem a energia total dos complexos moleculares, do nanotubo de carbono e dos derivados de porfirina, respectivamente. Para os complexos denominados de m1, as geometrias também foram calculadas com o conjunto de base 6-31G(d) para avaliar a dependência de suas propriedades com o nível de teoria.

3.3 A TEORIA DE ÁTOMOS EM MOLÉCULAS

A teoria de átomos em moléculas (*AIM-Atoms in Molecules*) de Richard Bader (Bader, 1990), é um modelo teórico que utiliza a densidade eletrônica para avaliar a estrutura eletrônica de uma molécula. A densidade eletrônica, sendo um observável físico, faz do modelo AIM uma ferramenta importante que pode ser utilizada juntamente com dados experimentais no entendimento de um sistema molecular de interesse. Assim, neste trabalho, antes de ser descrito um pouco desta teoria, é necessário o entendimento de alguns conceitos básicos sobre densidade eletrônica.

3.3.1 Conceitos básicos de densidade eletrônica (A. Szabo, 1996)

A função de onda, Ψ , contém todas as informações que precisamos saber sobre um sistema quântico. Mas, Ψ não pode ser observada diretamente. Além disso, cada elétron é descrito por quatro coordenadas, sendo três delas, coordenadas espaciais representadas por $r_i = (x_i, y_i, z_i)$ para o elétron i e uma coordenada de spin, denotada por σ_i .

A função de onda, pode ser interpretada a partir do produto com seu complexo conjugado Ψ^* , ($\Psi\Psi^*$), como sendo a probabilidade de encontrar a partícula numa dada região do espaço. Contudo, se há N elétrons em uma molécula, então sua função de onda é descrita por quatro coordenadas. Esta função pode ser simplificada para uma função tridimensional integrando Ψ sobre todas as coordenadas espaciais, exceto o conjunto de três coordenadas descrevendo um elétron, e posteriormente somando sobre todas as coordenadas de spin. A função resultante é chamada de densidade de

probabilidade, $P(r)$, e representa a probabilidade de encontrar um elétron por unidade de volume desconsiderando seu spin e as posições instantâneas dos demais elétrons.

A integração da densidade de probabilidade, $P(r)$, sobre um dado volume leva a probabilidade, P , e a integração de $P(r)$ sobre todo o espaço leva exatamente a unidade, pois o elétron deve estar em algum lugar no espaço. Multiplicando a densidade de probabilidade pelo número de elétrons N obtém-se a densidade eletrônica, designada por $\rho(r)$. A integração de $\rho(r)$ em todo o espaço, é igual a N .

3.3.2 O gradiente de densidade eletrônica (Bader, 1990)

Na teoria AIM, a $\rho(r)$ é descrita em termos de sua derivada primeira (o campo gradiente), $\nabla\rho(r)$, e de sua derivada segunda (o laplaciano), $\nabla^2\rho(r)$.

O vetor gradiente de uma função (ou campo) escalar tridimensional $\varphi(x, y, z)$ descreve como esse campo varia sobre uma dada região do espaço. O vetor gradiente é definido conforme a seguir:

$$\nabla\varphi = u_x \frac{\partial\varphi}{\partial x} + u_y \frac{\partial\varphi}{\partial y} + u_z \frac{\partial\varphi}{\partial z} \quad (3.2)$$

onde u_x , u_y e u_z são três vetores unitários. Essa quantidade vetorial apresenta algumas propriedades, tais como:

- (i) O gradiente de um dado campo escalar é um vetor que sempre caminha na direção de crescimento deste campo;
- (ii) O vetor gradiente é tangente a sua trajetória em cada ponto, e a curva definida por estes pontos é denominada de caminho gradiente;
- (iii) As trajetórias descritas por um vetor gradiente nunca se cruzam, exceto nos pontos onde o gradiente é nulo;
- (iv) Se considerarmos a função escalar como sendo a densidade eletrônica, o fim desta trajetória geralmente ocorre nos núcleos atômicos.

A Figura 11 mostra o mapa do vetor campo gradiente superposto ao mapa de contorno da densidade eletrônica, no plano dos carbonos do ciclopropano.

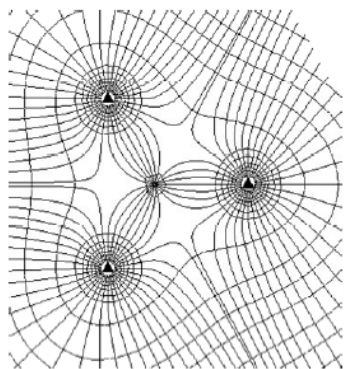


Figura 11: Mapa do vetor campo gradiente superposto ao mapa de contorno da densidade eletrônica, no plano dos carbonos do ciclopropano (Bader, 1990).

Na Figura 11 é mostrado apenas um número finito de caminhos gradientes os quais são suficientes para representar o vetor campo gradiente. É possível observar da figura que os caminhos gradientes são ortogonais às linhas de contorno do campo escalar $\rho(r)$. Também é observado que os caminhos gradientes não se cruzam, exceto nos núcleos de carbono, indicando que os gradientes de $\rho(r)$ nas regiões próximas aos núcleos deve ser nulo, denotando assim pontos críticos, conhecidos como pontos críticos nucleares.

O ponto crítico é aquele em que um conjunto de caminhos gradiente se intersecta. Este ponto de interseção só é possível quando $\nabla\rho=0$. A Figura 12 ilustra de forma simples a definição de ponto crítico para a densidade eletrônica molecular do monóxido de carbono.

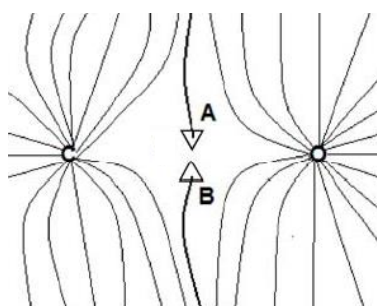


Figura 12: Representação de dois caminhos de ligação A e B, que iniciam no infinito e não terminam nos núcleos de carbono e oxigênio. No ponto onde eles se encontram o gradiente da densidade eletrônica é nulo (Marsden, 2004).

Caso exista um caminho gradiente **A** que tem origem no infinito e que não termine no núcleo de carbono ou oxigênio, por simetria deve existir um caminho gradiente **B** com as mesmas propriedades de **A**. Assim, os caminhos **A** e **B** irão se cruzar em algum ponto, o que é impossível de acordo com as propriedades do vetor gradiente, a menos que o gradiente neste ponto seja nulo. Desse modo, este ponto é chamado ponto crítico e representa um extremo de densidade eletrônica. Na Figura 12 é possível observar a existência de um ponto crítico entre os núcleos de carbono e oxigênio

da molécula de CO. A teoria AIM revela vários tipos de pontos críticos e suas classificações é fundamentada na derivada segunda da densidade eletrônica, ou seja, com a curvatura desta função analisada no ponto crítico de interesse.

3.3.3 O laplaciano da densidade eletrônica (Bader, 1990)

O laplaciano é um operador matemático baseado em derivadas parciais de segunda ordem, e representa uma medida da curvatura de uma dada função. O laplaciano de um campo escalar revela onde este campo encontra-se localmente mais concentrado ou reduzido.

O laplaciano da densidade eletrônica, $\nabla^2\rho$, é a soma das três principais curvaturas da função em cada ponto do espaço definido conforme a Equação 3.3

$$\nabla^2\rho(r) = \frac{\partial^2\rho(r)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\rho(r)}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\rho(r)}{\partial z^2} \quad (3.3)$$

Contudo, usa-se a função $L(r) = -\nabla^2\rho(r)$ para representar se a densidade é localmente concentrada ou não em certo ponto crítico. Considerando que o campo escalar é a densidade eletrônica molecular, o valor negativo do laplaciano está associado a uma concentração local de carga e o valor positivo com uma escassez ou ausência de carga. Então, o cálculo do laplaciano fornece o tipo de interação entre um par de átomos ou mais átomos de um sistema molecular. Dessa forma, valores positivos e negativos de $L(r)$ estão associados à concentração e escassez de carga, respectivamente. Resumindo:

$$\nabla^2\rho(r) < 0 \rightarrow L(r) > 0 \Rightarrow \text{Concentração local de carga}$$

$$\nabla^2\rho(r) > 0 \rightarrow L(r) < 0 \Rightarrow \text{Escassez ou ausência de carga}$$

A função $L(r)$ representa também, o mapa de relevo ou de contorno da densidade eletrônica para o sistema analisado. A Figura 13 mostra os mapas de relevo e de contorno da função $L(r)$ para o átomo de argônio.

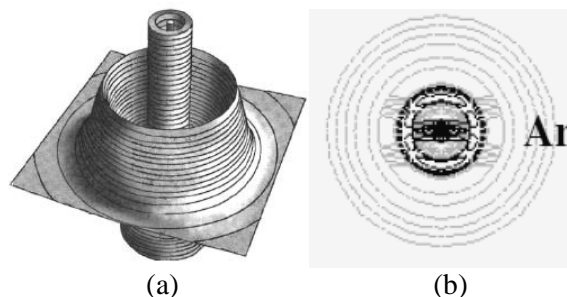


Figura 13: Mapa de relevo da função $L(r)$ em (a) e o correspondente mapa de contorno em (b) para o átomo de argônio (Bader, 1990).

Na Figura 13b as linhas sólidas em negrito correspondem aos pontos onde a função $L(r)$ é positiva, ou seja, pontos em que há concentração de cargas, e as linhas pontilhadas correspondem aos pontos onde a função $L(r)$ é negativa, o que indica que nesses pontos existe uma escassez de cargas. Sabe-se que a densidade eletrônica possui um máximo nas regiões próximas aos núcleos e diminui ao longo de raios medidos a partir dos núcleos, este comportamento fornece um indicativo da existência de camadas eletrônicas. De acordo com a teoria AIM, uma vez que $L(r)$ indica pontos de concentração e escassez de carga, esta função pode ser interpretada como as camadas atômicas. Ainda interpretando a função $L(r)$ pela AIM, pode ser observado que a camada mais externa do átomo de argônio (linha em negrito de maior raio) preserva a simetria esférica do átomo. No caso de moléculas, a simetria esférica das camadas de valência dos átomos são distorcidas e em alguns casos esta distorção é tão pronunciada que chega a ser partionada em concentrações de cargas separadas.

3.3.4 A caracterização da ligação química (Bader, 1990)

O sinal de $\nabla^2\rho$ determina a curvatura dominante na região de ligação, que é representada por um único ponto: o ponto crítico da ligação. O laplaciano de $\rho(r)$ possui uma relação importante com a energia de ligação de uma certa interação atômica dada pela expressão a seguir:

$$\nabla^2\rho(r)=[2G(r)+V(r)](4m/\hbar^2) \quad (3.4)$$

onde $G(r)$ e $V(r)$ são as densidades de energia eletrônica cinética e potencial, respectivamente. Analisando a Equação 3.4, conclui-se que $\nabla^2\rho(r)$ será negativo se o

termo $V(r)$ for suficientemente negativo para superar o termo $2G(r)$, uma vez que $G(r)$ sempre é positivo. Isso indica uma concentração de carga ao longo da linha de interação atômica, ou seja, há uma densidade eletrônica concentrada e compartilhada pelos dois núcleos (ligação de caráter covalente). Já as interações em que $\nabla^2\rho(r)$ é positivo, o termo $2G(r)$ da Equação 3.6 domina, e neste caso, indica que a carga é predominantemente contraída na direção dos núcleos e longe da superfície interatômica. Logo, há pouca ou até mesmo ausência de concentração de carga na região entre os núcleos (interação de caráter iônico ou eletrostático).

Para concluir, as propriedades locais calculadas num determinado ponto crítico de ligação (PCL), gera informações a respeito da natureza química de uma dada interação entre átomos de um sistema molecular. É importante ressaltar sobre a teoria AIM que a mesma é relativamente nova e alguns de seus resultados pontuais têm sido debatidos principalmente para sistemas moleculares mais complexos, onde pode haver resultados controversos à realidade.

Neste trabalho, a partir da função de onda calculada no nível SVWN/3-21G, foi realizada a análise AIM de cada complexo a fim de verificarmos o tipo de interação entre as moléculas de porfirina e SWNT.

3.4 FUNDAMENTOS DE ÓPTICA NÃO LINEAR (Boyd, 2008)

Ao se estudar a interação da luz com a matéria, uma classe muito especial de fenômenos surge como consequência da dependência das propriedades ópticas do meio com a intensidade do campo eletromagnético. Tais fenômenos são conhecidos como efeitos ópticos não lineares. Embora as propriedades não lineares da constante dielétrica e da permeabilidade magnética fossem conhecidas há muito tempo, os processos ópticos não lineares tiveram que esperar até o início da década de 60 para começarem a ser estudados experimentalmente. Isso porque tais processos necessitam de altas intensidades de campo eletromagnético para se manifestarem, o que só foi possível com o advento da radiação *laser* também na mesma década. Desde então, avanços são encontrados no desenvolvimento de grande variedade de aplicações tecnológicas, a citar, o nascimento de toda uma indústria optoeletrônica, e também a corrida para se alcançar o desenvolvimento de dispositivos inteiramente fotônicos, ou seja, aqueles que funcionam apenas através da luz e de sua interação com a matéria, dispensando assim a

atual tecnologia eletrônica. Neste trabalho será feita uma breve discussão de alguns conceitos considerados importantes no entendimento do processo óptico não linear.

3.4.1 A propagação da luz em meios materiais (Giordmai.Ja e Miller, 1965)

A teoria eletromagnética da luz surgiu com o advento da teoria dinâmica das ondas eletromagnéticas elaboradas por Maxwell na segunda metade do século XIX, e explica o comportamento de propagação da luz tanto no vácuo quanto em quaisquer tipo de meio material. Esta teoria é baseada nas chamadas equações de Maxwell:

$$\nabla \cdot \vec{D} = \rho \quad (3.5)$$

$$\nabla \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (3.6)$$

$$\nabla \cdot \vec{B} = 0 \quad (3.7)$$

$$\nabla \times \vec{H} = -\frac{\partial \vec{D}}{\partial t} + \vec{J} \quad (3.8)$$

onde a Equação 3.5, denominada de lei de Gauss, descreve a origem do vetor deslocamento elétrico devido à presença de cargas livres; a Equação 3.6 representa a lei de Faraday da indução; a Equação 3.7 reflete a ausência de monopólos magnéticos e a Equação 3.8, conhecida como lei de Ampère, expressa o surgimento do campo magnético por correntes e pela variação temporal do campo elétrico (corrente de deslocamento). Essas equações relacionam os campos elétrico e magnético, \vec{E} e \vec{B} , respectivamente, e descrevem o processo de interação desses campos com a matéria quando auxiliadas pelas equações constitutivas.

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad (3.9)$$

$$\vec{B} = \mu_0 (\vec{H} + \vec{M}) \quad (3.10)$$

onde \vec{P} e \vec{M} são respectivamente os momentos de dipolo elétrico e magnético por unidade de volume.

Partindo das equações de Maxwell podemos descrever a propagação de campos elétricos e magnéticos que oscilam no tempo através de uma equação de ondas, cuja forma irá depender das propriedades do meio onde esses campos se propagam. Fazendo isso e verificando que essas ondas se propagavam no vácuo com uma velocidade igual a da luz, Maxwell verificou ser esta última, uma onda eletromagnética que se propaga no

espaço. A luz como uma onda eletromagnética, quando é incidida sobre um meio material, os campos oscilantes interagem com as moléculas presentes no mesmo, fazendo com que essas respondam a estes campos. Tal resposta dependerá do tipo de meio e da matéria com que esses campos excitam a matéria.

Num meio dielétrico, isolante e isotrópico, o campo elétrico oscilante da luz pode ser descrito por uma equação geral de ondas (Mendonça, 1999) dada por:

$$\nabla_x(\nabla_x \vec{E}) + \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = -\mu_0 \frac{\partial^2 \vec{P}}{\partial t^2} \quad (3.11)$$

onde a polarização \vec{P} está relacionada ao campo elétrico pela Equação 3.12:

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi(\vec{E}) \vec{E} \quad (3.12)$$

sendo $\chi(\vec{E})$ a susceptibilidade elétrica do meio, um dos principais parâmetros no estudo de óptica de materiais. Se a função $\chi(\vec{E})$ for conhecida, podemos inseri-la na Equação 3.12 e resolver a Equação 3.11 determinando todas as propriedades de propagação da onda. Contudo, isso nem sempre é uma tarefa fácil tendo em vista que a forma da função susceptibilidade depende de uma série de fatores intrínsecos do material. Para contornar esse problema, é comum no caso de meios transparentes, expandir a função $\chi(\vec{E})$ em série de potência de \vec{E} , uma vez que a resposta do meio à potências maiores do que a unidade são geralmente pequenas. Quando isto é realizado, a Equação 3.12 pode ser escrita na forma:

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi^{(1)} \cdot \vec{E} + \epsilon_0 \chi^{(2)} \cdot \vec{E}\vec{E} + \epsilon_0 \chi^{(3)} \cdot \vec{E}\vec{E}\vec{E} + \dots \quad (3.13)$$

onde $\chi^{(1)}$ é a susceptibilidade elétrica linear e $\chi^{(2)}, \chi^{(3)}, \dots, \chi^{(n)}$, são os tensores susceptibilidades que definem o grau da não linearidade do meio em resposta ao campo elétrico aplicado. Se campos ópticos pouco intensos são usados, a polarização do meio pode ser descrita apenas pelo termo linear da Equação 3.13, a equação de ondas é linear e as soluções são consideravelmente simplificadas em virtude de uma série de fatores, entre elas o princípio da superposição, que nos garante que a soma de soluções distintas de uma equação linear também será solução da equação. Um exemplo da observação desse fenômeno em óptica é o fato de que duas ondas de luz ao se cruzarem, não se modificam ou se espalham. No caso de campos eletromagnéticos intensos aplicados em materiais para gerar novos campos, a presença do termo relativo à polarização não-linear na Equação 3.13 é relevante. Sendo assim, temos que $\chi^{(2)}$ é a resposta não-linear

de segunda ordem, tal como a geração do segundo harmônico (GSH), observado em sistemas não centro-simétrico. Os termos responsáveis por processos não-lineares de ordem mais elevada do que $\chi^{(2)}$ não serão discutidos neste trabalho. A geração do segundo harmônico (GSH) está relacionada à indução de um campo elétrico que constitui uma resposta de polarização não-linear de frequência duas vezes maior do que a frequência do *laser* aplicado. A frequência do SH gerado por cromóforos orgânicos tais como a família das porfirinas, é dependente da frequência do laser neles incidido.

3.4.2 Processos ópticos lineares (Mendonça, 1999)

Para a descrição dos processos ópticos lineares que podem ocorrer na matéria, é bastante útil supor a interação da luz com um meio dielétrico isotrópico e não condutor, sendo o comportamento dos elétrons no mesmo descrito classicamente. Devido à presença do campo óptico, os elétrons do meio sofrem um deslocamento \vec{r} em relação a sua posição de equilíbrio, gerando assim uma polarização dada por:

$$\vec{P} = -Ne\vec{r} \quad (3.14)$$

sendo N o número de elétrons por unidade de volume e e a carga do elétron. Como o campo elétrico é oscilante no tempo, a interação elétron-átomo (que atua como força restauradora), faz com que os elétrons das camadas mais externas se movimentam como osciladores harmônicos, cujo movimento é descrito pela Equação 3.15

$$\frac{d^2\vec{r}}{dt^2} + \Gamma \frac{d\vec{r}}{dt} + \frac{K}{m} \vec{r} = -\frac{e}{m} \vec{E} \quad (3.15)$$

onde $\Gamma \frac{d\vec{r}}{dt}$ é o termo de amortecimento e K é a constante elástica. Se supormos que o movimento dos elétrons varia harmonicamente com o tempo de maneira semelhante ao campo elétrico, ou seja, que \vec{r} possa ser escrito como $\vec{r} = \vec{r}_0 e^{-i\omega t}$ (o que é razoável para baixas intensidades de campo), a partir da Equação 3.14 e resolução da Equação 3.15 encontraremos que a polarização pode ser descrita por

$$\vec{P} = \frac{(ne^2/m)}{(-\omega^2 - i\omega\Gamma + \omega_0^2)} \vec{E} \quad (3.16)$$

onde $\omega_0^2 = \frac{k}{m}$ é a frequência de ressonância dos elétrons oscilantes. A Equação 3.16 mostra que a dependência da polarização com o campo caracteriza o comportamento linear do meio que interage com a luz.

3.4.3 Processos ópticos não-lineares (Boyd, 2008)

Num processo óptico não linear, luz com alta intensidade incide sobre o material provocando alterações nas propriedades do mesmo, que por sua vez passa a agir como fonte de campo com suas propriedades físicas alteradas, como fase e frequência. Por estarmos tratando neste trabalho de um sistema molecular, podemos escrever uma expressão similar a Equação 3.13 a fim de relacionar as componentes cartesianas do momento de dipolo elétrico molecular induzido, μ_i , em função do campo elétrico \vec{E} pela Equação 3.17: seguir:

$$\mu_i = \mu^0 + \sum_j \alpha_{ij} E_j + \frac{1}{2} \sum_{jk} \beta_{ijk} E_j E_k + \frac{1}{6} \sum_{jki} \gamma_{ijkl} E_j E_k E_l + \dots \quad (3.17)$$

De acordo com a Equação 3.17, na ausência de campo elétrico externo, cada componente cartesiana μ_i passa a ser numericamente igual à grandeza μ^0 , denominada componente do momento de dipolo intrínseco. Esta é a componente do momento de dipolo que uma molécula apresentaria no vácuo e na ausência de campos eletromagnéticos. Em relação as demais parcelas da Equação 3.17, pode-se observar que as componentes do momento de dipolo podem depender linearmente ou não-linearmente com o campo elétrico aplicado (\vec{E}). Na Equação 3.17, a grandeza α_{ij} é denominada elemento do tensor polarizabilidade, as grandezas β_{ijk} e γ_{ijkl} , são denominadas elementos do tensor de primeira e segunda hiperpolarizabilidade, respectivamente. Maiores magnitudes destes elementos de tensor levam a respostas ópticas não-lineares mais intensificadas.

Neste trabalho, os valores da primeira hiperpolarizabilidade média $\langle \beta \rangle$ foram computados para as moléculas de porfirina e tetrafenilporfirina livres, além para os complexos porfirina-nanotubo estudados, ambos os cálculos pela abordagem CPHF (Martinez *et al.*, 2002) (*Coupled Perturbed Hartree-Fock*) utilizando o conjunto de base 3-21G. Dos elementos de tensor β_{ijk} , os componentes cartesianos β_x , β_y e β_z são calculados conforme a Equação 3.18:

$$\beta_i = \frac{1}{3} \sum_{ik} (\beta_{ikk} + \beta_{kik} + \beta_{kki}) \therefore k = x, y, z; i = x, y, z \quad (3.18)$$

Desse modo, através dos tensores cartesianos pode-se calcular a primeira hiperpolarizabilidade média ($\langle \beta \rangle$) através da Equação 3.19.

$$\langle \beta \rangle = \sqrt{\beta_x^2 + \beta_y^2 + \beta_z^2} \quad (3.19)$$

Normalmente, não é essa a grandeza medida nos experimentos (Kanis, Ratner e Marks, 1994) de geração do segundo harmônico (GSH). É comum também na literatura especializada a definição de um escalar β_{vec} 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, conforme mostrado pela Equação 3.20 abaixo:

$$\beta_{vec} = \frac{1}{|\vec{\mu}|} \sum_i \beta_i \cdot \mu_i \quad \forall i = x, y, z \quad (3.20)$$

A primeira hiperpolarizabilidade é um tensor com 27 componentes β_{ijk} ($i, j, k = x, y, z$) conforme representado abaixo:

| | | <i>jk</i> | | | | | | | | |
|----------|---|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| | | xx | xy | xz | yx | yy | yz | zx | zy | zz |
| <i>i</i> | x | β_{xxx} | β_{xxy} | β_{xxz} | β_{xyx} | β_{xyy} | β_{xyz} | β_{zxx} | β_{zxy} | β_{xzz} |
| | y | β_{yxx} | β_{yyx} | β_{yyz} | β_{yxx} | β_{yyy} | β_{yyz} | β_{yzx} | β_{yzy} | β_{yzz} |
| | z | β_{zxx} | β_{zxy} | β_{zxz} | β_{zyx} | β_{zyy} | β_{zyz} | β_{zxx} | β_{zzy} | β_{zzz} |

Pode-se aplicar aos elementos de tensores acima duas considerações de simetria baseadas em considerações físicas, como a aplicação de campos elétricos de intensidade limite para observação do fenômeno não-linear. A primeira, denominada simetria de permutação intrínseca, propõe as seguintes igualdades (Equação 3.21) (Kanis, Ratner e Marks, 1994)

$$\beta_{ijk} = \beta_{ikj} \quad (3.21)$$

Sendo assim, a Expressão 3.20 passa a ser:

$$\begin{array}{cc}
 & \begin{matrix} jk \\ xx & xy & xz & yx & yy & yz & zx & zy & zz \end{matrix} \\
 \begin{matrix} i \\ x \\ y \\ z \end{matrix} & \begin{matrix} \beta_{xxx} & \beta_{xyy} & \beta_{xzz} & \beta_{xyy} & \beta_{xyy} & \beta_{xyy} & & & \beta_{xzz} \\ \beta_{yxx} & \beta_{yyy} & \beta_{yzz} & \beta_{yyy} & \beta_{yyy} & \beta_{yyy} & & & \beta_{yzz} \\ \beta_{zxx} & \beta_{zyy} & \beta_{zzz} & \beta_{zyy} & \beta_{zyy} & \beta_{zyy} & & & \beta_{zzz} \end{matrix}
 \end{array} \quad (3.22)$$

A primeira hiperpolarizabilidade β fica sendo representada por apenas 18 elementos de tensor independentes. A segunda consideração de simetria, denominada *simetria de Kleinman*, é mais abrangente e propõe as seguintes igualdades (Equação 3.23) (Kanis, Ratner e Marks, 1994):

$$\beta_{ijk} = \beta_{ikj} = \beta_{jik} = \beta_{jki} = \beta_{kji} = \beta_{kij} \quad (3.23)$$

Com isto, passam a ser necessários somente 10 elementos de tensor independentes para representar β conforme mostra a Expressão 3.22:

$$\begin{array}{cc}
 & \begin{matrix} jk \\ xx & xy & xz & yx & yy & yz & zx & zy & zz \end{matrix} \\
 \begin{matrix} i \\ x \\ y \\ z \end{matrix} & \begin{matrix} \beta_{xxx} & \beta_{xyy} & \beta_{xzz} & \beta_{xyy} & \beta_{xyy} & \beta_{xyy} & & & \beta_{xzz} \\ & & & \beta_{yyy} & \beta_{yyy} & \beta_{yyy} & & & \beta_{yzz} \\ & & & & & & & & \beta_{zzz} \end{matrix}
 \end{array} \quad (3.23)$$

A literatura (Kanis, Ratner e Marks, 1994; Li, Martin, *et al.*, 2004; Li, Zhou, *et al.*, 2004; Ye *et al.*, 2004; Baskaran *et al.*, 2005; Guldi *et al.*, 2005; Ni Mhuirheartaigh, Giordani e Blau, 2006; De Angelis *et al.*, 2007; Da Silva, Junqueira, Anconi, *et al.*, 2009; Da Silva, Junqueira, Dos Santos, *et al.*, 2009) apresenta um vasto número de trabalhos teóricos para cálculos de propriedades ONL de diferentes tipos de sistemas moleculares constituídos por porfirinas. O diferencial deste trabalho está relacionado ao cálculo da primeira hiperpolarizabilidade média de sistemas híbridos porfirina-nanotubo. Alguns autores (Ni Mhuirheartaigh, Giordani e Blau, 2006) afirmam que a funcionalização de nanotubos de carbono com cromóforos orgânicos, tais como as porfirinas, pode intensificar a propriedade ONL de interesse.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 ESTRUTURA DAS MOLÉCULAS DE PORFIRINA E TETRAFENILPORFIRINA

As moléculas de porfirinas estudadas neste trabalho, foram construídas de acordo com a Figura 8. Conforme visto, foram divididos quatro grupos de moléculas que são diferenciados pelo tipo de anel macrociclotetrapirrólico, além de estarem ou não complexados com o zinco II. Além disso, as moléculas de cada grupo são ainda diferenciadas pelos radicais ligados diretamente ao anel de porfirina. As moléculas foram otimizadas à nível DFT por meio dos funcionais SVWN e B3LYP, utilizando em cada caso, as funções de base 3-21G e 6-31G(d) a fim de compararmos as propriedades estruturais obtidas, em função do nível de teoria empregado. Para cada combinação funcional-base, foram obtidas quatro moléculas para cada um dos grupos de porfirinas estudados, totalizando sessenta e quatro estruturas otimizadas. A Tabela II mostra mais claramente a contagem das estruturas obtidas.

Tabela II: Número de estruturas otimizadas por grupo de moléculas conforme ilustrado na Figura 8.

| Combinação Funcional-Base | Grupo de moléculas | | | | |
|---------------------------------|--------------------|-----|--------------------|-------|--|
| | H ₂ P | ZnP | H ₂ TFP | ZnTFP | |
| SVWN/3-21G | 4 | 4 | 4 | 4 | |
| SVWN/6-31G(d) | 4 | 4 | 4 | 4 | |
| B3LYP/3-21G | 4 | 4 | 4 | 4 | |
| B3LYP/6-31G(d) | 4 | 4 | 4 | 4 | |
| Total de moléculas por grupo | 16 | 16 | 16 | 16 | $\Sigma_{\text{Total}} = 64$ moléculas |

Nomeando os grupos etinil (-C₂-) como “et”, fenil (-C₆H₅) como “fn” e os grupos NH₂-NO₂, doador-receptor de elétrons, respectivamente, como “pp” (do inglês *push-pull*), nas Figuras 14 a 21 são mostradas as geometrias otimizadas das moléculas de porfirinas e tetrafenilporfirinas estudadas, organizadas por funcional utilizado e também por grupo de moléculas estabelecido. Para uma melhor exposição dos resultados obtidos, os aspectos estruturais foram discutidos por grupo de moléculas, onde comparações entre os parâmetros calculados e os níveis de teoria utilizados são realizadas.

❖ Grupo 1: Moléculas de porfirina protonada, H₂P

A Tabela III mostra os parâmetros estruturais calculados para as moléculas H₂P (Figuras 14 e 15) nos níveis de teoria adotados. As distâncias r(N1-N2) e r(N1-N4) e o ângulo diedro ∠N1N2N3N4 foram calculados conforme mostrado na Figura 8a. O parâmetro r(H-H) refere-se a distância entre os átomos de hidrogênio de protonação dos átomos de azoto no centro do anel de porfirina (ver Figura 8a). O diedro ∠ONC3C4 refere-se ao ângulo de torção do grupo retirador de elétrons NO₂, em relação aos átomos de carbono C3 e C4 do anel H₂P. Já o diedro ∠HNC1C2 refere-se ao ângulo de torção do grupo doador de elétrons NH₂, em relação aos átomos de carbono C1 e C2 do anel de porfirina H₂P.

Tabela III: Distâncias entre átomos (em Å) e ângulos diedros (em graus) calculados para as moléculas H₂P (Grupo 1).

| Nível de Teoria | Moléculas (Grupo 1) | r(N1-N2) | r(N1-N4) | r(H-H) | ∠N1N2N3N4 | ∠ONC3C4 | ∠HNC1C2 |
|---------------------------------|---------------------------|----------------|----------------|----------------|------------|----------------|---------------|
| SVWN/3-21G * SVWN/6-31G(d) | H ₂ P | 3,14 (2,90) | 2,63 (2,89) | 2,29 (2,14) | 0 (0) | - (-) | - (-) |
| | H ₂ P-pp | 3,27 (3,16) | 2,52 (2,67) | 2,42 (2,27) | 0 (1,0) | 0 (27,6) | 0 (13,2) |
| | H ₂ P-et-pp | 3,19 (3,05) | 2,58 (2,75) | 2,34 (2,19) | 0 (0) | 0 (0) | 0 (12,0) |
| | H ₂ P-et-pp-fn | 2,91 (2,80) | 2,84 (2,99) | 2,12 (2,15) | 0 (0) | 1,0 (2,4) | 5,7 (26,3) |
| B3LYP/3-21G * B3LYP/6-31G(d) | H ₂ P | 2,92 [2,93] | 2,91 [2,93] | 2,19 [2,20] | 0 [0] | - - | - - |
| | H ₂ P-pp | 3,20 [2,78] | 2,66 [3,12] | 2,32 [2,26] | 0 [1,1] | 20,5 [37,4] | 19,3 [0] |
| | H ₂ P-et-pp | 3,09 [3,04] | 2,75 [2,83] | 2,24 [2,22] | 0 [0] | 0 [0] | 0 [23,2] |
| | H ₂ P-et-pp-fn | 2,91 [2,97] | 2,93 [2,91] | 2,18 [2,20] | 0 [0] | 0 [1,1] | 5,1 [11,2] |

*Valores calculados em parênteses referem-se ao nível de teoria SVWN/6-31G(d) e aqueles em colchetes, ao nível B3LYP/6-31G(d).

A partir da Tabela III nota-se que a distância r(N1-N2) diminui para todas as moléculas otimizadas com o funcional SVWN, quando a base é aumentada de 3-21G para 6-31G(d). Para este funcional, observa-se uma diminuição média de 0,12 Å do

parâmetro considerado entre as moléculas otimizadas neste nível de teoria. Em parte, a mesma tendência é observada para as moléculas H₂P-pp e H₂P-et-pp otimizadas com o funcional B3LYP, com uma diminuição média mais acentuada para a molécula de H₂P-pp (0,42 Å) e de apenas 0,05 Å para molécula de H₂P-et-pp. Já a distância r(N1-N4) aumenta para todas as moléculas otimizadas com os dois funcionais utilizados quando a base é aumentada de 3-21G para 6-31G(d), com exceção da molécula H₂P-et-pp-fn otimizada com o funcional B3LYP. Para as moléculas de porfirina protonada, otimizadas em SVWN, o aumento médio do parâmetro considerado é de 0,18 Å. Para a molécula de H₂P-pp, otimizada com o funcional B3LYP, a variação da distância r(N1-N4) é mais acentuada, na ordem de 0,46 Å. Portanto, pode-se dizer que para o nível de teoria adotando o funcional B3LYP, o grupo *push-pull* ligado diretamente ao anel H₂P influencia na estrutura do mesmo, ora o comprimindo (na direção das distâncias N1N2 e N3N4 – ver Figura 8a) ora alargando o anel (nas direções das distâncias N1N4 e N2N3 – ver Figura 8a) quando aumenta-se a base. E ainda, quando o grupo espaçador etinil está presente entre os grupos *push-pull* e o anel H₂P, é observado menor influência dos mesmos na forma estrutural do anel de porfirina protonada. Resultados similares foram observados por Tillekaratne et al. (Tillekaratne, De Silva e Nalin De Silva, 2003) ao estudar à nível HF/3-21G moléculas de porfirinas protonadas semelhantes a estudada neste trabalho. Contudo, o autor utiliza grupos retiradores de elétrons orgânicos e grupos espaçadores de maior extensão. Para os níveis de otimização em SVWN esta observação não é relevante, uma vez que há uma tendência observada dos parâmetros analisados entre os diferentes tipos de anel H₂P para o aumento da função de base considerada. A distância r(H-H) é reflexo das distâncias entre os átomo de azoto do anel de porfirina protonada. Dentre as moléculas otimizadas com o funcional SVWN, o parâmetro r(H-H) diminui quando o aumento do nível de teoria é empregado, com exceção da molécula H₂P-et-pp-fn que sofre efeito inverso. A mesma tendência é observada para as moléculas de H₂P-pp e H₂P-et-pp otimizadas com o funcional B3LYP, porém em menor magnitude. Para as moléculas de H₂P e H₂P-et-pp-fn o aumento da distância entre os hidrogênios de protonação é praticamente desprezível, da ordem de 0,01 e 0,02 Å, respectivamente, isso quando é adotado o funcional B3LYP com o aumento da função de base.

O ângulo diedro $\angle N1N2N3N4$ avalia o quanto as moléculas de H₂P substituídas, desviam da forma plana encontrada para a molécula H₂P com R₁=R₂=R₃=R₄=H, para os quatro níveis de teoria empregados. Analisando a Tabela II e visualizando as Figuras 14 e 15, pode-se dizer que todos os anéis base H₂P, substituídos ou não, mostraram-se

planos dentro dos níveis de teoria adotados. Os grupos fenílicos, Fn, encontram-se torcidos em relação ao plano do anel H₂P na molécula de H₂P-et-pp-fn, com ângulos diedros médios de 52° e 69° (dados não mostrados na Tabela II), para a molécula otimizada com os funcionais SVWN e B3LYP, respectivamente. Quanto às torções dos grupos *push-pull* (NO₂ e NH₂, respectivamente) presentes nas moléculas de H₂P-pp, H₂P-et-pp e H₂P-et-pp-fn, medidas em relação ao anel de porfirina H₂P, por meio dos diedros $\angle\text{ONC3C4}$ e $\angle\text{HNC1C2}$, pode-se dizer que para o nível de teoria empregando o funcional SVWN/3-21G, tais grupos permanecem no mesmo plano do anel base H₂P, com diedros próximos ou iguais a 0° (ver diedros na Tabela II). Quando é adotado o nível SVWN/6-31G(d), uma torção destes grupos é observada, principalmente na molécula de H₂P-pp, onde os grupos NO₂ e NH₂ estão diretamente ligados ao anel e estão 27,6° e 13,2° fora do plano da molécula, como consequência de possíveis repulsões eletrônicas locais. A inclusão de espaçadores como etinilfenil na molécula, faz com que os grupos *push-pull* se desloquem de modo a ficarem no mesmo plano do anel base de porfirina, como consequência da diminuição da repulsão eletrônica entre os mesmos.

❖ Grupo 2: Moléculas de porfirina de zinco II, ZnP

A Tabela IV mostra os parâmetros estruturais calculados para as moléculas ZnP (Figuras 16 e 17) nos níveis de teoria adotados. As distâncias r(N1-N2) e r(N1-N4), os comprimentos de ligação r(Zn-N2) e r(Zn-N3), bem como os ângulos diedros $\angle\text{N1N2N3N4}$ e $\angle\text{N2ZnN3N4}$ foram calculados conforme mostrado no Figura 8b. O diedro $\angle\text{ONC3C4}$ refere-se ao ângulo de torção do grupo retirador de elétrons NO₂, em relação aos átomos de carbono C3 e C4 do anel ZnP. Já o diedro $\angle\text{HNC1C2}$ refere-se ao ângulo de torção do grupo doador de elétrons NH₂, em relação aos átomos de carbono C1 e C2 do anel de porfirina ZnP.

A partir da Tabela IV nota-se que as distâncias de ligação r(Zn-N2) e r(Zn-N3) calculadas para as moléculas do grupo 2, mantêm-se na média de 1,92 Å e 1,93 Å, respectivamente, para o nível de cálculo SVWN/3-21G. Quando o nível de teoria passa para SVWN/6-31G(d), estas distâncias de ligação sofrem um pequeno aumento médio para 2,01 Å. A mesma tendência é observada para o grupo de moléculas otimizadas nos níveis B3LYP/3-21G e B3LYP/6-31G(d), porém, as distâncias de ligação calculadas

são maiores em magnitude. Para os níveis de funcional utilizados, as distâncias $r(\text{N1-N2})$ e $r(\text{N1-N4})$ calculadas para as moléculas de porfirina de Zn(II), aumentam quando o nível da base passa de 3-21G para 6-31G(d). As variações médias dos parâmetros $r(\text{N1-N2})/r(\text{N1-N4})$ é mínima, quando comparamos os resultados obtidos entre os funcionais utilizados empregando o aumento da função de base, estando na ordem de 0,07 Å/0,08 Å e 0,06 Å/ 0,07 Å para os funcionais SVWN e B3LYP, respectivamente. Contudo, tais parâmetros mostram-se maiores em magnitude para as moléculas de ZnP otimizadas com o funcional B3LYP, o que condiz com anéis base ZnP mais alongados.

Com relação aos diedros $\angle\text{N1N2N3N4}$ e $\angle\text{N2ZnN3N4}$ calculados para as moléculas do grupo 2, várias observações podem ser feitas. Primeiramente, analisando o diedro $\angle\text{N1N2N3N4}$, verifica-se que o mesmo é próximo ou mesmo igual a 0° para a molécula de porfirina de Zn(II) não substituída, indicando que a mesma, possui geometria quadrado plano para ambos os funcionais e conjunto de funções de base utilizados (Figuras 16a-b e 17a-b). Desvios consideráveis da forma plana, ocorrem para as moléculas de ZnP substituídas calculadas no nível SVWN/3-21G. O diedro $\angle\text{N1N2N3N4}$ de 28° encontrado para a molécula de ZnP-pp (Figura 16c), mostra a forte influência do grupo *push-pull* na geometria da molécula. A inclusão do espaçador etinil na molécula de ZnP-et-pp (Figura 16e) faz com que este valor reduza em aproximadamente 8%, levando o diedro considerado a $25,8^\circ$. Os grupos fenílicos influenciam positivamente, porém em menor escala, aumentando em 3% o valor do diedro $\angle\text{N1N2N3N4}$ da molécula ZnP-et-pp-fn (Figura 16g), se comparado com o mesmo diedro para a molécula ZnP-pp. Os grupos fn estão em média, 70° fora do plano do anel da molécula ZnP-et-pp-fn para os quatro níveis de teoria. Com relação às moléculas do grupo 2 otimizadas com o funcional B3LYP, observa-se uma maior distorção do anel base ZnP, quando os grupos *push-pull* estão ligados diretamente ao anel de porfirina na molécula de Zn-pp, considerando o nível de cálculo com a base 3-21G. Porém, o diedro $\angle\text{N1N2N3N4}$ de $7,4^\circ$ encontrado é bem menor ao encontrado para a mesma molécula otimizada no nível SVWN/3-21G. Observações semelhantes foram obtidas por Tillekaratne et al. (Tillekaratne, De Silva e Nalin De Silva, 2003) ao estudar moléculas semelhantes, porém com grupos retiradores de elétrons diferentes ao usado neste trabalho. Outro diedro considerado importante que também pode mostrar possíveis desvios da geometria quadrado plano da molécula ZnP, é aquele que envolve o metal Zn e três átomos azoto do anel de porfirina, sendo designado por $\angle\text{N2ZnN3N4}$

(ver Figura 8b). Quando este diedro assume o valor de 180° , isto indica que o metal Zn está totalmente no plano definido pelos quatro átomos de nitrogênio no centro do anel de porfirina. Considerando as otimizações feitas com o funcional SVWN, desvios deste valor de diedro foram encontrados com menor intensidade para a molécula ZnP considerando os dois níveis de base adotados (ver Tabela III). Quando há a inclusão dos substituintes, os desvios do diedro $\angle N2ZnN3N4$ aumentam significativamente para $159,2^\circ$ na molécula Zn-pp, $161,3^\circ$ na molécula Zn-et-pp e $159,8^\circ$ para a molécula Zn-et-pp-fn. Tais valores, podem ser relacionados com o diedro $\angle N1N2N3N4$ das respectivas moléculas, e dessa forma, reafirmar as discussões acima sobre as distorções do anel base ZnP quando o mesmo é substituído com os grupos NH_2 , NO_2 , etinil e fenil. Avaliando o valores calculados do diedro $\angle N2ZnN3N4$ para as mesmas moléculas do grupo 2, otimizadas com funcional B3LYP (ver Tabela 4), nota-se que para ambos os níveis de função de base adotados, as moléculas pouco se desviam do valor base de 180° , indicando que o metal Zn encontra-se praticamente no mesmo plano definido pelos quatro átomos de nitrogênio no centro do anel de porfirina. Com exceção da molécula de ZnP-pp, que obteve o valor de $174,6^\circ$ para o diedro $\angle N2ZnN3N4$, aproximadamente 3% menor do que o valor base de 180° . Os diedros $\angle ONC3C4$ e $\angle HNC1C2$ calculados para as moléculas de ZnP substituídas revelam torções dos grupos NO_2 e NH_2 mais acentuadas para as moléculas ZnP-pp otimizadas nos quatro níveis de teoria adotados, possivelmente devido a repulsões eletrônicas entre tais grupos e átomos vizinhos do anel de porfirina. No caso da molécula de Zn-pp obtida pelos níveis SVWN/3-21G e B3LYP/3-21G, o grupo NH_2 mostra-se praticamente no mesmo plano do anel de porfirina, visto que os valores de diedro são próximo ou igual a 0° , respectivamente, aos níveis de teoria citados. (ver Tabela IV). É observado também, que a presença do grupo espaçador etinil não altera a torção do grupo doador de elétrons NH_2 em relação ao plano do anel de porfirina em quase todas as moléculas do grupo 2. No caso da molécula ZnP-et-pp-fn a torção do grupo NH_2 é maior ($28,6^\circ$) do que para a molécula Zn-pp ($23,1^\circ$) para o nível de teoria B3LYP/6-31g(d).

Tabela IV: Distâncias entre átomos (em Å) e ângulos diedros (em graus) calculados para as moléculas ZnP (Grupo 2).

| Nível de Teoria | Moléculas (Grupo 1) | r(Zn-N2) | r(Zn-N3) | r(N1-N2) | r(N1-N4) | \angle N1N2N3N4 | \angle N2ZnN3N4 | \angle ONC3C4 | \angle HNC1C2 |
|---------------------------------|---------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|-------------------|-------------------|-----------------|-----------------|
| VWN/3-21G * SVWN/6-31G(d) | ZnP | 1,92 (2,01) | 1,97 (2,01) | 2,77 (2,84) | 2,78 (2,84) | 1,4 (0) | 178,0 (179,5) | - - | - - |
| | Zn-pp | 1,93 (2,02) | 1,93 (2,02) | 2,80 (2,88) | 2,72 (2,81) | 28,0 (3,1) | 159,2 (178,2) | 27,4 (38,5) | 3,0 (17,9) |
| | Zn-et-pp | 1,93 (2,01) | 1,93 (2,01) | 2,78 (2,86) | 2,74 (2,82) | 25,8 (0) | 161,3 (180,0) | 1,3 (0) | 3,2 (13,7) |
| | ZnP-et-pp-fn | 1,92 (2,01) | 1,92 (2,01) | 2,76 (2,83) | 2,77 (2,85) | 28,9 (2,5) | 159,8 (178,2) | 1,27 (2,2) | 4,3 (3,6) |
| B3LYP/3-21G * B3LYP/6-31G(d) | ZnP | 2,00 [2,04] | 2,00 [2,04] | 2,83 [2,89] | 2,83 [2,89] | 1,0 [0] | 178,3 [179,3] | - - | - - |
| | Zn-pp | 2,01 [2,05] | 2,01 [2,05] | 2,88 [2,93] | 2,78 [2,86] | 7,4 [1,9] | 174,6 [179,0] | 34,9 [44,7] | 0 [23,1] |
| | Zn-et-pp | 2,00 [2,04] | 2,00 [2,04] | 2,86 [2,92] | 2,80 [2,87] | 0 [0] | 179,8 [180,0] | 0 [0] | 0 [21,4] |
| | Zn-et-pp-fn | 2,00 [2,04] | 2,00 [2,05] | 2,83 [2,89] | 2,82 [2,90] | 0 [1,5] | 179,3 [178,9] | 0 [1,2] | 3,7 [28,6] |

*Valores calculados em parênteses referem-se ao nível de teoria SVWN/6-31G(d) e aqueles em colchetes, ao nível B3LYP/6-31G(d).

❖ Grupo 3: Moléculas de tetrafenilporfirina protonada, H₂TFP

As moléculas de tetrafenilporfirina, TFP, diferenciam das moléculas de porfirina discutidas anteriormente, pela adição de anéis benzílicos condensados aos anéis pirrólicos que constituem a estrutura geral da molécula. Neste item, serão discutidas as propriedades estruturais calculadas para as moléculas de tetrafenilporfirina protonada, H₂TFP. Nas Figuras 18 e 19 estão dispostas as geometrias otimizadas destas moléculas nos níveis de teoria adotados. A Tabela V mostra os parâmetros estruturais calculados para as moléculas de H₂TFP, onde as distâncias r(N1-N2) e r(N1-N4) e o ângulo diedro \angle N1N2N3N4 foram calculados conforme mostrado na Figura 8c. Assim como para as moléculas de H₂P do grupo 1, o parâmetro r(H-H) refere-se a distância entre os átomos de hidrogênio de protonação dos átomos de azoto no centro do anel da tetrafenilporfirina (ver Figura 8c). O diedro \angle ONC3C4 refere-se ao ângulo de torção do grupo retirador de elétrons NO₂, em relação aos átomos de carbono C3 e C4 do anel

H₂TFP. Já o diedro $\angle\text{HNC1C2}$ refere-se ao ângulo de torção do grupo doador de elétrons NH₂, em relação aos átomos de carbono C1 e C2 do anel de H₂TFP.

Tabela V: Distâncias entre átomos (em Å) e ângulos diedros (em graus) calculados para as moléculas H₂TFP (Grupo 3).

| Nível de Teoria | Moléculas (Grupo 1) | r(N1-N2) | r(N1-N4) | r(H-H) | $\angle\text{N1N2N3N4}$ | $\angle\text{ONC4C4}$ | $\angle\text{HNC1C2}$ |
|---------------------------------|-----------------------------|----------------|----------------|----------------|-------------------------|-----------------------|-----------------------|
| SVWN/3-21G * SVWN/6-31G(d) | H ₂ TFP | 2,64 (2,94) | 3,22 (2,94) | 2,37 (2,20) | 0 (0) | - - | - - |
| | H ₂ TFP-pp | 2,94 (3,26) | 2,94 (2,69) | 2,19 (2,38) | 0 (0) | 59,4 (53,8) | 60,5 (72,7) |
| | H ₂ TFP-et-pp | 2,94 (3,26) | 2,94 (2,67) | 2,19 (2,39) | 0 (0) | 60,0 (0) | 60,5 (76,0) |
| | H ₂ TFP-et-pp-fn | 3,12 (2,97) | 2,71 (2,87) | 2,28 (2,21) | 7,4 (8,8) | 4,6 (9,8) | 23,1 (41,3) |
| B3LYP/3-21G * B3LYP/6-31G(d) | H ₂ TFP | 2,97 [2,98] | 2,97 [2,98] | 2,25 [2,27] | 0 [0] | - - | - - |
| | H ₂ TFP-pp | 2,94 [3,16] | 2,94 [2,84] | 2,20 [2,20] | 0 [2,1] | 59,4 [98,7] | 59,4 [56,5] |
| | H ₂ TFP-et-pp | 2,94 [2,94] | 2,94 [2,94] | 2,20 [2,20] | 0 [0] | 60,0 [60,0] | 60,5 [60,4] |
| | H ₂ TFP-et-pp-fn | 2,94 [2,95] | 2,94 [2,95] | 2,20 [2,22] | 0 [10,3] | 60,0 [12,4] | 60,5 [12,6] |

*Valores calculados em parênteses referem-se ao nível de teoria SVWN/6-31G(d) e aqueles em colchetes, ao nível B3LYP/6-31G(d).

A partir da Tabela V, observa-se maiores variações do tamanho do anel base H₂TFP para as moléculas otimizadas com o funcional SVWN. De forma geral, o anel H₂TFP das diferentes moléculas, sofrem um alargamento na direção da distância r(N1-N2) e uma compressão na direção da distância r(N1-N4) (ver Figura 8c) quando o nível da função de base passa de 3-21G para 6-31G(d). Como exceção, a molécula H₂TFP-et-pp-fn sofre efeito inverso, com a distância r(N1-N2) passando de 3,12 Å para 2,97 Å e a distância r(N1-N4) passando de 2,71 Å para 2,87 Å, quando o nível de cálculo muda de SVWN/321G para SVWN/6-31G(d). Para as moléculas otimizadas com o funcional B3LYP, não é observado uma variação significativa (da ordem de 0,01 Å) dos parâmetros considerados quando o nível de cálculo é aumentado. Como exceção, a molécula de H₂TFP-pp que sofre um alargamento de seu anel base na direção da distância r(N1-N2) passando de 2,94 Å para 3,16 Å, e uma compressão do anel na

direção da distância $r(\text{N1-N4})$ passando de 2,94 Å para 2,84 Å. Dentre as moléculas otimizadas com o funcional SVWN, as distâncias entre os átomos de hidrogênio de protonação diminuem para as moléculas de H_2TFP e $\text{H}_2\text{TFP-et-pp-fn}$ quando o aumento do nível de teoria é empregado, com exceção das moléculas de $\text{H}_2\text{TFP-pp}$ e $\text{H}_2\text{TFP-et-pp}$ que sofrem efeito inverso. Para as moléculas otimizadas em B3LYP, não há uma variação significativa do parâmetro considerado, mantendo-se na média de 2,20 Å mesmo com o aumento do nível de teoria. Analisando a Tabela V, verifica-se que os grupos *push-pull* (NO_2 e NH_2 , respectivamente) presentes nas moléculas de tetrafenilporfirinas protonadas estão distorcidos em relação ao plano do anel base de TFP, isso para todos os níveis de teoria adotados. No caso da molécula de $\text{H}_2\text{TFP-et-pp}$ otimizada no nível SVWN/6-31G(d) (Figura 18f), é possível verificar o efeito que o radical espaçador etinil causa ao grupo retirador de elétrons, NO_2 , deslocando-o para o plano do anel base da molécula de H_2TFP . Isso ao compararmos com a molécula $\text{H}_2\text{TFP-pp}$ otimizada no mesmo nível de teoria (Figura 18d), com o diedro $\angle\text{ONC3C4}$ em torno de $53,8^\circ$. O mesmo diedro avaliado para a molécula de $\text{H}_2\text{TFP-pp}$, otimizada com funcional B3LYP, sofre uma variação significativa (cerca de 39,8%) passando de $59,4^\circ$ para $98,7^\circ$ quando o nível da função de base é aumentada de 3-21G para 6-31G(d). Os grupos fenílicos, fn, ligados diretamente ao anel da molécula de $\text{H}_2\text{TFP-et-pp-fn}$ apresentam um ângulo médio de torção de aproximadamente 65° para todos os níveis de teoria adotados.

❖ Grupo 4: Moléculas de tetrafenilporfirina de zinco II, ZnTFP

A Tabela VI mostra os parâmetros estruturais calculados para as moléculas ZnTFP (Figuras 20 e 21) para cada um dos níveis de teoria adotados. As distâncias $r(\text{N1-N2})$ e $r(\text{N1-N4})$, os comprimentos de ligação $r(\text{Zn-N2})$ e $r(\text{Zn-N3})$, bem como os ângulos diedros $\angle\text{N1N2N3N4}$ e $\angle\text{N2ZnN3N4}$ foram calculados conforme mostrado na Figura 8d. O diedro $\angle\text{ONC3C4}$ refere-se ao ângulo de torção do grupo retirador de elétrons NO_2 , em relação aos átomos de carbono C3 e C4 do anel ZnTFP. Já o diedro $\angle\text{HNC1C2}$ refere-se ao ângulo de torção do grupo doador de elétrons NH_2 , em relação aos átomos de carbono C1 e C2 do anel de tetrafenilporfirina ZnTFP.

Tabela VI: Distâncias entre átomos (em Å) e ângulos diedros (em graus) calculados para as moléculas ZnTFP (Grupo 4).

| Nível de Teoria | Moléculas (Grupo 4) | r(Zn-N2) | r(Zn-N3) | r(N1-N2) | r(N1-N4) | ∠N1N2 N3N4 | ∠N2Zn N3N4 | ∠ON C3C4 | ∠HN C1C2 |
|---------------------------------|---------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|------------------|----------------|----------------|
| VWN/3-21G * SVWN/6-31G(d) | ZnTFP | 1,98 (2,03) | 1,98 (2,03) | 2,80 (2,87) | 2,80 (2,87) | 0 (0) | 180,0 (180,0) | - - | - - |
| | ZnTFP-pp | 1,93 (2,07) | 1,92 (2,06) | 2,83 (2,96) | 2,73 (2,88) | 31,7 (5,7) | 157,0 (175,4) | 55,3 (90,1) | 18,8 (54,0) |
| | ZnTFP-et-pp | 1,92 (2,03) | 1,92 (2,03) | 2,81 (2,91) | 2,76 (2,83) | 30,8 (0) | 157,2 (178,2) | 6,2 (0) | 25,0 (16,0) |
| | ZnTFP-et-pp- fn | 1,91 (2,00) | 1,91 (2,00) | 2,78 (2,85) | 2,77 (2,84) | 33,2 (16,6) | 155,5 (168,2) | 8,2 (12,0) | 24,2 (43,8) |
| B3LYP/3-21G * B3LYP/6-31G(d) | ZnTFP | 2,02 [2,07] | 2,02 [2,07] | 2,86 [2,92] | 2,86 [2,92] | 0 [0] | 180,0 [180,0] | - - | - - |
| | ZnTFP-pp | 2,00 [2,06] | 2,00 [2,07] | 2,88 [2,96] | 2,80 [2,89] | 16,5 [5,7] | 167,9 [176,5] | 61,0 [90,1] | 27,5 [53,9] |
| | ZnTFP-et-pp | 1,99 [2,07] | 1,99 [2,07] | 2,89 [2,99] | 2,80 [2,86] | 20,6 [0] | 165,0 [177,7] | 7,2 [0] | 35,7 [20,7] |
| | ZnTFP-et-pp- fn | 1,96 [2,04] | 1,96 [2,04] | 2,82 [2,89] | 2,82 [2,89] | 26,9 [14,7] | 160,5 [160,4] | 11,8 [13,3] | 30,9 [11,7] |

*Valores calculados em parênteses referem-se ao nível de teoria SVWN/6-31G(d) e aqueles em colchetes, ao nível B3LYP/6-31G(d).

A partir da Tabela VI nota-se que as distâncias de ligação $r(\text{Zn-N2})$ e $r(\text{Zn-N3})$ calculadas para as moléculas do grupo 4, mantêm-se na média de 1,92 Å cada, para o nível de cálculo SVWN/3-21G. Quando o nível de teoria passa para SVWN/6-31G(d), estas distâncias de ligação sofrem um aumento médio passando a 2,03 Å. A mesma tendência é observada para o grupo de moléculas otimizadas nos níveis B3LYP/3-21G e B3LYP/6-31G(d), porém, as distâncias de ligação calculadas são maiores em magnitude. Para os funcionais utilizados, as distâncias $r(\text{N1-N2})$ e $r(\text{N1-N4})$ calculadas para as moléculas de tetrafenilporfirina de Zn(II), aumentam quando o nível da base passa de 3-21G para 6-31G(d). A molécula de ZnTFP-pp é a que apresenta maior variação dos parâmetros $r(\text{N1-N2})$ e $r(\text{N1-N4})$, quando comparamos os resultados obtidos entre os níveis SVWN/3-21G e SVWN/6-31G(d), estando na ordem de 0,13 Å e 0,15, respectivamente. Para as moléculas otimizadas com o funcional B3LYP, as variações encontradas para os parâmetros considerados, estão na faixa de 0,06 Å cada, isso quando o nível da função de base passa de 3-21G para 6-31G(d). Contudo, os

parâmetros $r(N1-N2)$ e $r(N1-N4)$ mostram-se maiores em magnitude para as moléculas de ZnTFP otimizadas com o funcional B3LYP, o que condiz com anéis base ZnTFP mais alongados.

A mesma análise realizada para as moléculas do grupo 2 com relação aos diedros $\angle N1N2N3N4$ e $\angle N2ZnN3N4$ calculados, pode também ser feita para as moléculas do grupo 4. Uma possível relação entre estes parâmetros também pode ser considerado, e junto, mostram o grau de desvio das moléculas à forma plana do anel base de ZnTFP. Analisando os diedros $\angle N1N2N3N4$ e $\angle N2ZnN3N4$ (ver Figura 8d) para a molécula de ZnTFP (Figuras 20a-b e 21a-b), verifica-se que os mesmos são iguais a 0° e 180° , respectivamente, para todos os níveis de teoria adotados. Isso mostra, que a molécula de tetrafenilporfirina de zinco II não substituída possui a geometria quadrado plano e que o metal encontra-se perfeitamente no plano definido pelos quatro átomos de nitrogênio no centro do anel da molécula de ZnTFP. Desvios consideráveis da forma plana, ocorrem para as moléculas de ZnTFP substituídas calculadas nos níveis SVWN/3-21G e B3LYP/3-21G. Considerando o nível SVWN/3-21G, o diedro $\angle N1N2N3N4$ de $31,7^\circ$ encontrado para a molécula de ZnTFP-pp (Figura 20c), mostra a forte influência do grupo *push-pull* na geometria da molécula. A influência do espaçador etiníl na molécula de ZnTFP-et-pp (Figura 20e) é mínima, diminuindo o diedro considerado em apenas $0,09^\circ$, permanecendo na faixa de $30,8^\circ$. Os grupos fenílicos influenciam positivamente, mas em menor escala, aumentando em aproximadamente 5% o valor do diedro $\angle N1N2N3N4$ na molécula ZnTFP-et-pp-fn (Figura 20g), se comparado com o mesmo diedro para a molécula ZnTFP-pp. A discussão acima também válida para as mesmas moléculas otimizadas com o funcional B3LYP, porém o diedro $\angle N1N2N3N4$ para estas moléculas (ver Tabela VI) é menor em magnitude se comparado as mesmas moléculas otimizadas no nível SVWN/3-21G. Com exceção da molécula ZnTFP-et-pp-fn, as demais geometrias ZnTFP substituídas, otimizadas com os funcionais SVWN e B3LYP com a função de base 6-31G(d), mostram-se menos distorcidas em relação as mesmas moléculas obtidas com a função de base 3-21G. Como as moléculas ZnTFP-et-pp-fn otimizadas em todos os níveis de teoria apresentam seu anel base muito distorcido, não é possível estabelecer o grau de deslocamento dos grupos Fn em relação ao anel ZnTFP. As distorções das moléculas de tetrafenilporfirinas substituídas faz com que o metal se desloque para fora do plano definido pelos átomos de azoto no centro do anel ZnTFP. Este desvio é calculado por meio do diedro $\angle N2ZnN3N4$ (ver Figura 8d), que para a

molécula de ZnTFP otimizadas nos quatro níveis de teoria adotados assume o valor de 180° , indicando que o metal está perfeitamente situado no plano da molécula. Quando são observados os diedros das demais moléculas, nota-se que aquelas, otimizadas com os funcionais SVWN e B3LYP e função de base 6-31G(d), apresentam um desvio muito pequeno do valor base de 180° (ver Tabela VI). Este fato, é reflexo da pequena distorção do plano sofrida pelas mesmas moléculas otimizadas nos mesmos níveis de teoria. Como exceção, a molécula ZnTFP-et-pp-fn sofre efeito inverso, seu diedro $\angle N2ZnN3N4$ calculado nos níveis SVWN/6-31G(d) e B3LYP/6-31G(d) (ver Tabela VI), encontra-se relativamente distante do valor base, estando na faixa de $168,2^\circ$ e $160,4^\circ$, respectivamente, com relação aos níveis de teoria em análise. As moléculas de ZnTFP substituídas, otimizadas com os funcionais SVWN e B3LYP e função de base 3-21G, mostram desvios maiores para o diedro $\angle N2ZnN3N4$. Isto pode estar relacionado com as distorções sofridas por estas moléculas, fazendo com que o metal se desloque para fora do plano molecular. Para o nível SVWN/3-21G, merece destaque a molécula de ZnTFP-et-pp-fn, com o diedro calculado na faixa de $155,5^\circ$, em pleno acordo com a maior distorção do plano ZnTFP sofrida pela mesma molécula e calculado pelo diedro $\angle N1N2N3N4$ ($33,2^\circ$). A mesma molécula também pode ser destacada quando a avaliamos para o nível B3LYP/3-21G. De forma análoga, a mesma discussão é válida a relata para o nível de teoria SVWN/3-21G, porém, o desvio calculado pelo diedro $\angle N2ZnN3N4$ é um pouco menor, assumindo o valor de $160,5^\circ$. Os diedros $\angle ONC3C4$ e $\angle HNC1C2$ calculados para as moléculas de ZnTFP substituídas revelam torções dos grupos NO_2 e NH_2 mais acentuadas para a molécula ZnTFP-pp otimizada nos níveis SVWN/6-31G(d) e B3LYP/6-31G(d). O grupo NO_2 encontra-se perpendicular ao plano do anel de ZnTFP, assumindo o diedro considerado na faixa de $90,1^\circ$ para ambos os níveis de teoria. Possivelmente, isto é decorrente de repulsões eletrônicas entre o grupo NO_2 e átomos vizinhos do anel de tetrafenilporfirina, que possui um anel benzílico condensado ao seu anel pirrólico, aumentando ainda mais a densidade eletrônica nesta região.

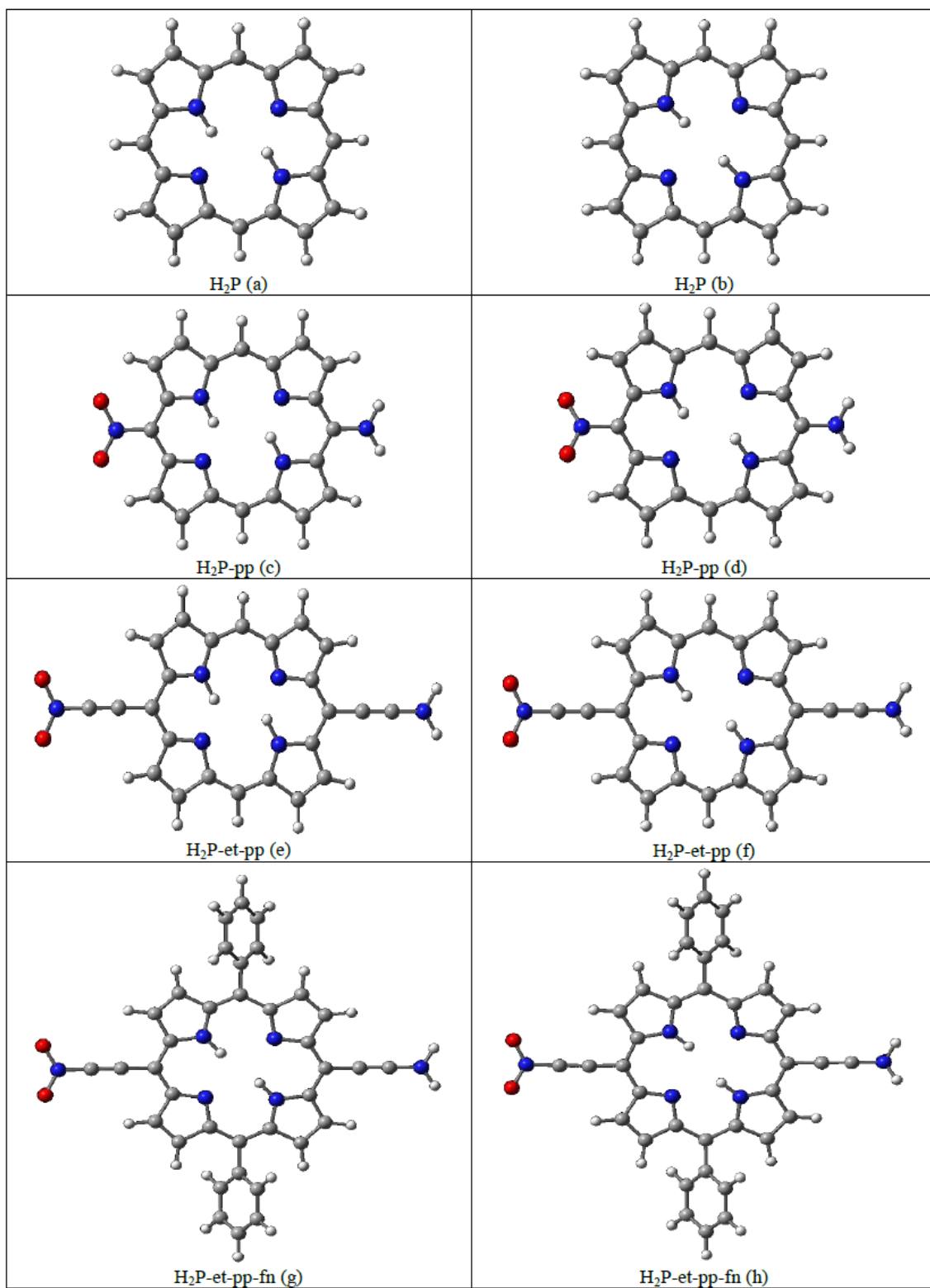


Figura 14: Geometria otimizada das moléculas de porfirina protonada, H₂P (Grupo 1), no nível SVWN/3-21G (coluna da esquerda) e SVWN/6-31G(d) (coluna da direita).

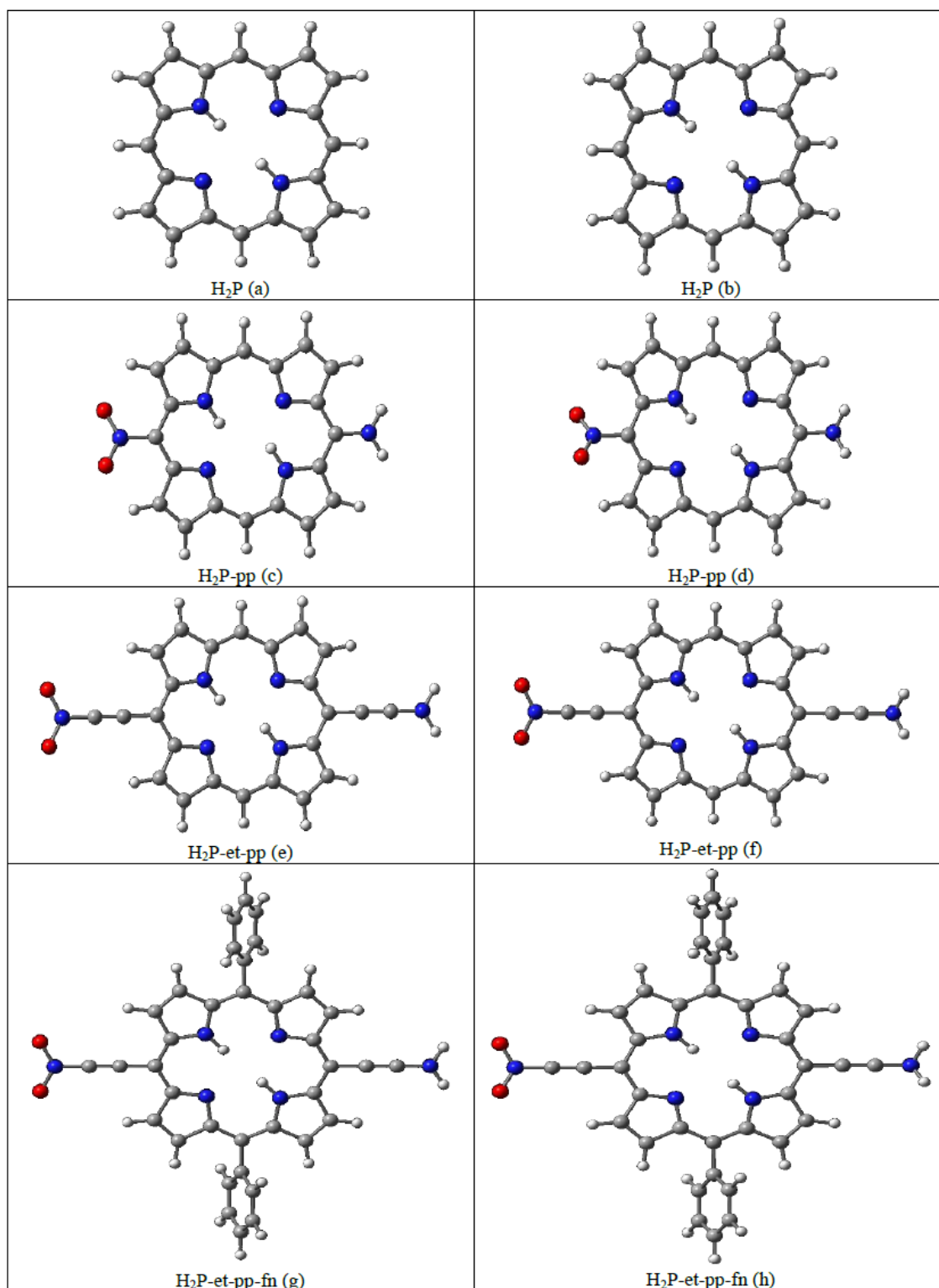


Figura 15: Geometria otimizada das moléculas de porfirina protonada, H₂P (Grupo 1), no nível B3LYP/3-21G (coluna da esquerda) e B3LYP/6-31G(d) (coluna da direita).

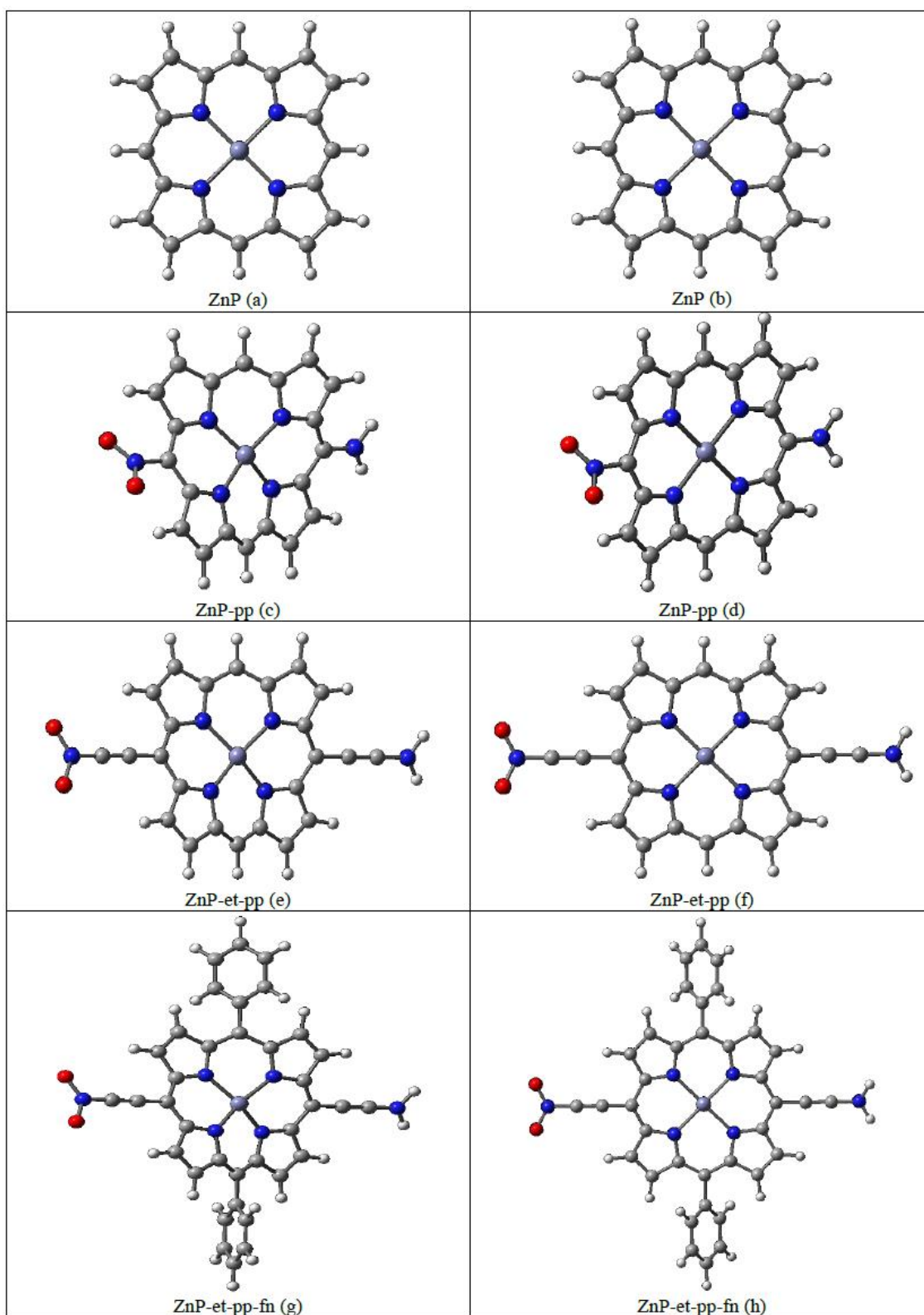


Figura 16: Geometria otimizada das moléculas de porfirina de zinco II, ZnP (Grupo 2), no nível SVWN/3-21G (coluna da esquerda) e SVWN/6-31G(d) (coluna da direita).

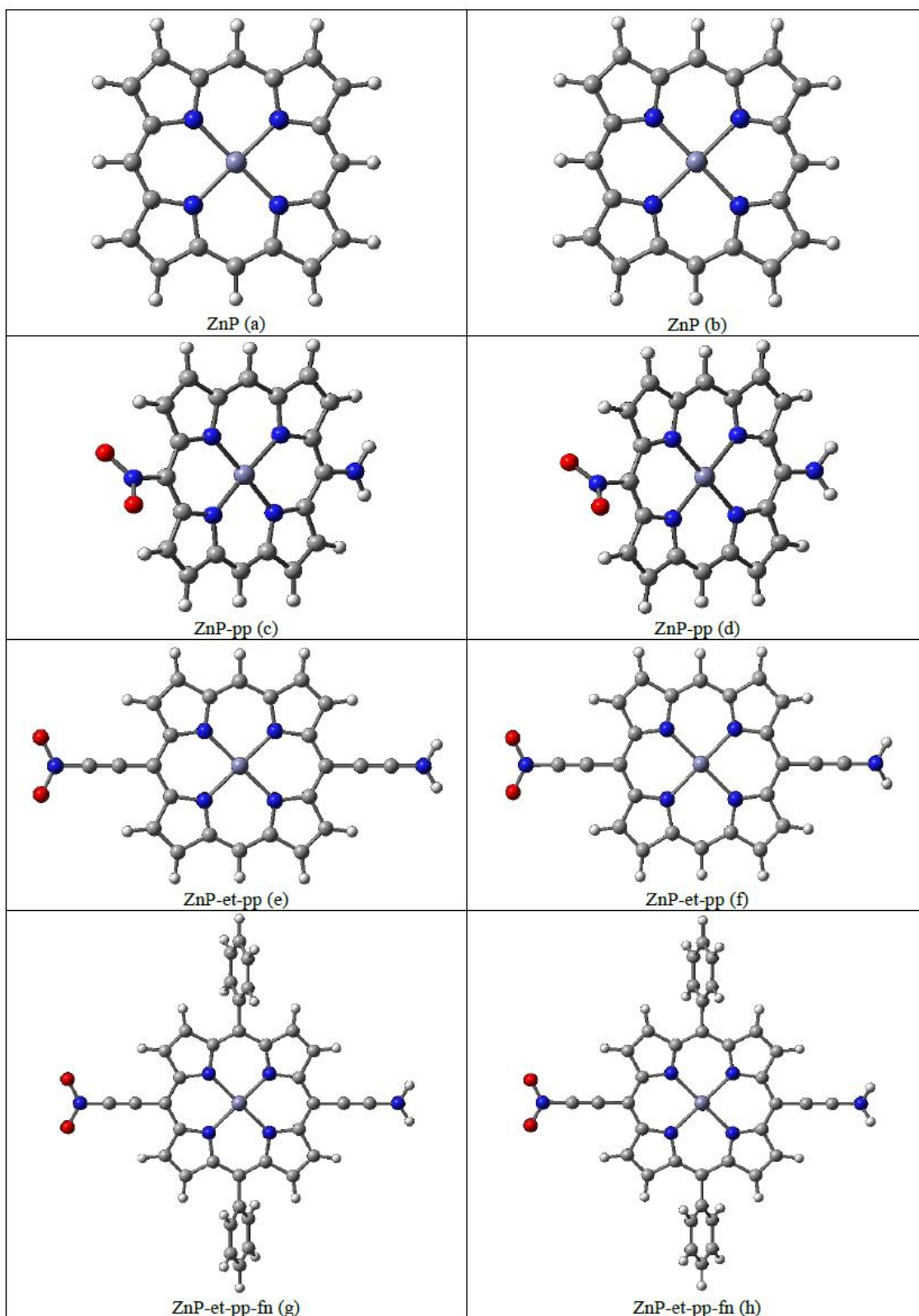


Figura 17: Geometria otimizada das moléculas de porfirina de zinco II, ZnP (Grupo 2), no nível B3LYP/3-21G (coluna da esquerda) e B3LYP/6-31G(d) (coluna da direita).

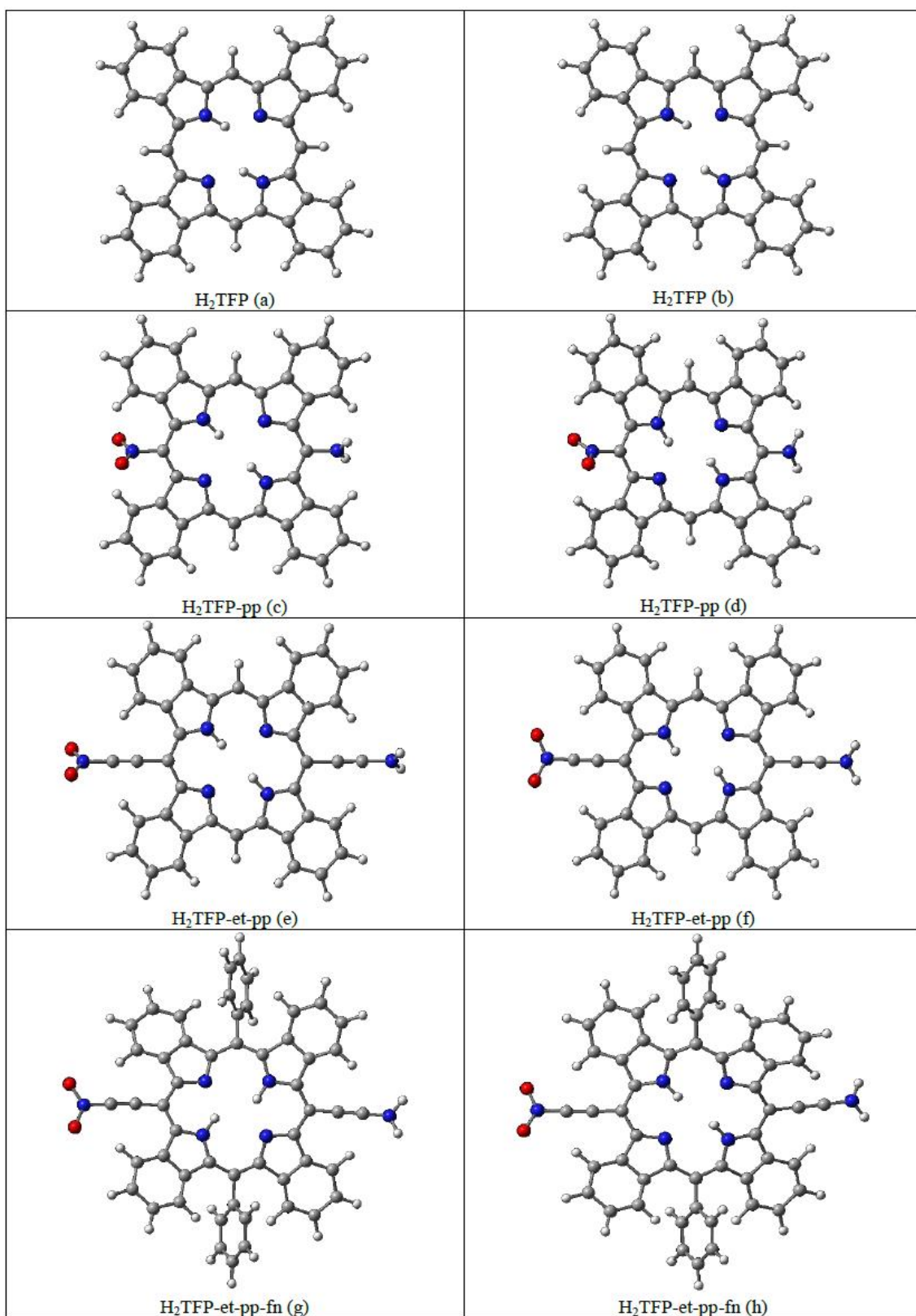


Figura 18: Geometria otimizada das moléculas de tetrafenilporfirina protonada, H₂TFP (Grupo 3), no nível SWNT/3-21G (coluna da esquerda) e SWNT/6-31G(d) (coluna da direita).

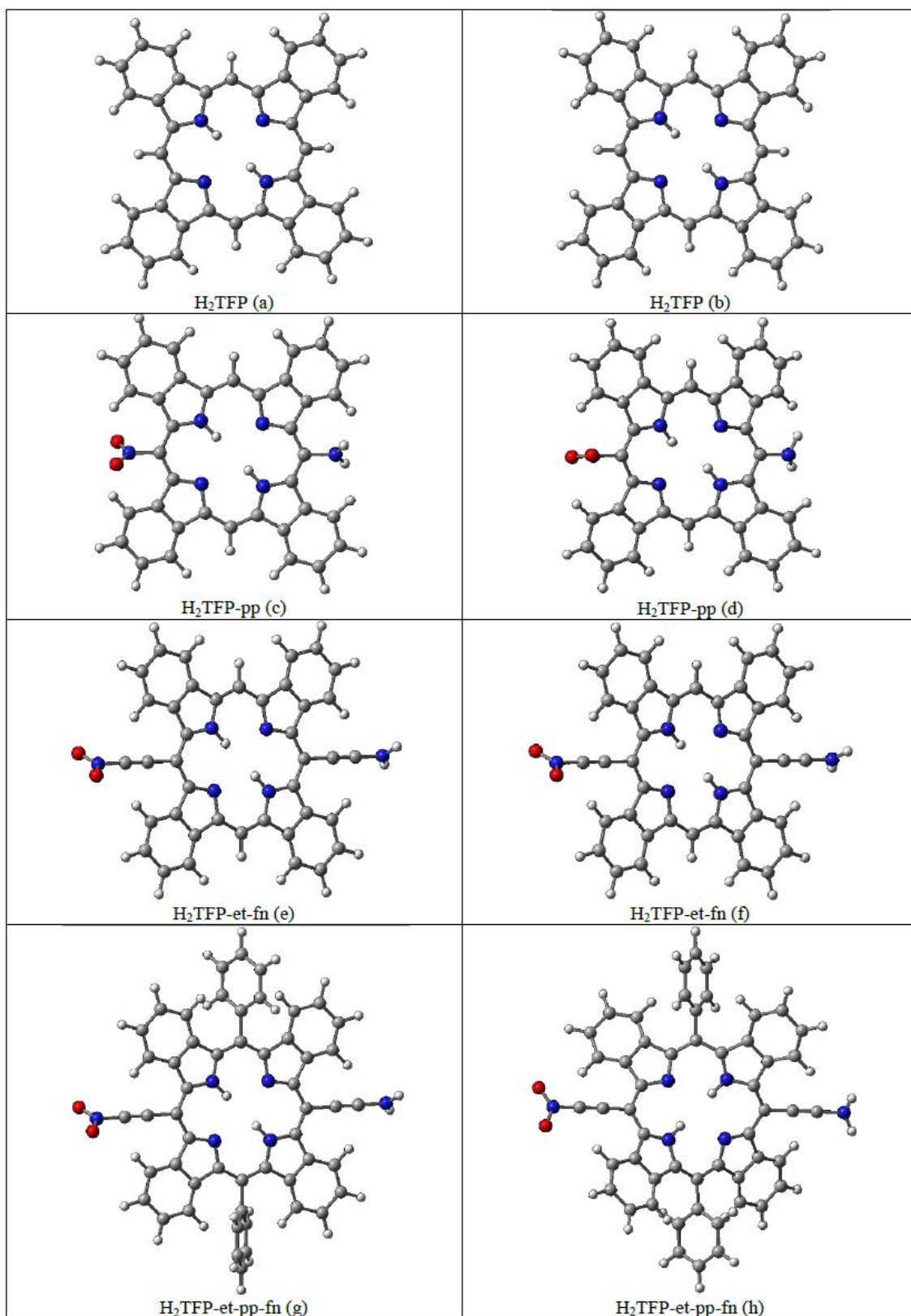


Figura 19: Geometria otimizada das moléculas de tetrafenilporfirina protonada, H₂TFP (Grupo 3), no nível B3LYP/3-21G (coluna da esquerda) e B3LYP/6-31G(d) (coluna da direita).

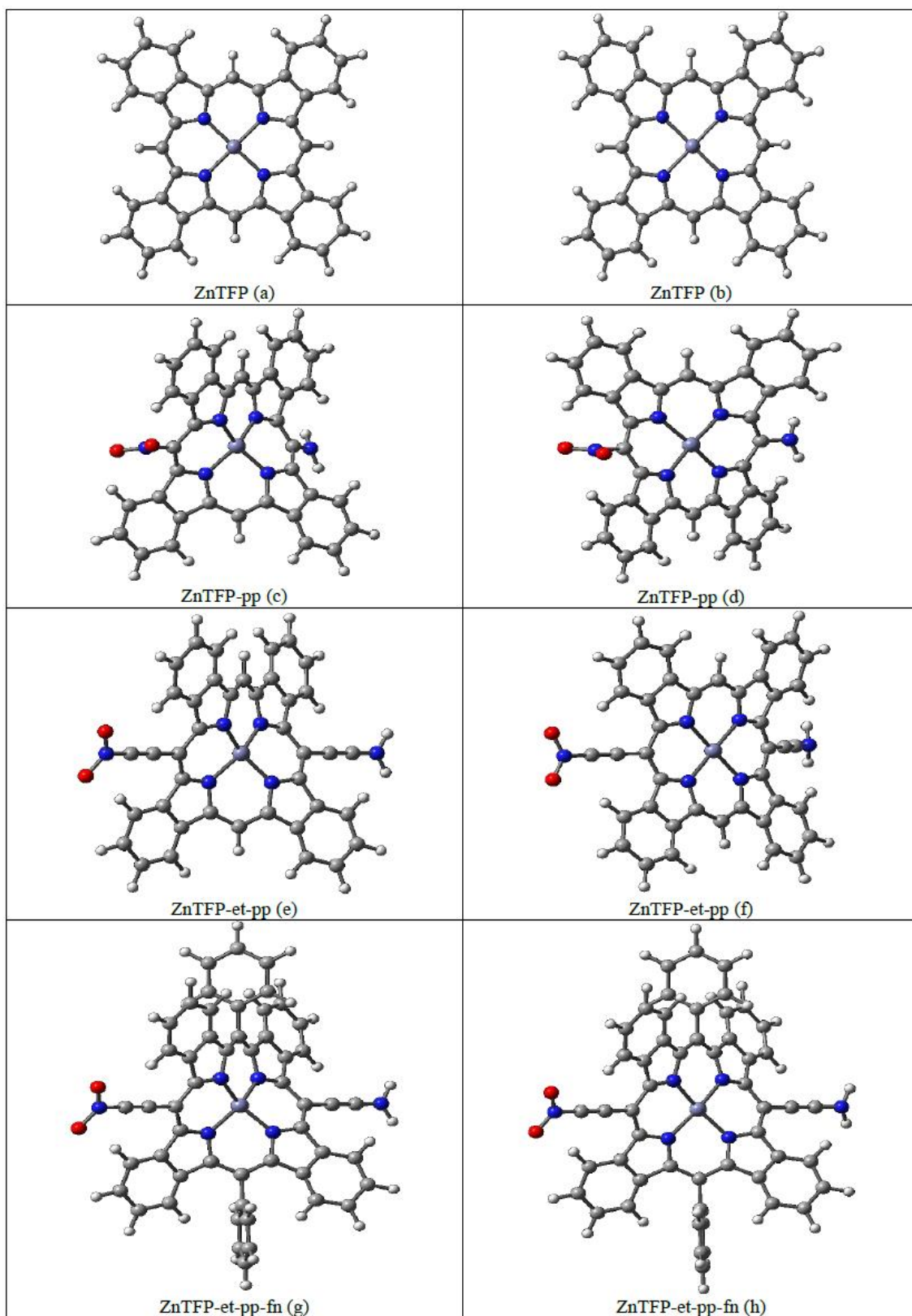


Figura 20: Geometria otimizada das moléculas de tetrafenilporfirina protonada, ZnTFP (Grupo 4), no nível SVWN/3-21G (coluna da esquerda) e SVWN/6-31G(d) (coluna da direita).

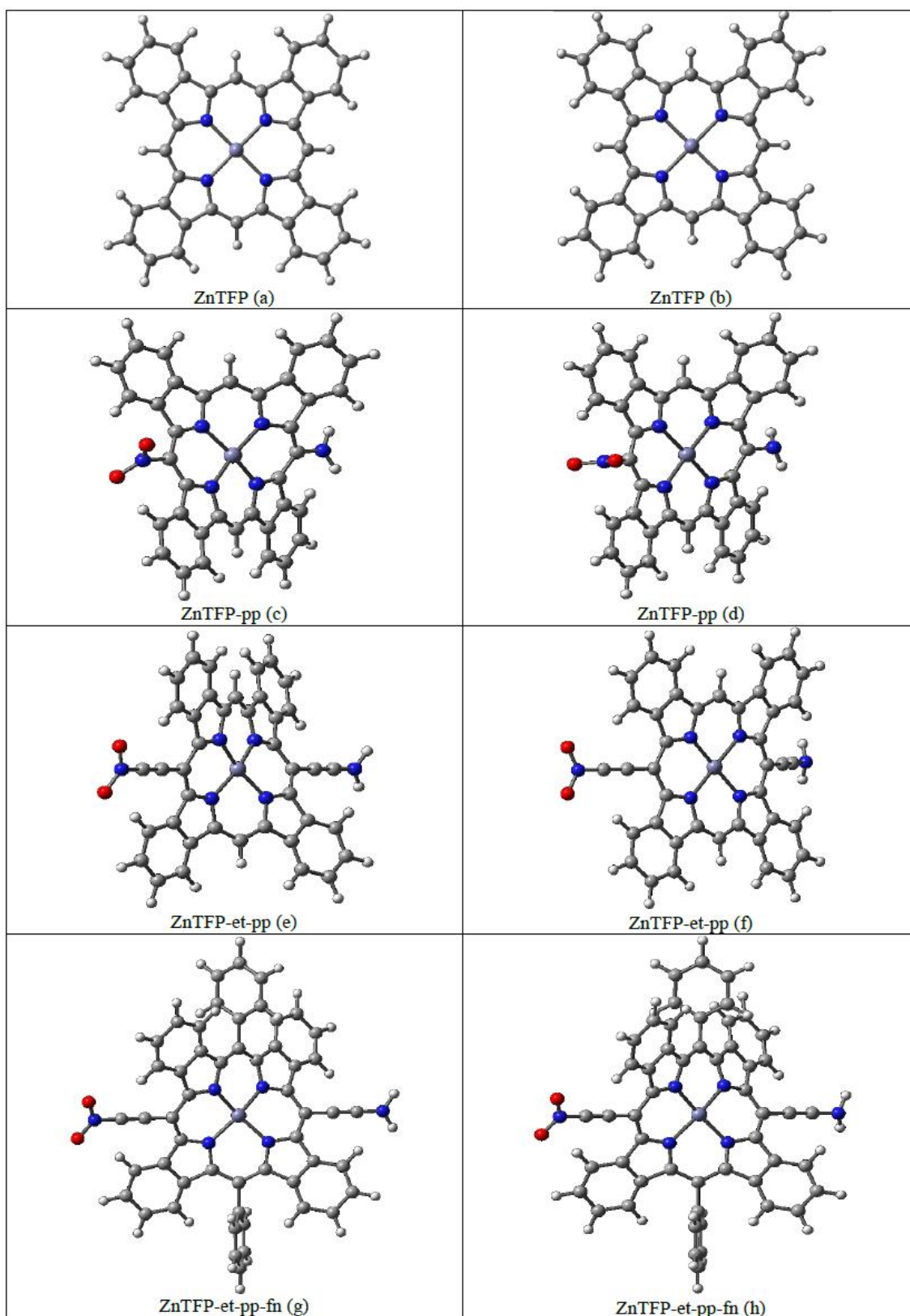


Figura 21: Geometria otimizada das moléculas de tetrafenilporfirina protonada, ZnTFP (Grupo 4), no nível B3LYP/3-21G (coluna da esquerda) e B3LYP/6-31G(d) (coluna da direita).

4.2 PROPRIEDADE ONL DAS MOLÉCULAS DE PORFIRINA E TETRAFENILPORFIRINA

O estudo inicial da primeira hiperpolarizabilidade efetuado neste trabalho, tem como objetivo avaliar preliminarmente as moléculas de porfirinas e tetrafenilporfirinas propostas frente às respostas ópticas não-lineares. Tais moléculas, em associação com os nanotubos de carbono, podem vir a ser considerados nanosistemas modelo promissores na construção de dispositivos moleculares com propriedades eletro-ópticas. O cálculo da propriedade óptica para os sistemas híbridos de nanotubo-porfirina propostos neste trabalho, serão mostrados e discutidos mais adiante.

Para todas as moléculas de porfirina e tetrafenilporfirina estudadas (Grupo 1 a 4), utilizando o método CPHF (Hansch, Leo e Taft, 1991) (*Coupled Perturbed Hartree-Fock*), foram calculados no nível HF/3-21G o valor da primeira hiperpolarizabilidade média $\langle\beta\rangle$ com dependência da energia do campo incidente, assumindo este, os valores de $E=0$ eV (campo estático) e $E=0,65$ eV. A discussão da propriedade óptica calculada para estas moléculas foi dividida conforme os grupos definidos para as mesmas, e ao final desta secção, uma discussão geral é apresentada.

❖ Grupo 1: Moléculas de porfirina protonada, H₂P

Como pode ser observado na Tabela VII, os valores de β calculados para todas as moléculas do grupo 1 otimizadas nos níveis de teoria adotados, têm um pequeno aumento quando a energia do campo incidente aumenta. Além disso, considerando os valores de β calculados para cada caso da energia do campo incidente, observa-se uma tendência equivalente entre os resultados obtidos para as moléculas estudadas. Desse modo, a discussão da propriedade óptica calculada para as moléculas do grupo 1, será realizada com base nos resultados encontrados para $E=0$ eV. Primeiramente, nota-se que a molécula de H₂P não substituída apresenta um pequeno valor de β para todos os níveis de teoria de otimização (ver Tabela VII). Isto pode estar relacionado a uma pequena assimetria eletrônica da molécula de H₂P, justificada pelo seu pequeno valor de momento de dipolo intrínseco. Para a espécie H₂P-pp otimizada em SVWN/3-21G observa-se um aumento de aproximadamente 43% da propriedade óptica calculada quando o grupo espaçador etinil está presente na molécula de H₂P-et-pp, passando o valor de β de 68 para $119 \times 10^{-30} \text{ cm}^5 \text{ esu}^{-1}$. É notável também, o aumento da distribuição

de carga na molécula de H₂P-et-pp, conforme mostra seu valor de momento de dipolo intrínseco calculado (ver Tabela VII). Quando o radical fenílico é incluído na molécula de H₂P-et-pp-fn o valor de β diminui para $97 \times 10^{-30} \text{ cm}^5 \text{ esu}^{-1}$. Já para as moléculas substituídas otimizadas no nível B3LYP/3-21G é observado um aumento gradativo da propriedade ONL calculada, onde a seguinte ordem em magnitude de β pode ser estabelecida: H₂P-pp < H₂P-et-pp < H₂P-et-pp-fn. Para este nível de teoria, a presença do radical fenílico aumenta em aproximadamente 10% o valor de β , fazendo com que o mesmo passe de $162 \times 10^{-30} \text{ cm}^5 \text{ esu}^{-1}$ (H₂P-et-pp) para $173 \times 10^{-30} \text{ cm}^5 \text{ esu}^{-1}$ (H₂P-et-pp-fn).

Tabela VII: Momento de dipolo intrínseco total (μ_T) e primeira hiperpolarizabilidade média $\langle\beta\rangle$, calculados no nível HF/3-21G para as moléculas de porfirina do Grupo 1.

| Nível de Teoria | Moléculas (Grupo 1) | μ_T (D) | $\langle\beta\rangle$ ($10^{-30} \text{ cm}^5 \text{ esu}^{-1}$) | |
|--------------------------------|---------------------------|----------------|--|--------------|
| | | | E=0 eV | E=0,65 eV |
| SVWN/3-21G *SVNW/6-31G(d) | H ₂ P | 4,2 (3,9) | 5 (4) | 6 (5) |
| | H ₂ P-pp | 11,5 (9,6) | 68 (39) | 73 (40) |
| | H ₂ P-et-pp | 15,6 (13,1) | 119 (81) | 126 (86) |
| | H ₂ P-et-pp-fn | 15,2 (12,9) | 97 (66) | 103 (70) |
| B3LYP/3-21G *B3LYP/6-31G(d) | H ₂ P | 4,7 (4,3) | 7 (5) | 8 (7) |
| | H ₂ P-pp | 11,5 (9,6) | 67 (51) | 71 (53) |
| | H ₂ P-et-pp | 14,8 (13,1) | 162 (127) | 178 (135) |
| | H ₂ P-et-pp-fn | 14,6 (12,8) | 173 (128) | 179 (135) |

*Os valores de β calculados em parênteses referem-se ao nível de teoria SVWN/6-31G(d) e aqueles em colchetes, ao nível B3LYP/6-31G(d).

❖ Grupo 2: Moléculas de porfirina de zinco II, ZnP

A Tabela VIII mostra os valores de β calculados para todas as moléculas do grupo 2 otimizadas nos quatro níveis de teoria adotados. É observado para todas as moléculas um pequeno aumento do valor da propriedade ONL calculada quando há o aumento da energia do campo incidente. A molécula de ZnP não substituída otimizada nos níveis de

teoria utilizados, possui um valor de β muito pequeno, que condiz com seu valor de momento de dipolo intrínseco. Analisando os resultados obtidos de β para $E=0$ eV, nota-se uma diminuição da propriedade ONL calculada entre as moléculas otimizadas quando o aumento da função de base é empregado, isso para os dois funcionais utilizados. Pode-se destacar a espécie ZnP-et-pp-fn que quando otimizada com o funcional SVWN, possui o valor de β reduzido de 153 para $131 \times 10^{-30} \text{ cm}^5 \text{ esu}^{-1}$ e, quando otimizada com o funcional B3LYP, a variação é de 150 para $120 \times 10^{-30} \text{ cm}^5 \text{ esu}^{-1}$. A partir da Tabela VIII, verifica-se que a adição dos substituintes no anel base ZnP, leva a uma intensificação de β , principalmente quando comparamos as espécies ZnP-pp e Zn-et-pp dentro de um mesmo funcional adotado para otimização de geometria. Analisando, por exemplo, estas moléculas para o nível de otimização SVWN/3-21G, verifica-se um aumento de aproximadamente 63% no valor de β calculado, quando o radical fenílico está presente entre os grupos doador-receptor de elétrons e o anel base ZnP, passando de 55 para $147 \times 10^{-30} \text{ cm}^5 \text{ esu}^{-1}$. Praticamente a mesma variação de β é observada para as moléculas ZnP-pp e Zn-et-pp otimizadas no nível B3LYP/3-21G. De forma geral, como pode ser visto na Tabela VIII, a ordem crescente em magnitude de β para as moléculas substituídas do grupo 2 em quaisquer níveis de otimização das espécies é: ZnP-pp < ZnP-et-pp < ZnP-et-pp-fn.

Tabela VIII: Momento de dipolo intrínseco total (μ_T) e primeira hiperpolarizabilidade média $\langle\beta\rangle$, calculados no nível HF/3-21G para as moléculas de porfirina do Grupo 2.

| Nível de Teoria | Moléculas (Grupo 2) | μ_T (D) | $\langle\beta\rangle$ (10^{-30} cm ⁵ esu ⁻¹) | |
|--------------------------------|------------------------|----------------|--|----------------|
| | | | E=0 eV | E=0,65 eV |
| SVWN/3-21G *SVNW/6-31G(d) | ZnP | 0,05 (0,04) | 0,1 (0,1) | 0,3 (0,2) |
| | ZnP-pp | 10,3 (9,2) | 55 (45) | 58 (47) |
| | ZnP-et-pp | 14,2 (13,6) | 147 (128) | 157 (136) |
| | ZnP-et-pp-fn | 14,5 (13,7) | 153 (131) | 164 (139) |
| B3LYP/3-21G *B3LYP/6-31G(d) | ZnP | 4,7 (4,3) | 0,07 (0,07) | 0,08 (0,06) |
| | ZnP-pp | 11,5 (9,6) | 54 (42) | 57 (44) |
| | ZnP-et-pp | 14,8 (13,1) | 145 (116) | 155 (123) |
| | ZnP-et-pp-fn | 14,6 (12,8) | 150 (120) | 160 (127) |

*Os valores de β calculados em parênteses referem-se ao nível de teoria SVWN/6-31G(d) e aqueles em colchetes, ao nível B3LYP/6-31G(d).

❖ Grupo 3: Moléculas de tetrafenilporfirina protonada, H₂TFP

Na Tabela IX estão dipostos os valores de β calculados para as moléculas do grupo 3. Novamente pode ser observado o aumento da propriedade ONL calculada entre as moléculas de tetrafenilporfirina protonada H₂TFP quando a energia do campo incidente passa de 0 eV para 0,65 eV. Valores pequenos de β são encontrados para a espécie não substituída H₂TFP. Analisando os resultados obtidos para E= 0eV, nota-se o aumento do valor de β a medida que os grupos substituintes são incluídos no anel base H₂TFP. Por exemplo, é verificado um aumento da propriedade ONL calculada de 73 para 138 x10⁻³⁰ cm⁵ esu⁻¹ quando consideramos as espécies H₂TFP-pp e H₂TFP-et-pp, respectivamente, otimizadas no nível SVWN/3-21G. Isso representa um aumento de 47% do valor de β , que ainda é um pouco mais intensificado, quando consideramos as mesmas moléculas otimizadas no nível B3LYP/3-21G, com um aumento aproximado de 52%. Quando o radical fenílico é incluído na estrutura H₂TFP-et-pp-fn, o valor de β sofre um pequeno aumento para os níveis de otimização de geometria considerados.

Isso mostra que a contribuição do grupo fenílico é muito pequena se comparada com a inserção do grupo etinil. Por problemas de convergência, não foi possível calcular o valor da primeira hiperpolarizabilidade média da molécula H₂TFP-et-pp otimizada nos níveis SVWN/6-31G(d) e B3LYP/6-31G(d).

Tabela IX: Momento de dipolo intrínseco total (μ_T) e primeira hiperpolarizabilidade média $\langle\beta\rangle$, calculados no nível HF/3-21G para as moléculas de porfirina do grupo 3.

| Nível de Teoria | Moléculas (Grupo 3) | μ_T (D) | $\langle\beta\rangle$ (10^{-30} cm ⁵ esu ⁻¹) | |
|--------------------------------|-----------------------------|----------------|--|--------------|
| | | | E=0 eV | E=0,65 eV |
| SVWN/3-21G *SVNW/6-31G(d) | H ₂ TFP | 0,05 (0,04) | 1,5 (1,1) | 1,7 (1,4) |
| | H ₂ TFP-pp | 10,3 (9,2) | 73 (58) | 76 (60) |
| | H ₂ TFP-et-pp | 14,2 (13,6) | 138 - | 140 - |
| | H ₂ TFP-et-pp-fn | 14,5 (13,7) | 144 (123) | 166 (138) |
| B3LYP/3-21G *B3LYP/6-31G(d) | H ₂ TFP | 4,7 (4,3) | 0,8 (0,6) | 1,1 (0,9) |
| | H ₂ TFP-pp | 11,5 (9,6) | 65 (54) | 68 (65) |
| | H ₂ TFP-et-pp | 14,8 (13,1) | 135 - | 154 - |
| | H ₂ TFP-et-pp-fn | 14,6 (12,8) | 142 (96) | 166 (105) |

*Os valores de β calculados em parênteses referem-se ao nível de teoria SVWN/6-31G(d) e aqueles em colchetes, ao nível B3LYP/6-31G(d).

❖ Grupo 4: Moléculas de tetrafenilporfirina de zinco II, ZnTFP

Assim como para os demais grupos de moléculas estudadas, a partir da Tabela X, nota-se o aumento do valor de β quando a energia do campo incidente também aumenta, sendo válido para todos os níveis de otimização de geometria estudados. Conforme pode ser observado na Tabela X, são encontrados pequenos valores da propriedade ONL para a molécula de ZnTFP não substituída. O baixo valor do momento de dipolo intrínseco desta espécie para os quatro níveis de otimização de geometria, revela uma assimetria eletrônica reduzida, o que leva a menores valores de β para a molécula ZnTFP. Assim como observado para os demais grupos, a inserção dos substituintes no anel base de tetrafenilporfirina ZnTFP intensifica o valor de β , mas

variações menores são encontradas quando comparamos as espécies ZnTFP-et-pp e ZnTFP-et-pp-fn. Como exemplo, pode-se citar os valores de β de 119 e 120 $\times 10^{-30}$ cm⁵ esu⁻¹ encontrados para as espécies ZnTFP-et-pp e ZnTFP-et-pp-fn, otimizadas no nível SVWN/3-21G. Variações consideráveis são encontradas quando é avaliado a inserção do grupo etinil na molécula de ZnTFP-et-pp, representando um aumento de aproximadamente 53% do valor da propriedade ONL calculada, se comparamos com valor encontrado para a espécie ZnTFP-pp. Esta observação é válida para os níveis de otimização de geometria SVWN/3-21G e B3LYP/3-21G. A mesma tendência é observada para as estruturas obtidas com a função de base 6-31G(d).

Tabela X: Momento de dipolo intrínseco total (μ_T) e primeira hiperpolarizabilidade média $\langle\beta\rangle$, calculados no nível HF/3-21G para as moléculas de porfirina do grupo 4.

| Nível de Teoria | Moléculas (Grupo 4) | μ_T (D) | $\langle\beta\rangle$ (10^{-30} cm ⁵ esu ⁻¹) | |
|--------------------------------|------------------------|----------------|--|--------------|
| | | | E=0 eV | E=0,65 eV |
| SVWN/3-21G *SVNW/6-31G(d) | ZnTFP | 0,03 (0,02) | 2 (1) | 2,5 (1,4) |
| | ZnTFP-pp | 5,5 (5,3) | 56 (42) | 66 (47) |
| | ZnTFP-et-pp | 11,1 (10,1) | 119 (96) | 138 (108) |
| | ZnTFP-et-pp-fn | 11,2 (10,6) | 120 (89) | 141 (100) |
| B3LYP/3-21G *B3LYP/6-31G(d) | ZnTFP | 0,03 (0,02) | 2 (1) | 3 (2) |
| | ZnTFP-pp | 5,3 (10,5) | 56 (48) | 66 (57) |
| | ZnTFP-et-pp | 9,1 (13,1) | 120 (97) | 140 (110) |
| | ZnTFP-et-pp-fn | 10,6 (9,9) | 122 (89) | 143 (101) |

*Os valores de β calculados em parênteses referem-se ao nível de teoria SVWN/6-31G(d) e aqueles em colchetes, ao nível B3LYP/6-31G(d).

Considerando os resultados obtidos para o cálculo da primeira hiperpolarizabilidade para os grupos de moléculas propostos, pode-se dizer de forma geral, que o grupo espaçador etinil entre os anéis base de porfirina e tetrafenilporfirinas e os grupos doador-receptor de elétrons, NH₂ e NO₂ respectivamente, desempenha um papel importante na intensificação de β . A Figura 22 mostra o comportamento do valor de β estático calculado entre as moléculas dos grupos 1 a 4 substituídas com os grupos

etinil e *push-pull*, otimizadas nos níveis SVWN/3-21G e B3LYP/3-21G. Com exceção dos grupos 2 e 3, pode ser observado que o valor de β é maior para as espécies de H₂P-et-pp e H₂TFP-et-pp (grupo 1 e 4, respectivamente), otimizadas no nível B3LYP/3-21G. No caso da molécula do grupo 1, a diferença entre os valores da propriedade ONL calculada é mais perceptível quando comparamos os resultados para os dois níveis de otimização de geometria citados na Figura 22. Para os grupos 2 e 3, esta dependência do valor de β com o funcional de otimização utilizado é inversa, porém a variação em magnitude da propriedade ONL calculada para estas moléculas não é significativa. Um fator comum a estas moléculas é todas possuem o valor de $\beta > 100 \times 10^{-30} \text{esu}^{-1} \text{cm}^5$ podendo serem consideradas um bom protótipo para a construção de sistemas com aplicações em ONL.

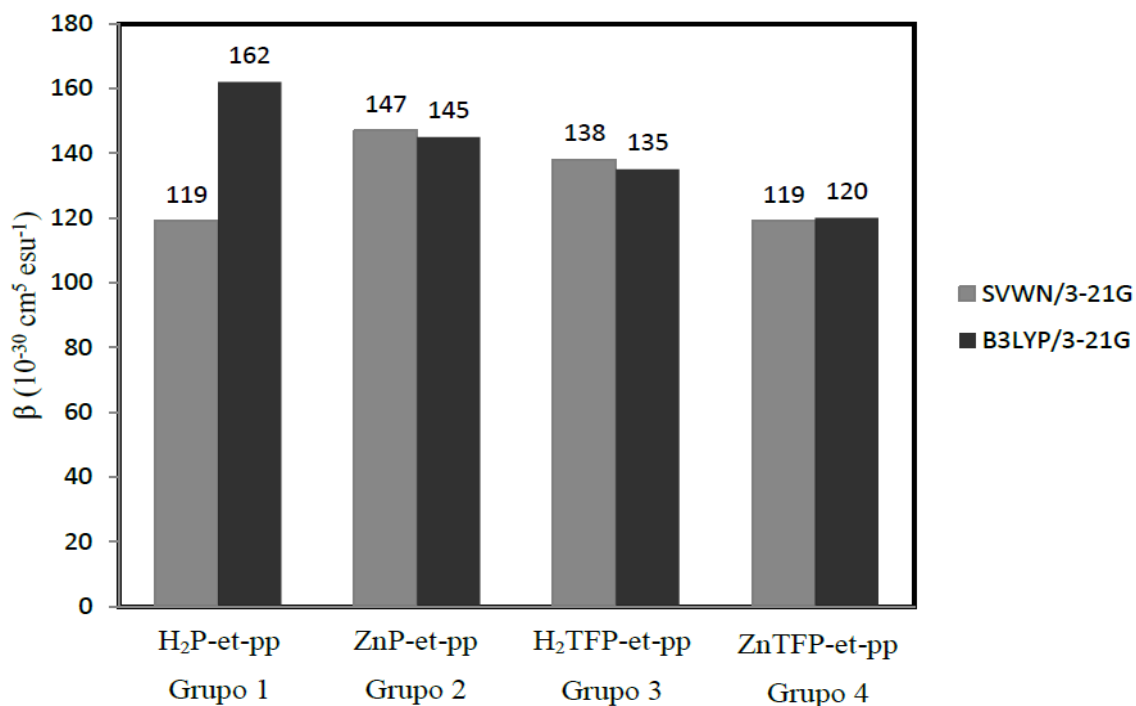
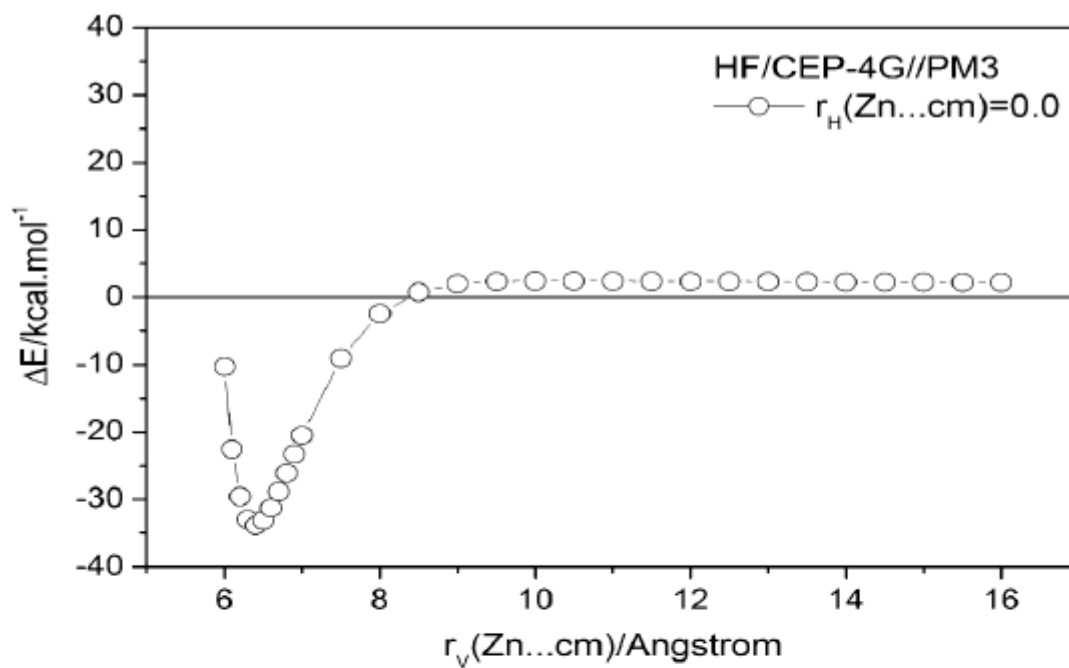


Figura 22: Primeira Hiperpolarizabilidade calculada para as espécies de porfirina e tetrafenilporfirina contendo o radical espaçador etinil dentre os grupos de moléculas otimizadas nos níveis SVWN/3-21G e B3LPY/3-21G.

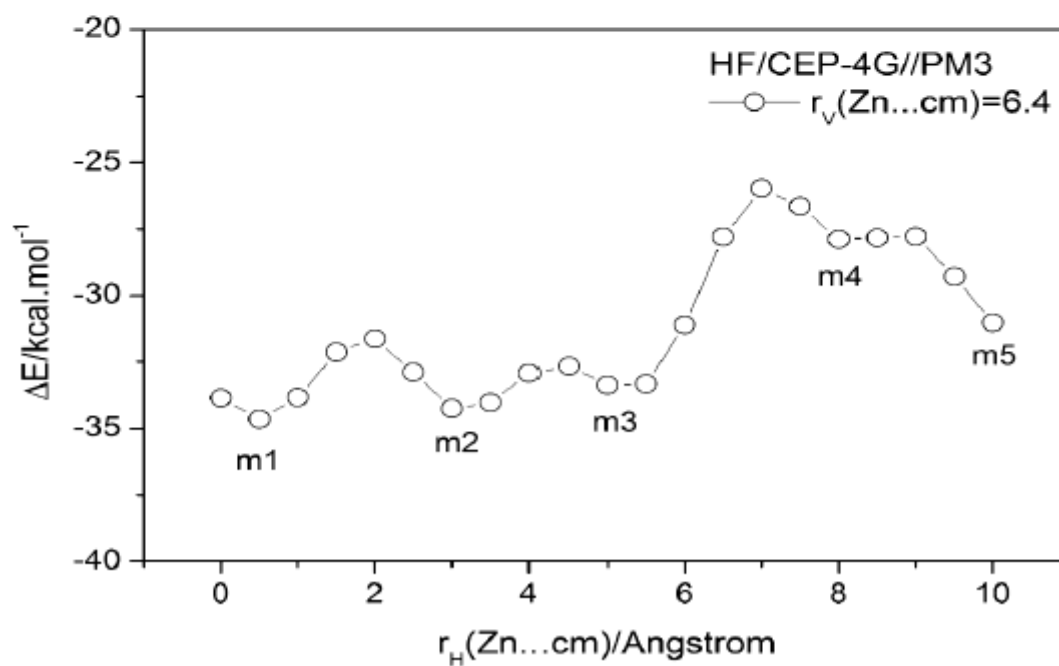
4.3 ESTRUTURA E ESTABILIZAÇÃO DOS COMPLEXOS DE PORFIRINA-SWNT

Para construir o complexo ZnP-SWNT foi utilizado um SWNT do tipo a(5,5) de fórmula molecular C₂₀₀H₂₀ com comprimento nominal e diâmetro iguais a 25 e 7,5 Å, respectivamente. As geometrias da ZnP e do nanotubo foram primeiramente otimizadas

no nível semi-empírico PM3. Para a porfirina, foi encontrado uma estrutura plana com comprimento de ligação Zn-N de 2,01 Å, que está em excelente concordância com os valores correspondentes encontrados nos níveis SVWN/3-21G (1,96 Å) e SVWN/6-31G(d) (2,00 Å). A ligação média C-C no SWNT foi de 1,42 Å, que está de acordo com o comprimento de ligação nominal de 1,44 Å e com os valores encontrados em cálculos DFT (~1,43 Å)¹⁹. A partir dessas estruturas, foi possível calcular a SEP para a interação entre as moléculas de ZnP e SWNT. O primeiro passo para a investigação da SEP foi encontrar a posição de equilíbrio na direção vertical, mantendo $r_h=0,0$ Å e permitindo a variação de r_v para o intervalo de 6-16 Å (ver na Figura 9 as definições das distâncias r_h e r_v). A tentativa de usar o método semi-empírico PM3 levou a uma curva de potencial repulsivo, logo, para reverter este problema, o cálculo foi realizado no nível *ab initio* HF/Cep-4G, que utiliza o potencial efetivo compacto para os orbitais atômicos internos e o conjunto de base mínima STO-4G para os orbitais atômicos de valência. Cada ponto na SEP foi calculado mantendo os monômeros “congelados” em suas geometrias PM3, usando desta forma o nível HF/Cep-4G//PM3. O resultado é mostrado na Figura 23a, onde um ponto de mínimo pode ser claramente visto para $r_v=6,4$ Å. É importante ter em mente que r_v representa a distância entre o átomo de Zn e o centro de massa do tubo, assim, o anel porfirínico está mais próximo da superfície do tubo. A Figura 23b mostra a curva de energia potencial na direção horizontal, onde cinco pontos de energia mínima (m1 a m5) foram encontrados, sendo que estes, correspondem às cinco posições diferentes para o complexo ZnP adsorvido na superfície do tubo. Cada uma das estruturas correspondentes (m1 a m5) foram otimizadas no nível SVWN/3-21G, e as geometrias finais são mostrados na Figura 24. As visões laterais de cada complexo ZnP-SWNT otimizado (à esquerda nas Figuras 24a-e) mostram claramente a posição relativa da molécula ZnP em cada ponto de mínimo encontrado na SEP da Figura 23b. Duas características estruturais interessantes podem ser imediatamente observadas a partir da Figura 24 com relação aos monômeros de ZnP. Primeiro, uma pequena distorção do anel porfirínico é observada em todas as estruturas, fazendo com que a molécula envolva a superfície do tubo. Segundo, a partir das visões superiores (à direita nas Figuras 24a-f) para cada complexo ZnP-SWNT, notamos que a ligação N1-Zn-N3 da molécula ZnP está alinhada com a ligação C-C* do tubo (ver a numeração representativa na Figura 10), favorecendo um tipo de coordenação- η^2 do átomo de Zn(II).



(a)



(b)

Figura 23: Curvas de energia potencial para a interação entre ZnP e SWNT nas direções vertical (a) e horizontal (b) calculadas no nível de teoria HF/Cep-4G//PM3.

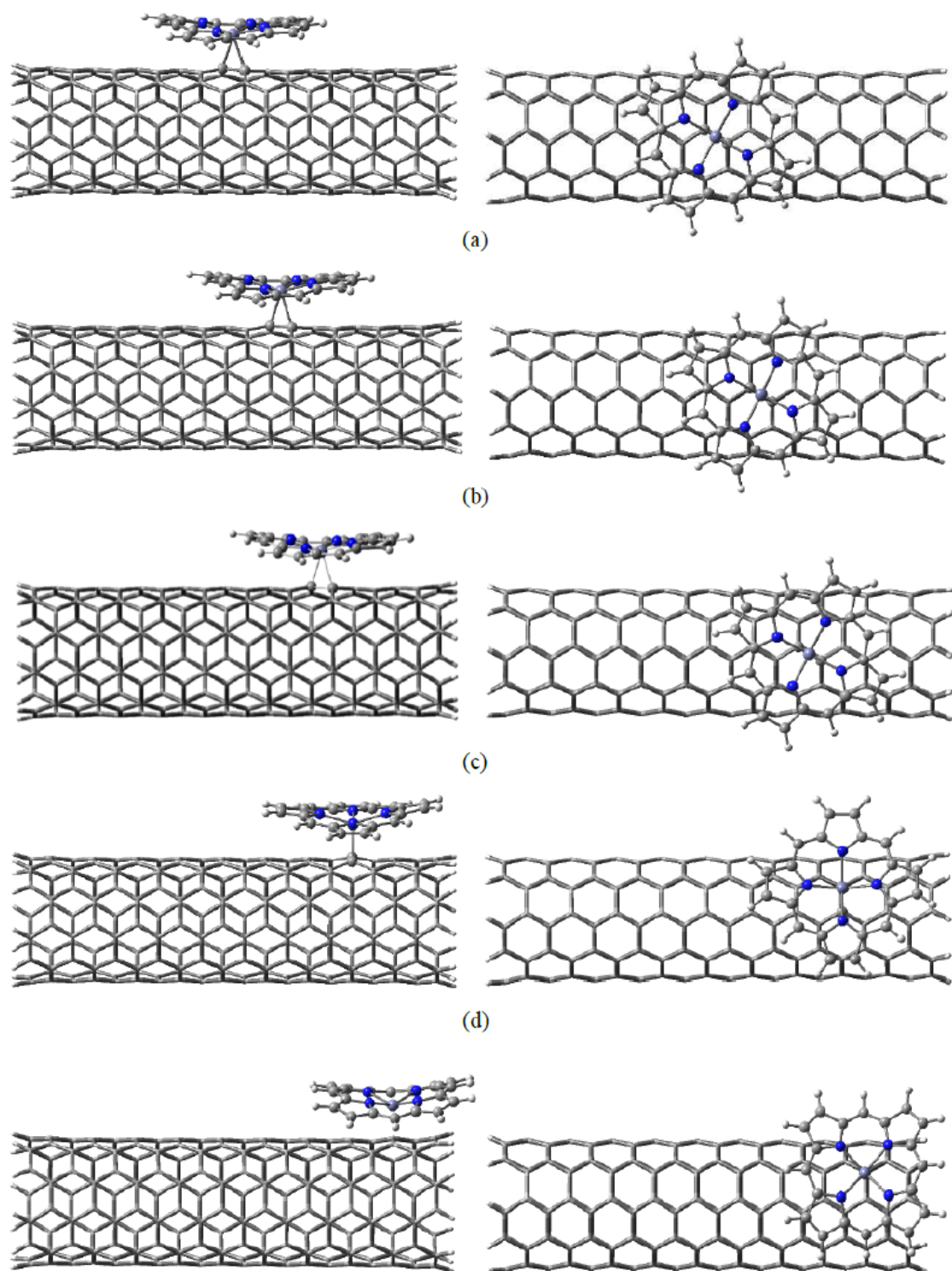


Figura 24: Geometrias otimizadas dos complexos ZnP-SWNT m1 a m5 (a-e, respectivamente) no nível de teoria SVWN/3-21G.

Alguns parâmetros estruturais são mostrados na Tabela XI, para o monômero ZnP e seus complexos com o SWNT (nomeados ZnP-SWNT). Além da distorção no anel porfirínico, um pequeno aumento da ligação Zn-N é notado, passando de 1,96 para 1,99-2,06 Å quando a molécula está adsorvida sobre a superfície do tubo, com a ligação Zn-N3 (e Zn-N1) paralela à ligação C-C*, sendo encontrada próxima de 2,01-2,06 Å. Quando as distâncias intermoleculares são analisadas, os valores para Zn-C e Zn-C* são iguais a 2,10 Å para m1-m3, aumentando até 2,15 Å para o complexo m5. Os resultados anteriores sugerem que as interações entre as moléculas são mais fracas nas extremidades do tubo (complexos m4 e m5). Os diedros $\angle N3ZnC^*C$ e $\angle N2ZnC^*C$ definem a orientação espacial do anel porfirínico em relação a ligação C-C* da superfície do tubo. Os valores ficaram na faixa de 176-179° e 89-97°, respectivamente, exceto para m5, que foram 135° e 49°. O diedro $\angle N3ZnC^*C$ próximo de 180° indica que a ligação N1-Zn-N3 está alinhada com a ligação C-C*, favorecendo a interação ZnP...SWNT. A última coluna da Tabela XI inclui os valores do diedro $\angle N2ZnN3N4$, que pode ser visto como um parâmetro para descrever a posição do átomo de Zn em relação ao plano da porfirina. Seu valor é de 180° para ZnP (molécula plana) e perto de 160° para os complexos m1-m3, mostrando que o átomo de Zn está em torno de 20° fora do plano da porfirina como consequência da interação com a superfície do tubo. Dos cinco complexos ZnP-SWNT (m1 a m5) obtidos, três outros sistemas foram construídos, alterando apenas a estrutura da porfirina. No caso do complexo H₂P-SWNT, o metal coordenado ao anel porfirínico foi removido e dois átomos de hidrogênio foram adicionados aos átomos de nitrogênio N1 e N3 (ver numeração na Figura 10). Para os complexos H₂P-pp-SWNT e ZnP-pp-SWNT os grupos *push-pull* de elétrons NO₂ e NH₂ também foram adicionados, ligados nas posições C5 e C15 do anel porfirínico. As estruturas resultantes foram otimizadas no mesmo nível da teoria usado para o sistema ZnP-SWNT, ou seja, SVWN/3-21G.

Tabela XI: Comprimento de ligação (em Å) e parâmetros intermoleculares (distâncias de ligação em Å e ângulos diedros em graus) calculados para os complexos ZnP-SWNT e ZnP-pp-SWNT no nível de teoria SVWN/3-21G.*

| | Parâmetros Intermoleculares | | | | | | |
|----------------|-----------------------------|-----------------------|----------------|----------------|-----------------------|-----------------------|---|
| | r(Zn-N ₃) | r(Zn-N ₂) | r(Zn-C) | r(Zn-C*) | ∠N ₃ ZnC*C | ∠N ₂ ZnC*C | ∠N ₂ ZnN ₃ N ₄ |
| ZnP | 1,96 (2,00) | 1,96 (2,00) | | | | | 180,0 (180,0) |
| ZnP-pp | 1,93 (2,02) | 1,91 (2,01) | | | | | 159,3 (177,4) |
| ZnP-SWNT-m1 | 2,04 (2,02) | 2,00 (2,00) | 2,10 (2,70) | 2,10 (2,70) | 178,2 (175,9) | 91,3 (86,5) | 160,3 (175,5) |
| ZnP-SWNT-m2 | 2,04 | 2,00 | 2,10 | 2,10 | 176,1 | 89,1 | 160,8 |
| ZnP-SWNT-m3 | 2,04 | 2,00 | 2,10 | 2,10 | 176,2 | 89,2 | 160,9 |
| ZnP-SWNT-m4 | 2,06 | 1,99 | 2,13 | 2,13 | 179,7 | 96,9 | 145,9 |
| ZnP-SWNT-m5 | 2,01 | 2,01 | 2,15 | 2,16 | 135,2 | 49,6 | 153,8 |
| ZnP-pp-SWNT-m1 | 2,03 (2,02) | 1,97 (1,99) | 2,07 (2,59) | 2,13 (2,76) | 177,9 (174,8) | 90,4 (85,5) | 158,3 (175,9) |
| ZnP-pp-SWNT-m2 | 2,02 | 1,98 | 2,04 | 2,17 | 177,3 | 89,3 | 158,1 |
| ZnP-pp-SWNT-m3 | 2,01 | 2,01 | 2,18 | 2,04 | 88,9 | 7,34 | 151,2 |
| ZnP-pp-SWNT-m4 | 2,06 | 2,00 | 2,14 | 2,10 | 153,2 | 119,1 | 150,8 |
| ZnP-pp-SWNT-m5 | 2,09 | 1,97 | 2,14 | 2,13 | 171,1 | 86,8 | 145,4 |

*Valores em parênteses foram calculados no nível de teoria SVWN/6-31G(d).

Alguns dados estruturais referentes aos complexos H₂P-SWNT são apresentados na Tabela XII. Foi observado que a distância interatômica N1...N3 (alinhada à ligação C-C*) aumenta de 3,99 para ~4,2 Å, independentemente da forma de complexo considerado. Em contraste, a distância N2..N4 (perpendicular a ligação C-C*) diminui pelo mesmo montante de 4,2 para 3,9 Å, após a complexação com SWNT. O diedro ∠N2N3N1N4 que indica a torção do plano que contém os quatro átomos de nitrogênio da porfirina, foi encontrado próximo a 172° para m1-m3, mostrando que o anel porfirínico está ligeiramente torcido (~8°) devido à interação dos átomos N1 e N3 com a

superfície do tubo. Para m4 e m5, os valores correspondentes foram de cerca de 180°, sugerindo uma fraca interação entre as moléculas nessas formas do complexo. Esta análise é apoiada pelas distâncias N1-C e N3-C*, que estão em torno de 3,0 Å para m1-m3 e próximo de 4 Å para m4 e m5, respectivamente. O diedro mostrado nas duas últimas colunas da Tabela XII define a orientação horizontal da molécula H₂P sobre a superfície do tubo, onde foi observado o alinhamento do eixo N1...N3 na direção da ligação C-C*, como também observado nos complexos ZnP-SWNT. Os valores do diedro $\angle N_3N_1C^*C$ variaram de 174 a 177° para os complexos m1 a m3 e inferior a 168° para as outras formas do complexo. As geometrias otimizadas para todos os complexos H₂P-SWNT (m1 a m5) no nível SVWN/3-21G são mostradas na Figura 25a-e.

Tabela XII: Comprimento de ligação (em Å) e parâmetros intermoleculares (distâncias de ligação em Å e ângulos diedros em graus) calculados para os complexos H₂P-SWNT e H₂P-pp-SWNT no nível de teoria SVWN/3-21G.*

| | Intermolecular parameters | | | | | | |
|-----------------------------|------------------------------------|------------------------------------|-----------------------|----------------------|-----------------------|---------------------|---------------------|
| | r(N ₁ -N ₃) | r(N ₂ -N ₄) | $\angle N_2N_3N_1N_4$ | r(N ₁ -C) | r(N ₃ -C*) | $\angle N_2N_3C^*C$ | $\angle N_3N_1C^*C$ |
| H ₂ P | 3,99 (3,97) | 4,19 (4,21) | 180,0 (180,0) | | | | |
| H ₂ P-pp | 4,07 (4,22) | 4,21 (4,05) | 180,0 (178,4) | | | | |
| H ₂ P-SWNT-m1 | 4,19 (4,21) | 3,92 (3,95) | 172,0 (175,3) | 3,07 (3,28) | 3,00 (3,28) | 72,0 (77,4) | 174,4 (177,7) |
| H ₂ P-SWNT-m2 | 4,19 | 3,92 | 171,5 | 3,00 | 3,08 | 79,6 | 177,0 |
| H ₂ P-SWNT-m3 | 4,20 | 3,92 | 171,9 | 3,00 | 2,96 | 72,9 | 176,8 |
| H ₂ P-SWNT-m4 | 4,19 | 4,11 | 178,1 | 4,28 | 4,25 | 64,3 | 168,1 |
| H ₂ P-SWNT-m5 | 4,15 | 3,91 | 179,7 | 3,75 | 2,94 | 83,6 | 143,7 |
| H ₂ P-pp-SWNT-m1 | 4,14 (4,17) | 3,94 (3,98) | 172,0 (175,0) | 3,00 (3,22) | 2,98 (3,20) | 67,5 (70,7) | 178,2 (173,9) |
| H ₂ P-pp-SWNT-m2 | 4,15 | 3,96 | 171,6 | 2,95 | 2,94 | 68,5 | 180,0 |
| H ₂ P-pp-SWNT-m3 | 4,14 | 3,95 | 172,3 | 3,00 | 3,00 | 73,8 | 178,2 |
| H ₂ P-pp-SWNT-m4 | 4,19 | 4,10 | 178,1 | 4,28 | 4,25 | 64,3 | 168,1 |
| H ₂ P-pp-SWNT-m5 | 4,10 | 3,91 | 177,2 | 3,00 | 3,18 | 46,9 | 135,0 |

*Valores em parênteses foram calculados no nível de teoria SVWN/6-31G(d).

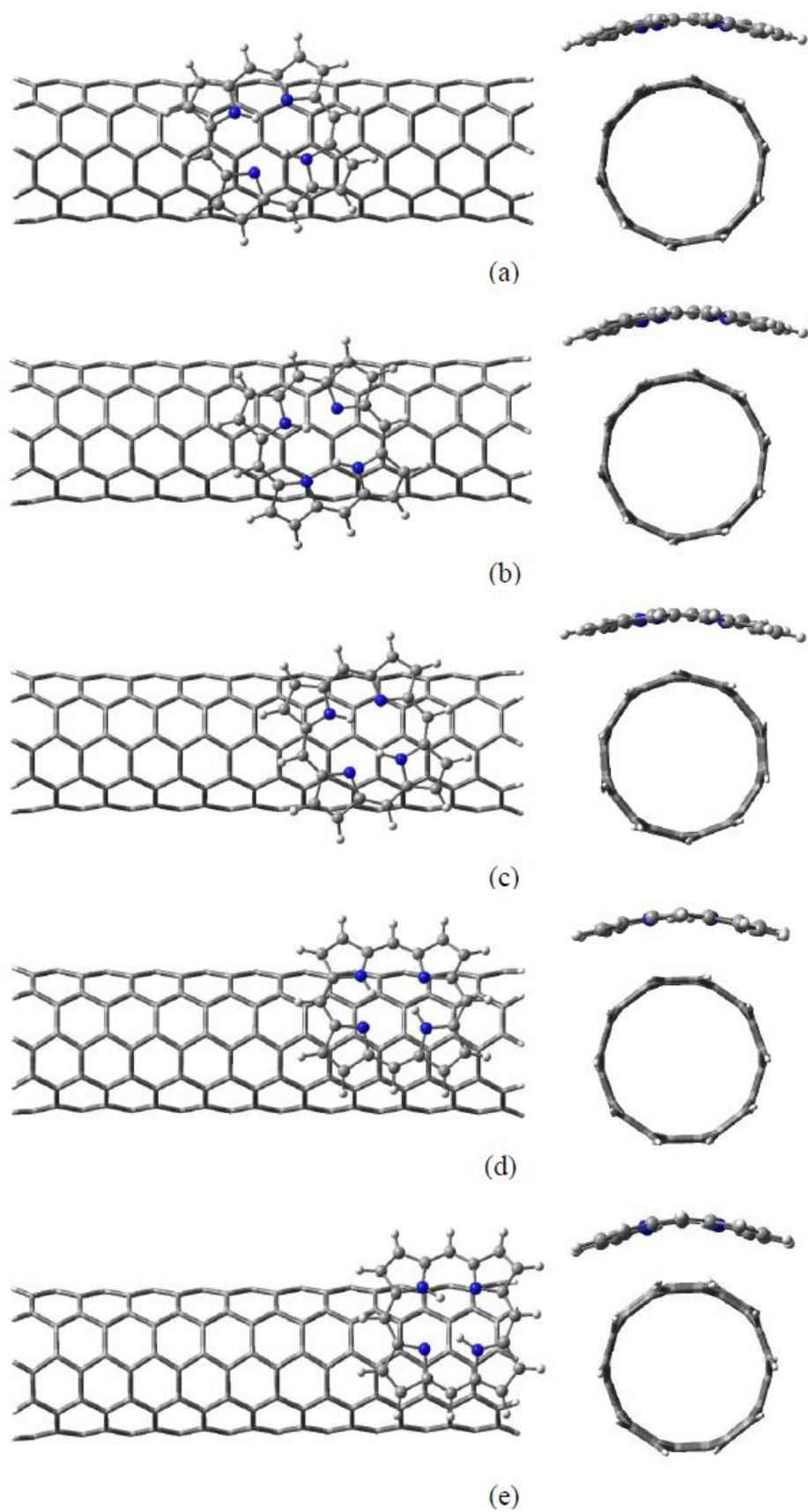


Figura 25: Geometrias otimizadas dos complexos H_2P -SWNT m1 a m5 (a-e, respectivamente) no nível de teoria SVWN/3-21G.

O efeito dos substituintes *push-pull* sobre a estrutura dos complexos moleculares é analisado para os derivados de porfirina ZnP-pp e H₂P-pp, onde pp representa os grupos NO₂ (aceptor de elétrons) e NH₂ (doador de elétrons). Os parâmetros calculados para os complexos ZnP-pp-SWNT e H₂P-pp-SWNT estão incluídos nas Tabelas XI e XII, respectivamente. Da Tabela XI, é possível observar que a ligação Zn-N é menor na porfirina ZnP-pp isolada para o nível de teoria SVWN/3-21G do que na molécula de ZnP. Para os complexos moleculares, a tendência não é sistemática, mas em geral há um aumento da ligação Zn-N em todos os complexos se comparados com o monômero livre, com comprimentos de ligação um pouco mais curtos que os dos complexos ZnP-SWNT. As distâncias intermoleculares Zn-C e Zn-C* apresentam comportamentos distintos quando a molécula se torna assimétrica. Em geral, a distância Zn-C é menor que a Zn-C* para os complexos m1 e m2 e ao mesmo tempo, maiores do que as calculadas para os complexos ZnP-SWNT. Assim, no caso do complexo m1, os valores encontrados foram de 2,10 e 2,10 Å (ZnP-SWNT) e 2,07 e 2,13 Å (ZnP-pp-SWNT) para as distâncias Zn-C e Zn-C*, respectivamente. Estes valores podem indicar uma maior interação entre as moléculas, quando os grupos pp estão incluídos. A ligação N1-Zn-N3 ainda mostra-se alinhada com a ligação C-C* para a maioria dos complexos, com $\angle N3ZnC^*C$ próximo a 178° e $\angle N2ZnC^*C$ em torno de 90°. A exceção foi o complexo m3, que mostrou uma rotação de 90° com o eixo N2-Zn-N4 alinhado a ligação C-C*. Analisando os dados da última coluna da Tabela XI, é possível notar que o átomo de Zn está um pouco mais distante do plano da porfirina para as formas m1-m3 sugerindo uma forte interação entre a molécula de ZnP-pp e o nanotubo. Uma tendência semelhante foi observada para os complexos H₂P-pp-SWNT, mas, com o anel porfirínico um pouco mais próximo da superfície do tubo. Para a estrutura m1, as distâncias N1-C e N3-C* foram 3,00 e 2,98 Å em comparação com 3,07 e 3,00 Å para a mesma forma do complexo H₂P-SWNT. A orientação da molécula de H₂P-pp em relação a ligação C-C* sofre uma mudança quando os substituintes pp são incluídos, mas, em geral, o eixo N1...N3 mostra-se quase alinhado com a ligação C-C* (ver os ângulos diedros na Tabela XII). As estruturas otimizadas para todas as formas m1 a m5 dos complexos ZnP-pp-SWNT e H₂P-pp-SWNT são mostradas nas Figuras 26 e 27 (a-e), respectivamente.

A partir da discussão anterior, concluímos que, além do metal, que desempenha um papel significativo na estrutura e na estabilidade dos complexos, os grupos *push-pull* de elétrons também contribuem para a interação, fazendo com que o anel porfirínico

fique mais perto da superfície do tubo. Esta tendência pode ser parcialmente compreendida com base na magnitude do efeito eletrônico dos substituintes NO_2 e NH_2 , quantificados por suas constantes de Hammett (Hansch, Leo e Taft, 1991) de 0,78 e -0,66, respectivamente. Como o efeito do grupo aceptor é mais forte, isto tende a diminuir a densidade eletrônica sobre o anel da porfirina, e conseqüentemente aumenta a contribuição eletrostática da interação molecular.

Para discutir o efeito do conjunto de funções de base no cálculo de estrutura dos modelos porfirina-SWNT, os parâmetros estruturais das porfirinas livres e seus complexos-m1 foram calculados no nível SVWN/6-31G(d) e estão dispostos entre parênteses nas Tabelas XI e XII. Os parâmetros intramoleculares não são afetados significativamente, entretanto, as distâncias intermoleculares são mais longas. Da Tabela XI, pode-se notar que as distâncias Zn-C e Zn-C* aumentam de 2,10 a 2,70 Å (28%) para o complexo ZnP-SWNT-m1 e de 2,07 a 2,13 Å para 2,59 a 2,76 Å (25-30%) para o complexo ZnP-pp-SWNT-m1. Como conseqüência das longas distâncias intermoleculares, o anel de porfirina mostra-se mais plano, como pode ser observado a partir dos valores do diedro $\angle\text{N2ZnN3N4}$ que estão próximos de 176° , se comparado com o diedro de 160° encontrado no nível SVWN/3-21G. O efeito do conjunto de base sobre os complexos H_2P e $\text{H}_2\text{P-pp}$ é o mesmo observado para os derivados ZnP, mas em menor extensão. A partir dos dados da Tabela XII verificou-se que as distâncias N1-C e N3-C* são apenas 7% maiores no nível de teoria mais elevado, SVWN/6-31G(d).

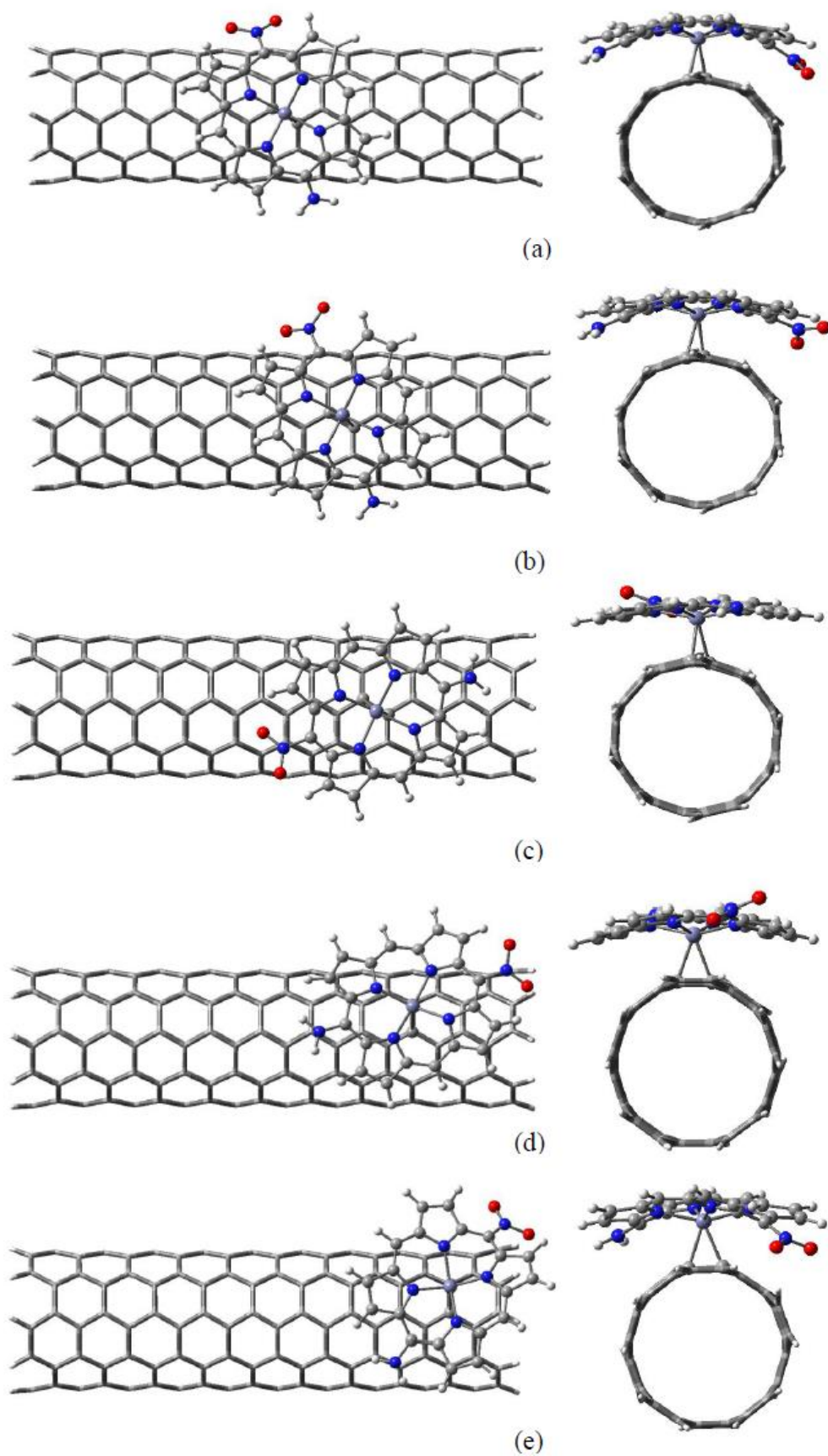


Figura 26: Geometrias otimizadas dos complexos ZnP-pp-SWNT m1 a m5 (a-e, respectivamente) no nível de teoria SVWN/3-21G.

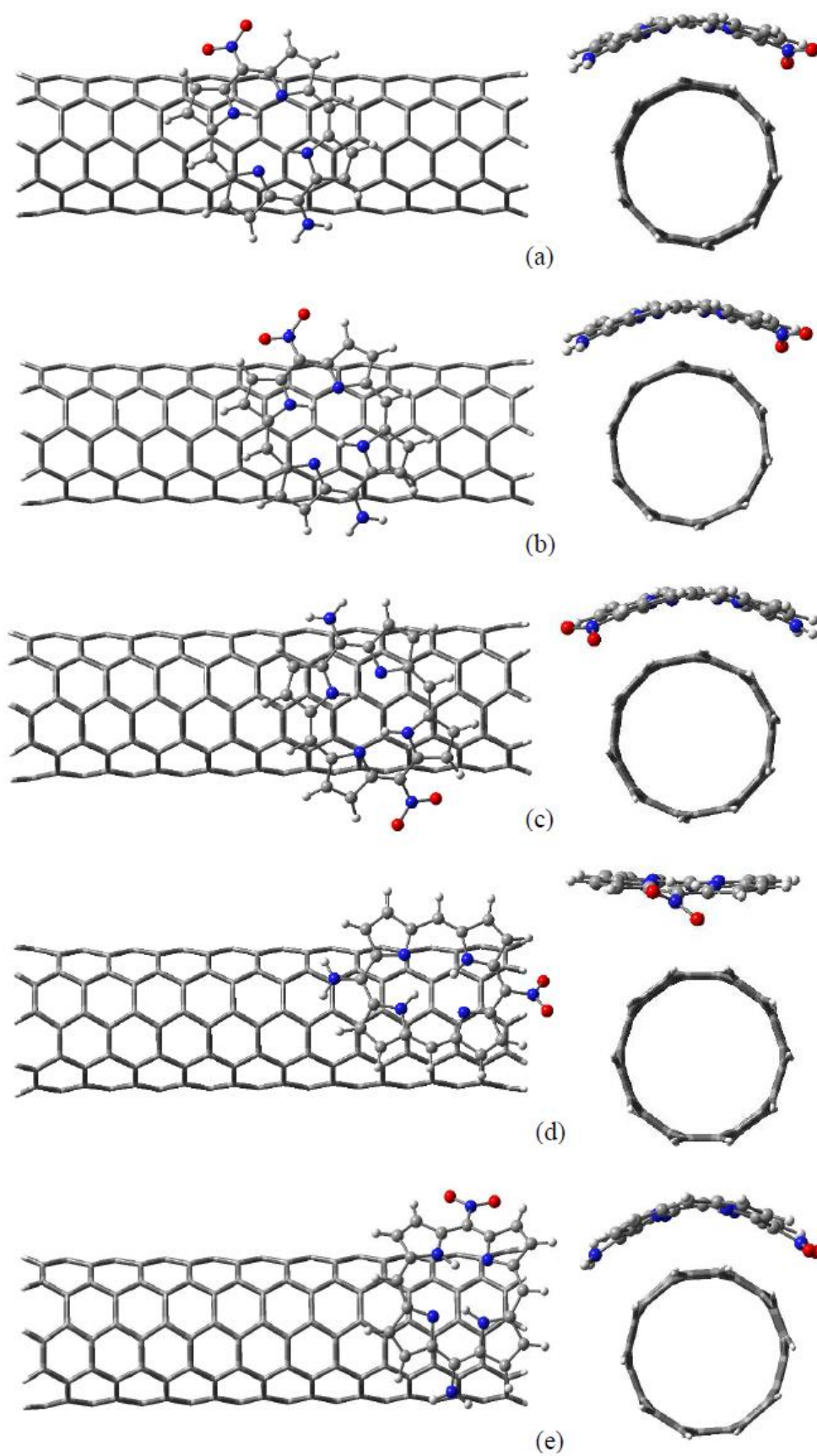


Figura 27: Geometrias otimizadas dos complexos H_2P -pp-SWNT m1 a m5 (a-e, respectivamente) no nível de teoria SVWN/3-21G.

As energias de estabilização dos complexos estudados foram calculadas de acordo com a Equação 3.1, e seus valores estão disponíveis na Tabela XIII. Pode ser observado a partir dos valores médios e seus desvios-padrão incluídos na última linha da Tabela XIII que, dentro de cada série de isômeros, não há diferença relevante da energia de estabilização entre as distintas formas. As energias de estabilização médias encontradas foram -28 (H₂P-SWNT), -33 (H₂P-pp-SWNT), -54 (ZnP-SWNT) e -63 kcal mol⁻¹ (ZnP-pp-SWNT), mostrando claramente os efeitos do metal e dos substituintes pp sobre a energia de interação. O efeito do metal é mais significativo, representando 48% da energia de estabilização, enquanto o efeito dos grupos *push-pull* contribui com 15%. O conjunto de base é muito mais importante na predição da energia do que na previsão da estrutura, com as energias de estabilização calculadas no nível SVWN/6-31G(d) significativamente menores (mais valores positivos). Parte desta diferença está relacionada com as geometrias dos complexos, que mostra o anel porfirínico um pouco mais distante da superfície do tubo neste nível da teoria. Outro fator importante é o erro de superposição de base (BSSE), que superestima a energia de interação, especialmente quando nestes tipos de cálculos são utilizados pequenos conjuntos de bases tais como 3-21G. Apesar das diferenças nos valores absolutos da energia de estabilização encontradas, é observado a mesma tendência, com a seguinte ordem de estabilidade: ZnP-pp-SWNT > ZnP-SWNT ~ H₂P-pp-SWNT > H₂P-SWNT para o nível SVWN/6-31G(d). Pode-se assim dizer, que as contribuições do metal e dos grupos pp para a estabilidade dos complexos foram menores para um melhor conjunto de base. Curiosamente, nesse nível mais alto de teoria, o metal contribui mais para a estabilidade quando os substituintes *push-pull* estão ligados na molécula de porfirina (em torno de 21%) do que quando a porfirina ZnP é utilizada (em torno de 10%).

Tabela XIII: Energia de estabilização (em kcal mol⁻¹) calculadas no nível de teoria SVWN/3-21G para os distintos complexos estudados.*

| | ZnP-SWNT | ZnP-pp-SWNT | H ₂ P-SWNT | H ₂ P-pp-SWNT |
|-------|------------------|------------------|-----------------------|--------------------------|
| m1 | -56,3 (-22,8) | -62,4 (-29,0) | -30,2 (-20,5) | -35,0 (-23,0) |
| m2 | -56,1 | -63,4 | -29,6 | -34,0 |
| m3 | -56,5 | -62,7 | -28,6 | -33,2 |
| m4 | -49,4 | -61,4 | -28,5 | -35,1 |
| m5 | -52,4 | -64,4 | -24,7 | -28,3 |
| média | -54±3 | -63±1 | -28±2 | -33±3 |

*Valores em parênteses foram calculados no nível de teoria SVWN/6-31G(d).

Vários são os estudos relatando o uso da metodologia AIM⁵³ para analisar o grau de interação entre átomos de diferentes sistemas moleculares de interesses químicos, físicos ou biológicos (Robertazzi e Platts, 2005b; a; 2006; Gkionis e Platts, 2009). Platts (Robertazzi e Platts, 2005b) utilizou cálculos *ab initio* e de funcional de densidade combinados com a teoria AIM para investigar o papel de ligações de hidrogênio na ligação de cisplatina às bases púricas guanina e adenina. No presente estudo, a natureza da interação entre as moléculas de ZnP e ZnP-pp com o SWNT foi analisada pelo método AIM, sendo que foi realizado o cálculo do ponto crítico ligação (PCL) entre o metal e o átomo de carbono mais próximo do nanotubo. Os resultados da densidade eletrônica ρ e seu Laplaciano, $\nabla^2\rho$, calculados no PCL para os sistemas ZnP-SWNT e ZnP-pp-SWNT, são apresentados na Tabela XIV. Segundo a teoria AIM, o valor negativo do Laplaciano está associado a uma concentração local de carga no PCL entre dois núcleos atômicos (interação covalente). Em contrapartida, o valor positivo de $\nabla^2\rho$ indica pouca ou ausência de carga no PCL (interação iônica). No caso dos complexos do sistema ZnP-SWNT, foi observado um aumento no valor de $\rho_{(Zn...C)}$ quando o anel porfirínico é encontrado nas posições m1 a m3 (posições mais próximas do centro do tubo). A diminuição da $\rho_{(Zn...C)}$ foi observada quando o anel encontra-se na posição m4. No entanto, o ponto crítico calculado para este complexo é um ponto crítico de anel (3,+1) e não um PCL. Não foi possível calcular o PCL para o complexo ZnP-SWNT-m5. Para os complexos ZnP-pp-SWNT, não houve uma tendência sistemática, com $\rho_{(Zn...C)}$ máxima encontrada para o complexo m2. Ao analisar o Laplaciano da densidade

eletrônica calculados para todos os complexos, é possível dizer que a interação entre as moléculas de ZnP e ZnP-pp com o SWNT é de natureza eletrostática. É importante ressaltar que a teoria AIM utiliza apenas a densidade eletrônica como fonte de informação para o cálculo das propriedades locais, não se importando com a maneira pela qual esta densidade foi obtida. Assim, melhores níveis de cálculo e conjunto de base, podem levar a resultados quantitativos mais significativos.

Tabela XIV: Densidade eletrônica ($\rho(r)$) e seu Laplaciano ($\nabla^2\rho(r)_{\text{PCL}}$), calculados no PCL entre os átomos de Zn e carbono para os complexos ZnP-SWNT e ZnP-pp-SWNT. A função de onda utilizada foi obtida no nível da teoria SVWN/3-21G.*

| | Ligação | $\rho(r)_{\text{PCL}}$ | $\nabla^2\rho(r)_{\text{PCL}}$ |
|----------------|---------|------------------------|--------------------------------|
| ZnP-SWNT-m1 | Zn...C* | 0,062 (0,068) | 0,330 (0,335) |
| ZnP-SWNT-m2 | Zn...C | 0,064 | 0,333 |
| ZnP-SWNT-m3 | Zn...C | 0,064 | 0,333 |
| ZnP-SWNT-m4 | Zn...C* | 0,012 | 0,040 |
| ZnP-SWNT-m5 | - | - | - |
| ZnP-pp-SWNT-m1 | Zn...C* | 0,012 (0,021) | 0,043 (0,083) |
| ZnP-pp-SWNT-m2 | Zn...C | 0,071 | 0,340 |
| ZnP-pp-SWNT-m3 | - | - | - |
| ZnP-pp-SWNT-m4 | Zn...C | 0,060 | 0,321 |
| ZnP-pp-SWNT-m5 | Zn...C | 0,016 | 0,045 |

*Os valores entre parênteses foram calculados no nível de teoria SVWN/6-31G(d).

4.4 PROPRIEDADE ONL DOS COMPLEXOS DE PORFIRINA-SWNT

Há poucos trabalhos na literatura sobre o cálculo de propriedades ópticas não lineares de nanotubos de carbono modificados, seja por defeitos na superfície do tubo ou por adsorções físicas ou químicas. Vários autores têm relatado a variação de β com propriedades estruturais de nanotubos primitivos, tais como diâmetro, comprimento e quiralidade (Zhao, 2008). Neste trabalho, a primeira hiperpolarizabilidade dos sistemas propostos por porfirina-SWNT foram calculadas a nível Hartree-Fock assumindo a energia do campo incidente equivalente a 0 eV (campo estático) e 0,65 eV. De acordo com Da Silva et al (Da Silva, Junqueira, Anconi, *et al.*, 2009), a modificação química covalente de um SWNT a(5,5) com ligantes (E)-estilbenos aumenta em até 70% a

primeira hiperpolarizabilidade, quando predita no nível de teoria DFT. O efeito mais acentuado foi encontrado quando o grupo doador de elétrons NH_2 foi adicionado na extremidade oposta do (E)-estilbeno em relação ao tubo. Portanto, a inclusão de fortes grupos doadores de elétrons, tais como NH_2 , podem levar a aumentos significativos nas propriedades ópticas não lineares de NTC quimicamente modificados com ligantes *push-pull*. Vários estudos experimentais e teóricos (Becke, 1993; Li, Martin, *et al.*, 2004; Campomanes *et al.*, 2007) mostram o efeito do íon metálico e dos grupos *push-pull* nas propriedades ópticas não-lineares de compostos baseados em porfirinas. Em estudos preliminares dessa dissertação (dados não mostrados) abordamos alguns sistemas formados por anéis de porfirinas isolados (H_2P e ZnP), com alguns grupos acceptor-doador de elétrons (Cl , COOH , $\text{N}(\text{CH}_3)_2$, NO_2 , NH_2), onde valores mais elevados de β foram observados para àquelas porfirinas contendo os ligantes NH_2 e NO_2 , que foram usados para modelar as espécies ZnP-pp e $\text{H}_2\text{P-pp}$ discutidas aqui. A Tabela XV mostra os valores da propriedade β calculados para todos os complexos m1 a m5 de cada sistema porfirina-SWNT estudado. Analisando a Tabela XV, é possível notar que de uma forma geral o valor da propriedade óptica não linear considerada aumenta com aumento da energia do campo incidente, conforme já esperado. É observado também de uma forma geral, o aumento do valor de β quando comparamos o grupo de complexos ZnP-pp-SWNT com os complexos equivalentes do sistema ZnP-SWNT , mostrando claramente o efeito dos substituintes pp no valor da propriedade óptica considerada. A mesma tendência é observada quando comparamos os complexos do sistema $\text{H}_2\text{P-pp-SWNT}$ com os equivalentes do sistema $\text{H}_2\text{P-SWNT}$. O aumento relativo do valor de β pode ser dado pela diferença de seus valores absolutos para cada tipo de complexo considerado. Uma análise mais compreensível da influência do metal, assim como dos grupos *push-pull* sobre o valor de β , pode ser feita se considerarmos como referência os complexos m1 dos sistemas propostos.

Tabela XV: Primeira hiperpolarizabilidade dos complexos estudados calculada no nível HF/3 21G//SVWN/3-21G.

| Complexos | β (10^{-30} esu $^{-1}$ cm 5) | |
|-----------------------------|--|------------|
| | E=0 eV | E= 0,65 eV |
| ZnP-SWNT-m1 | 91 | 104 |
| ZnP-SWNT-m2 | 97 | 122 |
| ZnP-SWNT-m3 | 43 | 52 |
| ZnP-SWNT-m4 | 64 | 77 |
| ZnP-SWNT-m5 | 53 | 66 |
| H ₂ P-SWNT-m1 | 40 | 44 |
| H ₂ P-SWNT-m2 | 88 | 111 |
| H ₂ P-SWNT-m3 | 108 | 136 |
| H ₂ P-SWNT-m4 | 102 | 230 |
| H ₂ P-SWNT-m5 | 177 | 222 |
| ZnP-pp-SWNT-m1 | 93 | 111 |
| ZnP-pp-SWNT-m2 | 72 | 82 |
| ZnP-pp-SWNT-m3 | 183 | 229 |
| ZnP-pp-SWNT-m4 | 74 | 95 |
| ZnP-pp-SWNT-m5 | 116 | 138 |
| H ₂ P-pp-SWNT-m1 | 121 | 148 |
| H ₂ P-pp-SWNT-m2 | 74 | 87 |
| H ₂ P-pp-SWNT-m3 | 168 | 209 |
| H ₂ P-pp-SWNT-m4 | 59 | 69 |
| H ₂ P-pp-SWNT-m5 | 173 | 216 |

A Figura 28 ilustra o comportamento de β estático entre as formas m1 dos quatro modelos propostos para o sistema de porfirina-SWNT e também para os monômeros de porfirina e SWNT livres que foram utilizados para construir estes modelos. As moléculas de SWNT, ZnP e H₂P são centro-simétricas, e para estas formas, espera-se que $\beta=0$. Os pequenos valores previstos para as espécies SWNT e H₂P são conseqüências das geometrias ligeiramente distorcidas obtidas após o procedimento de otimização das mesmas, sem restrição de simetria. A partir da Figura 28, considerando apenas os monômeros de porfirina pp, é notável que a presença dos grupos *push-pull* têm forte efeito sobre a primeira hiperpolarizabilidade calculada para estes sistemas. A tendência encontrada para a magnitude de β foi H₂P-pp > ZnP-pp. Ao analisar o comportamento da propriedade óptica calculada para os complexos m1, conforme a Figura 28, é possível observar o papel importante da funcionalização do NTC na primeira hiperpolarizabilidade dos nanocompósitos de carbono. Os valores de β para ZnP-SWNT e H₂P-SWNT foram (em unidades de 10^{-30} esu $^{-1}$ cm 5) 91 e 40,

respectivamente. O maior valor para o primeiro pode estar relacionado a maior interação entre a molécula de ZnP com o SWNT, que deve levar a um defeito significativo sobre a superfície do tubo, contribuindo para a assimetria eletrônica e, conseqüentemente, para maiores valores de β . A contribuição do NTC no aumento da propriedade ONL é claramente visto pela comparação dos valores de β calculados para os complexos ZnP-pp-SWNT e H₂P-pp-SWNT com os valores correspondentes para os monômeros ZnP-pp e H₂P-pp. Em ambos os casos, o valor de β foi cerca de 40% maior para o complexo porfirina-SWNT, com o efeito ligeiramente maior para o caso do complexo H₂P-pp-SWNT (46%). Esta espécie apresenta $\beta > 100 \times 10^{-30} \text{esu}^{-1} \text{cm}^5$ e, portanto, pode ser considerado um bom protótipo de sistema híbrido porfirina-nanotubo para aplicações em ONL. A partir dos valores previstos para os complexos, observamos que o efeito pp é muito mais pronunciado para as espécies H₂P do que para a porfirina ZnP. Para este último, a interação com a superfície do tubo é a característica principal que contribui para o aumento da propriedade ONL. Assim, apesar do método aproximado utilizado no presente estudo, os resultados sugerem que a adsorção de porfirinas sobre a superfície do tubo pode levar a interessantes sistemas híbridos com potencial aplicação em ONL. Estes podem servir como uma referência para futuros estudos sobre a primeira hiperpolarizabilidade de nanocompósitos de carbono e derivados porfirínicos.

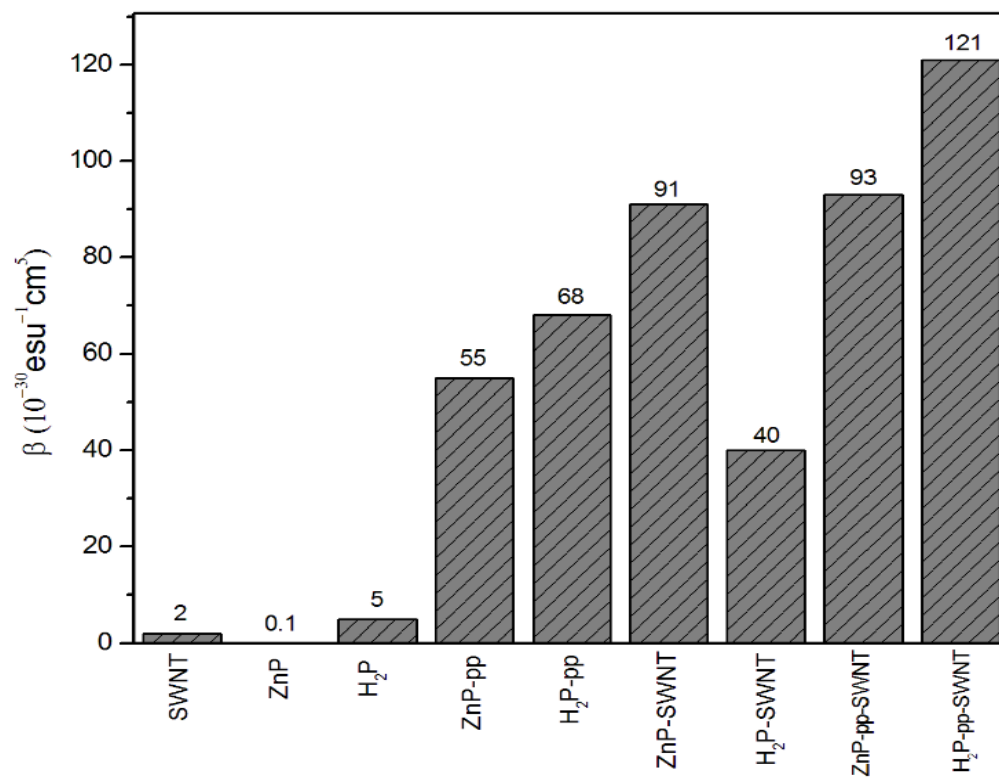


Figura 28: Primeira Hiperpolarizabilidade calculada para os complexos-m1 dos diferentes sistemas estudados de porfirina-nanotubo no nível HF/3-21G//SVWN/3-21G.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Métodos da mecânica quântica foram utilizados para prever as propriedades estruturais e ópticas não lineares (ONL) de moléculas de porfirina e tetrafenilporfirina, além dos sistemas híbridos formados por diferentes derivados porfirínicos (ZnP, H₂P, ZnP-pp e H₂P-pp) adsorvidos sobre a superfície de um SWNT a(5,5). Os grupos receptor-doador de elétrons, NO₂ e NH₂, respectivamente, foram empregados na construção das moléculas de porfirina e tetrafenilporfirina estudadas, além de estarem presente na constituição dos sistemas híbridos ZnP-pp-SWNT e H₂P-pp-SWNT.

Com relação à estrutura das moléculas de porfirina e tetrafenilporfirinas estudadas, de modo geral, foi observado que a ligação direta dos grupos *push-pull* de elétrons nos anéis H₂P, ZnP, H₂TFP e ZnTFP levam a distorções da geometria molecular dos mesmos. Este feito diminui quando o grupo espaçador etnil é incluído na estrutura das moléculas, que atua como ponte entre os grupos NH₂ e NO₂. O cálculo da primeira hiperpolarizabilidade média para as moléculas estudadas revelou valores de β mais intensificados para a maioria das moléculas *push-pull* de porfirina e tetrafenilporfirinas, destacando aquelas que contêm em suas estruturas o grupo espaçador etnil.

A partir da análise da superfície de energia potencial para a interação entre a porfirina e o SWNT, encontramos cinco arranjos estáveis (m1 a m5) que diferem quanto à posição do anel porfirínico ao longo do eixo do tubo. Maiores distâncias intermoleculares foram encontrados para as porfirinas localizadas na extremidade do tubo, levando a complexos menos estáveis. Em geral, as energias de interação para os vários isômeros foram previstas dentro de uma faixa, com os seguintes valores médios para m1 a m5 (em kcal mol): -28 ± 2 (H₂P-SWNT), -33 ± 3 (H₂P-pp-SWNT), -54 ± 3 (ZnP-SWNT) e -63 ± 1 (ZnP-pp-SWNT). Note-se que ambos, o metal e os substituintes pp contribuem para a estabilidade dos complexos, tendo o metal um papel fundamental. Esta tendência também é observada para a primeira hiperpolarizabilidade estática (β), com as espécies H₂P-pp-SWNT e ZnP-pp-SWNT apresentando os maiores valores, em torno de $100 \times 10^{-30} \text{ esu}^{-1} \text{ cm}^5$. Se uma comparação é feita com as porfirinas livres H₂P-pp e ZnP-pp, a adsorção sobre a superfície do tubo aumenta o valor β em ~40%, sugerindo que os nanocompósitos porfirina-SWNT podem ser vistos como um sistema com potencial para uso em aplicações ONL. Finalmente, os resultados e conclusões deste estudo

forneem importantes características dos nanotubos de carbono modificados através da funcionalização não-covalente com derivados de porfirina, que pode ser mais bem explorada em estudos posteriores de outros tipos de compostos análogos do sistema molecular.

6 REFERÊNCIAS

A. SZABO, N. S. O. **Modern Quantum Chemistry-Introduction to advanced electronic structure theory**. New York: 1996. p.

ALEXIOU, A. D. P.; DOVIDAUSKAS, S.; TOMA, H. E. Properties and applications of trinuclear ruthenium carboxylate clusters. **Quimica Nova**, Nov-Dec 2000. v. 23, n. 6, p. 785-793.

ARAKI, K.; TOMA, H. E. Chemistry of supramolecular systems containing porphyrins and metal complexes. **Quimica Nova**, Nov-Dec 2002. v. 25, n. 6A, p. 962-975.

BADER, R. F. W. **Atoms in Molecules-A Quantum Theory**. Oxford: 1990. p.

BASIUK, E. V. et al. Noncovalent functionalization of carbon nanotubes with porphyrins: meso-tetraphenylporphine and its transition metal complexes. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, Apr-May 2007. v. 7, n. 4-5, p. 1530-1538.

BASIUK, V. A. Interaction of porphine and its metal complexes with C-60 fullerene: A DFT study. **Journal of Physical Chemistry A**, Apr 28 2005. v. 109, n. 16, p. 3704-3710.

BASIUK, V. A. Interaction of porphines with single-walled carbon nanotubes: A DFT study with minimal basis set. **Journal of Computational and Theoretical Nanoscience**, Oct 2006. v. 3, n. 5, p. 767-774.

BASKARAN, D. et al. Carbon nanotubes with covalently linked porphyrin antennae: Photoinduced electron transfer. **Journal of the American Chemical Society**, May 18 2005. v. 127, n. 19, p. 6916-6917.

BECK, B.; GRUMMT, U. W. Semiempirical calculations of first-order hyperpolarizabilities: Testing the performance of different methods in comparison to experiment. **Journal of Physical Chemistry B**, Jan 22 1998. v. 102, n. 4, p. 664-670.

BECKE, A. D. DENSITY-FUNCTIONAL EXCHANGE-ENERGY APPROXIMATION WITH CORRECT ASYMPTOTIC-BEHAVIOR. **Physical Review A**, Sep 15 1988. v. 38, n. 6, p. 3098-3100.

_____. DENSITY-FUNCTIONAL THERMOCHEMISTRY .3. THE ROLE OF EXACT EXCHANGE. **Journal of Chemical Physics**, Apr 1993. v. 98, n. 7, p. 5648-5652.

BONIFASSI, P.; RAY, P. C.; LESZCZYNSKI, J. Effect of central metal ions on first hyperpolarizability of unsymmetrical metal porphyrins. **Chemical Physics Letters**, Nov 24 2006. v. 431, n. 4-6, p. 321-325.

BOYD, R. W. **Nonlinear Optics**. New York: 2008. p.

CAMPOMANES, P. et al. Molecular magnetic properties of heteroporphyrins: a theoretical analysis. **Physical Chemistry Chemical Physics**, 2007. v. 9, n. 42, p. 5644-5648.

CHAMPAGNE, B. et al. Assessment of conventional density functional schemes for computing the dipole moment and (hyper)polarizabilities of push-pull pi-conjugated systems. **Journal of Physical Chemistry A**, May 25 2000. v. 104, n. 20, p. 4755-4763.

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

DA SILVA, A. M. et al. THEORETICAL ANALYSIS OF NON-LINEAR OPTICAL PROPERTIES FOR CHEMICALLY MODIFIED SINGLE WALL CARBON NANOTUBES. **Quimica Nova**, 2009. v. 32, n. 2, p. 315-U61.

DE ANGELIS, F. et al. Time-dependent and coupled-perturbed DFT and HF investigations on the absorption spectrum and non-linear optical properties of push-pull M(II)-porphyrin complexes (M = Zn, Cu, Ni). **Chemical Physics Letters**, Oct 2007. v. 447, n. 1-3, p. 10-15.

DRAIN, C. M.; LEHN, J. M. SELF-ASSEMBLY OF SQUARE MULTIPORPHYRIN ARRAYS BY METAL-ION COORDINATION. **Journal of the Chemical Society-Chemical Communications**, Oct 1994. n. 19, p. 2313-2315.

DRESSELHAUS, M. S.; DRESSELHAUS, G.; SAITO, R. PHYSICS OF CARBON NANOTUBES. **Carbon**, 1995. v. 33, n. 7, p. 883-891.

FRISCH, M. J. T., G. W.; SCHLEGEL, H. B.; SCUSERIA, G. E.; ROBB, M. A.; CHEESEMAN, J. R.; MONTGOMERY, JR., J. A.; VREVEN, T.; KUDIN, K. N.; BURANT, J. C.; MILLAM, J. M.; IYENGAR, S. S.; TOMASI, J.; BARONE, V.; MENNUCCI, B.; COSSI, M.; SCALMANI, G.; REGA, N.; PETERSSON, G. A.; NAKATSUJI, H.; HADA, M.; EHARA, M.; TOYOTA, K.; FUKUDA, R.; HASEGAWA, J.; ISHIDA, M.; NAKAJIMA, T.; HONDA, Y.; KITAO, O.; NAKAI, H.; KLENE, M.; LI, X.; KNOX, J. E.; HRATCHIAN, H. P.; CROSS, J. B.; BAKKEN, V.; ADAMO, C.; JARAMILLO, J.; GOMPERTS, R.; STRATMANN, R. E.; YAZYEV, O.; AUSTIN, A. J.; CAMMI, R.; POMELLI, C.; OCHTERSKI, J. W.; AYALA, P. Y.; MOROKUMA, K.; VOTH, G. A.; SALVADOR, P.; DANNENBERG, J. J.; ZAKRZEWSKI, V. G.; DAPPRICH, S.; DANIELS, A. D.; STRAIN, M. C.; FARKAS, O.; MALICK, D. K.; RABUCK, A. D.; RAGHAVACHARI, K.; FORESMAN, J. B.; ORTIZ, J. V.; CUI, Q.; BABOUL, A. G.; CLIFFORD, S.; CIOSLOWSKI, J.; STEFANOV, B. B.; LIU, G.; LIASHENKO, A.; PISKORZ, P.; KOMAROMI, I.; MARTIN, R. L.; FOX, D. J.; KEITH, T.; AL-LAHAM, M. A.; PENG, C. Y.; NANAYAKKARA, A.; CHALLACOMBE, M.; GILL, P. M. W.; JOHNSON, B.; CHEN, W.; WONG, M. W.; GONZALEZ, C.; POPLE, J. A. **Gaussian 03 Revision D.02**. Wallingford: 2004. p.

GILBERT, T. L. HOHENBERG-KOHN THEOREM FOR NONLOCAL EXTERNAL POTENTIALS. **Physical Review B**, 1975 1975. v. 12, n. 6, p. 2111-2120.

GIORDMALJA; MILLER, R. C. TUNABLE COHERENT PARAMETRIC OSCILLATION IN LINBO3 AT OPTICAL FREQUENCIES. **Physical Review Letters**, 1965 1965. v. 14, n. 24, p. 973-&.

GKIONIS, K.; PLATTS, J. A. QM/MM investigation into binding of square-planar platinum complexes to DNA fragments. **Journal of Biological Inorganic Chemistry**, Nov 2009. v. 14, n. 8, p. 1165-1174.

GULDI, D. M. et al. Novel photoactive single-walled carbon nanotube-porphyrin polymer wraps: Efficient and long-lived intracomplex charge separation. **Advanced Materials**, Apr 4 2005. v. 17, n. 7, p. 871-+.

HANSCH, C.; LEO, A.; TAFT, R. W. A SURVEY OF HAMMETT SUBSTITUENT CONSTANTS AND RESONANCE AND FIELD PARAMETERS. **Chemical Reviews**, Mar-Apr 1991. v. 91, n. 2, p. 165-195.

HOHENBERG, P.; KOHN, W. INHOMOGENEOUS ELECTRON GAS. **Physical Review B**, 1964 1964. v. 136, n. 3B, p. B864-&.

HUCZKO, A. Synthesis of aligned carbon nanotubes. **Applied Physics a-Materials Science & Processing**, May 2002. v. 74, n. 5, p. 617-638.

IJIMA, S. HELICAL MICROTUBULES OF GRAPHITIC CARBON. **Nature**, Nov 1991. v. 354, n. 6348, p. 56-58.

IJIMA, S.; ICHIHASHI, T. SINGLE-SHELL CARBON NANOTUBES OF 1-NM DIAMETER. **Nature**, Jun 1993. v. 363, n. 6430, p. 603-605.

IMPROTA, R. et al. Structure and conformational behavior of biopolymers by density functional calculations employing periodic boundary conditions. I. The case of polyglycine, polyalanine, and poly-alpha-aminoisobutyric acid in vacuo. **Journal of the American Chemical Society**, Apr 11 2001. v. 123, n. 14, p. 3311-3322.

JESEN, F. **Introduction to Computational Chemistry**. New York: 1999. p.

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**, Jan-Feb 1994. v. 94, n. 1, p. 195-242.

KOCH, W. H., M. C. **A Chemistry's Guide to Density Functional Theory**. Weinheim: 2001. p.

KOHN, W.; SHAM, L. J. SELF-CONSISTENT EQUATIONS INCLUDING EXCHANGE AND CORRELATION EFFECTS. **Physical Review**, 1965 1965. v. 140, n. 4A, p. 1133-&.

KROTO, H. W. et al. C-60 - BUCKMINSTERFULLERENE. **Nature**, 1985. v. 318, n. 6042, p. 162-163.

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**, Jan 15 1988. v. 37, n. 2, p. 785-789.

LEVINE, I. **Quantum Chemistry**. New Jersey: 2000. p.

LEVY, M. Universal variational functionals of electron densities, first-order density matrices, and natural spin-orbitals and solution of the v-representability problem. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, December 1, 1979 1979. v. 76, n. 12, p. 6062-6065.

LI, H. P. et al. Single-walled carbon nanotubes tethered with porphyrins: Synthesis and photophysical properties. **Advanced Materials**, Jun 2004. v. 16, n. 11, p. 896-900.

LI, H. P. et al. Selective interactions of porphyrins with semiconducting single-walled carbon nanotubes. **Journal of the American Chemical Society**, Feb 4 2004. v. 126, n. 4, p. 1014-1015.

LU, J. et al. Why semiconducting single-walled carbon nanotubes are separated from their metallic counterparts. **Small**, Sep 2007. v. 3, n. 9, p. 1566-1576.

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

MARSDEN, J. E. T., A. J. **Cálculo vectorial**. Madrid: 2004. p.

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**, 2002. v. 589-590, n. 0, p. 349-358.

MENDONÇA, C. R. M., L.; DALL'AGNOL, F. F.; ZILIO, S. C. Demonstração de um Efeito Óptico Não-Linear Utilizando a Técnica de Varredura-Z em uma Amostra de Chá Chinês. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, 1999. v. 21.

MOREIRA, L. M.; RIBELATTO, J. C.; IMASATO, H. Ruffled and planar conformations of the porphyrin ring in complexes and heme proteins: Physical-chemistry properties and spectroscopic implications. **Química Nova**, Nov-Dec 2004. v. 27, n. 6, p. 958-963.

MORGON, N. H. C., K. **Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular**. São Paulo: 2007. p.

NELSON, D. L., COX M. M. **Lehninger Principles of Biochemistry In: (Ed.)**. Fourth Edition. Freeman: W. H., 2005.

NI MHUIRCHEARTAIGH, E. M.; GIORDANI, S.; BLAU, W. J. Linear and nonlinear optical characterization of a tetraphenylporphyrin-carbon nanotube composite system. **Journal of Physical Chemistry B**, Nov 23 2006. v. 110, n. 46, p. 23136-23141.

PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. **Physical Review Letters**, Oct 28 1996. v. 77, n. 18, p. 3865-3868.

PERDEW, J. P.; WANG, Y. ACCURATE AND SIMPLE ANALYTIC REPRESENTATION OF THE ELECTRON-GAS CORRELATION-ENERGY. **Physical Review B**, Jun 1992. v. 45, n. 23, p. 13244-13249.

RAY, P. C.; LESZCZYNSKI, J. Nonlinear optical properties of highly conjugated push-pull porphyrin aggregates: Role of intermolecular interaction. **Chemical Physics Letters**, Feb 2006. v. 419, n. 4-6, p. 578-583.

RIBEIRO, J. N. J., R. A.; DA SILVA, A. R.; FLORES, A. V.; RONCHI, L. M.; TEDESCO, A. C. Avaliação da atividade fotodinâmica de porfirinas para uso em terapia fotodinâmica através da fotoxidação de triptofano. **Eclética Química**, 2007. v. 32, p. 7-14.

ROBERTAZZI, A.; PLATTS, J. A. Binding of transition metal complexes to guanine and guanine-cytosine: hydrogen bonding and covalent effects. **Journal of Biological Inorganic Chemistry**, Dec 2005a. v. 10, n. 8, p. 854-866.

_____. Hydrogen bonding and covalent effects in binding of cisplatin to purine bases: Ab initio and atoms in molecules studies. **Inorganic Chemistry**, Jan 24 2005b. v. 44, n. 2, p. 267-274.

_____. Gas-phase DNA oligonucleotide structures. A QM/MM and atoms in molecules study. **Journal of Physical Chemistry A**, Mar 23 2006. v. 110, n. 11, p. 3992-4000.

SEALY, C. Controlling doping at the interface: Electronic materials. **Materials Today**, 2004. v. 7, n. 6, p. 7.

SMART, S. K. et al. The biocompatibility of carbon nanotubes. **Carbon**, May 2006. v. 44, n. 6, p. 1034-1047.

THIEN-NGA, L. et al. Comparison of catalytically grown and arc-discharge carbon nanotube tips. **Applied Physics Letters**, Feb 2002. v. 80, n. 5, p. 850-852.

TILLEKARATNE, A. D.; DE SILVA, R. M.; NALIN DE SILVA, K. M. Push-pull porphyrins as non-linear optical materials: ab initio quantum chemical calculations. **Journal of Molecular Structure: THEOCHEM**, 2003. v. 638, n. 1-3, p. 169-176.

TOMA, H. E. Desenvolvimento de supermoléculas. **Química Nova**, 1991. v. 14, p. 189-195.

TOMA, H. E. A., K. . Supramolecular assemblies of ruthenium complexes and porphyrins. **Coordination Chemistry Reviews**, 2000. v. 196, p. 307-329.

TRZASKOWSKI, B.; JALBOUT, A. F.; ADAMOWICZ, L. Functionalization of carbon nanocones by free radicals: A theoretical study. **Chemical Physics Letters**, Aug 2007. v. 444, n. 4-6, p. 314-318.

VIANNA, J. D. M. F., A.; CANUTO, S. **Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos: Simulação Computacional**. São Paulo: 2007. p.

VOSKO, S. H.; WILK, L.; NUSAIR, M. ACCURATE SPIN-DEPENDENT ELECTRON LIQUID CORRELATION ENERGIES FOR LOCAL SPIN-DENSITY CALCULATIONS - A CRITICAL ANALYSIS. **Canadian Journal of Physics**, 1980 1980. v. 58, n. 8, p. 1200-1211.

YE, J.-S. et al. Application of multi-walled carbon nanotubes functionalized with hemin for oxygen detection in neutral solution. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 2004. v. 562, n. 2, p. 241-246.

YEUNG, C. S.; LIU, L. V.; WANG, Y. A. Adsorption of Small Gas Molecules onto Pt-Doped Single-Walled Carbon Nanotubes. **The Journal of Physical Chemistry C**, 2008/05/01 2008. v. 112, n. 19, p. 7401-7411.

YOUNG, D. **Computational Chemistry: A practical guide for applying techniques to real world problems**. New York: 2004. p.

ZHAO, J. D., Y. Functionalization of single-walled carbon nanotubes with metalloporphyrin complexes: a theoretical study. **The Journal of Physical Chemistry C**, 2008. v. 112, p. 11130–11134

ZHAO, Y.; TRUHLAR, D. G. The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals. **Theoretical Chemistry Accounts**, May 2008. v. 120, n. 1-3, p. 215-241.

ANEXOS

PRODUÇÃO CIENTÍFICA

❖ Trabalhos apresentados em congressos anuais

Theoretical study of the interactions of metal-complex with single wall carbon nanotube (SWNT).

Leonardo A. De Souza e Hélio F. Dos Santos

Computational Chemistry and Physics at the Nanoscale (CCPN09), 2009, Ouro Preto, MG.

Adsorção de porfirinas de zinco (II) em nanotubos de carbono de parede única (SWNT): Um estudo DFT.

Leonardo A. De Souza, Ana Cláudia Carvalho e Hélio F. Dos Santos

XV Simpósio Brasileiro de Química Teórica, 2009, Poços de Caldas, MG.

Adsorção de porfirinas de zinco (II) em nanotubos de carbono de parede única (SWNT): Um estudo DFT.

Leonardo A. De Souza, Ana Cláudia Carvalho e Hélio F. Dos Santos

23° Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química, 2009, Juiz de Fora, MG.

❖ Publicações

Theoretical study of structure and non-linear optical properties of Zn(II) porphyrin adsorbed on carbon nanotubes.

Leonardo A. De Souza, Antônio M. Da Silva, Jr., Geórgia M. A. Junqueira, Ana Cláudia M. Carvalho, Hélio F. Dos Santos

Journal of Molecular Structure: THEOCHEM (2010) 959, 92.