

**ESTUDO TEÓRICO DA FLUORESCÊNCIA DUPLA EM 9-ANTRIL
OLIGOTIOFENOS E DA ADSORÇÃO DE MOLÉCULAS ORGÂNICAS EM UMA
SUPERFÍCIE DE GRAFITE**

DEMÉTRIO ANTÔNIO DA SILVA FILHO

Tese apresentada ao Instituto de Física “Gleb Wataghin”, da Universidade Estadual de Campinas, para a obtenção do grau de Doutor em Ciências, Área de Concentração em “Física da Matéria Condensada”.

CAMPINAS
Estado de São Paulo - Brasil
Fevereiro, 2003

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO IFGW - UNICAMP**

Si38e

Silva Filho, Demétrio Antonio da
Estudo teórico da fluorescência dupla em 9-antril oligotiofenos e da adsorção de moléculas orgânicas em uma superfície de grafite / Demétrio Antonio da Silva Filho. -- Campinas, SP : [s.n.], 2003.

Orientador: Maria Cristina dos Santos.
Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física "Gleb Wataghin".

1. Estrutura eletrônica. 2. Moléculas - Simulação por computador. 3. Química do estado excitado.
I. Santos, Maria Cristina dos. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física "Gleb Wataghin".
III. Título.

		Instituto de Física Gleb Wataghin	C.P. 6165 CEP: 13083-970 Tel. (19) 788-5305 e-mail: secpos@ifi.unicamp.br
---	---	--	--

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE **DEMÉTRIO ANTÔNIO DA SILVA FILHO – RA 984782** APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA “GLEB WATAGHIN”, DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 05/02/2003.

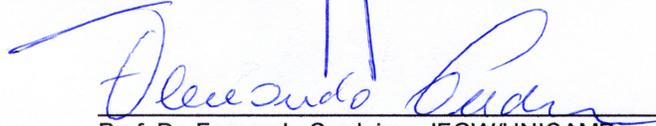
COMISSÃO JULGADORA:



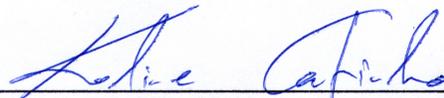
 Profa. Dra. Maria Cristina dos Santos (Orientadora do Candidato) – IFGW/UNICAMP



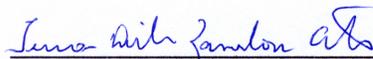
 Prof. Dr. Marco Aurelio Pinheiro Lima – IFGW/UNICAMP



 Prof. Dr. Fernando Cerdeira – IFGW/UNICAMP



 Profa. Dra. Kaline Rabelo Coutinho – Universidade de Mogi das Cruzes



 Profa. Dra. Teresa Dib Zambon Atvars – IQ/UNICAMP

Porque em verdade vos digo que, até que o céu e a terra passem, nem um jota ou um til se omitirá da lei, sem que tudo seja cumprido.

Mt. 5,18.

Dedico esta tese a minha esposa, Giselle Silva Calado.

Agradecimentos

Agradeço a Deus pai, todo poderoso, pela oportunidade de cumprir mais esta etapa de minha vida.

À minha avó, Dina Chaves do Nascimento, por seu amor infinito e orações.

À minha mãe, Iris Chaves do Nascimento, por seu amor incondicional, seu incentivo e apoio em todos os sentidos.

Às minhas irmãs, Emmanuelle Christine da Silva e Maria Conceição Falcão da Silva Neta, por seu amor e admiração.

À minha esposa, Giselle Silva Calado, pela convivência e compreensão diárias e pelo amor, diferente dos outros acima citados, mas de igual importância.

Ao meu querido sobrinho, Gustavo Henrique Falcão Gouveia, a quem terei o prazer de apresentar este trabalho um dia.

Aos irmãos Lázaro de Assis Macedo Jr., Fabiano Micheletto Scarpa e Luciano Alves dos Anjos, por sua paciência na convivência diária.

À nova família do IFGW, pelo convívio diário, repleto de boas idéias e muita amizade. Correndo o risco de, injustamente, ter esquecido de alguém, gostaria de deixar um agradecimento especial para os amigos Jeferson Ortiz, Ricardo Doretto, Vitor de Souza, Zolacir Trindade, Ana Carvalho e Luis Gregório.

À minha orientadora, a Prof. Maria Cristina dos Santos, pela orientação, motivação e muitas boas idéias.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), pela bolsa de estudos concedida.

Aos funcionários da Comissão de Pós-Graduação (CPG) e do Centro de Computação (CCJDR) do Instituto de Física “Gleb Wataghin” (IFGW), que possibilitaram as condições de trabalho neste Instituto.

Ao amigo Celso Pinto de Melo e ao grupo de Polímeros Não-Convencionais do Departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco, que certamente estão torcendo por meu sucesso.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela oportunidade de passar um ano no exterior, pelo Programa de Doutorado com Estágio no Exterior (PDEE).

Ao Prof. Jean-Luc Brédas, por ter me recebido em seu grupo na Universidade do Arizona, possibilitando-me uma grande oportunidade para minha formação como pesquisador.

Aos colegas Massimo Malagoli, Veaceslav Coropceanu, Chad Risko, Leslie Jones, Nadine Gruhn, Yuan-Chung Cheng, Jérôme Cornil e David Beljonne, por tantas idéias e lições em minha visita ao grupo do Prof. Jean-Luc Brédas.

Ao colega Jean-Philippe Calbert, pelas dicas sobre computadores e programas e pelo direito de usar o Zoa.

Ao Prof. Osvaldo N. Oliveira e aos colaboradores Patrycja Dynarowicz-latka e Ailton Cavalli, pela produtiva colaboração.

A Profa. Kaline Coutinho, por suas boas idéias com relação a simulação de Monte Carlo e ao direito de utilizar o programa DICE.

Resumo

O objetivo desta tese é o de aplicar métodos de Química Quântica e de Mecânica Molecular a fim de entender dois fenômenos observados experimentalmente: a fluorescência dupla em 9-antril-oligotiofenos e a adsorção de moléculas orgânicas em uma superfície de grafite.

No estudo da fluorescência dupla em 9-antril-oligotiofenos, utilizamos o método Hartree-Fock para otimizar a geometria do estado fundamental e o método semiempírico ZINDO/S para obter os espectros de absorção e as propriedades dos estados excitados. As geometrias dos estados excitados foram obtidas utilizando o método CI-Singles. Os espectros de emissão foram então simulados, a partir da geometria dos estados excitados, novamente utilizando o método ZINDO/S.

Os resultados teóricos obtidos para os espectros de absorção e emissão dos 9-antril-oligotiofenos concordam muito bem com a absorção experimental e a fluorescência no azul, apresentada por estes sistemas. Com os métodos utilizados chegamos a encontrar um estado excitado com características semelhantes às encontradas experimentalmente para a emissão no vermelho, mas a posição em energia não é compatível com o experimento.

Para este problema, concluímos que a técnica CI-Singles, quando aplicada em conjunto com o método ZINDO/S, pode fornecer resultados precisos para o espectro de emissão. Com relação aos espectros de absorção, mais uma vez confirmamos, para as moléculas estudadas, a confiabilidade da técnica Hartree-Fock combinada com o método ZINDO/S. A impossibilidade de levarmos em conta o solvente em nossos cálculos impediu-nos de avaliar o efeito deste em um estado excitado que, aparentemente, está conectado à emissão no vermelho mas, analisando os resultados obtidos com os métodos citados, pudemos excluir algumas possibilidades e sugerir quais mecanismos estão envolvidos nesta emissão.

No estudo da absorção de moléculas orgânicas numa superfície de grafite, utilizamos o método de Monte Carlo para gerar configurações compatíveis com o *ensemble* NVT. As configurações foram analisadas utilizando parâmetros geométricos específicos para cada problema.

Concluímos que esta simulação pode nos ajudar a entender os mecanismos de auto-montagem mas, para que tenhamos resultados confiáveis, precisamos encontrar parâmetros empíricos para o nosso potencial que melhor modelem o experimento, além de relaxarmos o vínculo de moléculas rígidas, impostas nestas primeiras simulações.

Abstract

This thesis was devoted to the application of methods of Quantum Chemistry and Molecular Mechanics to study two experimentally observed phenomena: the dual fluorescence of 9-anthryl-oligothiophenes and the adsorption of organic molecules in a graphite surface.

The investigation of the dual fluorescence was carried out employing a combination of theoretical techniques. Ground state geometries were optimized through the Hartree-Fock method and the first excited state geometries were obtained through the CI-Singles method. Absorption and emission spectra were then simulated using the semi-empirical ZINDO/S method, adopting the ground state conformation in the former and the excited state geometry in the latter.

The theoretical results for the absorption and emission spectra of 9-anthryl-oligothiophenes agree very well with the experimental absorption spectra and the blue component of the fluorescence. We also found an excited state with similar characteristics to the one found from experiment, related to the emission in the red, but the position in energy is not compatible with the experiment.

We concluded that the CI-Singles technique, when applied together with ZINDO/S method, can yield precise results for the emission spectra. The simulated absorption spectra were also in agreement with experiments, thus confirming the reliability of the combination of theoretical methods Hartree-Fock and ZINDO/S. The impossibility of including solvent effects in our calculation hindered us from obtaining a good characterization of the excited state responsible for the red emission. However, the analysis of our results led to the exclusion of some mechanisms invoked to explain the red emission and allowed us to suggest more reliable mechanisms.

In the study of the adsorption of organic molecules in a graphite surface, we used the Monte Carlo method to generate compatible configurations in the NVT *ensemble*. The configurations have been analyzed using specific geometric parameters for each problem.

We concluded that this simulation can be helpful in the understanding of the self-assembly mechanisms. However, in order to improve the theoretical description of the adsorption, a better parametrization and the inclusion of terms in the classical potential to account for torsions are necessary.

Resumo	viii
Abstract	ix
1 Introdução	1
2 Dinâmica Molecular e Simulação de Monte Carlo	3
2.1 Introdução	3
2.2 Método Determinístico: Dinâmica Molecular	4
2.3 O Potencial de Interação U	7
2.4 Método de Monte Carlo	13
2.4.1 Descrevendo a Simulação	13
2.4.2 A Termalização	15
2.5 O Estado Estacionário	16
2.5.1 Técnica de Amostragem de Metropolis	17
2.6 A Ergodicidade nas Simulações de Dinâmica Molecular e de Monte Carlo	21
3 Funções de Onda de um Único Determinante	23
3.1 Definição do Problema	23
3.2 A Aproximação de Born-Oppenheimer	25
3.3 Orbitais e o Determinante de Slater	27
3.4 A Aproximação de Hatree-Fock	30

3.4.1	Demonstração da Equação de Hartree-Fock	30
3.4.2	Os Operadores de Coulomb, Troca e de Fock	33
3.5	As Energias Orbitais e o Teorema de Koopmans	36
3.5.1	O Teorema de Koopmans	41
3.6	As Equações de Roothaan	44
3.7	Determinantes Restritos e Configurações Adaptadas de <i>spin</i>	49
3.8	Determinantes Não-Restritos	52
3.9	Conclusões	55
4	Métodos Pós-Hartree-Fock	57
4.1	Motivação	57
4.2	O Método da Interação de Configuração	60
4.3	Mais um Método Pós Hartree-Fock: A Teoria de Perturbação de Møller-Plesset	64
4.3.1	Introdução	64
5	Espectroscopia Molecular	69
5.1	Espectroscopia Molecular: Uma Introdução	69
5.2	Princípios de Espectroscopia Eletrônica	70
5.2.1	Regras de Seleção, a Aproximação de Dipolo Elétrico e o Momento de Transição	76
5.3	Transições Radiativas e Não-Radiativas	79
5.3.1	Processos Radiativos	79
5.3.2	Transições Não-Radiativas	83
5.4	Cálculos Teóricos de Espectros Eletrônicos	84
6	Motivação da Tese e Apresentação dos Problemas	86
6.1	Introdução	86
6.2	Motivação da Tese	87
6.2.1	Os Oligotiofenos	87
6.3	A Fluorescência Dupla em 9-Antril-Oligotiofenos	91
6.4	Adsorção de Moléculas Orgânicas na Superfície de Grafite	98
7	Estudo Teórico da Fluorescência Dupla em 9-Antril-Oligotiofenos	100
7.1	Introdução	100
7.2	Caracterização do Estado Fundamental dos 9A-T _n e de suas Subunidades Moleculares	101
7.2.1	Estado Fundamental	101

7.2.1.1	Comprimentos de Ligação	103
7.2.1.2	Ângulos Diédricos	109
7.3	Espectros de Absorção	111
7.3.1	9-Antril-Tiofeno: 9A-T ₁	112
7.3.2	9-Antril-Bitiofeno: 9A-T ₂	118
7.3.3	9-Antril-Tertiofeno: 9A-T ₃	124
7.3.4	9-Antril-Quatertiofeno: 9A-T ₄	129
7.4	Efeito da Variação do Ângulo Diédrico D1 nas Propriedades Eletrônicas dos 9A-T _n .	134
7.5	Caracterização do Primeiro Estado Excitado dos 9A-T _n e de suas Subunidades Moleculares	151
7.6	Comprimentos de Ligação	152
7.7	Espectros de Emissão	159
7.8	9-Antril-Tiofeno: Estado Excitado	159
7.9	9-Antril-Bitiofeno: Estado Excitado	166
7.9.1	Tentativa de Simular o Efeito do Solvente	173
7.10	9-Antril-Tertiofeno: Estado Excitado	174
7.11	9-Antril-Quatertiofeno: Estado Excitado	180
7.12	Conclusões	185
8	Adsorção de Moléculas Orgânicas em uma Superfície de Grafite	187
8.1	Introdução	187
8.2	Avaliando o Desempenho do DICE na Simulação da Adsorção	188
8.3	O Efeito da Temperatura	192
8.4	Buscando Padrões de Moléculas de Metano sobre a Superfície de Grafite	194
8.5	Adsorção de uma Molécula de 9A-T ₁ sobre uma Superfície de Grafite	200
8.6	Adsorção de duas Moléculas de 9A-T ₁ sobre uma Superfície de Grafite	209
8.6.1	Moléculas Interagentes	209
8.6.2	Moléculas Não-Interagentes	213
8.7	Conclusões	216
9	Conclusões	217
	Bibliografia	218
A	Artigo 1	228

B Artigo 2	231
C Artigo 3	239
D Artigo 4	246
E Artigo 5	253
F Artigo 6	256
G Artigo 7	261
H Unidades Atômicas	273
Índice	276

Capítulo 1

Introdução

Esta tese foi o resultado de parte do nosso programa de doutorado, no Departamento de Física da Matéria Condensada, do Instituto de Física “Gleb Wataghin”, da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP). Contamos com a orientação da Profa. Dra. Maria Cristina dos Santos e com a colaboração da Profa. Dra. Kaline Coutinho, do Centro Interdisciplinar de Investigação Bioquímica (Universidade de Mogi das Cruzes). Também fez parte do nosso programa de doutorado uma colaboração com o Prof. Dr. Osvaldo Oliveira, do Instituto de Física de São Carlos (Universidade de São Paulo), além de um estágio no grupo do Prof. Dr. Jean-Luc Brédas, na Universidade do Arizona (Estados Unidos), pelo Programa de Doutorado com Estágio no Exterior (PDEE) da CAPES.

Os resultados destas colaborações^[1-7] foram citados na tese e acrescentaram muito ao trabalho em forma de experiência, muito embora não tenham sido detalhados como foi o trabalho (Apêndice A) feito sob a orientação da Profa. Maria Cristina dos Santos. Por este motivo, resolvemos incluir os artigos resultantes destas colaborações que já foram publicados em apêndices (Apêndices B, C, D, E, F e G).

Nesta tese, procuramos apresentar os aspectos básicos dos métodos utilizados nas simulações. Apresentamos, quando necessário, as referências que devem ser visitadas para uma abordagem mais detalhada do assunto.

Começamos nossa exposição da teoria com uma apresentação da Dinâmica Molecular e das simulações de Monte Carlo (Capítulo 2).

Passamos então para um resumo do método Hartree-Fock (Capítulo 3), que servirá de base para entendermos o Capítulo seguinte, onde discutimos os métodos Pós-Hartree-Fock (Capítulo 4).

Definidos, nos Capítulos 3 e 4, os conceitos necessários, passamos para o Capítulo 5, onde apresentamos a Espectroscopia Molecular como uma motivação dos dois Capítulos seguintes.

No Capítulo 6, apresentamos os resultados experimentais que motivaram esta tese. Em seguida, no Capítulo 7, apresentamos o estudo teórico da fluorescência dupla em 9-antril-oligotiofenos.

A disponibilidade de métodos capazes de calcular a geometria dos estados excitados nos possibilitou o cálculo do espectro de emissão de pequenas moléculas. Como veremos no Capítulo 7, os resultados obtidos ao se acoplar o método CI-Singles^[8] com o método ZINDO/S^[9], permitiu-nos determinar, com excelente acordo com o experimento, a componente no azul do espectro de emissão dos sistemas de interesse^[10,11].

No Capítulo 8, apresentamos os resultados para a adsorção de moléculas orgânicas na superfície de grafite. A técnica de auto-montagem tem se apresentado como uma maneira rápida e eficiente de gerar filmes organizados de sistemas orgânicos, de espessura molecular^[12], a fim de explorar as propriedades de interesse destes sistemas, principalmente aquelas que dependem da ordem para serem amplificadas, como as propriedades ópticas não-lineares^[13].

Aplicamos a Método de Monte Carlo para gerar configurações utilizando o programa DICE^[14], desenvolvido pela Profa. Kaline Coutinho e pelo Prof. Sylvio Canuto. Com o estudo deste método e a análise de algumas simulações utilizando algumas moléculas orgânicas, pudemos aprender um pouco mais sobre os mecanismos envolvidos na adsorção e, o que é mais importante, uma indicação do que deve ser feito para melhorar nossa abordagem. Concluímos que o primeiro passo nesta direção é o de relaxar a condição de moléculas rígidas.

Finalmente, no Capítulo 9, apresentaremos um resumo das conclusões desta tese.

Dinâmica Molecular e Simulação de Monte Carlo

2.1 Introdução

Em nossa tese, apresentaremos resultados obtidos através das simulações de Monte Carlo, que utiliza potenciais clássicos para calcular a energia de um sistema com muitos átomos. Nesta seção, discutiremos de maneira resumida a teoria envolvida nestas simulações. Para uma abordagem mais minuciosa do assunto, sugerimos a Referência [15].

Em nossa simulação, o sistema será representado por uma superfície fixa e uma ou várias moléculas que poderão se mover sobre esta superfície. Os átomos, constituintes desta superfície e da(s) molécula(s), irão interagir segundo o potencial U , que iremos especificar detalhadamente mais adiante (Seção 2.3). Estes átomos serão confinados numa caixa, e o conjunto de posições atômicas $r = (\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ definirão uma configuração i , denotada por $\Gamma_i(r)$. O que tentaremos apresentar aqui é como fazemos para gerar um conjunto de configurações $\{\Gamma_i(r)\}$. Ou seja, discutiremos como fazer para passar de uma configuração $\Gamma_i(r)$ (que pode ser a configuração inicial) para uma configuração $\Gamma_{i+1}(r)$, onde os átomos da(s) molécula(s) para os quais estamos estudando a interação com a superfície, terão mudado de posição. Veremos que, dentre as várias configurações geradas, não serão todas que serão utilizadas numa análise posterior. Sendo assim, precisamos discutir também como iremos escolher um subconjunto $\{\Gamma'_{i+1}(r)\}$ do conjunto $\{\Gamma_{i+1}(r)\}$ de todas as configurações geradas durante a simulação (Seção 2.5).

Existem dois processos para gerarmos este conjunto de configurações que comentamos anteriormente: um *determinístico* e um *estocástico*. O determinístico é o implementado no método de simulação conhecido como *Dinâmica Molecular*. O estocástico é o implementado no método de simulação conhecido como método de *Monte Carlo*. Iremos expor um pouco cada um deles (Seções 2.2 e 2.4), dando maior atenção ao segundo já que este é o método que utilizaremos para realizar nossas simulações.

Na Seção 2.6, comentaremos um pouco sobre a questão da ergodicidade nas simulações de Dinâmica Molecular e de Monte Carlo.

2.2 Método Determinístico: Dinâmica Molecular

Na Dinâmica Molecular Clássica, estamos interessados em resolver as equações clássicas do movimento para um sistema de N moléculas, interagindo via um potencial U .

Uma das maneiras de escrever as equações do movimento é através da formulação de Lagrange, cuja equação principal se escreve como ^[16]:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_k} \right) - \left(\frac{\partial L}{\partial q_k} \right) = 0, \quad (2.1)$$

onde a função $L(q_k, \dot{q}_k)$ é chamada de Lagrangeano, que é definido em termos das energias potencial e cinética como:

$$L = K - U, \quad (2.2)$$

e, portanto, é uma função das coordenadas generalizadas q_k e de suas derivadas temporais \dot{q}_k .

As equações de Lagrange podem ser reecritas, tomando a forma de um conjunto de equações mais conhecidas: as equações de Newton. Basta considerarmos que as coordenadas generalizadas q_k são as retangulares x_i ($i=1,2,3$), e então teremos que a equação (2.1) será reescrita como:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{x}_i} \right) - \left(\frac{\partial L}{\partial x_i} \right) = 0, \quad i = 1, 2, 3. \quad (2.3)$$

e, portanto,

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial(T-U)}{\partial \dot{x}_i} \right) - \left(\frac{\partial(T-U)}{\partial x_i} \right) = 0, \quad i = 1, 2, 3. \quad (2.4)$$

Mas, para um sistema conservativo descrito em coordenadas retangulares, temos que $T = T(\dot{x}_i)$ e $U = U(x_i)$, logo:

$$\frac{\partial T}{\partial x_i} = 0 \quad \text{e} \quad \frac{\partial U}{\partial \dot{x}_i} = 0, \quad i = 1, 2, 3. \quad (2.5)$$

Sendo assim, a equação de Lagrange se converterá em:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial T}{\partial \dot{x}_i} \right) = - \frac{\partial U}{\partial x_i}, \quad i = 1, 2, 3. \quad (2.6)$$

Relembrando que, para um sistema conservativo, temos:

$$F_i = \frac{\partial U}{\partial x_i}, \quad i = 1, 2, 3. \quad (2.7)$$

e, como:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial T}{\partial \dot{x}_i} \right) = \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial}{\partial \dot{x}_i} \left(\sum_{j=1}^3 \frac{m \dot{x}_j^2}{2} \right) \right) = \frac{d}{dt} (m \dot{x}_i) = \dot{p}_i, \quad i = 1, 2, 3. \quad (2.8)$$

temos finalmente que:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial T}{\partial \dot{x}_i} \right) = - \frac{\partial U}{\partial x_i} \Rightarrow F_i = \dot{p}_i, \quad i = 1, 2, 3. \quad (2.9)$$

Portanto, as equações de Lagrange e as equações de Newton são idênticas, caso as coordenadas generalizadas que aparecem nas primeiras sejam as coordenadas retangulares.

Na abordagem da Mecânica Lagrangeana, podemos escrever os momentos conjugados, p_k , como:

$$p_k = \frac{\partial L}{\partial \dot{p}_k}. \quad (2.10)$$

Estes momentos podem ser escritos através do uso das equações de Hamilton do movimento ^[16] como:

$$\dot{q}_k = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_k}, \quad (2.11)$$

e

$$\dot{p}_k = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_k}, \quad (2.12)$$

onde \mathcal{H} , a hamiltoniana do sistema, é definida pela equação:

$$\mathcal{H}(p_k, q_k) = \sum_k \dot{q}_k p_k - L(p_k, \dot{q}_k). \quad (2.13)$$

Nós assumimos que podemos escrever q_k (do lado direito da Eq. (2.13)) como alguma função do momento p .

As equações de Hamilton podem assim ser escritas como¹:

$$r_i = \frac{p_i}{m_i}, \quad i = 1, 2, 3, \quad (2.14)$$

e

$$\dot{p}_i = -\nabla_{\vec{r}_i} U = \vec{F}_i, \quad i = 1, 2, 3. \quad (2.15)$$

Para calcular a(s) trajetória(s) da(s) moléculas que compõem o sistema, precisamos resolver um conjunto de $3N$ equações diferenciais de segunda ordem (Eq. (2.9)) ou um conjunto equivalente de $6N$ equações diferenciais de primeira ordem (Eq. (2.14) e Eq. (2.15)).

Como pudemos perceber, a simulação de Dinâmica Molecular é determinística, e as regras através das quais são geradas as possíveis configurações são as equações de movimento da Mecânica Clássica.

Existem vários algoritmos que podem ser utilizados para a solução destas equações. A idéia básica é a seguinte: dado um conjunto de posições e velocidades moleculares, além de outras informações dinâmicas num tempo t , o algoritmo escolhido deve ser utilizado para se obter as

¹Note que novamente usamos a hipótese de um sistema conservativo e que $T = T(\dot{x}_i)$ e $U = U(x_i)$.

velocidades e posições num tempo $t + \delta t$. O conjunto de equações deve ser resolvido passo-a-passo, sendo δt significativamente pequeno, de modo que, num típico δt , a molécula deve andar menos que seu comprimento.

Só a dinâmica molecular pode ser utilizada para estudar as dependências temporais, mas não somente a Dinâmica Molecular pode ser usada para gerar configurações. Um outro método, o método de Monte Carlo, também pode ser usado para gerar configurações. A vantagem deste último é a velocidade, simplicidade de implementação e generalização. Se não houver interesse em propriedades com dependência temporal, o método de Monte Carlo aparece como a melhor opção.

2.3 O Potencial de Interação U

Neste ponto, gostaríamos de comentar um pouco sobre o potencial de interação U , que apareceu nas equações anteriores e sobre uma aproximação, comum nas simulações de Dinâmica Molecular e de Monte Carlo, chamada a aproximação de pares do potencial de interação.

A interação entre os átomos pode ser descrita por uma soma de termos que depende da coordenada de um único átomo, dois átomos e três átomos, *et cetera*.

$$U = \sum_i v_1(\mathbf{r}_i) + \sum_i \sum_{j>i} v_2(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) + \sum_i \sum_{j>i} \sum_{k>j>i} v_3(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k) + \dots \quad (2.16)$$

O primeiro termo, $v_1(\mathbf{r}_i)$, está associado ao efeito de um campo externo (incluindo, por exemplo, as interações de um dado átomo com as paredes de um reservatório). O segundo termo, o potencial de pares, *é o mais importante*. Este termo depende apenas da distância de separação do par, $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$, e por isso pode ser escrito como $v_2(r_{ij})$.

O termo envolvendo três átomos é também importante, mas cálculos onde este termo é incluído consomem muito tempo^[15]. O que se faz é incluir parte dos efeitos médios envolvendo três corpos num potencial efetivo de dois corpos, $v_2^{\text{efet.}}(r_{ij})$. Ou seja, na prática, as simulações utilizam o seguinte potencial:

$$U \cong \sum_i v_1(\mathbf{r}_i) + \sum_i \sum_{j>i} v_2^{\text{efet.}}(r_{ij}). \quad (2.17)$$

Vale salientar que este potencial efetivo de pares pode ainda ser dividido em duas partes: uma *intramolecular* e outra *intermolecular*. O potencial *intramolecular* descreve as distorções moleculares (vibrações), conforme ilustrado na Figura [2.1].

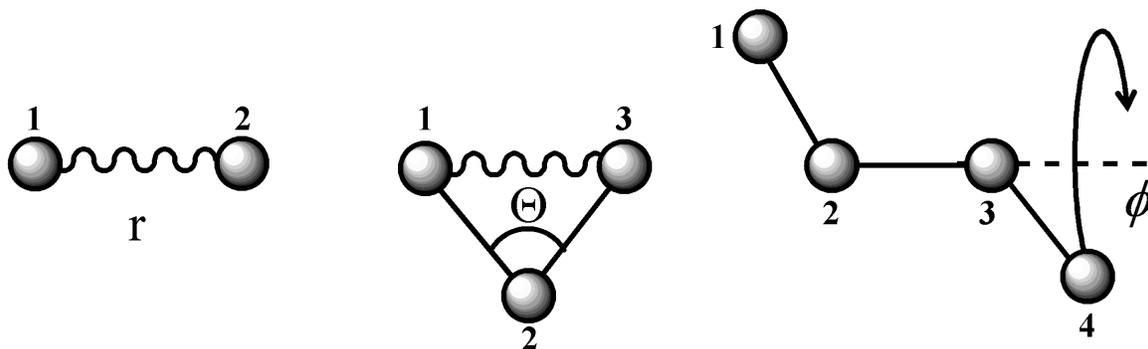


Figura 2.1: Distorções moleculares.

Um modelo clássico bastante utilizado para este potencial está descrito na equação abaixo:

$$U^{\text{intra}} = \sum_{\text{lig.}} E_r (r_{ij} - r_{\text{eq.}})^2 + \sum_{\text{âng.}} E_\theta (\theta_{ij} - \theta_{\text{eq.}})^2 + \sum_{\text{diéd.}} E_\phi (\cos(n\phi_{ij} - \phi_{\text{eq.}})), \quad (2.18)$$

onde o primeiro termo do lado direito da Equação (2.18) descreve a variação harmônica da energia em função da mudança do comprimento de ligação, r , a partir do comprimento de equilíbrio, $r_{\text{eq.}}$. O segundo e terceiro termos descrevem as variações de energia equivalentes para modificações do ângulo entre três átomos ligados (ângulo de ligação, θ) e do ângulo diedral, ou seja, o ângulo ϕ entre o plano formado pelos átomos 1, 2 e 3 e o plano formado pelos átomos 2, 3 e 4 (ver Fig. [2.1]).

Inicialmente, em nossas simulações, adotaremos o modelo de moléculas rígidas. As moléculas serão tratadas como átomos separados por um comprimento de ligação fixo. Não serão permitidas também nenhuma torção ou variação de ângulo de ligação. Existem formas não muito complexas de se incluir na simulação a possibilidade de movimentos intramoleculares. Isto, no entanto, aumenta consideravelmente o número de variáveis numa simulação, tornando-a mais complexa.

No entanto, sabemos que os sistemas moleculares não são corpos rígidos. Numa simulação, nós deveríamos considerar as moléculas como um conjunto de átomos, interagindo via forças *intramoleculares* e *intermoleculares*. Em princípio, nós não deveríamos fazer distinção alguma

entre estas forças. Na prática, as forças intramoleculares são pelo menos uma ordem de magnitude maiores que as forças atuando entre as moléculas.

Quanto à interação intermolecular, uma das maneiras de se abordar o problema é através de cálculos puramente *ab initio*². Esta estratégia tem sido adotada por diversos pesquisadores para estudar, por exemplo, os dímeros de benzeno. Nestes cálculos, a repulsão estérica e as interações eletrostáticas podem ser obtidas de cálculos *ab initio* a nível Hartree-Fock, utilizando um conjunto de base de tamanho moderado^[17]. O cálculo das energias de dispersão, por sua vez, requer a inclusão dos efeitos de correlação eletrônica utilizando grandes conjuntos de base contendo funções de polarização^[18]. Estes cálculos são difíceis de serem realizados mesmo para sistemas como o dímero de benzeno. É importante salientar que cada cálculo de energia precisa ter o erro associado à superposição de base corrigido^[19] (BSSE, do inglês, *Basis Set Superposition Error*). Como resultado, não é possível implementar abordagens automatizadas para busca de conformações de menor energia. No entanto, com a disponibilidade de máquinas cada vez mais rápidas, cálculos de interações intermoleculares com altíssima precisão e que conseguem reproduzir os resultados experimentais têm sido realizados em dímeros de pequenas moléculas como benzeno e naftaleno^[20].

Outra estratégia que pode ser adotada é a do uso de métodos *ab initio* para se *calibrar* potenciais empíricos. Ou seja, uma vez tendo disponível a capacidade computacional de se calcular as interações entre dímeros, podemos utilizá-la para calibrar um potencial de pares, que servirá para estudar sistemas bem maiores que um dímero. Um exemplo desta abordagem está apresentada na Referência [21]. Li e colaboradores^[21] utilizaram cálculos *ab initio* para estudar a interação entre dímeros de benzeno e montaram um potencial de pares com a forma apresentada na Equação (2.19).

Os parâmetros A_{mn} , B_{mn} , C_{mn} , D_{mn} e E_{mn} foram obtidos a partir de cálculos *ab initio* (Hartree-Fock e Funcional Densidade) e, em seguida, o potencial resultante foi utilizado em simulações de Dinâmica Molecular.

$$\phi = \sum_{m < n} \left[\frac{A_{mn}}{r_{mn}} + \frac{B_{mn}}{r_{mn}^4} + \frac{C_{mn}}{r_{mn}^6} + \frac{D_{mn}}{r_{mn}^9} + \frac{E_{mn}}{r_{mn}^{12}} \right] \quad (2.19)$$

²Nos Capítulos 3 e 4 discutiremos o que é um cálculo *ab initio* em detalhes.

Uma abordagem semelhante foi adotada por Smith^[17] e colaboradores. Num artigo, foi apresentado um estudo detalhado dos dímeros de benzeno envolvendo cálculos MP2 e MP4³. Em seguida, estes resultados foram utilizados na construção de um campo de força que, por sua vez, foi comparado com diversos campos de força disponíveis na literatura^[22].

Numa boa parte dos casos, não podemos utilizar nenhuma destas duas abordagens pois, o sistema de interesse é muito grande para permitir cálculos inteiramente *ab initio* ou, até mesmo, a parametrização de um campo de força específico para o sistema sob análise. Nestes casos, a solução é recorrer a um dos vários campos de força disponíveis na literatura que tem sido estudados e utilizados ao longo dos anos. Cada um destes campos de força utiliza um conjunto de parâmetros empíricos internos, que podem ter sido obtidos a partir de experimentos ou de cálculos teóricos. Existe uma série de campos de força comumente utilizados em simulações de Mecânica Molecular. Podemos citar o MM2^[23], AMBER^[24,25], CHARMM^[26], OPLS^[27,28] e o MMFF^[29-33].

Estes campos de força acima citados levam em conta tanto as interações intramoleculares, quando as intermoleculares. Como já comentamos anteriormente, em nosso estudo estamos interessados, inicialmente, em analisar apenas as interações intermoleculares. Por isso, optamos por utilizar um campo de força contendo apenas dois termos: O termo de van der Waals e o termo eletrostático. É sobre estes termos que discutiremos agora.

Todos os átomos exibem uma atração de longo alcance proporcional a $1/r^6$, sendo r a separação entre os átomos. Esta atração é geralmente chamada de atração de van der Waals, já que é a equação de estado de van der Waals que postula a existência deste tipo de atração universal. A origem Quântico-Mecânica desta atração foi estabelecida por London e, por isso, é geralmente chamada de força de London ou de forças de London. Estas forças resultam da interação entre o dipolo induzido que um átomo provoca no outro. Por isso, é necessário se incluir a correlação eletrônica em cálculos que pretendem descrever estas interações^[34].

A distâncias suficientemente curtas, as interações de todos os átomos são repulsivas (devido à superposição de seus orbitais e ao princípio de exclusão de Pauli).

Além do termo $1/r^6$, o potencial de longo alcance pode também incluir termos proporcionais a $1/r^8$, $1/r^{10}$, e termos de ordem superior que são, em geral, desprezados. O potencial de curto alcance é geralmente escrito como e^{-Cr} (onde $C > 0$), já que a superposição de orbitais tem esta forma. Este termo pode ser descrito por um termo do tipo $1/r^{12}$.

³Apresentaremos a teoria de perturbação de Møller-Plesset (MP) na Seção 4.3 do Capítulo 4.

Existem várias formas para descrever a interação de van der Waals. Nós usaremos aqui o chamado Potencial 12-6 de Lennard-Jones (ver Fig. [2.2]), que é descrito pela seguinte equação:

$$v^{\text{LJ}}(r_{ij}) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right], \quad (2.20)$$

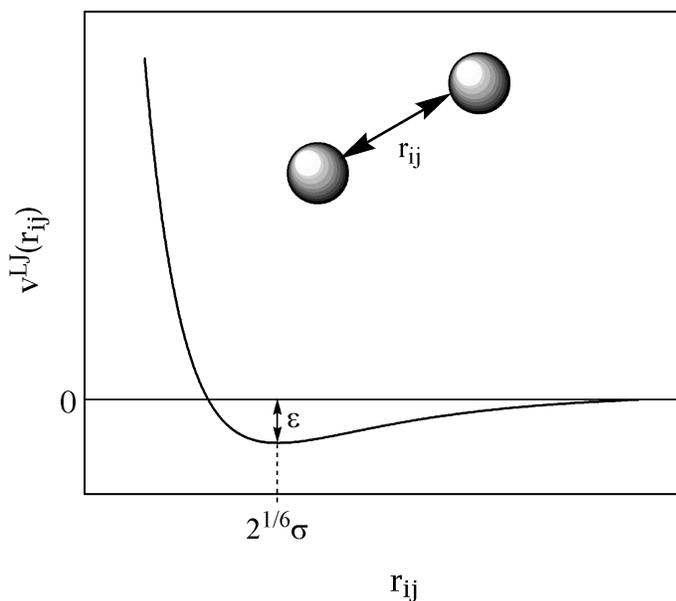


Figura 2.2: Gráfico do potencial de Lennard-Jones. Note o mínimo do potencial na distância $2^{1/6}\sigma$ e a profundidade do mesmo, de ϵ .

e tem sido utilizado com razoável sucesso em simulações computacionais⁴. Os parâmetros ϵ e σ dependem do tipo de átomo que está interagindo e devem ser estimados a partir de resultados experimentais das propriedades das moléculas, de propriedades termodinâmicas e de propriedades estruturais do sistema.

⁴É importante salientar que, em certas situações, a aproximação embutida no potencial de pares pode ser bem grosseira. Consideremos, por exemplo, o caso de sistemas metálicos. Nestes sistemas, os elétrons que participam das ligações químicas estão deslocalizados sobre um número muito grande de átomos e a ligação entre dois átomos é obviamente dependente da vizinhança em torno deles, isto é, da coordenação do sistema. Nestes casos, os potenciais de pares não são suficientes para descrever a física envolvida nas interações atômicas e para melhorar a aproximação precisamos incluir no potencial termos que descrevem os efeitos envolvendo mais que dois corpos.

O potencial tem uma “cauda” atrativa de grande raio de ação da forma $1/r^6$, um poço de profundidade ϵ e uma parede repulsiva bem inclinada em distâncias menores que $r \sim \sigma$ (ver Fig. [2.2]). Os parâmetros empíricos ϵ e σ estão catalogados para uma série de átomos distintos. Por exemplo, para o argônio líquido, os parâmetros que produzem um potencial que melhor reproduz os resultados experimentais são, respectivamente, $\epsilon/k_b \approx 120\text{K}$ e $\sigma = 0.34 \text{ nm}$. Estes números são obtidos ao comparar os resultados calculados pelo uso deste potencial com as propriedades experimentais do argônio líquido, ou a partir de cálculos *ab initio*, conforme comentamos anteriormente.

É importante comentar que o potencial de Lennard-Jones não descreve as interações eletrostáticas. Para isso, precisamos adicionar ao potencial de interação outro termo, ou seja, precisamos incluir o potencial de Coulomb:

$$v^{q_i q_j}(r_{ij}) = \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}, \quad (2.21)$$

onde q_i e q_j são as cargas nos íons i e j e ϵ_0 é a permissividade do vácuo.

Nas simulações, as interações são computadas em termos dos potenciais de interação átomo-átomo, concentrando nas posições dos átomos constituintes.

Na Figura [2.3], ilustramos a aproximação átomo-átomo também chamada de sítio-sítio.

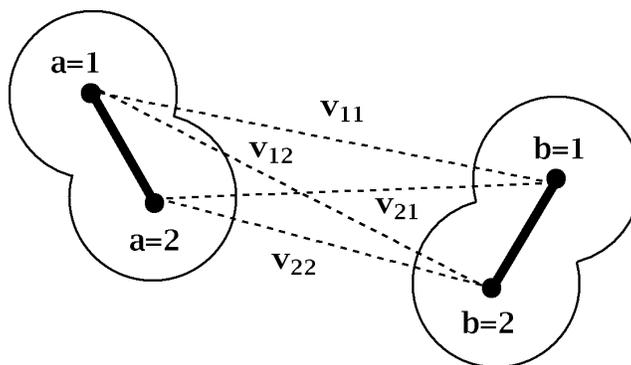


Figura 2.3: Esquema da interação átomo-átomo ou sítio-sítio.

A interação total é a soma das interações de pares de sítios distintos da molécula i e j , ou seja,

$$v(r_{ij}, \Omega_i, \Omega_j) = v_{11} + v_{12} + v_{21} + v_{22}, \quad (2.22)$$

onde $v_{ij} = v(r_{ij})$.

Os sítios de interação são usualmente centrados nas posições dos núcleos, feito assim de modo a reproduzir mais realisticamente os efeitos básicos da forma molecular.

2.4 Método de Monte Carlo

Nesta seção, faremos uma breve descrição do método de Monte Carlo, assim chamado devido ao papel que os números randômicos ou aleatórios têm no método^[15]. Como esse é o método que se encontra implementado no código computacional que utilizaremos em nossas simulações, iremos focalizar nossa atenção nas propriedades deste método implementadas neste programa. Referimos o Capítulo 4 do livro de Allen e Tildesley^[15] para informações mais gerais.

2.4.1 Descrevendo a Simulação

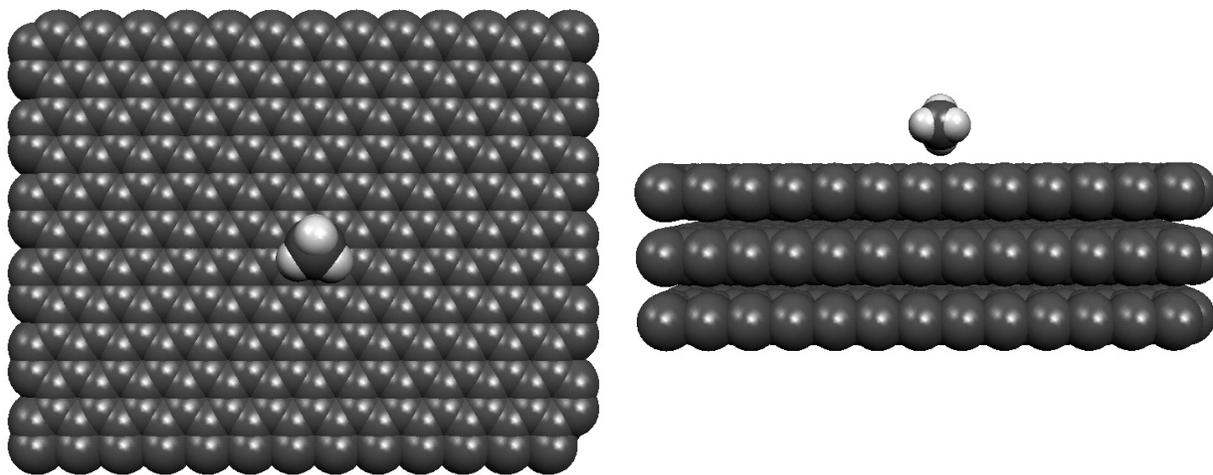
A simulação de Monte Carlo é iniciada com uma configuração qualquer. No nosso caso, a configuração inicial é uma em que a(s) molécula(s) estão a uma certa distância da superfície e aproximadamente no centro da mesma, como mostrado na Figura [2.4]. O único cuidado que tomamos é em posicionar nossa superfície no fundo da “caixa de simulação”, a fim de não gerarmos configurações equivalentes onde ora a molécula está na parte superior da superfície, ora na parte inferior.

Um *passo de Monte Carlo* é definido quando N moléculas do sistema são visitadas aleatoriamente. Em cada visita, cinco números aleatórios são gerados:

1. δx , num intervalo de $[-\delta r_{\text{máx.}}, \delta r_{\text{máx.}}]$.
2. δy , num intervalo de $[-\delta r_{\text{máx.}}, \delta r_{\text{máx.}}]$.
3. δz , num intervalo de $[-\delta r_{\text{máx.}}, \delta r_{\text{máx.}}]$.
4. Eixo, que pode ser o eixo x , y ou z .
5. $\delta\theta$, num intervalo de $[-15^\circ, +15^\circ]$.

Estes números definem um movimento molecular aleatório, composto por uma translação de:

$$\delta \mathbf{r} = \delta x \hat{i} + \delta y \hat{j} + \delta z \hat{k}, \quad (2.23)$$



(a) Superfície do grafite e molécula de metano.
Visão superior.

(b) Superfície do grafite e molécula de metano.
Visão lateral.

Figura 2.4: Configuração inicial da simulação de Monte Carlo.

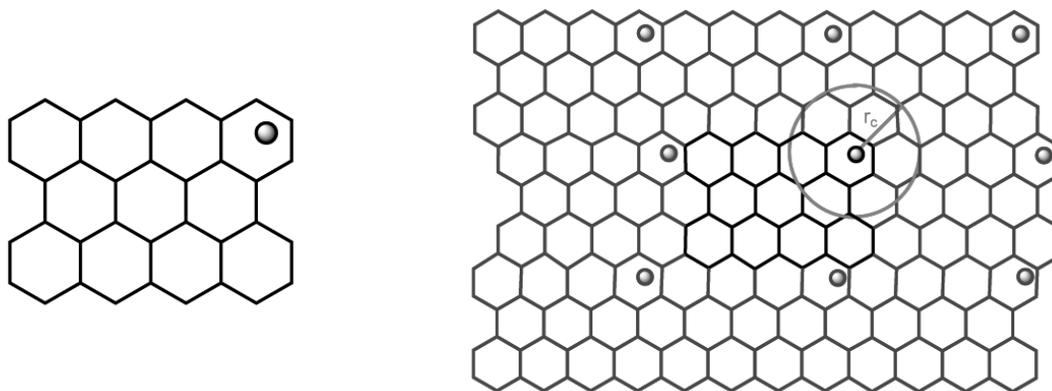
e uma rotação de $\delta\Theta$ em torno do eixo selecionado.

Nem todas as configurações geradas são aceitas. A chamada técnica de amostragem é quem estabelece as regras de aceitação ou rejeição de uma configuração gerada conforme dito anteriormente.

Um ponto que podemos imaginar aqui é o fato da superfície ser finita e da molécula poder caminhar na direção das bordas da mesma, dando origem a efeitos indesejáveis. Tais efeitos são evitados através da utilização do método das réplicas ou das imagens, acoplado com o uso de condições periódicas de contorno. Como o nome já sugere, este método consiste em replicar o sistema original em todas as direções, fazendo com que não tenhamos a interação da molécula que analisamos com as bordas da superfície nem com os limites do sistema (o que chamamos anteriormente de caixa de simulação). Está implementado também um raio de corte, r_c , de modo que só as moléculas separadas por uma distância menor que esta são consideradas na interação (esta opção pode ser ativada ou não). Ou seja, o que temos efetivamente é uma superfície infinita interagindo com a molécula de interesse.

Em resumo, a simulação de Monte Carlo consiste dos seguintes passos, considerando que nosso sistema é formado por uma superfície fixa e apenas uma molécula:

1. Fazemos um movimento aleatório na molécula, sorteando cinco números aleatórios como



(a) Superfície do grafite e molécula de metano

(b) Superfície do grafite e molécula de metano replicadas. Note o raio de corte r_c .

Figura 2.5: Uso do método das réplicas para evitar as interações da molécula com as bordas da superfície.

explicado anteriormente.

2. Aplicamos o teste de aceitação; caso o movimento seja aprovado, a configuração é aceita.
3. Como só temos uma molécula, a aceitação da configuração marca o fim do passo de Monte Carlo. Começamos assim um novo ciclo.

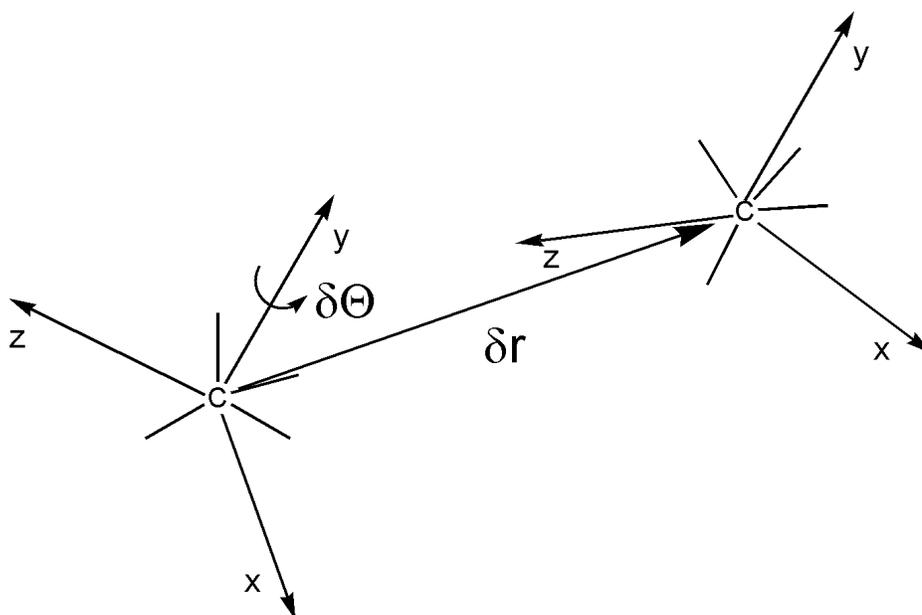
Ao final da simulação, temos uma cadeia de configurações que descreve a evolução da simulação.

A evolução das simulações é dividida em dois estágios:

1. A termalização
2. O estágio estacionário

2.4.2 A Termalização

A termalização é um estágio não-estacionário onde o sistema passa da configuração inicial, que geralmente tem uma energia U_0 muito alta comparada com a energia média, em direção à energia média $\langle U \rangle$. No programa utilizado, antes da termalização pode ser utilizado um processo de minimização de energia, que permite uma redução rápida da energia inicial. Nesta



Superfície de Grafite

Figura 2.6: Exemplo de passo de Monte Carlo para o caso de uma superfície de grafite e uma molécula de metano onde o eixo para a rotação escolhido foi o eixo y.

etapa, só são aceitas as configurações que diminuem a energia do sistema. A idéia de usar esta técnica é a de diminuir rapidamente a energia total do sistema saindo da energia inicial para algo próximo da energia média.

2.5 O Estado Estacionário

Em nossas simulações, teremos uma caixa de simulação com volume fixo V , o número N de constituintes do sistema também é fixo e manteremos fixa a temperatura T do sistema. Isto caracteriza o *ensemble NVT*.

Apresentaremos agora como podemos gerar um *ensemble NVT* a partir das configurações geradas pela técnica de Monte Carlo, e a calcular as médias de *ensemble*.

2.5.1 Técnica de Amostragem de Metropolis

Nesta seção, descreveremos brevemente a técnica de amostragem de Metropolis. Como dissemos anteriormente, o Método de Monte Carlo pode ser usado para gerar configurações segundo as características de cada *ensemble*. Também comentamos que o Método de Monte Carlo baseia-se nas chamadas médias de *ensemble*, ou seja, o valor médio de uma grandeza física mensurável, $\langle \mathcal{F} \rangle_{\text{ens.}}$, será obtido através da média deste observável num conjunto ou espaço de configurações $\{\Gamma_i\}$:

$$\langle \mathcal{F} \rangle_{\text{ens.}} = \frac{1}{Z} \int_{\{\Gamma_i\}} \mathcal{F} \rho_{\text{ens.}} d\Gamma \quad (2.24)$$

onde $\rho_{\text{ens.}}/Z$ é a distribuição de probabilidades do *ensemble* escolhido e Z é a chamada função de partição e entra como um fator de normalização da distribuição:

$$Z = \int_{\{\Gamma\}} \rho_{\text{ens.}}(\Gamma) d\Gamma \quad (2.25)$$

A equação (2.24) é analiticamente intratável para a maioria dos modelos usados para descrever o potencial de interação U . A solução para este problema foi dada por Metropolis [35], que sugeriu se substituir a equação (2.24) por:

$$\langle \mathcal{F} \rangle_{\text{ens.}} = \langle \mathcal{F} \rangle_l = \frac{1}{l} \sum_{i=1}^l \mathcal{F}(\Gamma_i) \quad (2.26)$$

onde o problema agora passa a ser gerar uma seqüência de configurações aleatórias Γ_i pertencentes ao espaço de configurações $\{\Gamma\}$ que, ao final da simulação, cada configuração tenha ocorrido na proporção devida. A solução deste problema é gerar uma cadeia Markoviana de configurações, que tenham como distribuição limite $\rho_{\text{ens.}}$. Neste ponto, é importante fazermos uma pequena discussão sobre o que é uma cadeia Markoviana.

Por definição, uma cadeia Markoviana é uma seqüência de tentativas que satisfaz duas condições:

1. O resultado de cada passo pertence a um conjunto finito de resultados $\{\Gamma_1, \Gamma_2, \dots, \Gamma_m, \Gamma_n, \dots\}$, chamado de espaço de estado.
2. O resultado de um passo depende apenas do resultado do passo que imediatamente o precede.

Os dois estados, Γ_m e Γ_n , estão ligados pela probabilidade de transição π_{mn} , que é a probabilidade de ir do estado m para o estado n . Esta matriz de transição deve ser estocástica, ou seja,

$$\pi_{ij} \geq 0 \quad \text{e} \quad \sum_i \pi_{ij} = 1 \quad \forall i, \quad (2.27)$$

e que deve satisfazer a reversibilidade microscópica⁵.

$$\rho_i \pi_{ij} = \rho_j \pi_{ji}. \quad (2.28)$$

As propriedades da cadeia de Markov são melhor ilustradas por um exemplo, apresentado no livro de Allen e Tildesley^[15]. Suponha que a confiabilidade de um computador siga um certo padrão. Se ele estiver funcionando em um dia, a probabilidade dele estar funcionando no dia seguinte é de 60%. Se, no entanto, ele estiver desligado num dado dia, a probabilidade dele continuar desligado no dia seguinte é de 70%. O espaço de estado tem duas componentes, ligado (\uparrow) e desligado (\downarrow), e a matriz de transição, π , tem a seguinte forma:

$$\pi = \begin{matrix} & \uparrow & \downarrow \\ \begin{matrix} \uparrow \\ \downarrow \end{matrix} & \begin{pmatrix} 0.6 & 0.4 \\ 0.3 & 0.7 \end{pmatrix} \end{matrix}. \quad (2.29)$$

Se o computador pode estar tanto desligado quanto ligado, no dia em que começa nossa cadeia, a probabilidade inicial pode ser representada por um vetor, que tem as dimensões do espaço de estado, e é dado por:

$$\rho^{(1)} = \begin{matrix} \uparrow & \downarrow \\ \left(0.5 & 0.5 \right) \end{matrix}. \quad (2.30)$$

A probabilidade do computador estar funcionando num segundo dia é dada pela seguinte equação matricial:

⁵Na verdade a Eq. (2.28) não deve ser satisfeita. O que deve ser satisfeita é a equação $\rho_i = \sum_{i \neq j} \pi_{ij} \rho_j$. Porém, uma forma fácil de satisfazer esta equação é assumir uma condição muito mais forte que é a reversibilidade microscópica apresentada na Eq. (2.28)

$$\rho^{(2)} = \rho^{(1)}\pi = \begin{pmatrix} 0.45 & 0.55 \end{pmatrix}. \quad (2.31)$$

Isto é, existe 45% de chance do computador estar ligado no segundo dia. No terceiro dia, teremos:

$$\rho^{(3)} = \rho^{(2)}\pi = \rho^{(1)}\pi\pi = \begin{pmatrix} 0.435 & 0.565 \end{pmatrix}. \quad (2.32)$$

Se continuarmos fazendo esta evolução, notaremos que:

$$\begin{array}{l} \rho^{(1)} \\ \rho^{(2)} \\ \rho^{(3)} \\ \rho^{(4)} \\ \rho^{(5)} \\ \rho^{(6)} \\ \vdots \\ \lim_{\tau \rightarrow \infty} \rho^{(1)}\pi^\tau \end{array} \begin{array}{l} \left(\begin{array}{cc} 0.5000 & 0.5000 \end{array} \right) \\ \left(\begin{array}{cc} 0.4500 & 0.5650 \end{array} \right) \\ \left(\begin{array}{cc} 0.4305 & 0.5695 \end{array} \right) \\ \left(\begin{array}{cc} 0.4291 & 0.5708 \end{array} \right) \\ \left(\begin{array}{cc} 0.4287 & 0.5713 \end{array} \right) \\ \left(\begin{array}{cc} 0.4286 & 0.5714 \end{array} \right) \\ \vdots \\ \left(\begin{array}{cc} 0.4286 & 0.5714 \end{array} \right) \end{array},$$

e assim exemplificamos o significado de estado ρ e como a matriz de transição π faz a conexão entre eles.

No nosso problema, em que temos um *ensemble NVT*, Markov sugeriu a seguinte matriz de transição:

$$\begin{array}{l} \pi_{ij} = 1 \\ \pi_{ij} = \frac{\rho_j}{\rho_i} \\ \pi_{ij} = 1 - \sum_{i \neq j} \pi_{ij} \end{array} \begin{array}{l} \text{se } \rho_j \geq \rho_i \quad \forall i \neq j \\ \text{se } \rho_j < \rho_i \quad \forall i \neq j \\ \forall i = j. \end{array} \quad (2.33)$$

No caso da simulação no *ensemble NVT*, temos que:

1. Se uma molécula é movida para uma nova posição e a energia do sistema *diminui* ($U_{\text{nova}} < U_{\text{ve\lha}}$) então esta nova posição é aceita.

2. Se, após o movimento, a energia *aumenta* ($U_{\text{nova}} > U_{\text{velha}}$) então um número aleatório ξ (entre 0 e 1) é gerado, e se este número for menor ou igual à probabilidade de transição:

$$\pi_{\text{nova,velha}} = \frac{\rho_{\text{nova}}}{\rho_{\text{velha}}} = e^{-(U_{\text{nova}} - U_{\text{velha}})/kT} = e^{-\Delta U/kT}, \quad (2.34)$$

a nova posição é aceita, apesar da energia ter aumentado. Caso contrário (*i.e.*, se $\xi > e^{-\Delta U/kT}$) a nova posição é rejeitada.

Ou seja, implementando estas condições na Equação (2.35), teremos:

$$\begin{aligned} \pi_{ij} &= 1 && \text{se } U_j < U_i \quad \forall i \neq j \\ \pi_{ij} &= \frac{e^{-U_j/kT}}{e^{-U_i/kT}} && \text{se } U_j \geq U_i \quad \forall i \neq j \\ \pi_{ij} &= 1 - \sum_{i \neq j} e^{-\Delta U/kT} && \forall i = j. \end{aligned} \quad (2.35)$$

Na Figura [2.7], ilustramos a região de aceitação da técnica de amostragem de Metropolis em função de kT .

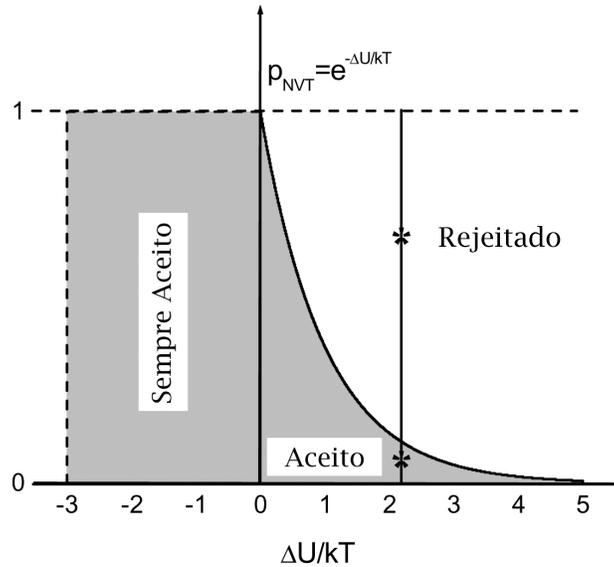


Figura 2.7: Ilustração a região de aceitação da técnica de amostragem de Metropolis em função de kT . Figura adaptada da Referência [36].

Em resumo, o programa que utilizaremos nos fornecerá, ao final de uma simulação, um conjunto de configurações. Nós então analisaremos todas estas configurações em busca de “médias” de certas propriedades como, por exemplo, no caso da simulação de moléculas orgânicas sobre uma superfície, teremos a distância “média” dessas moléculas à superfície.

2.6 A Ergodicidade nas Simulações de Dinâmica Molecular e de Monte Carlo

O ponto de partida da discussão da equivalência entre a Dinâmica Molecular e a simulação de Monte Carlo é a hipótese de que tanto o processo estocástico quanto o determinístico são ergódicos. Da Mecânica Estatística ^[37], teremos a seguinte definição de ergodicidade:

Seja a média temporal obtida por uma observação por um longo intervalo de tempo:

$$\langle f(p, q) \rangle_{\tau} = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} f(p(t), q(t)) dt, \quad (2.36)$$

e a média tomada de vários sistemas do mesmo ensemble, todos com a mesma energia e observados de uma só vez, num mesmo intervalo tempo (média do ensemble), dada por:

$$\langle f(p, q) \rangle_E = \frac{1}{\Omega} \int_{E=E_0} f(p, q) dp^N dq^N, \quad (2.37)$$

onde,

$$\Omega = \int_{E=E_0} dp^N dq^N. \quad (2.38)$$

Se o sistema for ergódico, teremos que:

$$\langle f(p, q) \rangle_{\tau} = \langle f(p, q) \rangle_E. \quad (2.39)$$

Na prática, o significado de um processo que gera configurações ser ergódico é que, em simulações infinitamente longas, todo o espaço de configurações acessíveis será visitado. Portanto, voltando agora para a definição anterior, a Dinâmica Molecular (cujas médias são as médias temporais) e a simulação de Monte Carlo (cujas médias são as médias de *ensemble*) são equivalentes, desde que realizadas por um tempo infinito. Acontece que não existe tempo infinito na prática, e tudo que podemos dispor é de um computador capaz de gerar um número muito grande de configurações num curto intervalo de tempo. Assim, o que é importante para nós é que esta equivalência também é válida quando estamos tratando com simulações *finitas* e *longas* ^[36].

Funções de Onda de um Único Determinante

3.1 Definição do Problema

Nosso principal objetivo nesta seção é o de encontrar soluções aproximadas da equação de Schrödinger não-relativística e independente do tempo:

$$\mathcal{H}\Psi = \mathcal{E}\Psi, \quad (3.1)$$

onde \mathcal{H} é o operador Hamiltoniano de um sistema molecular.

Vamos desenvolver neste Capítulo a conhecida aproximação ou método de Hartree-Fock. Muito embora estejamos interessados em métodos pós Hartree-Fock, a função de onda representada por um único determinante de Slater (resultado do método de Hartree-Fock) é o ponto de partida para o método que apresentaremos mais adiante neste trabalho. Por isso, resolvemos apresentar, em linhas gerais, a aproximação de Hartree-Fock.

Supondo que nosso sistema é composto de M núcleos e N elétrons, descritos por vetores posição \mathbf{R}_A e \mathbf{r}_i , respectivamente (Ver Fig. [3.1]), o operador Hamiltoniano \mathcal{H} , em unidades atômicas (para uma definição de unidades atômicas, ver o Apêndice H), é escrito como:

$$\mathcal{H} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}. \quad (3.2)$$

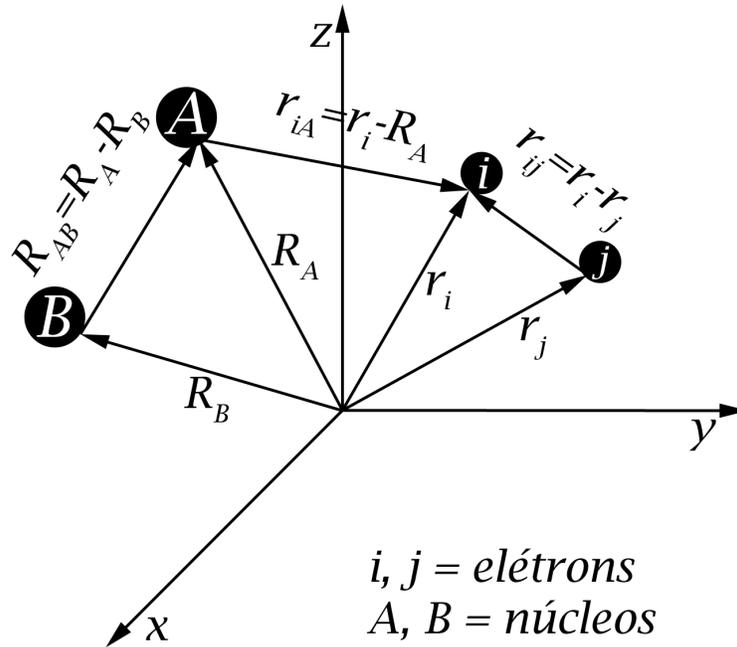


Figura 3.1: Sistema de coordenadas utilizado para escrever o Hamiltoniano \mathcal{H} .

Na Equação (3.2), M_A é a razão entre a massa do núcleo A e a massa do elétron, e Z_A é o número atômico do núcleo A. O primeiro termo na Equação (3.2) é o operador energia cinética dos elétrons; o segundo termo é o operador energia cinética dos núcleos; o terceiro termo representa a atração Coulombiana entre os elétrons e os núcleos; o quarto e quinto termos representam a repulsão entre os elétrons e entre os núcleos, respectivamente.

O Hamiltoniano acima é complicado de ser resolvido, mesmo se quisermos abordar um problema de uma molécula com alguns núcleos e elétrons. Felizmente, existe uma aproximação suficientemente precisa para vários fins e que simplifica a resolução do problema. Abordaremos esta aproximação na próxima seção.

3.2 A Aproximação de Born-Oppenheimer

Na maioria dos átomos e moléculas, os elétrons movem-se com velocidades bem maiores que as associadas ao movimento nuclear (as vibrações). Como resultado, os elétrons podem se ajustar “rapidamente” ao “lento” movimento nuclear. Isto significa que podemos desenvolver um modelo no qual os elétrons seguem “suavemente” as vibrações e rotações dos núcleos. Este modelo foi desenvolvido quantitativamente por Born e Oppenheimer^[38] e é conhecido como a aproximação de Born-Oppenheimer ou aproximação adiabática. Dentro desta aproximação, válida desde que^[34] $(1/M_A)^{1/4} \ll 1$, o segundo termo na Equação (3.2) (i.e., a energia cinética dos núcleos) pode ser desprezado e o último termo, que descreve a repulsão entre os núcleos, pode ser considerado uma constante. Qualquer constante adicionada a um operador não tem efeito sobre suas autofunções, apenas sobre seus autovalores. Estes, por sua vez, passarão a estar acrescidos desta constante. Os termos remanescentes formarão o chamado *Hamiltoniano eletrônico*, $\mathcal{H}_{e1.}$, dado por:

$$\mathcal{H}_{e1.} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{ia}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}. \quad (3.3)$$

A solução da equação de Schrödinger envolvendo o Hamiltoniano eletrônico,

$$\mathcal{H}_{e1.} \Phi_{e1.} = \mathcal{E}_{e1.} \Phi_{e1.}, \quad (3.4)$$

é a função de onda eletrônica,

$$\Phi_{e1.} = \Phi_{e1.}(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_A\}), \quad (3.5)$$

que descreve o movimento dos elétrons e depende *explicitamente* das coordenadas eletrônicas e *parametricamente* das coordenadas nucleares. O mesmo vale para a energia eletrônica,

$$\mathcal{E}_{e1.} = \mathcal{E}_{e1.}(\{\mathbf{R}_A\}). \quad (3.6)$$

Por uma dependência paramétrica nós entendemos que, para diferentes arranjos nucleares, $\Phi_{e1.}$ é uma função diferente das coordenadas eletrônicas. Mas as coordenadas nucleares não

aparecem explicitamente em Φ_{e1} . A energia total para os núcleos fixos também deve incluir o termo constante, devido à repulsão nuclear:

$$\mathcal{E}_{\text{tot.}} = \mathcal{E}_{e1} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}. \quad (3.7)$$

É interessante salientarmos que existem casos onde a aproximação de Born-Oppenheimer não é válida. Nos estados de Rydberg, por exemplo, os elétrons de valência estão ligados por uma fração de elétrons-Volts e a frequência do movimento orbital não é muito maior que as frequências naturais de vibração. Nestes casos, esperamos que a aproximação de Born-Oppenheimer não seja válida e correções a este modelo precisam ser feitas.

As equações anteriores constituem o problema eletrônico, que é nosso principal objetivo nesta tese. No entanto, é interessante salientar que o passo inicial de qualquer cálculo de Química Quântica é a definição das coordenadas moleculares, ou seja, da geometria da molécula. Precisamos então otimizar esta geometria e, para isso, precisamos resolver o problema nuclear. Uma vez resolvido o problema eletrônico, podemos resolver em seguida o problema nuclear sob as mesmas hipóteses que usamos para formular o problema eletrônico. Como os elétrons se movem bem mais rapidamente que os núcleos, podemos supor que os núcleos sentem apenas um potencial médio devido aos elétrons e, portanto,

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\text{nuc1.}} &= - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + \left\langle - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \right\rangle \\ &+ \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \\ &= - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + \mathcal{E}_{e1}(\{\mathbf{R}_A\}) + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \\ &= - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + \mathcal{E}_{\text{tot}}(\{\mathbf{R}_A\}). \end{aligned} \quad (3.8)$$

A energia total, $\mathcal{E}_{\text{tot}}(\{\mathbf{R}_A\})$, provê um potencial para o movimento nuclear. Os núcleos, na aproximação de Born-Oppenheimer, move-se sobre uma superfície de potencial obtida ao resolvermos o problema eletrônico. As soluções da equação de Schrödinger nuclear,

$$\mathcal{H}_{\text{nuc1.}} \Phi_{\text{nuc1.}} = \mathcal{E} \Phi_{\text{nuc1.}}, \quad (3.9)$$

descrevem as vibrações, rotações, translações e a geometria de uma molécula.

\mathcal{E} , que é a energia total na aproximação de Born-Oppenheimer, inclui a energia eletrônica, vibracional, translacional e rotacional. A aproximação correspondente para a função de onda é:

$$\Phi(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_A\}) = \Phi_{\text{el.}}(\{\mathbf{r}_i\}) \Phi_{\text{nuc.}}(\{\mathbf{R}_A\}). \quad (3.10)$$

3.3 Orbitais e o Determinante de Slater

Nesta seção, discutiremos como podemos construir a função de onda de um sistema de muitos elétrons. Se olharmos para o Hamiltoniano da Equação (3.3), concluiremos que este depende apenas das coordenadas espaciais dos elétrons. No entanto, sabemos que para descrever completamente um elétron, é necessário especificar o *spin*. Nós fazemos isto, no contexto de nossa teoria não-relativística, introduzindo duas funções de *spin* $\alpha(\omega)$ e $\beta(\omega)$, uma correspondendo ao “*spin* para cima” e a outra ao “*spin* para baixo”, respectivamente, cada uma correspondendo aos dois auto-estados de *spin* do operador S_z . Estas funções, de uma variável de *spin* não especificada ω , formam um conjunto completo e ortonormal,

$$\begin{aligned} \int d\omega \alpha^*(\omega) \alpha(\omega) &= \int d\omega \beta^*(\omega) \beta(\omega) = 1 \\ \int d\omega \alpha^*(\omega) \beta(\omega) &= \int d\omega \beta^*(\omega) \alpha(\omega) = 0. \end{aligned} \quad (3.11)$$

Neste formalismo, um elétron é descrito não apenas pelas três coordenadas espaciais, \mathbf{r} , mas também por uma coordenada de *spin*, ω . Denotaremos a partir de agora este conjunto de quatro coordenadas por: \mathbf{x} .

Notemos que o operador Hamiltoniano não depende das coordenadas associadas ao *spin*. Assim, adotaremos a estatística adequada a partícula de *spin* semi-inteiro, fazendo o seguinte requerimento adicional:

Uma função de onda de muitos elétrons deve ser anti-simétrica com respeito à troca das coordenadas \mathbf{x} de quaisquer dois elétrons:

$$\Phi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_i, \dots, \mathbf{x}_j, \dots, \mathbf{x}_n) = -\Phi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_j, \dots, \mathbf{x}_i, \dots, \mathbf{x}_n). \quad (3.12)$$

Este requerimento é chamado de princípio de anti-simetria e é uma definição mais geral do princípio de exclusão de Pauli. Este é um postulado “*ad hoc*” da Mecânica Quântica não-relativística e diz que uma função de onda, que descreve um sistema de muitos elétrons, deve não somente satisfazer a equação de Schrödinger, como também deve ser anti-simétrica no sentido apresentado na Equação (3.12).

Uma vez definidos os requerimentos aos quais a função de onda deve atender, passaremos agora para a construção da mesma. No problema atômico, o orbital refere-se à parte espacial da função de onda eletrônica (*orbital atômico*). Como nós estaremos sempre envolvidos com a estrutura eletrônica molecular, nós preferiremos o termo *orbital molecular* ao termo *orbital*. No entanto, como dissemos anteriormente, precisamos incluir o termo de *spin*. Fazemos isto multiplicando a função de onda espacial pela função de *spin* $\alpha(\omega)$ ou $\beta(\omega)$, já definidas anteriormente. A função de onda do elétron, que descreve tanto sua parte espacial quanto seu *spin*, será chamada agora de *spin-orbital*, $\chi(\mathbf{x})$:

$$\chi(\mathbf{x}) = \Phi(\mathbf{r})\alpha(\omega) \quad \text{ou} \quad \Phi(\mathbf{r})\beta(\omega). \quad (3.13)$$

Definida a função de onda de um elétron num sistema molecular, precisamos agora determinar a função de onda de um conjunto de N elétrons. Se voltarmos à Equação (3.3), veremos que, *se não existisse o terceiro termo à direita da igualdade*, que é um termo envolvendo as coordenadas de dois elétrons, nosso problema se resumiria a N equações de um elétron pois poderíamos escrever:

$$\mathcal{H} = \sum_i \mathcal{O}(i), \quad (3.14)$$

onde $\mathcal{O}(i)$ é um operador de um elétron que envolve os termos relativos ao elétron i nos dois primeiros somatórios da Equação (3.3). Para cada elétron, teríamos então uma equação de autovalores do tipo:

$$\mathcal{O}(i)\chi_j(\mathbf{x}_i) = \epsilon_j\chi_j(\mathbf{x}_i), \quad (3.15)$$

e a equação de Schrödinger para o sistema molecular seria dada por:

$$\mathcal{H}\Phi^{\text{PH}} = \sum_i \mathcal{O}(i)\Phi^{\text{PH}} = \sum_i \epsilon_i \Phi^{\text{PH}}, \quad (3.16)$$

que é uma equação separável e, por conseguinte, permite-nos escrever Φ^{PH} como:

$$\Phi^{\text{PH}} = \chi_i(\mathbf{x}_1)\chi_j(\mathbf{x}_2)\dots\chi_k(\mathbf{x}_N). \quad (3.17)$$

Se agora impusermos a condição de anti-simetria para a função de onda, podemos construir uma combinação do produto de Hartree, Φ^{PH} , que é a solução exata do problema sem repulsão eletrônica e que satisfaz o princípio de Pauli:

$$\Phi = \frac{1}{(N!)^{1/2}} \begin{vmatrix} \chi_1(\mathbf{x}_1) & \chi_2(\mathbf{x}_1) & \dots & \chi_{2K}(\mathbf{x}_1) \\ \chi_1(\mathbf{x}_2) & \chi_2(\mathbf{x}_2) & \dots & \chi_{2K}(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(\mathbf{x}_{2K}) & \chi_2(\mathbf{x}_{2K}) & \dots & \chi_{2K}(\mathbf{x}_{2K}) \end{vmatrix}. \quad (3.18)$$

A função Φ pode ser convenientemente escrita na forma de um determinante, como apresentado na Equação (3.18), onde observamos que a troca de duas partículas quaisquer implica na troca de duas linhas do determinante, mudando o sinal de Φ .

Esta forma de representar a solução anti simétrica do “problema de Hartree” é chamada de *Determinante de Slater*. Notamos ainda que a anti-simetria imposta não altera a “energia de Hartree”.

O problema real que precisa ser resolvido inclui o termo de repulsão Coulombiana entre os elétrons. A equação diferencial resultante não tem solução analítica na grande maioria dos casos. Uma solução aproximada, proposta por Hartree, Fock e Slater (veja Ref. [34] e referências lá citadas) em 1930, consiste em usar o princípio variacional, em que os *spin*-orbitais figuram como funções (parâmetros) variacionais no processo de minimização da energia, como veremos a seguir.

3.4 A Aproximação de Hatree-Fock

Agora iremos analisar a aproximação de Hartree-Fock. Como nosso interesse aqui é o de apresentar esta aproximação em linhas gerais, não desenvolveremos certas demonstrações que julgamos mais apropriadas para um texto específico sobre o tema. Recomendamos ao leitor interessado por uma abordagem mais detalhada do assunto as Referências [34] e [39].

3.4.1 Demonstração da Equação de Hartree-Fock

Dada uma função de onda escrita como um determinante de Slater,

$$|\Phi_0\rangle = |\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_a, \chi_b, \dots, \chi_N\rangle, \quad (3.19)$$

a energia $E_0 (= \langle \Phi_0 | \mathcal{H} | \Phi_0 \rangle)$ é um funcional dos *spin*-orbitais $\{\chi_a\}$. Uma das maneiras de derivarmos as equações de Hartree-Fock é minimizando $E_0[\{\chi_a\}]$ com respeito aos *spin*-orbitais, sujeita ao vínculo de que os *spin*-orbitais permaneçam ortonormais, isto é:

$$\int d\mathbf{x}_1 \chi_a^*(1) \chi_b(1) = \langle a|b \rangle = \delta_{ab}. \quad (3.20)$$

Em outras palavras, os vínculos são da forma:

$$[a|b] - \delta_{ab} = 0. \quad (3.21)$$

Nós, portanto, consideramos o funcional $\mathcal{L}[\chi_a]$ dos *spin*-orbitais:

$$\mathcal{L}[\{\chi_a\}] = E_0[\{\chi_a\}] - \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \epsilon_{ab} ([a|b] - \delta_{ab}), \quad (3.22)$$

onde E_0 é o valor esperado da energia para o estado $|\Phi_0\rangle$, ou seja, usando o Hamiltoniano apresentado na Equação (3.3), teremos:

$$E_0[\{\chi_a\}] = \sum_{a=1}^N [a|h|a] + \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N [aa|bb] - [ab|ba], \quad (3.23)$$

onde:

$$[a|h|a] = \int d\mathbf{x}_1 \chi_a^* \left(-\frac{1}{2} \nabla_a^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{aA}} \right) \chi_a, \quad (3.24)$$

$$[aa|bb] = \int d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \chi_a^*(\mathbf{x}_1) \chi_a^*(\mathbf{x}_1) \frac{1}{r_{ab}} \chi_b(\mathbf{x}_2) \chi_b(\mathbf{x}_2), \quad (3.25)$$

e

$$[ab|ba] = \int d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \chi_a^*(\mathbf{x}_1) \chi_b^*(\mathbf{x}_1) \frac{1}{r_{ab}} \chi_b(\mathbf{x}_2) \chi_a(\mathbf{x}_2). \quad (3.26)$$

e os ϵ_{ba} , são multiplicadores de Lagrange. Como \mathcal{L} é real e $\langle a|b \rangle = \langle b|a \rangle^*$, estes multiplicadores de Lagrange devem ser os elementos de uma matriz Hermitiana, ou seja, $\epsilon_{ba} = \epsilon_{ab}^*$.

A minimização de E_0 , sujeita aos vínculos, é então obtida ao minimizarmos \mathcal{L} . Nós, portanto, variaremos os *spin*-orbitais de uma quantidade infinitesimal, isto é,

$$\chi_a \rightarrow \chi_a + \delta\chi_a, \quad (3.27)$$

e igualamos a primeira variação de \mathcal{L} a zero,

$$\delta\mathcal{L} = \delta E_0 - \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \epsilon_{ba} \delta[a|b] = 0. \quad (3.28)$$

Como:

$$\begin{aligned} \delta E_0 &= \sum_{a=1}^N [\delta\chi_a|h|\chi_a] + [\chi_a|h|\delta\chi_a] \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N [\delta\chi_a\chi_a|\chi_b\chi_b] + [\chi_a\delta\chi_a|\chi_b\chi_b] + [\chi_a\chi_a|\delta\chi_b\chi_b] + [\chi_a\chi_a|\chi_b\delta\chi_b] \\ &- \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N [\delta\chi_a\chi_b|\chi_b\chi_a] + [\chi_a\delta\chi_b|\chi_b\chi_a] + [\chi_a\chi_b|\delta\chi_b\chi_a] + [\chi_a\chi_b|\chi_b\delta\chi_a], \end{aligned} \quad (3.29)$$

e também,

$$\begin{aligned}
 \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \epsilon_{ba} ([\delta\chi_a|\chi_b] + [\chi_a|\delta\chi_b]) &= \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N (\epsilon_{ba}[\delta\chi_a|\chi_b] + \epsilon_{ab}[\chi_b|\delta\chi_a]) \\
 &= \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N (\epsilon_{ba}[\delta\chi_a|\chi_b] + \epsilon_{ba}^*[\delta\chi_a|\chi_b]^*) \\
 &= \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N (\epsilon_{ba}[\delta\chi_a|\chi_b] + \text{Comp1. Conj.}).
 \end{aligned} \tag{3.30}$$

A primeira variação em \mathcal{L} torna-se:

$$\begin{aligned}
 \delta\mathcal{L} &= \sum_{a=1}^N [\delta\chi_a|h|\chi_a] + \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N ([\delta\chi_a\chi_a|\chi_b\chi_b] - [\delta\chi_a\chi_b|\chi_b\chi_a]) \\
 &\quad - \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \epsilon_{ba}[\delta\chi_a|\chi_b] + \text{Comp1. Conj.} \\
 &= 0.
 \end{aligned} \tag{3.31}$$

Definindo agora os operadores de Coulomb e troca como:

$$J_b(1)\chi_a(1) = \left[\int d\mathbf{x}_2 \chi_b^*(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_b(2) \right] \chi_a(1), \tag{3.32}$$

e

$$K_b(1)\chi_a(1) = \left[\int d\mathbf{x}_2 \chi_b^*(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_a(2) \right] \chi_b(1). \tag{3.33}$$

Poderemos reescrever a Equação (3.31) da seguinte forma:

$$\begin{aligned}
 \delta\mathcal{L} &= \sum_{a=1}^N \int d\mathbf{x}_1 \delta\chi_a^*(1) \left[h(1)\chi_a + \sum_{b=1}^N (J_b(1) - K_b(1)) \chi_a(1) - \sum_{b=1}^N \epsilon_{ba}\chi_b(1) \right] \\
 &\quad + \text{Comp1. Conj.} = 0.
 \end{aligned} \tag{3.34}$$

Como $\delta\chi_a^*(1)$ é arbitrária, devemos requerer que a quantidade entre parênteses seja nula para todo a . Portanto,

$$\left[h(1) + \sum_{b=1}^N J_b(1) - K_b(1) \right] \chi_a(1) = \sum_{b=1}^N \epsilon_{ba} \chi_b(1) \quad a = 1, 2, \dots, N. \quad (3.35)$$

Se definirmos o operador de Fock, $f(1)$, como:

$$f(1) = h(1) + \sum_b [J_b(1) - K_b(1)]. \quad (3.36)$$

Reescreveremos a Equação (3.35), para os *spin*-orbitais, como:

$$f \chi_a(1) = \sum_{b=1}^N \epsilon_{ba} \chi_b(1). \quad (3.37)$$

As equações acima podem ser simplificadas um pouco mais. Para isso, realizarmos uma transformação canônica sobre os *spin*-orbitais $\{\chi_a\}$, tal que a matriz que representa os multiplicadores de Lagrange ϵ_{ba} , se torne uma matriz diagonal. Ou seja, procuramos pela matriz U , tal que:

$$\chi'_a = \sum_b \chi_b U_{ba}, \quad (3.38)$$

de modo que $\epsilon' = U^\dagger \epsilon U$ seja diagonal.

Este novo conjunto de *spin*-orbitais que diagonalizam a matriz ϵ são chamados de *spin-orbitais canônicos*. A equação de Hartree-Fock reduz-se portanto a:

$$f(1) \chi_a(1) = \epsilon_a \chi_a(1). \quad (3.39)$$

3.4.2 Os Operadores de Coulomb, Troca e de Fock

Uma vez demonstradas as equações de Hartree-Fock, apresentaremos aqui alguns comentários adicionais sobre os operadores que apareceram nestas equações, pois neles está implícito o cerne da teoria Hartree-Fock: *a aproximação de campo médio*.

Como vimos na seção anterior, a equação de Hartree-Fock para o elétron 1 pode ser escrita da seguinte forma:

$$\begin{aligned}
 \left[-\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{1A}}\right]\chi_a(1) &+ \sum_{b \neq a} \left[\int d\mathbf{x}_2 \chi_b^*(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_b(2) \right] \chi_a(1) \\
 &- \sum_{b \neq a} \left[\int d\mathbf{x}_2; \chi_b^*(2) \frac{1}{r_{12}\chi_a(2)} \right] \chi_b(1) \\
 &= \epsilon_a \chi_a(1).
 \end{aligned} \tag{3.40}$$

O primeiro termo da Equação (3.40) é o que se costuma chamar de *operador Hamiltoniano do caroço*, $h(1)$, e nada mais é que a energia cinética do elétron 1 e a energia potencial associada a interação deste elétron com todos os núcleos, ou seja, $h(1)$ é dado por:

$$h(1) = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{1A}}. \tag{3.41}$$

O segundo termo, que envolve dois elétrons, é o chamado *termo de Coulomb*. Numa teoria exata, a interação é representada por um operador de dois elétrons r_{ij}^{-1} . Nas aproximações de Hartree e Hartree-Fock, como a Equação (3.40) mostra, elétron (1) em χ_a experimenta um potencial de Coulomb de um elétron dado por:

$$v_a^{coul}(1) = \sum_{b \neq a} \int d\mathbf{x}_2 \chi_b^*(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_b(2). \tag{3.42}$$

Vamos analisar este potencial. Suponha que o elétron 2 ocupa o orbital χ_b . O potencial r_{12}^{-1} sentido pelo elétron 1, e associado à posição instantânea do elétron 2, é então trocado por um *potencial de um elétron*, obtido ao tirarmos a média da interação r_{12}^{-1} entre os elétrons 1 e 2, sendo a integral realizada sobre todo o espaço de coordenadas de *spin* e espaciais. Note que a densidade de probabilidade $d\mathbf{x}_2 |\chi_b(2)|^2$ entra como um peso nesta integral. Quando somamos sobre todos os $b \neq a$ elétrons, obtemos o potencial médio atuando sobre o elétron em χ_a , originado de todos os outros $(N - 1)$ elétrons nos outros *spin*-orbitais. Neste ponto aparece o *operador de Coulomb*, $J_b(1)$, dado por:

$$J_b(1) = \int d\mathbf{x}_2 \frac{|\chi_b(2)|^2}{r_{12}}, \tag{3.43}$$

que representa o potencial local em \mathbf{x}_1 devido a um elétron em χ_b .

O terceiro termo na Equação (3.40), chamado de termo de troca, surge devido à natureza anti-simétrica da função de onda e não tem uma interpretação clássica simples como o termo de Coulomb. Nós definimos o operador de troca pelo seu efeito sobre um *spin*-orbital $\chi_a(1)$, como apresentado na equação abaixo:

$$K_b(1)\chi_a(1) = \left[\int d\mathbf{x}_2 \chi_b^*(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_a(2) \right] \chi_b(1). \quad (3.44)$$

Operar $K_b(1)$ sobre $\chi_a(1)$ envolve a “troca” do elétron 1 e do elétron 2 à direita do operador r_{12}^{-1} na Equação (3.44), com respeito à Equação (3.43), que definem como o operador de Coulomb atua sobre o *spin* orbital $\chi_a(1)$. Diferentemente do operador de Coulomb, o operador de troca é um operador *não-local*, já que não há, associado a este operador, um potencial univocamente definido para cada \mathbf{x}_1 . O resultado da operação de $K_j(1)$ sobre $\chi_a(1)$ depende dos valores de χ_a sobre todo o espaço, não apenas do valor deste no ponto \mathbf{x}_1 .

Podemos finalmente definir um operador que é a soma de todos os operadores que definimos até agora. O *operador de Fock* é definido como:

$$f(1) = h(1) + \sum_b [J_b(1) - K_b(1)]. \quad (3.45)$$

é interessante notar que a restrição $b \neq a$ que existia na Equação (3.40) desapareceu simplesmente porque $[J_a(1) + K_a(1)]\chi_a(1) = 0$. Dessa forma, a equação de Hartree-Fock torna-se:

$$f(1)\chi_a(1) = \epsilon_a\chi_a(1). \quad (3.46)$$

Vale a pena aqui fazer um último comentário sobre a equação. À primeira vista, a Equação (3.46) pode parecer uma equação de autovalores. No entanto, ela é melhor chamada de uma *pseudo*-equação de autovalores, uma vez que o valor do operador de Fock tem uma dependência funcional, através dos operadores de Coulomb e troca, sobre as soluções χ_a desta equação. Portanto, as equações de Hartree-Fock são *equações acopladas* e precisam ser resolvidas *iterativamente*.

3.5 As Energias Orbitais e o Teorema de Koopmans

Como vimos anteriormente, a minimização da energia de uma função de onda do tipo Slater $|\Phi_0\rangle = |\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_N\rangle$, resulta numa equação de autovalores $f|\chi_a\rangle = \epsilon_a|\chi_a\rangle$ para os N *spin*-orbitais ocupados $\{\chi_a\}$. O operador de Fock tem uma dependência funcional nestes *spin*-orbitais ocupados; mas uma vez que os *spin*-orbitais são conhecidos, o operador de Fock torna-se um operador Hermitiano bem definido, que terá um número infinito de auto-funções, isto é:

$$f|\chi_j\rangle = \epsilon_j|\chi_j\rangle \quad j = 1, 2, \dots, \infty. \quad (3.47)$$

Cada uma das soluções $|\chi_j\rangle$ da Equação (3.47) tem uma energia ϵ_j . Os N *spin*-orbitais com as energias mais baixas são os chamados *spin*-orbitais ocupados, que compõem $|\Phi_0\rangle$, para os quais costumamos usar os índices a, b, \dots . Os “infinitos” *spin*-orbitais remanescentes, são rotulados pelos índices r, s, \dots . Nosso principal objetivo aqui é obter as expressões para as energias orbitais ϵ_a e ϵ_r e investigar qual é o significado físico que se pode atribuir a estas energias orbitais.

Ao multiplicarmos a Equação (3.47) por $\langle\chi_i|$, mostramos que a representação matricial do operador de Fock na base das funções de onda dos *spin*-orbitais é diagonal, com elementos diagonais iguais às energias orbitais,

$$\langle\chi_i|f|\chi_j\rangle = \epsilon_j\langle\chi_i|\chi_j\rangle = \epsilon_j\delta_{ij} \quad (3.48)$$

Usando a expressão da Equação (3.45) para o operador de Fock, as energias orbitais podem ser expressas como:

$$\begin{aligned} \epsilon_i &= \langle\chi_i|f|\chi_i\rangle = \langle\chi_i|h + \sum_b (J_b - K_b)|\chi_i\rangle \\ &= \langle\chi_i|h|\chi_i\rangle + \sum_b \langle\chi_i|J_b|\chi_i\rangle - \langle\chi_i|K_b|\chi_i\rangle \\ &= \langle\chi_i|h|\chi_i\rangle + \sum_b \langle ib|ib\rangle - \langle ib|bi\rangle \\ &= \langle\chi_i|h|\chi_i\rangle + \sum_b \langle ib||ib\rangle. \end{aligned} \quad (3.49)$$

onde usamos as seguintes definições para os operadores de troca e Coulomb:

$$\langle \chi_i | J_k | \chi_j \rangle = \langle ik | jk \rangle = [ij | kk], \quad (3.50)$$

e

$$\langle \chi_i | K_k | \chi_j \rangle = \langle ik | kj \rangle = [ik | kj]. \quad (3.51)$$

Assim sendo, teremos então que:

$$\epsilon_a = \langle a | h | a \rangle + \sum_{b=1}^N \langle ab | ab \rangle, \quad (3.52)$$

e

$$\epsilon_r = \langle r | h | r \rangle + \sum_{b=1}^N \langle rb | rb \rangle \quad (3.53)$$

Agora, como:

$$\langle aa | aa \rangle = 0, \quad (3.54)$$

nós podemos reescrever estes resultados como segue:

$$\epsilon_a = \langle a | h | a \rangle + \sum_{b \neq a} \langle ab | ab \rangle - \langle ab | ba \rangle, \quad (3.55)$$

e

$$\epsilon_r = \langle r | h | r \rangle + \sum_b \langle rb | rb \rangle - \langle rb | br \rangle. \quad (3.56)$$

Vamos agora examinar estas duas últimas expressões. A energia orbital ϵ_a representa a energia de um elétron no *spin*-orbital $|\chi_a\rangle$. Da Equação (3.55), esta energia é igual à energia cinética e a atração do núcleo ($\langle a | h | a \rangle$) adicionada à energia de Coulomb ($\langle ab | ab \rangle$) e troca ($-\langle ab | ba \rangle$) com cada um dos $(N - 1)$ elétrons restantes nos $(N - 1)$ *spin*-orbitais remanentes $|\chi_b\rangle$, onde $b \neq a$. Como vimos anteriormente, a integral $\langle ab | ba \rangle$ é não nula apenas se os *spins* dos elétrons em $|\chi_a\rangle$ e $|\chi_b\rangle$ forem paralelos. Da maneira como montamos a formulação dos *spin*-orbitais, nós não especificamos os *spins* dos elétrons, de modo que o termo genérico $\langle ab | ba \rangle$ será mantido para todas as interações elétron-elétron, mesmo que algumas destas integrais permaneçam iguais a zero.

O resultado para ϵ_a é o que se deve esperar, mas a expressão (3.56) para a energia do *spin*-orbital virtual (ϵ_r) tem um caráter distinto. Ela inclui a energia cinética e a atração nuclear de um elétron em $|\chi_r\rangle$, isto é $\langle r|h|r\rangle$, mas inclui as interações de Coulomb ($\langle rb|rb\rangle$) e de troca ($-\langle rb|br\rangle$) com todos os N elétrons do estado fundamental Hartree-Fock $|\Phi_0\rangle$, isto é, interações com todos os N *spin*-orbitais $\{\chi_b|b = 1, 2, \dots, N\}$. Tudo se passa como se tivéssemos adicionado a $|\Phi_0\rangle$ um elétron para produzir um estado com $(N + 1)$ elétrons e ϵ_r representa a energia deste elétron extra. Isto é de fato o que acontece. Nós voltaremos a este ponto mais adiante, quando descrevermos o teorema de Koopmans. Primeiramente, nós queremos relacionar a energia do orbital ocupado ϵ_a com a energia total E_0 .

Se nós simplesmente adicionarmos as energias orbitais ϵ_a da Equação (3.52) para cada um dos N elétrons no estado fundamental $|\Phi_0\rangle$, nós obteremos:

$$\sum_a^N \epsilon_a = \sum_a^N \langle a|h|a\rangle + \sum_a^N \sum_b^N \langle ab||ab\rangle. \quad (3.57)$$

O valor esperado da energia para este estado é dado por $E_0 = \langle \Phi_0|\mathcal{H}|\Phi_0\rangle$, que pode ser reescrito como:

$$E_0 = \sum_a^N \langle a|h|a\rangle + \frac{1}{2} \sum_a^N \sum_a^N \langle ab||ab\rangle \quad (3.58)$$

Estes valores são visivelmente diferentes e a *energia total para o estado $|\Phi_0\rangle$ não é simplesmente a soma das energias orbitais*. A razão para isso é a seguinte: a energia ϵ_a inclui as interações de Coulomb e troca entre os elétrons em χ_a e os elétrons em todos os outros *spin*-orbitais ocupados (χ_b , em particular). Mas ϵ_b também inclui as interações de Coulomb e troca entre um elétron em χ_b e os elétrons em todos os orbitais ocupados (χ_a , em particular). Portanto, quando adicionamos ϵ_a a ϵ_b , estamos incluindo as interações entre um elétron em χ_a e um elétron em χ_b duas vezes. Esta é a razão da existência de um fator $\frac{1}{2}$ na expressão correta para a energia E_0 em relação à soma das energias orbitais.

Como vimos, a energia total não é a soma das energias orbitais ϵ_a . Podemos, no entanto relacionar as energias orbitais com uma grandeza experimentalmente mensurável. Analisemos o processo de adição e remoção de um elétron ao estado de N elétrons $|\Phi_0\rangle = |^N\Phi_0\rangle = |\chi_1, \chi_2 \dots \chi_N\rangle$. Suponha que removamos um elétron do *spin*-orbital χ_c para produzir um estado representado por um único determinante, dado por: $|^{N-1}\Phi_c\rangle = |\chi_1, \chi_2 \dots \chi_{c-1} \chi_{c+1} \dots \chi_N\rangle$, onde os $(N - 1)$ *spin*-orbitais remanescentes em $|^{N-1}\Phi_c\rangle$ são idênticos aos *spin*-orbitais em $|^N\Phi_0\rangle$. Usando o formalismo da segunda quantização, podemos escrever:

$$|^{N-1}\Phi_c\rangle = a_c |^N\Phi_0\rangle, \quad (3.59)$$

onde a_c é o operador que destrói um elétron no orbital χ_c . O potencial de ionização (PI) para este processo é:

$$\text{PI} = {}^{N-1}E_c - {}^NE_0, \quad (3.60)$$

onde ${}^{N-1}E_c$ e NE_0 são os valores esperados da energia dos dois estados relevantes, e estes são dados por:

$${}^NE_0 = \langle {}^N\Phi_0 | \mathcal{H} | {}^N\Phi_0 \rangle, \quad (3.61)$$

e,

$${}^{N-1}E_c = \langle {}^{N-1}\Phi_c | \mathcal{H} | {}^{N-1}\Phi_c \rangle. \quad (3.62)$$

Dependendo de que orbital χ_c nós retiramos o elétron, o estado $|^{N-1}\Phi_c\rangle$ pode ou não representar o estado fundamental de uma espécie ionizada. Como $|^{N-1}\Phi_c\rangle$ é um estado diferente de $|^N\Phi_0\rangle$, nós não podemos, de um modo geral, esperar que seus *spin*-orbitais relaxados sejam idênticos aos *spin*-orbitais de $|^N\Phi_0\rangle$. Usando hipótese de que eles são iguais, nós podemos calcular a diferença de energia entre estes dois estados. Das regras de Slater-Condon, obtemos:

$$E = \sum_i^{\text{ocup.}} \langle i|h|i\rangle + \frac{1}{2} \sum_i^{\text{ocup.}} \sum_j^{\text{ocup.}} \langle ij||ij\rangle, \quad (3.63)$$

onde a soma é feita sobre os orbitais ocupados nos determinantes. Portanto,

$${}^NE_0 = \sum_a \langle a|h|a\rangle + \frac{1}{2} \sum_a \sum_b \langle ab||ab\rangle, \quad (3.64)$$

onde os índices a, b, \dots referem-se aos orbitais ocupados em $|^N\Phi_0\rangle$. Com esta convenção, nós teremos:

$${}^{N-1}E_c = \sum_{a \neq c} \langle a|h|a\rangle + \frac{1}{2} \sum_{a \neq c} \sum_{b \neq c} \langle ab||ab\rangle. \quad (3.65)$$

O potencial de ionização é a diferença entre estes dois resultados:

$$\begin{aligned}
 \text{PI} &= {}^{N-1}E_c - {}^N E_0 \\
 &= -\langle c|h|c\rangle - \frac{1}{2} \sum_{a[b=c]} \langle ab||ab\rangle - \frac{1}{2} \sum_{b[a=c]} \langle ab||ab\rangle \\
 &= -\langle c|h|c\rangle - \frac{1}{2} \sum_a \langle ac||ac\rangle - \frac{1}{2} \sum_b \langle cb||cb\rangle \\
 &= -\langle c|h|c\rangle - \sum_b \langle cb||cb\rangle.
 \end{aligned} \tag{3.66}$$

Comparando esta definição com a da Equação (3.55), que define a energia de um *spin*-orbital ocupado, nós veremos que o potencial de ionização para remover um elétron de χ_c é exatamente o negativo da energia orbital ϵ_c :

$$\text{PI} = {}^{N-1} E_c - {}^N E_0 = -\epsilon_c. \tag{3.67}$$

Portanto, as energias dos *spin*-orbitais ocupados em uma aproximação de um único determinante representa a energia (com sinal oposto) necessária para remover um elétron deste *spin*-orbital. As energias ϵ_a são geralmente negativas e os potenciais de ionização, positivos.

Vamos agora considerar o processo da adição de um elétron a um *spin*-orbital virtual χ_r para produzir um determinante de $(N + 1)$ elétrons, ou seja, $|^{N+1}\Phi^r\rangle = |\chi_r, \chi_1 \chi_2 \dots \chi_N\rangle$, onde novamente os *spin*-orbitais remanentes são idênticos aos que formam $|\Phi_0\rangle$. Utilizando mais uma vez o formalismo da segunda quantização, escrevemos:

$$|^{N+1}\Phi^r\rangle = a_r^\dagger |^N\Phi_0\rangle. \tag{3.68}$$

A afinidade eletrônica de $|\Phi_0\rangle$ para este processo é:

$$\text{AE} = {}^N E_0 - {}^{N+1} E^r, \tag{3.69}$$

onde ${}^{N+1} E^r$ é a energia do determinante $|^{N+1}\Phi^r\rangle$. Como no processo de ionização, os *spin*-orbitais otimizados do determinante formado pelos $(N + 1)$ elétrons não será, em geral, idêntico aos de $|\Phi_0\rangle$. Entretanto, usando a hipótese que eles são idênticos, a afinidade eletrônica é facilmente calculada:

$${}^N E_0 - {}^{N+1} E^r = -\langle r|h|r\rangle - \sum_b \langle rb||rb\rangle. \quad (3.70)$$

Vemos então que a afinidade eletrônica referente à adição de um elétron num *spin*-orbital virtual χ_r é simplesmente o negativo da energia orbital deste *spin*-orbital virtual. Este resultado está consistente com nossa observação anterior de que ϵ_r inclui as interações com os outros N elétrons do estado fundamental $|{}^N\Phi_0\rangle$ e portanto descreve um $(N + 1)$ -ésimo elétron. Se ϵ_r é negativo, $|{}^{N+1}\Phi^r\rangle$ é mais estável que $|{}^N\Phi_0\rangle$, resultando em uma afinidade eletrônica positiva. Agora podemos apresentar o teorema de Koopmans.

3.5.1 O Teorema de Koopmans

*Dado um determinante de Slater, solução da equação de Hartree-Fock para um sistema de N elétrons, ($|{}^N\Phi_0\rangle$) com energias dos orbitais ocupados e virtuais iguais a ϵ_a e ϵ_r , respectivamente, então, o potencial de ionização para produzir um determinante de $(N - 1)$ elétrons ($|{}^{N-1}\Phi_a\rangle$) obtido ao se remover um elétron do *spin*-orbital χ_a , e a afinidade eletrônica, para produzir um determinante de $(N + 1)$ elétrons, obtido ao se adicionar um elétron ao *spin*-orbital χ_r , são iguais a $-\epsilon_a$ e $-\epsilon_r$, respectivamente.*

O teorema de Koopmans fornece uma maneira de se calcular potenciais de ionização e afinidades eletrônicas. A aproximação de “orbitais congelados” assume que os *spin*-orbitais dos $(N \pm 1)$ estados eletrônicos permaneceram idênticos aos do estado de N elétrons. Esta aproximação despreza a relaxação dos *spin*-orbitais de $|{}^{N-1}\Phi_a\rangle$ ou $|{}^{N+1}\Phi_r\rangle$. Ao otimizarmos os *spin*-orbitais dos determinantes de $(N \pm 1)$ elétrons, realizando um cálculo de Hartree-Fock para estes estados, teremos uma diminuição das energias ${}^{N-1}E_a$ e ${}^{N+1}E_r$ e, portanto, ao desprezarmos a relaxação no teorema de Koopmans, tenderemos a produzir potenciais de ionização mais positivos e afinidades eletrônicas mais negativas. Além disso, é claro, a aproximação de representar uma função de onda por um único determinante leva a erros, e os *efeitos de correlação*, que podemos levar em conta apenas usando aproximações que vão além da teoria de Hartree-Fock, produzirão correções adicionais aos resultados obtidos pelo teorema de Koopmans. Em particular, as energias de correlação são maiores para os sistemas com maior número de elétrons. Portanto, os efeitos de correlação tendem a cancelar o erro cometido ao se desprezar a relaxação dos orbitais no cálculo do potencial de ionização, mas se adicionam ao erro associado a relaxação no caso da

afinidade eletrônica. Dessa forma, os potenciais de ionização obtidos usando a aproximação contida no teorema de Koopmans são comparáveis com os valores experimentais, enquanto que as afinidades eletrônicas são razoavelmente diferentes dos valores experimentalmente obtidos.

Na literatura, podemos encontrar três tipos diferentes de potenciais de ionização obtidos por cálculos de Química Quântica:

1. O potencial de ionização vertical (PIV).
2. O potencial de ionização adiabático (PIA).
3. O potencial de ionização obtido pelo teorema de Koopmans (PIK, daqui em diante).

Com o auxílio da Figura [3.2], podemos ilustrar os dois primeiros. Nesta figura, apresentamos a superfície de energia potencial (S.E.P.) da molécula neutra e do cátion. Nestas duas superfícies, quatro pontos específicos são marcados:

- $E^{0/0}$, que representa a energia do estado de mais baixa energia da molécula neutra (ou seja, o estado fundamental).
- $E^{+1/0}$, que representa a energia do estado em que a molécula tem carga +1 (cátion) e geometria do estado fundamental.
- $E^{+1/+1}$, que representa a energia do estado de mais baixa energia do cátion.

Da Figura [3.2] concluímos que:

$$\text{PIV} = E^{+1/0} - E^{0/0} \quad (3.71)$$

e

$$\text{PIA} = E^{+1/+1} - E^{0/0} \quad (3.72)$$

Os potenciais de ionização vertical (PIV) e o experimentalmente obtido correspondem, portanto, a um cátion relaxado eletronicamente mas não geometricamente. O potencial de ionização adiabático (PIA) está associado a um cátion completamente relaxado (i.e. eletrônica e geometricamente) e, finalmente, o potencial de ionização obtido a partir do teorema de Koopmans, refere-se a um cátion que não está relaxado nem eletronicamente nem geometricamente.

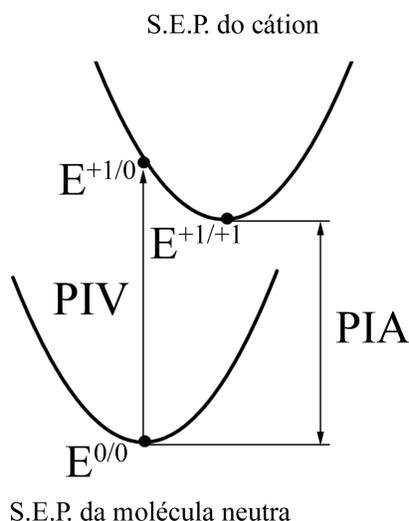


Figura 3.2: Definição do potencial de ionização vertical (PIV) e do potencial de ionização adiabático (PIA).

Os potenciais de ionização verticais (PIV) parecem ser mais positivos (por volta de 0.2 eV) que os adiabáticos (PIA). Por sua vez, os potenciais de ionização obtidos pela aproximação descrita no teorema de Koopmans (PIK) são da ordem de de 1.0 eV mais positivos que os adiabáticos (PIA).

Os potenciais de ionização adiabáticos (PIA) podem fornecer resultados comparáveis com os experimentais, quando obtidos através de métodos pós-Hartree-Fock. Veja a Tabela [3.1] para uma comparação.

Tabela 3.1: Potenciais de ionização obtidos experimentalmente e teoricamente para a molécula do CH_3OH .

Potenciais de Ionização		
Experimental [40]	11.0	eV
Experimental [40]	10.9	eV
Koopmans [41] (HF/6-31G*)	12.06	eV
Koopmans [41] (MP2(fc)/6-31G*)	12.12	eV
PIV [41] (HF/6-31G*)	9.66	eV
PIV [41] (MP2(fc)/6-31G*)	10.82	eV
PIA [41] (HF/6-31G*)	9.38	eV
PIA [41] (MP2(fc)/6-31G*)	10.6	eV

3.6 As Equações de Roothaan

Originalmente, os cálculos atômicos de Hartree-Fock foram feitos usando integração numérica para resolver as equações diferenciais de Hartree-Fock, e os resultados eram apresentados como tabelas das funções radiais para os vários valores de r . Na prática, a solução da Equação (3.40) como uma equação integro-diferencial só é possível para átomos^[42] e moléculas lineares^[43] para os quais as partes angulares de χ_i podem ser separadas exatamente da parte radial devido à simetria axial ou de rotação. No entanto, para moléculas não lineares, as equações de Hartree-Fock ainda não foram resolvidas utilizando esta técnica de separação de variáveis, devido à natureza tridimensional de χ_i e dos termos associados aos potenciais em f .

A contribuição de Roothaan^[44] foi mostrar como, ao se introduzir um conjunto de funções de base, a equação diferencial pode ser convertida numa conjunto de equações algébricas e resolvidas através de técnicas matriciais. Roothaan propôs uma representação dos orbitais de Hartree-Fock através de uma combinação linear de um conjunto completo de funções, chamadas de *funções de base*, como apresentado na Equação (3.73).

$$\chi_i = \sum_{\mu} C_{\mu,i} \phi_{\mu} \quad (3.73)$$

As funções de base comumente utilizadas no processo de expansão dos orbitais moleculares são do tipo orbitais atômicos (também chamado de LCAO-MO, do inglês *Linear Combination of Atomic Orbital-Molecular Orbital*) e caem em duas classes:

- Orbitais do tipo Slater

$$\phi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) = N_{n,l,m,\zeta} r^{n-1} \exp(-\zeta r/a_0) Y_l^m(\theta, \phi) \quad (3.74)$$

que são caracterizados pelos números quânticos n , l , e m e pelo expoente ζ que está associado à “extensão” da função de base. O símbolo $N_{n,l,m,\zeta}$ denota a constante de normalização.

- Orbitais do tipo Gaussiano

$$\phi_{a,b,c}(r, \theta, \phi) = N'_{n,l,m,\zeta} x^a y^b z^c \exp(-\alpha r^2) \quad (3.75)$$

caracterizado pelos números quânticos a , b e c que determinam a forma angular e a direção dos expoentes e pelo expoente α que governa a “extensão” radial da função de base. Por exemplo, orbitais com valores de a , b e c iguais a 1,0,0 ou 0,1,0 ou 0,0,1 são os orbitais p_x , p_y e p_z .

Para todos os orbitais, as coordenadas r , θ e ϕ dizem respeito à posição de um elétron referente ao conjunto de eixos colocados numa origem sobre a qual o conjunto de base está definido. Muito embora os orbitais do tipo Slater (STO, do inglês *Slater Type Orbitals*) são preferidos nos cálculos mais fundamentais (no apêndice A e B do livro de Simons^[45] está demonstrado que os orbitais do átomo de hidrogênio são dessa forma e que a solução da equação de Schrödinger de muitos elétrons pode ser mostrada ser dessa forma próximo aos centros nucleares) os STOs foram utilizados essencialmente nos cálculos envolvendo átomos e moléculas lineares porque as integrais de muitos centros que aparecem nos cálculos de moléculas poliatômicas não podem ser facilmente realizados quando os STOs são usados como funções de base. No entanto, tais integrais podem ser realizadas com grande facilidade quando os orbitais do tipo Gaussiano (GTOs) são usados. Esta vantagem fundamental dos GTOs sobre os STOs levaram à dominação destas primeiras nos cálculos de Química Quântica.

O produto de dois GTOs em centros diferentes é igual a um outro GTO no centro \mathbf{R}' entre os dois outros centros originais. Como resultado, mesmo as integrais de quatro centros de dois elétrons, quando escritas sobre os GTOs, podem ser escritas como, no máximo, integrais de dois centros. Esta redução no número de centros é suficiente para tornar todas estas integrais possíveis de serem efetuadas de maneira computacionalmente viável. Uma redução similar não existe para os STOs porque um produto de STOs não pode ser reescrito como um novo STO em um novo centro.

As funções do tipo Gaussianas têm, no entanto, um ponto fraco: elas possuem um comportamento incorreto próximo aos centros nucleares, isto é, suas derivadas radiais se anulam no núcleo enquanto que as derivadas dos STOs não são nulas. Para resolvermos isto, é comum combinar dois, três, e mais GTOs com coeficientes de combinações que são fixos e não são tratados como parâmetros LCAO-MO, em novas funções que são chamados GTOs contraídos ou CGTOs. Tipicamente uma série de GTOs com valores grandes, médios e pequenos de α são multiplicados

fazer com que a derivada no centro do núcleo seja diferente de zero. Uma descrição razoavelmente completa dos conjuntos de base encontra-se no Capítulo 18 do livro de Simons [45].

Usando um conjunto de base na Equação (3.46), obteremos o seguinte:

$$f(1) \sum_{\nu} C_{\nu i} \phi_{\nu}(1) = \epsilon_i \sum_{\nu} C_{\nu i} \phi_{\nu}(1). \quad (3.76)$$

Ao multiplicarmos por $\phi_{\mu}^*(1)$ pela esquerda e ao integrarmos, nós transformaremos a equação integro-diferencial numa equação matricial,

$$\sum_{\nu} C_{\nu i} \int d\mathbf{r}_1 \phi_{\mu}^* f(1) \phi_{\nu}(1) = \epsilon_i \sum_{\nu} C_{\nu i} \int d\mathbf{r}_1 \phi_{\mu}^* \phi_{\nu}(1). \quad (3.77)$$

Definamos agora duas matrizes:

1. A matriz de *recobrimento* \mathbf{S} , com elementos iguais a:

$$S_{\mu\nu} = \int d\mathbf{r}_1 \phi_{\nu}^*(1) \phi_{\nu}(1), \quad (3.78)$$

que é uma matriz Hermitiana, real e simétrica de dimensão $K \times K$. Muito embora possamos assumir que as funções de base por átomo, $\{\phi_{\mu}\}$, estejam normalizadas e sejam linearmente independentes, elas não são em geral ortogonais umas às outras e, portanto, existirá um recobrimento de magnitude $0 \leq |S_{\mu\nu}| \leq 1$, isto é, os elementos diagonais da matriz \mathbf{S} são unitários e os elementos fora da diagonal são números menores que a unidade. O sinal dos elementos fora da diagonal depende do sinal relativo das duas funções de base, da separação e da orientação relativa no espaço.

2. A matriz de Fock \mathbf{F} , cujos elementos são dados por:

$$F_{\mu\nu} = \int d\mathbf{r}_1 \phi_{\mu}^*(1) f(1) \phi_{\nu}(1), \quad (3.79)$$

é também uma matriz Hermitiana (usualmente real e simétrica) de dimensão $K \times K$. O operador de Fock $f(1)$ é um operador de um elétron, e qualquer conjunto de funções de um elétron definem uma representação matricial deste operador. A matriz de Fock é a representação do operador de Fock sobre um conjunto de funções de base $\{\phi_{\mu}\}$.

Usando estas definições de F e S nós podemos agora escrever a equação de Hartree-Fock na sua forma matricial (3.77) como:

$$\sum_{\nu} F_{\mu\nu} C_{\nu i} = \epsilon \sum_{\nu} S_{\mu\nu} C_{\nu i} \quad i = 1, 2, \dots, K. \quad (3.80)$$

Estas são as equações de Roothaan, que podem ser escritas de uma maneira mais compacta como:

$$FC = SC\epsilon, \quad (3.81)$$

onde C é uma matriz $K \times K$ dos coeficientes da expansão $C_{\mu i}$

$$\begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & \dots & C_{1K} \\ C_{12} & C_{22} & \dots & C_{2K} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ C_{K1} & C_{K2} & \dots & C_{KK} \end{pmatrix}, \quad (3.82)$$

e ϵ é a matriz das energias orbitais, ϵ_i ,

$$\begin{pmatrix} \epsilon_1 & & & \\ & \epsilon_2 & & \mathbf{0} \\ & & \ddots & \\ \mathbf{0} & & & \epsilon_K \end{pmatrix}. \quad (3.83)$$

A solução da Equação (3.81) fornecerá valores de energias ϵ_i e coeficientes $C_{\nu\mu}$ associados a orbitais ocupados e virtuais. Uma vez que um determinado conjunto de base é escolhido para cada átomo, as integrais de um e dois elétrons que aparecem na expressão de $F_{\mu\nu}$ devem ser calculadas. Este é um procedimento computacionalmente demorado. Entretanto, hoje em dia, com o alto poder de processamento dos computadores aliado aos eficientes algoritmos computacionais, é plausível calcular integrais para funções de base do tipo s , p , d , f e até mesmo g , h , e i . Após o cálculo destas integrais, para uma base com K funções, teremos em nosso disco rígido da ordem de $K^2/2$ integrais de um elétron e $K^4/8$ integrais de dois elétrons sobre os orbitais atômicos de base.

Para começar o procedimento do campo auto-consistente (SCF), precisamos entrar com valores iniciais para os coeficientes $C_{\mu\nu}$ (que serão utilizados no cálculo da matriz¹ F). Tipicamente estes valores iniciais vêm de um cálculo SCF feito anteriormente utilizando uma geometria molecular próxima da atualmente utilizada, de valores apropriados para os fragmentos do sistema (*e.g.* valores para os átomos de carbono e oxigênio se estamos lidando com uma molécula de CO) ou ainda através de um cálculo onde a contribuição das integrais de dois elétrons foi desprezada.

Uma vez que o “pontapé inicial” foi dado, o procedimento SCF continua até que ϵ_i e $C_{\nu\mu}$ não variem mais que um valor especificado. Dizemos então que o processo SCF convergiu e atingiu a autoconsistência.

Até o presente momento, o processo SCF de Roothaan foi feito de maneira completamente *ab initio*, ou seja, todas as integrais de um e dois elétrons foram calculadas em termos de um conjunto de base específico. Como está descrito no Apêndice F do livro de Simons^[45], é possível introduzir aproximações nas integrais de Coulomb e troca que compõem os elementos da matriz de Fock, fazendo com que muitos dos elementos desta matriz sejam parametrizados em termos de dados experimentais ou em termos de parâmetros obtidos através de um outro cálculo *ab initio*. Esta abordagem forma a base dos chamados métodos *semi-empíricos*.

¹Olhando para a Equação (3.79), parece que a matriz de Fock não depende dos coeficientes $C_{\mu\nu}$. Esta dependência existe e vem através do operador de Fock, $f(1)$. Uma expressão mais completa para $F_{\mu\nu}$, pode ser dada por:

$$\begin{aligned}
 F_{\mu\nu} &= \int d\mathbf{r}_1 \phi_\mu^*(1) f(1) \phi_\nu(1) \\
 &= \int d\mathbf{r}_1 \phi_\mu^*(1) h(1) \phi_\nu(1) + \sum_a^{N/2} \int d\mathbf{r}_1 \phi_\mu^*(1) [2J_a(1) - K_a(1)] \phi_\nu(1) \\
 &= H_{\mu\nu}^{car.} + \sum_a^{N/2} \sum_{\lambda\sigma} C_{\lambda a} C_{\sigma a}^* [2(\mu\nu|\sigma\lambda) - (\mu\lambda|\sigma\nu)],
 \end{aligned} \tag{3.84}$$

onde:

$$H_{\mu\nu}^{car.} = \int d\mathbf{r}_1 \phi_\mu^*(1) \left[-\frac{1}{2} \nabla_1^2 \right] \phi_\nu(1) + \int d\mathbf{r}_1 \phi_\mu^*(1) \left[-\sum_A \frac{Z_A}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_A|} \right] \phi_\nu(1). \tag{3.85}$$

de onde se vê claramente a referida dependência.

3.7 Determinantes Restritos e Configurações Adaptadas de *spin*

Como vimos na seção anterior, dado um conjunto de K orbitais espaciais ortonormais $\{\Phi_i | i = 1, 2, \dots, K\}$, nós podemos formar um conjunto de $2K$ *spin*-orbitais $\{\chi_i | i = 1, 2, \dots, 2K\}$ ao multiplicarmos cada orbital espacial pela função de *spin* α ou β , como nas equações abaixo:

$$\chi_{2i-1}(\mathbf{x}) = \Phi_i(\mathbf{r})\alpha(\omega) \quad i = 1, 2, \dots, K. \quad (3.86)$$

$$\chi_{2i}(\mathbf{x}) = \Phi_i(\mathbf{r})\beta(\omega) \quad i = 1, 2, \dots, K. \quad (3.87)$$

Tais *spin*-orbitais são chamados de *spin-orbitais restritos*, e os determinantes formados a partir deles são os *determinantes restritos*. Em um determinante como este, um dado orbital espacial Φ_i pode estar ocupado tanto por um único elétron (*spin* para cima ou *spin* para baixo) ou por dois elétrons (um com *spin* para cima e outro com *spin* para baixo). É conveniente classificarmos estes dois tipos de determinantes restritos de acordo com o número de orbitais espaciais que estão unicamente ocupados. Um determinante no qual cada orbital está duplamente ocupado é chamado de *determinante de camada fechada* (Fig. [3.3]). Uma *camada aberta* refere-se a um orbital espacial que contém um único elétron. Referimo-nos aos determinantes de acordo com o número de camadas abertas que eles contém.

Em um determinante de camada fechada, todos os *spins* eletrônicos estão emparelhados e, portanto, não é surpreendente que este determinante seja um singlete puro. Isto é, ele é uma autofunção de S^2 com autovalor igual a zero²,

$$S^2 |\Phi_i^\alpha \Phi_i^\beta \Phi_j^\alpha \Phi_j^\beta \dots\rangle = 0(0 + 1) |\Phi_i^\alpha \Phi_i^\beta \Phi_j^\alpha \Phi_j^\beta \dots\rangle = 0. \quad (3.88)$$

O caso mais simples de um determinante de camada aberta é ilustrado pelo cálculo de base mínima da molécula de hidrogênio (i.e. um conjunto de base que descreverá apenas os aspectos mais básicos dos orbitais) em que o estado fundamental é dado por:

$$|\Phi_0\rangle = |\Phi_1^\alpha \Phi_1^\beta\rangle = \frac{\Phi_1(1)\Phi_1(2)}{\sqrt{2}} (\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)), \quad (3.89)$$

²para demonstrarmos esta afirmação precisaríamos apresentar aqui uma revisão da adição de momento angular. Este não é o objetivo deste capítulo. Tal assunto está bem tratado em detalhe no capítulo 3 do livro do Messiah [46]

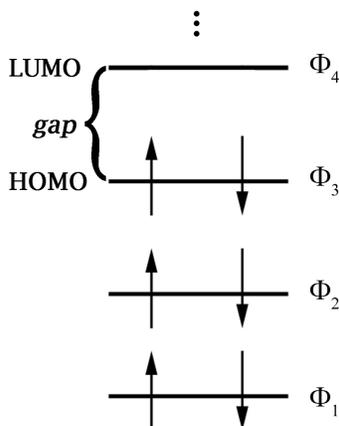


Figura 3.3: Ilustração de um determinante singleto de camada fechada. Ilustramos também a posição do orbital ocupado de mais alta energia, HOMO (do inglês, *Highest Occupied Molecular Orbital*) e do orbital desocupado de mais baixa energia, LUMO (do inglês, *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*), além do *gap*, definido como a diferença de energia entre estes orbitais.

onde, aqui, nós expandimos o determinante. A parte de *spin* desta função de onda é simplesmente a função de onda singleto de um sistema de dois elétrons.

Vamos agora considerar os determinantes de camada aberta. Estes não são funções de onda de S^2 , exceto quando todos os elétrons de camada aberta têm *spins* paralelos, como mostrado na Figura [3.4(b)]. Como ilustração, vamos considerar os quatro determinantes excitados que surgem no modelo de base mínima para o H_2 . Neste modelo, de apenas dois níveis, o estado fundamental é representado pela função de onda $|\Phi_0\rangle$ dada por:

$$|\Phi_0\rangle = |\chi_1\chi_2\rangle = |\Phi_1^\alpha\Phi_1^\beta\rangle. \quad (3.90)$$

Os determinantes unicamente excitados são representados por:

$$|\Phi_1^2\rangle = |\Phi_1^\beta\Phi_2^\alpha\rangle, \quad (3.91)$$

$$|\Phi_1^{\bar{2}}\rangle = |\Phi_1^\beta\Phi_2^\beta\rangle, \quad (3.92)$$

$$|\Phi_1^{\bar{2}}\rangle = |\Phi_1^\alpha\Phi_2^\alpha\rangle, \quad (3.93)$$

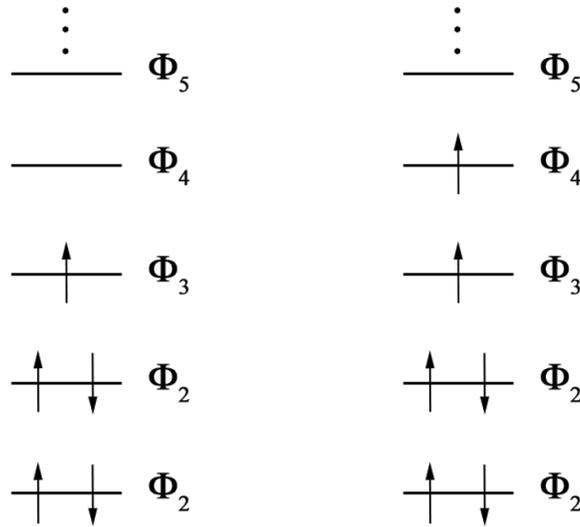
$$(3.94)$$

e

$$|\Phi_1^{\bar{2}}\rangle = |\Phi_1^\alpha\Phi_2^\beta\rangle. \quad (3.95)$$

E o único determinante duplamente excitado é:

$$|\Phi_{11}^{2\bar{2}}\rangle = |\Phi_2^\beta\Phi_2^\beta\rangle. \quad (3.96)$$



(a) Dubletos restritos.

(b) Tripletos restritos.

Figura 3.4: Determinantes dubletos e tripletos restritos.

Os determinantes de camada aberta:

$$|\Phi_1^{\bar{2}}\rangle = -\frac{1}{\sqrt{2}}[\Phi_1(1)\Phi_2(2) - \Phi_2(1)\Phi_1(2)]\beta(1)\beta(2), \quad (3.97)$$

e

$$|\Phi_1^2\rangle = -\frac{1}{\sqrt{2}}[\Phi_1(1)\Phi_2(2) - \Phi_2(1)\Phi_1(2)]\alpha(1)\alpha(2), \quad (3.98)$$

são autofunções de S^2 com autovalor $1(1 + 1) = 2$ e portanto são tripletos. Por outro lado, os determinantes:

$$|\Phi_1^2\rangle = -\frac{1}{\sqrt{2}}[\Phi_2(1)\Phi_1(2)\alpha(1)\beta(2) - \Phi_1(1)\Phi_2(2)\beta(1)\alpha(2)] \quad (3.99)$$

e

$$|\Phi_1^2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}[\Phi_1(1)\Phi_2(2)\alpha(1)\beta(2) - \Phi_2(1)\Phi_1(2)\beta(1)\alpha(2)], \quad (3.100)$$

não são estados puros de *spin*. Entretanto, ao tomarmos uma combinação linear apropriada destes determinantes, nós formaremos uma *configuração adaptada de spin*, que será uma auto-função de S^2 . Em particular, a configuração adaptada de *spin* que é singlete é dada por:

$$\begin{aligned} |^1\Phi_1^2\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|\Phi_1^2\rangle + |\Phi_1^2\rangle) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\Phi_1(1)\Phi_2(2) + \Phi_1(2)\Phi_2(1)] \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)) \end{aligned} \quad (3.101)$$

e a configuração de tripleto é:

$$\begin{aligned} |^3\Phi_1^2\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|\Phi_1^2\rangle - |\Phi_1^2\rangle) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\Phi_1(1)\Phi_2(2) - \Phi_1(2)\Phi_2(1)] \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)) \end{aligned} \quad (3.102)$$

Como esperado, a parte de *spin* de $|^1\Phi_1^2\rangle$ é idêntica à parte de *spin* da função de onda de camada fechada (Equação (3.90)), já que ambas funções são singlete.

Existe uma série de métodos disponíveis para se construir configurações adaptadas de *spin*. Uma descrição de vários destes métodos encontra-se no livro do Paunz ^[47].

3.8 Determinantes Não-Restritos

Com os *spin*-orbitais e determinantes restritos, os orbitais espaciais estão vinculados a serem idênticos para os *spins* α e β . Por exemplo, o estado fundamental Hartree-Fock restrito para o átomo de Li, é dado por:

$$|\Phi_{\text{RHF}}\rangle = |\Phi_{1s}\Phi_{1s}\Phi_{2s}\rangle, \quad (3.103)$$

como mostrado na Figura [3.5]. A descrição espacial do elétron $1s\alpha$ é forçada a ser idêntica a do elétron $1s\beta$. Este é um vínculo muito forte, já que o elétron $1s\alpha$ tem uma interação de troca com o elétron $2s\alpha$, enquanto que o elétron $1s\beta$ não tem. Os elétrons $1s\alpha$ e $1s\beta$ irão experimentar diferentes potenciais efetivos, que serão obtidos por equações diferentes. Intuitivamente, nós esperamos que se este vínculo for eliminado, ao permitirmos que os diferentes *spins* possuam orbitais diferentes, nós iremos obter uma energia mais baixa. Este é, de fato, o caso. A função de onda da Equação (3.103) é um exemplo de um *determinante não-restrito*. Esta é função de onda Hartree-Fock não-restrita para o estado fundamental do átomo de Li.

$$|\Phi_{\text{UHF}}\rangle = |\Phi_{1s}^{\alpha}\Phi_{1s}^{\beta}\Phi_{2s}^{\alpha}\rangle. \quad (3.104)$$

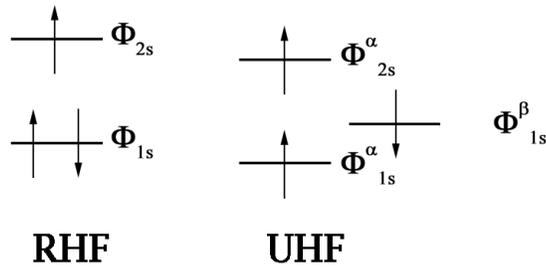


Figura 3.5: Ilustração da relaxação de um determinante restrito para um determinante não-restrito para o átomo de Li.

Os determinantes não-restritos são formados a partir de *spin*-orbitais não-restritos. Os *spin*-orbitais não restritos têm diferentes orbitais espaciais para diferentes *spins*. Dado um conjunto de K orbitais espaciais ortonormais $\{\Phi_i^{\alpha}\}$,

$$\langle \Phi_i^{\alpha} | \Phi_j^{\alpha} \rangle = \delta_{ij}, \quad (3.105)$$

e um conjunto diferente de orbitais espaciais ortonormais $\{\Phi_i^{\beta}\}$,

$$\langle \Phi_i^{\beta} | \Phi_j^{\beta} \rangle = \delta_{ij}, \quad (3.106)$$

de modo que estes dois conjuntos não sejam ortogonais,

$$\langle \Phi_i^\alpha | \Phi_j^\beta \rangle = S_{ij}^{\alpha\beta}, \quad (3.107)$$

onde $S^{\alpha\beta}$ é a matriz de recobrimento. Nós podemos formar $2K$ *spin*-orbitais não restritos:

$$\chi_{2i-1}(\mathbf{x}) = \Phi_i^\alpha(\mathbf{r})\alpha(\omega) \quad i = 1, 2, \dots, K, \quad (3.108)$$

e

$$\chi_{2i}(\mathbf{x}) = \Phi_i^\beta(\mathbf{r})\beta(\omega) \quad i = 1, 2, \dots, K. \quad (3.109)$$

Os $2K$ *spin*-orbitais não-restritos formam um conjunto ortonormal, independentemente do fato de que os orbitais espaciais com diferentes *spins* não formem um conjunto ortonormal.

Os determinantes não-restritos não são funções de S^2 . Além disso, segundo o exemplo dado na seção anterior, podemos inferir que não podemos formar configurações adaptadas de *spin* combinando um pequeno número de determinantes não restritos como no caso dos determinantes restritos. Portanto, o estado fundamental UHF do átomo de Li não é um dubleto puro como no caso do estado fundamental RHF.

Se o número de elétrons com *spin* α , N_α e o número de elétrons com *spin* β , N_β for igual, a função é aproximadamente um singlete. Singletos não-restritos freqüentemente colapsam para o singlete restrito correspondente, isto é, para o estado de camada fechada.

Se $|N_\alpha - N_\beta| = 1$, então o determinante não-restrito é aproximadamente um dubleto. Um dubleto não-restrito é quase sempre usado como uma primeira aproximação da descrição de radicais livres, com um elétron desemparelhado, como no caso do CH_3 . Um determinante tripleto aproximado tem dois elétrons α a mais que o número de elétrons β .

Se $|1\rangle, |2\rangle, |3\rangle, \dots$ são singletos, dubletos, tripletos, etc... exatos, então os estados não restritos podem ser expandidos como:

$$|^1\Phi\rangle = c_1^1|1\rangle + c_3^1|3\rangle + c_5^1|5\rangle + \dots \quad (3.110)$$

$$|^2\Phi\rangle = c_2^2|2\rangle + c_4^2|4\rangle + c_6^2|6\rangle + \dots \quad (3.111)$$

$$|^3\Phi\rangle = c_3^3|3\rangle + c_5^3|5\rangle + c_7^3|7\rangle + \dots \quad (3.112)$$

Portanto, uma função de onda que é um determinante não-restrito está *contaminada* por componentes de *spin* com multiplicidade superior. Se o termo principal na expansão acima é

dominante, podemos então descrever, em boa aproximação, um determinante não-restrito como um dubleto, tripleto, etc . . .

A despeito da contaminação de *spin*, um determinante não restrito é quase sempre utilizado como uma primeira aproximação para a função de onda de dubletos e tripletos porque esta função de onda tem energia inferior a da correspondente função de onda restrita.

Quando uma função UHF é determinada, calcula-se $\langle S^2 \rangle$ para a mesma; se o desvio de $\langle S^2 \rangle$ for substancial quando comparado com $S(S + 1)\hbar^2$, a função de onda é considerada “suspeita”³.

Vale salientar também que devido aos efeitos de contaminação de *spin*, deve-se tomar muito cuidado ao se comparar os resultados de um cálculo RHF com um cálculo UHF.

3.9 Conclusões

A teoria Hartree-Fock tem sido aplicada com grande sucesso na descrição do estado fundamental da maioria das moléculas. No entanto, as funções de onda exatas não podem ser geralmente expressas como um único determinante. Existem casos onde precisamos incluir mais flexibilidade à função de onda para podermos descrever com precisão certos sistemas e/ou calcular propriedades que não podem ser descritas por uma função representada por apenas um determinante.

Veremos, nos capítulos que seguem, que o espectro de absorção de um sistema pode ser simulado quando escrevemos a nossa função de onda como uma combinação linear da função de onda Hartree-Fock somada com as funções de onda onde um *spin*-orbital ocupado foi substituído por um *spin*-orbital virtual. Ao diagonalizarmos a matriz Hamiltoniana deste problema, teremos que a raiz de mais baixa energia será o estado fundamental e as raízes seguintes, os demais estados excitados do sistema, cuja função de onda associada estará representada por vários determinantes associados a diferentes transições eletrônicas entre os níveis ocupados e virtuais.

³Na pág. 107 da Ref. [39], temos o seguinte resultado:

$$\langle S^2 \rangle_{UHF} = \langle S^2 \rangle_{\text{Exato}} + N^\beta - \sum_i^N \sum_j^N |S_{ij}^{\alpha\beta}|^2 \quad (3.113)$$

onde,

$$\langle S^2 \rangle = \left(\frac{N^\alpha - N^\beta}{2} \right) \left(\frac{N^\alpha - N^\beta}{2} - 1 \right) \quad (3.114)$$

assumindo que $N^\alpha \geq N^\beta$.

No momento, queremos dar um exemplo mais simples, onde claramente podemos verificar que a aproximação Hartree-Fock é inapropriada em certas circunstâncias. Vejamos o exemplo apresentado no livro de Pople ^[48], que discute a dissociação de uma molécula de hidrogênio em seus átomos componentes.

A teoria Hartree-Fock prevê que os elétrons da molécula de hidrogênio estejam num orbital ligante com simetria σ_g , dado por:

$$\frac{1}{\sqrt{2}}\sigma_g(1)\sigma_g(2) [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]. \quad (3.115)$$

Se movermos os núcleos de hidrogênio em direções opostas, provocando a dissociação da molécula, a teoria Hartree-Fock ainda continuará a tratar o movimento dos elétrons como se estivessem num orbital molecular σ_g descorrelacionado. Na descrição usando um conjunto de base mínima, a forma deste orbital a uma separação grande será dada por:

$$\sigma_g = \frac{1}{\sqrt{2}} [1S_A + 1S_B], \quad (3.116)$$

onde $1S_A$ e $1S_B$ são os dois orbitais atômicos $1S$ dos átomos de hidrogênio que compõem a molécula.

Conseqüentemente, a parte espacial da função de onda será dada por:

$$\sigma_g(1)\sigma_g(2) = \frac{1}{2} [1S_A(1)1S_A(2) + 1S_A(1)1S_B(2) + 1S_B(1)1S_A(2) + 1S_B(1)1S_B(2)]. \quad (3.117)$$

De acordo com esta função de onda (Equação (3.117)), os dois elétrons passam a metade do tempo no mesmo átomo (átomo A ou B) e a metade do tempo em átomos diferentes (um em A e outro em B), mesmo quando os centros estão infinitamente separados. Isto está claramente incorreto, já que a molécula deve dissociar-se em dois átomos de hidrogênio neutros. Ou seja, o método Hartree-Fock não consegue prever corretamente este resultado porque a função de onda correta para o estado sigleto do hidrogênio com seus constituintes separados por uma grande distância é dada por:

$$\frac{1}{2} [1S_A(1)1S_A(2) + 1S_B(1)1S_A(2)] [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)], \quad (3.118)$$

e esta função não pode ser expressa em termos de um único determinante. A inclusão de mais de um determinante de Slater na descrição da função de onda é a base do método chamado de Interação de Configuração, que apresentaremos no próximo capítulo.

4.1 Motivação

Neste capítulo, pretendemos falar sobre os métodos que vão além da aproximação Hartree-Fock, utilizada para resolver a equação de Schrödinger como mostrado no capítulo anterior.

As idéias gerais dos métodos que apresentaremos aqui foram desenvolvidas há várias décadas atrás. O que se faz hoje é implementar estes métodos, ou variações deles, de modo a torná-los acessíveis para serem aplicados nos cálculos das propriedades eletrônicas de átomos, moléculas e sólidos. Segundo Dirac^[49], há mais de 70 anos:

“As leis básicas da física necessárias para a teoria matemática de uma grande parte da física e de toda a química já são completamente conhecidas e a dificuldade é apenas que a aplicação exata destas leis levam a equações muito complicadas para serem resolvidas.”

Este assunto pode ser motivado de diversas formas. A apresentada por Löwdin^[50], em um artigo de revisão publicado no final da década de 50, introduz com perfeição a necessidade de irmos além da aproximação Hartree-Fock. Segundo Löwdin:

Até aqui, a maior parte dos problemas quanto-mecânicos de muitas partículas foram tratados apenas aproximadamente, mas de forma bem sucedida, pelo uso de um modelo simples chamado “esquema de uma partícula”. Este modelo é chamado de aproximação de Hartree-Fock, na teoria atômica e molecular; de teoria de bandas, na física do estado sólido; e de modelo das camadas, na física nuclear. A idéia básica deste modelo é simplesmente que cada partícula move-se independentemente das outras partículas, em um certo spin-orbital $\chi_i(\mathbf{x}_i)$, cuja forma depende apenas do movimento “médio” das outras partículas. A função de onda total é então assumida ser um simples produto (Produto de Hartree):

$$\Phi_0 = \chi_1(\mathbf{x}_1)\chi_2(\mathbf{x}_2) \dots \chi_N(\mathbf{x}_N), \quad (4.1)$$

e nós notamos que numa função de onda deste tipo nós desprezamos completamente as “colisões” entre as partículas do sistema. A fim de satisfazer o princípio de Pauli automaticamente, nós podemos selecionar a componente anti-simétrica deste produto, que (a menos de um fator constante) transforma a função de onda num determinante de Slater:

$$\frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\mathbf{x}_1) & \chi_2(\mathbf{x}_1) & \dots & \chi_N(\mathbf{x}_1) \\ \chi_1(\mathbf{x}_2) & \chi_2(\mathbf{x}_2) & \dots & \chi_N(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \chi_1(\mathbf{x}_N) & \chi_2(\mathbf{x}_N) & \dots & \chi_N(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix}. \quad (4.2)$$

O fenômeno de troca na Mecânica Quântica foi descoberto e investigado inicialmente através desse modelo de partícula independente. Este modelo foi aplicado a átomos, moléculas, cristais e núcleos, e o sucesso foi tão grande que era tentador acreditar que havia se encontrado uma ferramenta comparativamente simples para tratar os sistemas quanto-mecânicos de muitas partículas.

Cálculos de alta precisão realizados posteriormente mostraram, no entanto, que a função de onda aproximada por um único determinante de Slater é usualmente uma solução um tanto grosseira da equação de Schrödinger¹ e, além disso, que tal função de onda em muitos casos não é sequer confiável como uma base para se tirar conclusões qualitativas². Concluiu-se, com estes resultados, que fenômenos dependentes dos movimentos individuais das diferentes partículas são tão importantes quando os fenômenos de troca, e que uma teoria mais precisa para descrever sistemas de muitas partículas pode ser obtida apenas se a correlação entre o movimento individual for de alguma forma levada em conta de maneira apropriada. O problema da correlação é hoje em dia de importância crucial, não apenas na teoria atômica, molecular e do estado sólido mas também na física nuclear.

Com esta introdução, esperamos que esteja clara a necessidade de se investir numa teoria que seja capaz de corrigir os resultados obtidos pela teoria Hartree-Fock. Vale salientar que não somente busca-se corrigir os resultados da teoria de campo médio, mas também de ir mais além, calculando propriedades que não podem ser obtidas pela teoria Hartree-Fock ou cujos resultados obtidos por esta teoria são, notoriamente, inapropriados.

Colocamos como exemplo algo que estamos interessados: a geometria do primeiro estado excitado. Conforme analisamos no capítulo anterior, o método Hartree-Fock é capaz de prever as propriedades, e por conseguinte, a geometria do estado fundamental. Nada pode ser dito a respeito do estado excitado, no entanto, já que para isto precisaríamos ter na nossa função de onda a possibilidade de criar as excitações representando este estado. Como veremos nas próximas seções, apenas introduzindo mais esta flexibilidade na função de onda podemos descrever as propriedades dos estados excitados.

¹Para termos noção do que Löwdin quer dizer com “estimativa grosseira”, vejamos o seguinte exemplo: A energia total do átomo de carbono é da ordem de 1000 eV. Tipicamente, as energias calculadas pelo método Hartree-Fock são incorretas por 0.5% a 1%. Isto implica que o erro cometido para o átomo de carbono é da ordem de 5 eV. Mas as ligações químicas simples têm energia da ordem de 5 eV/molécula. Uma tentativa de calcular a energia de ligação tomando a diferença entre as energias Hartree-Fock de uma molécula e dos seus átomos constituintes, que estão incorretas por alguns elétron-Volts para átomos leves, levará, de fato, a uma “estimativa grosseira”.

²Embora a teoria Hartree-Fock forneça resultados qualitativos para a curva de potencial de ligação de algumas moléculas diatômicas, para a molécula de flúor, por exemplo, nem um resultado qualitativo pode ser obtido. Segundo o resultado Hartree-Fock, a molécula de flúor não existe. Daí o porquê de se falar que em alguns casos o método de Hartree-Fock não fornece sequer uma descrição qualitativa confiável.

4.2 O Método da Interação de Configuração

Uma função de onda Hartree-Fock leva em conta as interações entre os elétrons de uma maneira média (ver Eq. (3.42)). Na realidade, nós precisamos levar em conta as interações instantâneas entre os elétrons. Como os elétrons repelem-se uns aos outros, eles tendem a manter-se afastados uns dos outros. Por exemplo, no átomo de hélio, se um elétron está perto do núcleo num dado instante, é energeticamente mais favorável para o outro elétron estar longe do núcleo neste mesmo instante. Fala-se de um *buraco de Coulomb* que cerca cada elétron no átomo; esta é a região na qual a probabilidade de encontrar um elétron é pequena. Os movimentos dos elétrons são correlacionados uns com os outros e nós falamos de uma *correlação eletrônica*.

De fato, a função de onda Hartree-Fock possui algum tipo de correlação eletrônica instantânea nela embutida. Uma função de Hartree-Fock satisfaz o requerimento de anti-simetria do princípio de Pauli; portanto, a função de onda Hartree-Fock se anula quando os dois elétrons com o mesmo *spin* possuem as mesmas coordenadas espaciais. Para uma função Hartree-Fock, existe uma pequena probabilidade de encontrar elétrons de mesmo *spin* na mesma região do espaço, de modo que uma função de onda Hartree-Fock leva em conta alguma correlação entre o movimento dos elétrons com mesmo *spin*.

É isto que faz a energia de Hartree-Fock menor que a energia de Hartree. Fala-se, em geral, de um *buraco de Fermi* ao redor de cada elétron que é descrito por uma função de onda Hartree-Fock, indicando portanto, que existe uma região do espaço na qual a probabilidade de encontrar outro elétron com o mesmo *spin* é pequena.

Definimos a energia de correlação como a *diferença entre a energia exata não-relativística e a energia Hartree-Fock*.

Uma das maneiras de se fazer correções sobre a função de onda Hartree-Fock é adicionando contribuições associadas aos estados excitados do sistema, dando origem ao método chamado *interação de configuração* (que abreviaremos como CI, daqui em diante).

A maneira mais comum de se fazer um cálculo CI num átomo ou numa molécula é usando o método variacional. Começamos o cálculo escolhendo um conjunto de base de funções de um elétron $\{\phi_i\}$. Em princípio, esta base deve ser completa. Na prática, estamos limitados a trabalhar com bases de tamanho finito; esperamos que uma escolha apropriada do conjunto de base leve a resultados comparáveis com os que seriam obtidos através do uso de um conjunto completo.

O passo seguinte é escrever os *spin*-orbitais como uma combinação linear dos elementos da base e, em seguida, resolver as equações de Hartree-Fock para obtermos os coeficientes destas combinações lineares. O número de orbitais atômicos ou moleculares obtidos é igual ao número

de funções de base utilizados. Os orbitais de mais baixa energia são os orbitais ocupados do estado fundamental. Os remanescentes são os orbitais virtuais ou não ocupados.

Usando o conjunto de *spin*-orbitais virtuais, podemos formar funções de muitos elétrons, anti-simétricas, e com diferentes ocupações orbitais. Por exemplo, para o átomo de hélio, cuja configuração do estado fundamental é $1s^2$, nós podemos formar configurações como: $1s^12s^1$, $1s^12p^1$, $2s^2$, $2s^12p^1$, e assim por diante. Cada uma destas funções de muitos elétrons, Φ_i , é um determinante de Slater ou uma combinação linear de alguns poucos determinantes de Slater. Cada Φ_i é chamada de uma *função de configuração* ou simplesmente uma *configuração*.

O que fazemos agora é escrever a função de onda de nosso problema como uma combinação linear das configurações acima descritas, ou seja:

$$\Phi = \sum_i C_i \Phi_i. \quad (4.3)$$

Nós então tratamos a função Φ como uma função variacional linear³. Variações dos coeficientes C_i , para minimizar a integral variacional, levarão a uma equação secular análoga à obtida no método Hartree-Fock:

$$|\mathcal{H}_{ij} - ES_{ij}| = 0, \quad (4.4)$$

onde apenas configurações com o mesmo autovalor do momento angular que o de Φ contribuirão na expansão. Pode-se demonstrar (a demonstração está na pág. 260 da Ref. [50]) que se começarmos com um conjunto de base completo e incluirmos na expansão da Equação (4.4) todas as possíveis configurações, o cálculo CI irá fornecer função de onda exata para o sistema considerado. Como estamos limitados a usar um conjunto de base finito, portanto incompleto, e também não somos capazes de incluir todas as configurações no cálculo CI, parte da arte de um cálculo CI se encontra na escolha das configurações que irão dar a maior contribuição.

³O fato da expansão mostrada na Eq. (4.3) resolver o problema da correlação eletrônica, parcialmente levado em conta na aproximação Hartree-Fock, pode ser entendido da maneira que segue. A função de onda utilizada na aproximação Hartree-Fock, representada por um único determinante de Slater, é insuficiente para descrever um sistema de elétrons e as interações entre eles. Precisamos de uma função de onda que seja suficientemente flexível para permitir que os elétrons permaneçam afastados uns dos outros. Isto significa que nós precisamos de funções em regiões do espaço diferentes das utilizadas nos cálculos Hartree-Fock. Como as funções SCF expandem apenas o espaço ocupado, nós podemos adicionar diferentes regiões do espaço, por exemplo, ao admitirmos os “orbitais virtuais” que estão desocupados na função SCF, na nossa nova função de onda. Esta é a maneira com a qual o método chamado *interação de configuração* introduz o efeito da correlação no problema.

O método da interação de configuração é bem simples de ser entendido, como pudemos ver. Mas não existem somente vantagens neste método, mas desvantagens também. Para uma molécula com N elétrons nós podemos construir:

$$\binom{2K}{N}, \quad (4.5)$$

onde K é o número de funções de base de um elétron usadas para expressar os orbitais moleculares. Destes determinantes,

$$\binom{N}{n} \binom{2K - N}{n}, \quad (4.6)$$

são n -excitados, ou seja n elétrons foram excitados dos orbitais ocupados para os orbitais desocupados na função de onda Hartree-Fock.

Para um conjunto de base típico 6-31G** e uma molécula pequena C_2H_6 , $K = 2(15) + 6(5) = 60$. Para $N = 18$ e $K = 60$, o número de configurações dado pela Equação (4.6) é igual a 1×10^{21} , de onde concluímos que um cálculo CI completo usando a base 6-31G** para o etano não é possível⁴. Poderíamos então tentar um cálculo com a base mínima STO-3G, para a qual $K = 2(5) + 6(1) = 16$; isto daria apenas 4.7×10^8 configurações. Este cálculo é possível de ser feito, mas seria uma perda de tempo. A experiência mostra que para obtermos uma porção substancial da energia de correlação, nós precisamos usar um conjunto de base maior.

Como um cálculo CI completo é impossível de ser realizado exceto para átomos e moléculas com alguns poucos átomos e ainda assim com uma base pequena, somos levados ao cálculo CI limitado. A forma mais comum deste cálculo é o CI-SD, onde apenas as excitações duplas e simples são levadas em conta. Só que ao fazermos um cálculo CI limitado, perdemos uma importante virtude do método CI que é a consistência com o tamanho. Um método quântico consistente com o tamanho é aquele para o qual a energia, e portanto o erro calculado para a energia, cresce proporcionalmente com o tamanho da molécula.

Consistência com o tamanho é importante sempre que moléculas de tamanhos substancialmente diferentes são comparadas, como, por exemplo, no cálculo da variação da energia numa reação de dissociação $A \rightarrow B + C$. Um caso especial da consistência com o tamanho é a consistência com o tamanho para sistemas infinitamente separados, que significa que o método fornece a energia de um sistema de duas ou mais moléculas infinitamente separadas igual à soma das energias das moléculas individuais.

⁴Estamos pensando nos recursos computacionais disponíveis no momento em que estamos escrevendo esta tese.

Para vermos que o método CI-SD não é consistente com o tamanho, basta considerarmos dois átomos de hélio infinitamente separados He^a e He^b . Se nós fizermos um cálculo CI-SD do He^a usando um conjunto completo, nós obteremos a energia exata E^a do He^a , já que o cálculo CI-SD é o mesmo que o cálculo CI completo para este sistema. De modo análogo para o He^b .

Agora consideremos um cálculo CI-SD com base completa para o sistema composto dos dois átomos infinitamente separados. Este sistema composto tem quatro elétrons e, portanto, um cálculo CI-SD não é equivalente a um cálculo CI completo. O cálculo CI-SD irá portanto fornecer uma energia superior à energia exata $E^a + E^b$ para o sistema composto. Sendo assim, o cálculo CI-SD não é consistente com o tamanho.

Muito embora o método CI-SD não seja consistente com o tamanho, ele ainda é variacional. Ou seja, a função de onda CI-SD é variacional e temos assegurado o fato de que o valor da energia obtida por este método não pode ser inferior ao valor exato.

Ao se ajustar cuidadosamente o tipo de função de onda a ser utilizada, é possível evitar os problemas de extensividade com o tamanho para um conjunto de sistemas. Por exemplo, um cálculo CI do Be_2 usando todas as configurações $^1\Sigma_g$ que podem ser formadas ao colocar quatro elétrons de valência nos orbitais $2\sigma_g$, $2\sigma_u$, $3\sigma_g$, $3\sigma_u$, $1\pi_u$ e $1\pi_g$, pode resultar em uma energia igual à duas vezes o valor da energia para um único átomo de Be, descrito pelas configurações em que dois elétrons de valência deste átomo estão colocados em orbitais $2s$ e $2p$, de todas as maneiras possíveis, consistente com a simetria 1S .

Tais escolhas especiais de configurações dão origem a o que chamamos de cálculos MCSCF ou CI de espaço-ativo-completo (CAS) [45].

Em geral, se o “monômero” usa configurações que estão n excitadas em relação a configuração dominante, para uma descrição precisa da correlação eletrônica, um cálculo variacional extensivo com o tamanho sobre o “dímero” irá requerer a inclusão de configurações que estão $2n$ excitadas com respeito a configuração dominante usada no cálculo do monômero. Para realizarmos um cálculo variacional e extensivo com o tamanho sobre espécies contendo M monômeros, portanto, precisamos da inclusão de configurações que estão $M \times n$ excitadas relativamente a configuração do monômero (onde foram incluídas configurações n excitadas).

4.3 Mais um Método Pós Hartree-Fock: A Teoria de Perturbação de Møller-Plesset

4.3.1 Introdução

Em nossos cálculos que apresentaremos a seguir, utilizamos os métodos pós-Hartree-Fock em duas situações: No estudo da geometria e das propriedades dos estados excitados dos 9-Antril-Oligotiofenos e no cálculo das cargas eletrostáticas que foram utilizadas nas simulações de Monte Carlo. No primeiro caso, foi importante sabermos das características do método utilizado (o CI-Singles) e, por isso, dedicamos uma seção para este método no começo deste capítulo. No segundo caso, utilizamos a teoria de Møller-Plesset de segunda ordem (MP2) apenas para obtermos um resultado (as cargas eletrostáticas nos átomos) mais confiável. Sendo assim, faremos apenas uma pequena introdução sobre mais este método pós-Hartree-Fock e deixaremos os detalhes para serem consultados nas referências.

É importante mencionarmos outro importante motivo de apresentarmos a teoria de perturbação de Møller-Plesset: esta teoria ilustra de maneira clara como a teoria de perturbação que aprendemos nos cursos básicos de Mecânica Quântica, pode ser utilizada na obtenção de propriedades eletrônicas do estado fundamental de sistemas de muitos átomos com a precisão que se desejar.

Os físicos e químicos desenvolveram vários métodos de teoria de perturbação para tratar sistemas de partículas interagentes (núcleons em núcleos; átomos em um sólido; elétrons em um átomo ou molécula), e estes métodos constituem o que chamamos de *teoria de perturbação de muitos corpos* (MBPT, do inglês, *Many-Body Perturbation Theory*). As aplicações da teoria de perturbação de Møller-Plesset^[51] (MPPT, do inglês, *Møller-Plesset Perturbation Theory*) só tiveram início em 1975, com o trabalho de Pople e colaboradores^[48] e Bartlett^[52] e colaboradores.

Como vimos no Capítulo 3, a equação de Hartree-Fock pode ser escrita em termos do operador de Fock como:

$$f(1)\chi_a(1) = \epsilon_a\chi_a(1), \quad (4.7)$$

onde,

$$f(1) = h(1) + \sum_b [J_b(1) - K_b(1)]. \quad (4.8)$$

O Hamiltoniano não perturbado da teoria MPPT é tomado como sendo a soma dos operadores de Fock de um elétron, como apresentados na Equação (4.8):

$$\mathcal{H}^0 \equiv \sum_i f(i). \quad (4.9)$$

A função de onda Hartree-Fock do estado fundamental, Φ_0 , é um determinante de Slater $|\chi_1\chi_2\dots\chi_N|$ dos *spin*-orbitais. Este determinante de Slater é um produto anti-simetrizado dos *spin*-orbitais e, quando expandido, é uma soma de $N!$ termos, onde cada termo envolve uma permutação diferente de cada um dos elétrons entre os diferentes *spin*-orbitais. Cada termo na expressão de Φ_0 é uma auto-função do Hamiltoniano MPPT não-perturbado \mathcal{H}^0 . Como Φ_0 é uma combinação linear destes termos, Φ_0 é uma auto-função de \mathcal{H}^0 com autovalor:

$$\mathcal{H}^0\Phi_0 = \left(\sum_{i=1}^N \epsilon_i \right) \Phi_0. \quad (4.10)$$

As auto-funções do Hamiltoniano não perturbado \mathcal{H}^0 são as funções de onda de ordem zero (não perturbadas), de modo que a função de onda Hartree-Fock do estado fundamental é uma função de onda de ordem zero. Mas existem outras auto-funções de \mathcal{H}^0 . O operador hermitiano $f(1)$ tem um conjunto completo de auto-funções e estas são todos os possíveis *spin*-orbitais da molécula; os N *spin*-orbitais de mais baixa energia estão ocupados, e existe um número infinito de orbitais não ocupados (ou virtuais). O operador $\mathcal{H}^0 = \sum_{i=1}^N f(i)$ é a soma dos operadores $f(i)$, e assim as auto-funções de \mathcal{H}^0 são todos os produtos possíveis de quaisquer N *spin*-orbitais. No entanto, a função de onda precisa ser anti-simétrica, de modo que precisamos anti-simetrizar estas funções de onda de ordem zero formando determinantes de Slater. Sendo assim, as funções de onda de ordem zero são todos os determinantes de Slater formados usando quaisquer dos N infinitos *spin*-orbitais possíveis de serem feitas.

A perturbação \mathcal{H}' é a diferença entre o verdadeiro Hamiltoniano eletrônico molecular, \mathcal{H} , e o Hamiltoniano não perturbado \mathcal{H}^0 . Ou seja, como apresentamos no Capítulo (3):

$$\mathcal{H}' = \mathcal{H} - \mathcal{H}^0 = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^N [J_j(i) - K_j(i)]. \quad (4.11)$$

A primeira correção de MP na energia do estado fundamental, $E_0^{(1)}$ é:

$$E_0^{(1)} = \langle \Phi_0 | \mathcal{H}' | \Phi_0 \rangle. \quad (4.12)$$

Temos então que:

$$E_0^{(0)} + E_0^{(1)} = \langle \Phi_0 | \mathcal{H}^0 | \Phi_a \rangle + \langle \Phi_0 | \mathcal{H}' | \Phi_a \rangle = \langle \Phi_0 | \mathcal{H} | \Phi_a \rangle. \quad (4.13)$$

Mas $\langle \Phi_0 | \mathcal{H} | \Phi_a \rangle$ é a integral variacional para a função de onda Hartree-Fock Φ_0 , e portanto é igual à energia de Hartree-Fock, E_{HF} . Podemos ver isto de outra forma. Sendo \mathcal{H}^0 a soma dos operadores de Fock, a energia $E_0^{(0)}$ nada mais é que a soma das energias orbitais ϵ_i . Ou seja,

$$E_0^{(0)} = \sum_i \epsilon_i. \quad (4.14)$$

Mas $E_0^{(1)}$ é dada por:

$$\begin{aligned} E_0^{(1)} &= \langle \Phi_0 | \mathcal{H}' | \Phi_0 \rangle \\ &= \langle \Phi_0 | \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} | \Phi_0 \rangle - \langle \Phi_0 | \sum_i v^{HF}(i) | \Phi_0 \rangle \\ &= \frac{1}{2} \sum_{ab} \langle ab || ab \rangle - \sum_a \langle a | v^{HF} | a \rangle \\ &= -\frac{1}{2} \sum_{ab} \langle ab || ab \rangle \end{aligned} \quad (4.15)$$

E, das equações (3.57) e (3.58), podemos concluir que a energia Hartree-Fock é dada por:

$$\begin{aligned} E_0 &= \sum_a^N \langle a | h | a \rangle + \frac{1}{2} \sum_a^N \sum_a^N \langle ab || ab \rangle \\ &= \sum_a^N \epsilon_a - \frac{1}{2} \sum_a^N \sum_a^N \langle ab || ab \rangle, \end{aligned} \quad (4.16)$$

ou seja, a energia Hartree-Fock é a soma das energias de ordem zero e de primeira ordem:

$$E_{HF} = E_0^{(0)} + E_0^{(1)} = \sum_a^N \epsilon_a - \frac{1}{2} \sum_{ab}^N \langle ab || ab \rangle. \quad (4.17)$$

Portanto, a primeira correção à energia de Hartree-Fock ocorre em segunda ordem da teoria de perturbação. Esta correção é dada por:

$$E_0^{(2)} = \sum_{s \neq 0} \frac{|\langle \Phi_0 | \mathcal{H}' | \Psi_0 \rangle|^2}{E_0^{(0)} - E_s^{(0)}}, \quad (4.18)$$

onde as funções Φ_0 são todos os possíveis determinantes de Slater formados pelos N diferentes *spin*-orbitais. Seja $a, b, c \dots$ os índices que denotam os *spin*-orbitais no estado fundamental Hartree-Fock e r, s, t, \dots os índices que denotam os orbitais virtuais. Cada função de onda não perturbada pode ser classificada pelo número de *spin*-orbitais virtuais que ela contém; este número é chamado de *nível de excitação*. Seja Φ_a^r um determinante unicamente excitado que difere de Φ_0 apenas por um *spin*-orbital ocupado χ_a tendo sido substituído por um *spin*-orbital virtual χ_r . Assim, Φ_{ab}^{rs} , um determinante duplamente excitado, difere de Φ_0 por ter dois orbitais ocupados (χ_a e χ_b) substituídos por dois orbitais virtuais (χ_r e χ_s), e assim por diante.

Podemos mostrar que as integrais $\langle \Phi_a^r | \mathcal{H}' | \Phi_0 \rangle$ são todas nulas. Além disso, que $\langle \Phi_0 | \mathcal{H}' | \Phi_0 \rangle$ se anula para todos os determinantes Φ_0 cujo nível de excitação é superior a três. Este resultado segue das regras de Slater-Condon (ver Tabela 11.3 da Ref. [34]). Então, nós necessitamos considerar apenas as funções de onda com excitações duplas Φ_{ab}^{rs} para encontrar $E_0^{(2)}$. Aplicando os mesmos argumentos, podemos mostrar que também só precisamos destes determinantes para o cálculo da correção de primeira ordem da função de onda, $\Phi_0^{(1)}$.

A função de onda duplamente excitada Φ_{ab}^{rs} é uma autofunção de \mathcal{H}^0 com autovalor que difere do autovalor de Φ_0 pela substituição de ϵ_a e ϵ_b por ϵ_r e ϵ_s . Então, $E_0^{(0)} - E_s^{(0)}$ é igual a $\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_r - \epsilon_s$. Usando este resultado na Equação (4.18), juntamente com as regras de Slater-Condon, obtemos que:

$$E_0^{(2)} = \sum_{\substack{a < b \\ r < s}} \frac{|\langle \Phi_{ab}^{rs} | \mathcal{H}' | \Phi_0 \rangle|^2}{\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_r - \epsilon_s}. \quad (4.19)$$

Tomando a energia molecular como $E^{(0)} + E^{(1)} + E^{(2)} = E_{HF} + E^{(2)}$, obtemos um cálculo chamado de MP2 ou MBPT(2), onde o 2 indica a inclusão de correções até a segunda ordem.

Fórmulas para a correção da energia MP de terceira, quarta e ordens superiores já foram derivadas e algumas delas já se encontram disponíveis em pacotes de Química Quântica.

Em suma, para fazermos um cálculo MP, primeiramente escolhemos um conjunto de base e realizamos um cálculo SCF para obter Φ_0 , E_{HF} e os orbitais virtuais. Calculamos então $E^{(2)}$ (e, talvez, correções de ordem superior) calculando as integrais sobre os *spin*-orbitais em termos das integrais sobre as funções de base.

Os cálculos MP são muito mais rápidos que os cálculos CI, e são também bem mais utilizados. Além de sua eficiência computacional, pode-se mostrar que os cálculos MP, truncados em qualquer ordem, são consistentes com o tamanho (ver Seção 6.7.4 da Ref. [39]). Entretanto, a energia MP não é variacional e pode produzir uma energia abaixo do valor exato. Só que, atualmente, auto-consistência é visto como sendo mais importante que ser variacional.

No livro de Pople^[48], existe um conjunto de observações sobre a teoria de perturbação de Møller-Plesset que vale a pena serem citados aqui:

1. Não foi provado que a série perturbativa MP converge para a energia exata, mas cálculos feitos para a molécula da água e outras moléculas menores (que vão tão longe quanto MP48) apresentam convergência e indicam que “as séries de MP irão convergir para a maioria dos cálculos moleculares”^[53].
2. Os cálculos MP que usam conjuntos de base pequenos tem pouco valor prático. Por exemplo, ao usar-se o conjunto de base DZ+P num cálculo MP2, em moléculas de camada fechada, resultam tipicamente em 85% a 95% da energia de correlação^[54] e melhoram substancialmente a predição da geometria de equilíbrio e as previsões das frequências vibracionais.
3. A experiência mostra que na maioria dos cálculos que incluem a correlação eletrônica, o erro associado à truncagem da base é maior que o devido ao truncamento da série. Por exemplo, quando passamos da base 6-31G* para a base TZ2P, os erros nos comprimentos de ligação de equilíbrio previstos pelo cálculo MP2 são reduzidos por um fator de 2 ou 3^[55]. Mas, quando vamos de MP2/TZ2P para MP3/TZ2P, nenhuma melhora na precisão da geometria é obtida^[56].
4. Para sistemas de camada aberta, o cálculo MP2 se baseia numa função de onda SCF não-restrita, dando origem ao cálculo designado por UMP2, UMP3, e assim por diante. Funções de onda não-restritas não são autofunções de S^2 (como vimos na Seção 3.7) e esta contaminação de *spin* pode, às vezes, levar a sérios erros em quantidades calculadas usando a teoria UMP^[57].
5. Uma importante limitação da teoria de perturbação MP é que a mesma não é, em geral, aplicável para o cálculo de estados excitados. Devido a estas limitações, os cálculos MP não tornaram os cálculos CI obsoletos.

5.1 Espectroscopia Molecular: Uma Introdução

Neste capítulo, iremos apresentar alguns elementos básicos da espectroscopia molecular. A espectroscopia molecular é a motivação deste trabalho uma vez que estamos interessados, em primeiro lugar, em aplicar os métodos de química teórica para obter as geometrias e propriedades eletrônicas das moléculas de interesse, tanto para o estado fundamental quanto para o primeiro estado excitado. Em seguida, pretendemos simular o espectro ultra-violeta - visível (UV-VIS, daqui em diante) destes sistemas, para avaliar os mecanismos envolvidos na absorção e emissão de luz.

A discussão apresentada aqui não pretende ser completa. Nosso objetivo aqui é simplesmente o de introduzir alguns princípios da espectroscopia eletrônica e apresentar alguns fenômenos envolvidos na absorção e emissão de luz. Para uma abordagem mais completa, sugerimos as Referências [58] e [59]. É importante ressaltar que é comum utilizar a linguagem de partícula independente (como a utilizada na aproximação Hartree-Fock) na interpretação dos espectros eletrônicos, e será esta a linguagem que utilizaremos neste Capítulo.

5.2 Princípios de Espectroscopia Eletrônica

A espectroscopia eletrônica refere-se às transições entre estados eletrônicos. Uma transição muito comum nos sistemas com os quais trabalhamos é uma onde um elétron é promovido do orbital ocupado de mais alta energia, HOMO (do inglês, *Highest Occupied Molecular Orbital*) para o orbital desocupado de mais baixa energia LUMO (do inglês, *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*). A diferença de energia entre estes orbitais em moléculas orgânicas varia tipicamente entre 1.5 eV e 6 eV, e a transição correspondente dá origem a uma absorção nas regiões ultra-violeta e visível do espectro. Veja a Figura [3.3] para uma ilustração dos orbitais HOMO e LUMO e do *gap*.

Os orbitais moleculares usualmente são descritos em termos de uma combinação linear de orbitais atômicos, como destacamos na Seção 3.6 do Capítulo 3. A combinação dos orbitais $1s$ do hidrogênio atômico, por exemplo, resultam em dois orbitais do hidrogênio molecular - um orbital molecular ligante, $|\Psi_g\rangle$, e outro orbital molecular anti-ligante, $|\Psi_u\rangle$, comumente denotados pelos símbolos σ_s e σ_s^* , respectivamente (Ver Fig. [5.1] para ilustração). Os orbitais ligantes formados pela combinação linear dos orbitais atômicos $2p_x$ e $2p_y$ são denotados por σ_p e π_p , respectivamente, enquanto que os correspondentes aos orbitais anti-ligantes são denotados por σ^*p e π^*p . Estes símbolos são comumente abreviados como: σ , π , σ^* , π^* .

Outro tipo de orbital molecular que devemos analisar é o orbital não-ligante. Um exemplo deste pode ser encontrado nos compostos que contêm carbonilas, onde o par de elétrons isolados do oxigênio está acomodado no orbital não-ligante $2p$, localizado sobre o átomo de oxigênio. Os elétrons nos orbitais não-ligantes (orbitais n) podem ser promovidos para os orbitais σ^* e π^* de mais alta energia.

A posição relativa dos níveis de energia correspondente aos diversos tipos de orbitais moleculares nas moléculas orgânicas está ilustrada na Figura [5.2]. Os possíveis tipos de transições eletrônicas entre estes orbitais estão representadas por linhas verticais na Figura. A energia de um orbital não-ligante é geralmente maior que a dos orbitais σ ou π , mas menor que a dos orbitais anti-ligantes. Entretanto, existem casos (como o de moléculas que possuem um alto grau de conjugação) em que a energia do orbital π é maior que a do orbital n . Nestes casos, é necessário menos energia para promover uma transição $\pi \rightarrow \pi^*$ e a banda de absorção correspondente à transição $\pi \rightarrow \pi^*$ irá ocorrer num comprimento de onda maior que a da transição $n \rightarrow \pi^*$.

A maioria das espectroscopias de absorção de materiais orgânicos instaurados está baseada em transições de um elétron n ou π para o estado excitado π^* . Isto se deve principalmente ao fato de que os picos de absorção associados a estas transições se encontram numa região

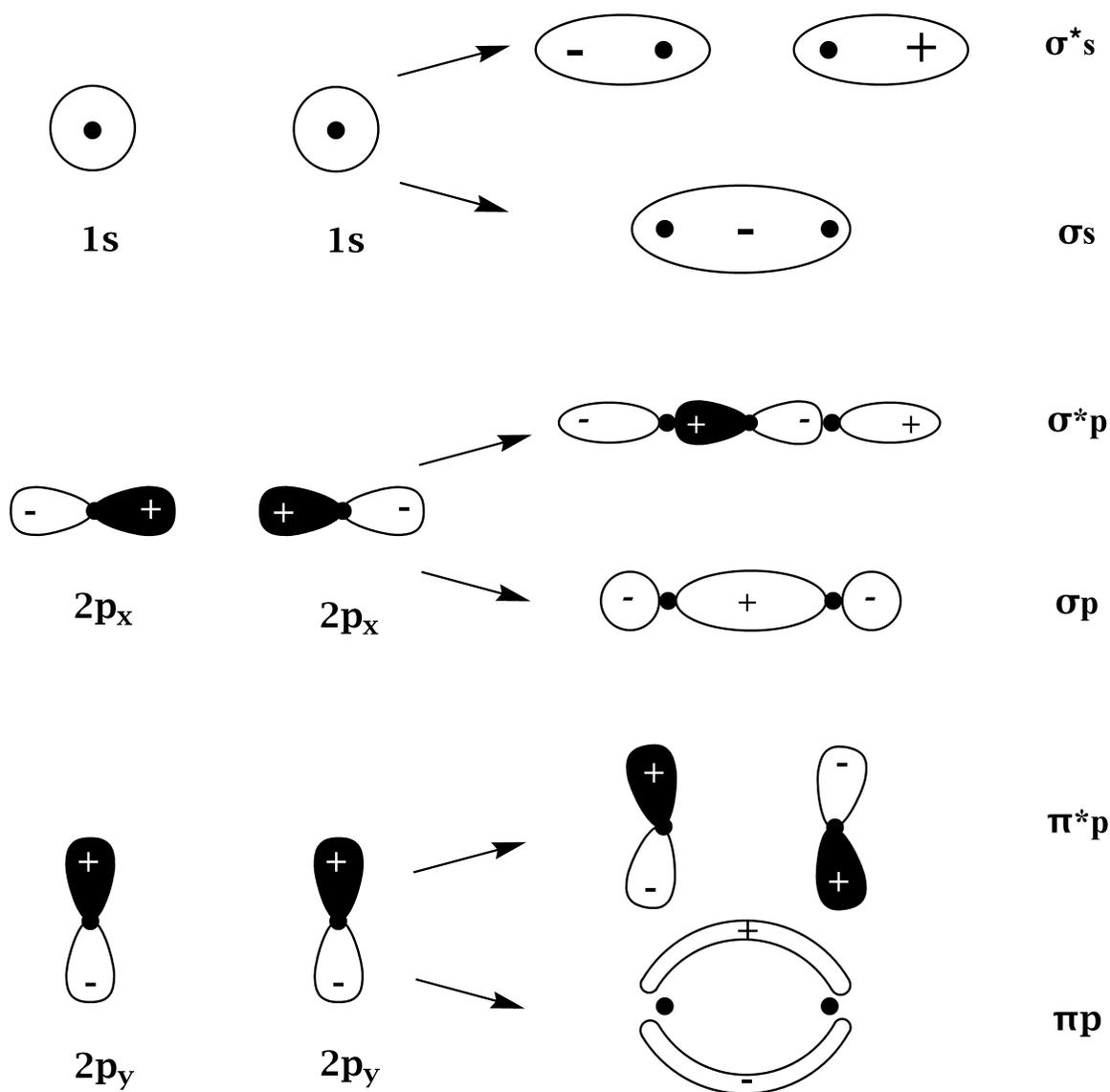


Figura 5.1: Orbitais moleculares formados pela combinação de orbitais atômicos.

experimentalmente conveniente do espectro (200 - 700 nm). Estas transições precisam de um grupo não saturado presente na molécula para prover os elétrons π .

O solvente no qual as moléculas de interesse estão dissolvidas tem um efeito importante sobre o espectro de absorção. Picos de absorção resultantes de transições $n \rightarrow \pi^*$ são, em geral, deslocados para comprimentos de onda mais curtos (deslocamento para o azul), com o aumento da polaridade do solvente.

Tabela 5.1: Tipos de radiação juntamente com a energia e o tipo de transição por esta promovido.

Tipo de Radiação	Energia (eV)	Tipo de Transição
Raios Gama	$> 1.2 \times 10^6$	nuclear
Raios-X	$1.2 \times 10^3 - 1.2 \times 10^6$	elétrons de caroço
Ultravioleta	$3.1 - 1.2 \times 10^3$	elétrons de valência
Visível	$1.7 - 3.1$	elétrons de valência
Infravermelho próximo	$5.0 \times 10^{-1} - 1.7$	elétron de valência vibrações moleculares
Infravermelho	$5.0 \times 10^{-2} - 5.0 \times 10^{-1}$	vibrações moleculares
Microondas	$1.2 \times 10^{-3} - 5.0 \times 10^{-2}$	rotações moleculares <i>flip</i> do elétron
Ondas de rádio	$< 1.2 \times 10^{-3}$	<i>flip</i> do elétron do núcleo

Na maioria dos casos, o inverso (isto é, o deslocamento para o vermelho) é visto para as transições $\pi \rightarrow \pi^*$. Isto é causado pelas forças de polarização atrativas entre o solvente e o meio absorvedor, proporcionando a estabilização tanto dos níveis ocupados como dos estados virtuais. Este efeito é maior para os níveis virtuais e então, a diferença de energia entre os estados virtuais e os ocupados é levemente reduzida, resultando num pequeno deslocamento para o vermelho (veja, por exemplo, a Fig. [6.9], no Cap. 6).

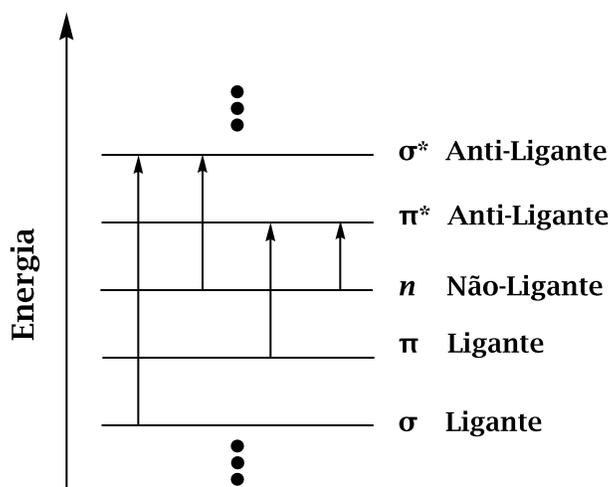
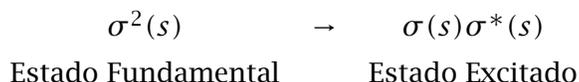


Figura 5.2: Energias relativas de orbitais moleculares e possíveis transições entre os orbitais.

A promoção de um elétron de um orbital de mais baixa energia para um orbital de mais alta energia dá origem a um estado excitado da molécula. A configuração eletrônica, no estado fundamental e no estado excitado, da molécula de hidrogênio, por exemplo, pode ser representada como segue:



Se a molécula for estável no estado excitado, isto é, se ela não se dissociar em seus átomos¹, então as propriedades do estado excitado podem ser diferentes das propriedades do estado fundamental. Por exemplo: a energia de dissociação, a separação internuclear e a frequência natural de vibração diferirão para os dois estados.

A função energia potencial para uma molécula diatômica pode ser representada por uma curva, como mostrada na Figura (5.3), para um estado excitado e para o fundamental. O princípio de Franck-Condon estipula que a separação internuclear dos átomos não muda durante uma transição eletrônica². Uma transição do estado fundamental para um estado excitado pode ser representada por uma linha vertical conectando as curvas de energia potencial destes dois estados.

A temperatura ambiente, a energia vibracional de quase todas as moléculas corresponde à energia do mais baixo nível vibracional ($V = 0$), e transições do estado fundamental eletrônico podem ser consideradas como sendo originadas deste nível. Não existem regras de seleção gerais que governam a mudança no número quântico vibracional quando se passa do estado fundamental para um estado excitado. As transições do nível $V = 0$, do estado fundamental, para qualquer nível do estado excitado são possíveis.

A intensidade de uma banda de absorção é dependente do valor do momento de transição (que será discutido na Seção 5.2.1) e este valor pode ser alto se a separação internuclear no instante da transição é tal que a transição ocorre entre estados prováveis da molécula. A probabilidade de uma molécula ter uma separação internuclear particular é dada pelo quadrado da função de onda vibracional do sistema, como pode ser visto na Figura (5.3).

¹No caso da molécula do hidrogênio, para primeiro estado excitado, $(1\sigma_g)(1\sigma_u)$, a curva da energia potencial em função da distância internuclear não tem mínimo (ver Fig. 13.18 da Ref. [34] e, por conseguinte, teremos a dissociação da molécula caso ela seja promovida para este estado.

²Mais precisamente: Classicamente, a aproximação de que uma transição eletrônica é mais provável de acontecer sem uma mudança nas posições dos núcleos em uma molécula e sua vizinhança, é chamado de princípio de Frank-Condon^[60].

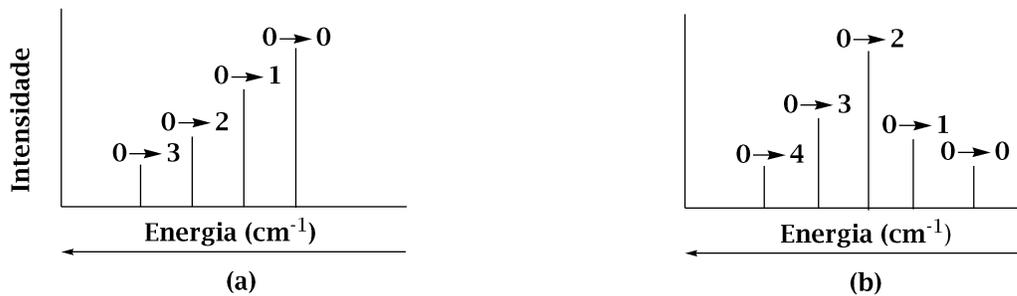
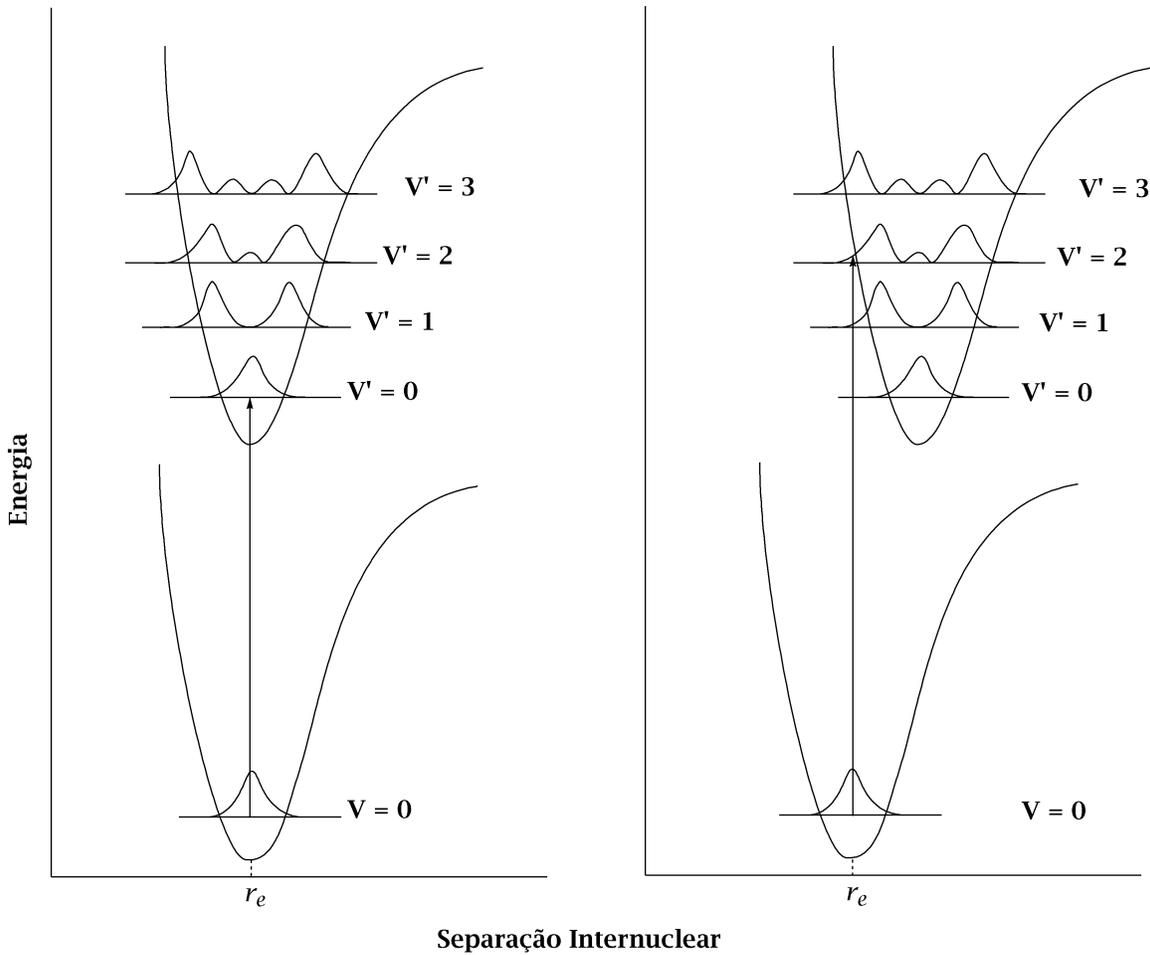


Figura 5.3: Relação entre a função energia potencial, os níveis vibracionais, as funções de probabilidade vibracional e o espectro de absorção de uma molécula diatômica.

A separação internuclear mais provável para moléculas no nível $V = 0$ do estado fundamental está próxima da separação internuclear, r_e . Se a função probabilidade para um nível vibracional, no estado excitado, tem um máximo na separação internuclear correspondente igual a r_e , então o momento de transição para uma transição deste tipo será grande e uma banda intensa será observada no espectro. O exame da Figura (5.3), onde o estado fundamental e excitados têm a mesma separação internuclear, mostra que a linha vertical, representando a transição $0 \rightarrow 0$, conecta estados de máxima probabilidade. Portanto, a banda no espectro de absorção representando a transição $0 \rightarrow 0$ terá intensidade máxima.

À medida que o número quântico vibracional do estado excitado V' aumenta, a função probabilidade aumenta próximo aos pontos de retorno (intersecção entre as linhas horizontais e a curva de energia potencial) e decresce entre estes pontos. A separação inter-nuclear máxima, no nível $V = 0$ do estado fundamental, corresponde à região central dos níveis V' . Neste caso, transições a partir do nível $V = 0$ para níveis com V' crescentes irá se tornar cada vez menos prováveis, uma vez que os estados de probabilidade máxima nos níveis V' irão ocorrer para separações que diferem cada vez mais da separação de equilíbrio internuclear do estado fundamental. O espectro de absorção será, portanto, uma progressão de bandas vibrônicas de intensidade decrescente (ver Fig. (5.3a)).

Quando a separação internuclear de equilíbrio no estado excitado é maior que a do estado fundamental, as curvas podem ser deslocadas uma com relação às outras como na Figura (5.3b). No exemplo apresentado na referida Figura, a linha vertical do nível $V = 0$ intercepta a curva de energia potencial para o estado excitado no ponto de retorno para o nível $V' = 2$. Do ponto de vista clássico, a probabilidade de termos uma separação internuclear correspondente àquela onde ocorre o ponto de retorno é um máximo, já que a molécula passa a maior parte do tempo neste ponto, ao longo de uma vibração. A linha que representa a transição de um nível $V = 0$ para um nível $V' = 2$, portanto, conecta estados de máxima probabilidade. Isto fará com que a banda correspondente no espectro seja a mais intensa. A probabilidade de transição para outros níveis no estado excitado irá decrescer à medida que o número quântico vibracional, V' , cresce ou decresce do valor 2. O espectro parecerá como uma progressão de bandas vibrônicas de intensidade decrescente em ambos os lados da banda representando a transição $0 \rightarrow 2$, como mostrado na Figura (5.3b).

5.2.1 Regras de Seleção, a Aproximação de Dipolo Elétrico e o Momento de Transição

Muito embora seja difícil descrever com precisão as regras de seleção para as transições eletrônicas sem a ajuda da Teoria de Grupos, tentaremos fazer aqui uma apresentação qualitativa do papel destas regras. Para uma descrição mais completa, sugerimos a Referência [59].

Uma transição eletrônica que conecta um estado i a um estado f é permitida se a integral:

$$\langle \Psi_i | \hat{O} | \Psi_f \rangle \quad (5.1)$$

não for nula; sendo \hat{O} o operador apropriado: o operador momento de dipolo, $\hat{\mu}$, para as transições do tipo E1; o operador momento de quadrupolo $\hat{\Theta}$, para as transições do tipo E2; e o operador momento angular \hat{L} , para as transições do tipo M1.

Salientamos neste ponto que os espectros de absorção calculados teoricamente, que serão apresentados no Capítulo 7, baseiam-se na aproximação de dipolo elétrico, sendo portanto o operador momento de dipolo elétrico o que será considerado como operador \mathcal{O} em nossos cálculos.

As funções de onda Ψ_i e Ψ_f , como vimos anteriormente, podem ser expressas como determinantes de Slater que, por sua vez, são montados como combinações lineares de orbitais atômicos (LCAO).

A simetria destas funções de onda é encontrada pelo produto direto das simetrias dos orbitais ocupados. A transição $i \rightarrow f$ será permitida se o produto direto triplo, $\Gamma_i \otimes \Gamma_{\hat{O}} \otimes \Gamma_f$, for igual ou contiver a representação totalmente simétrica [59].

Pode-se mostrar que a regra de seleção para o momento angular de *spin* é $\Delta S = 0$ [59]. Isto implica que as transições partindo de um estado singleto (triplete) e chegando num estado triplete (singleto) são proibidas por esta regra de seleção.

Esta regra de seleção é independente do fato da transição ser do tipo E1 ou E2, já que nenhum operador de transição depende do *spin*.

Apesar da existência uma regra de seleção de *spin*, existem vários processos que podem fazer com que esta regra de seleção seja violada. Um deles é o acoplamento *spin*-órbita. A cor púrpura do iodo I_2 é resultante da emissão, no visível, devido a várias transições superpostas, duas delas envolvendo o estado fundamental, que é singleto, e os excitados tripletos. Estas transições são possíveis porque o acoplamento *spin*-órbita mistura o caráter de alguns estados triplete em estados singletos e vice-versa.

Na aproximação de Born-Oppenheimer, as funções de onda do estado fundamental e do estado excitado podem ser escritas como o produto de das funções eletrônica e vibracional:

$$\Psi_{g,v''} = \psi_g(r; R) \chi_{v''}^g(R). \quad (5.2)$$

$$\Psi_{e,v'} = \psi_e(r; R) \chi_{v'}^e(R). \quad (5.3)$$

onde a função de onda eletrônica do estado fundamental, $\psi_g(r; R)$, e a do estado excitado, $\psi_e(r; R)$, dependem parametricamente da distância internuclear R , e as funções de onda vibracionais do estado fundamental, $\chi_{v''}^g$, e do estado excitado, $\chi_{v'}^e$, dependem da função energia potencial para estes estados, respectivamente, como vimos na Seção 3.2.

O momento de transição para uma transição permitida pelo operador momento de dipolo (E1), é calculado segundo a expressão:

$$\mu_{g v'', e v'} = \int dR \int d\mathbf{r} \psi_g(r; R) \chi_{v''}^g(R) \hat{\mu} \psi_e(r; R) \chi_{v'}^e(R). \quad (5.4)$$

onde o momento de dipolo, como podemos ver na equação abaixo, depende das coordenadas eletrônicas e nucleares:

$$\begin{aligned} \hat{\mu} &= -e \sum_i \mathbf{r}_i + e \sum_{\alpha} Z_{\alpha} \mathbf{R}_{\alpha} \\ &= \hat{\mu}_{e1.} + \hat{\mu}_{nuc1.} \end{aligned} \quad (5.5)$$

Consideremos inicialmente a integral sobre o segundo termo. Este termo depende apenas das coordenadas nucleares. Quando o elemento de matriz deste operador, $\hat{\mu}_{nuc1.}$, entre o estado fundamental e o estado excitado é calculado, a função de onda eletrônica pode ser colocada em evidência e integrada apenas sobre as coordenadas eletrônicas, para obtermos:

$$\int d\mathbf{r} \psi_g(r; R) \psi_e(r; R) = 0, \quad (5.6)$$

devido à ortogonalidade do estado fundamental em relação ao estado excitado. Sendo assim, precisamos apenas nos preocupar com a parte eletrônica do operador momento de transição. Dizemos que a parte nuclear *não conecta dois estados de Born-Oppenheimer*.

Vamos inicialmente integrar sobre as coordenadas eletrônicas e, em seguida, sobre as coordenadas nucleares. Sendo assim:

$$\begin{aligned}\mu_{g\nu'',e\nu'} &= \int dR \left\{ \int dr \psi_g(r;R) \hat{\mu}_{e1} \psi_e(r;R) \right\} \chi_{\nu''}^g(R) \chi_{\nu'}^e(R) \\ &= \int dR \mu_{ge}(R) \chi_{\nu''}^g(R) \chi_{\nu'}^e(R).\end{aligned}\quad (5.7)$$

O momento de transição eletrônico, $\mu_{ge}(R)$, depende de R devido à dependência paramétrica da função de onda eletrônica sobre a separação internuclear. É comum fazer a aproximação de Condon, na qual o momento de transição eletrônico para a absorção é calculado na geometria de equilíbrio do estado fundamental:

$$\mu_{ge}(R) = \mu_{ge}^0 \equiv \mu_{ge}(R_g''). \quad (5.8)$$

ou seja, expandimos $\mu_{ge}(R)$ numa série de Taylor em torno de $R = R_g''$ e tomamos apenas o primeiro termo.

Alternativamente, μ_{ge}^0 pode ser trocado por seu valor médio, $\bar{\mu}_{ge}$, considerando como sendo uma média sobre o intervalo de separações nucleares escolhido através de uma amostragem da função de onda vibracional.

Qualquer uma das aproximações tem como fim eliminar a dependência em R do momento de transição eletrônico. Assim, podemos reescrever o momento de transição para uma transição eletrônica como:

$$\begin{aligned}\mu_{g\nu'',e\nu'} &= \mu_{ge}^0 \int dR \chi_{\nu''}^g(R) \chi_{\nu'}^e(R) \\ &\equiv \mu_{ge}^0 \langle \nu'' | \nu' \rangle.\end{aligned}\quad (5.9)$$

Nos cálculos de espectro de absorção que apresentaremos no Capítulo 7, iremos calcular apenas μ_{ge}^0 , cujo módulo quadrado é proporcional à intensidade da transição, a qual chamamos de força de oscilador.

5.3 Transições Radiativas e Não-Radiativas

A absorção da radiação no ultra-violeta e no visível por uma molécula resulta na formação de estados de mais alta energia. Por exemplo, a absorção de radiação de comprimento de onda de 500 nm corresponde a um ganho energético de aproximadamente 2.5 eV, enquanto que a absorção de radiação de comprimento de onda de 200 nm corresponde a um ganho energético de aproximadamente 6.2 eV. Naturalmente, tais estados de mais alta energia têm vida razoavelmente curta e a molécula rapidamente volta para o estado fundamental através da perda da energia excedente. Existem dois tipos de processos de dissipação de energia pelos quais as moléculas podem perder a energia absorvida. Um tipo é chamado o *processo radiativo*, já que a energia é perdida por emissão de energia radiante, enquanto o outro é classificado como um *processo não-radiativo*, uma vez que nenhuma radiação é emitida durante a conversão de energia do estado excitado para o estado fundamental. A Figura (5.4) ilustra o que acabamos de apresentar.

5.3.1 Processos Radiativos

A multiplicidade de um estado de uma molécula é igual a $2S + 1$, onde S , o momento angular de *spin* da molécula. Para um estado em que todos os elétrons na molécula estão formando pares, S será igual a zero e a multiplicidade do estado será, portando, a unidade. Tal estado é definido como *estado de singleto* e atribuído o símbolo S_n . Na maioria das moléculas orgânicas, os elétrons estão emparelhados no estado fundamental da molécula e este estado é simbolizado por S_0 .

A excitação de uma molécula orgânica é geralmente acompanhada pela promoção de um único elétron para um estado não ocupado de energia orbital superior. A orientação do *spin* eletrônico pode ser mantida ou revertida após uma excitação. No primeiro caso, o estado excitado da molécula tem todos os elétrons emparelhados em orbitais, exceto dois, que estão em orbitais diferentes mas que têm *spins* opostos. Neste caso, a multiplicidade de *spin* ainda é igual a um, já que a soma dos números quânticos de *spin* ainda é zero, e o estado é chamado um *estado excitado singleto* (S_1, S_2, \dots). Se a orientação do *spin* do elétron promovido for revertida após a excitação, então a multiplicidade será três, já que agora S é igual a unidade, e o estado é chamado de um *estado excitado tripleto* (T_1, T_2, \dots). Para cada estado excitado singleto existe sempre um estado excitado tripleto de menor energia. A energia mais baixa do estado de tripleto em relação ao singleto pode ser entendida facilmente ao olharmos para a Equação (3.50), do Capítulo 3. Desta equação fica claro que o termo de troca, $\langle ab|ab \rangle$, abaixa a energia do orbital mas ele só não é

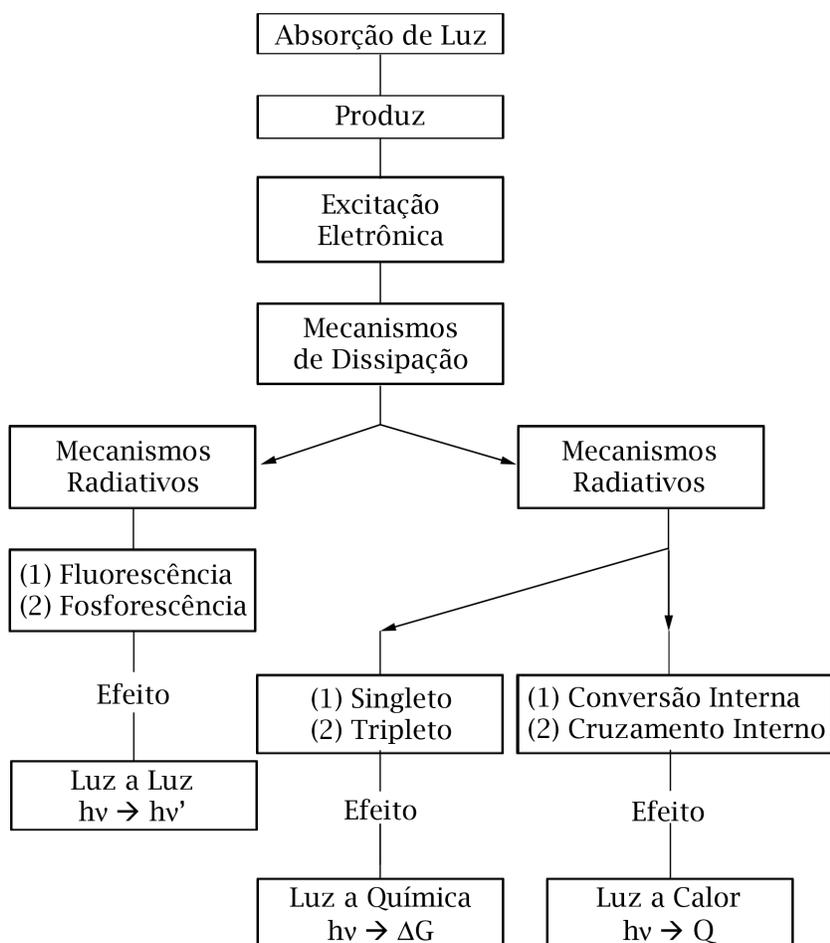


Figura 5.4: Mecanismos de absorção e dissipação de luz.

nulo se os *spins* em $|\chi_a\rangle$ e $|\chi_b\rangle$ forem paralelos. Este é exatamente o caso do estado de tripleto. As energias relativas de estados singletos e tripletos de moléculas típicas estão mostradas no diagrama de níveis da Figura (5.5).

Uma vez que uma molécula está num estado excitado, a possibilidade de uma transição radiativa para o estado fundamental é possível. A emissão pode ser estimulada ou espontânea.

No caso onde não existe mudança no número quântico de *spin*, $\Delta S = 0$, a emissão espontânea é chamada de fluorescência^[59]. Para a maioria das moléculas, que têm um estado fundamental de camada fechada, a fluorescência é uma transição de um estado singlete para outro também singlete ou de um estado tripleto para outro também tripleto. A fosforescência, por outro lado, é uma emissão onde existe uma mudança no número quântico de *spin*^[59]. É importante salientar

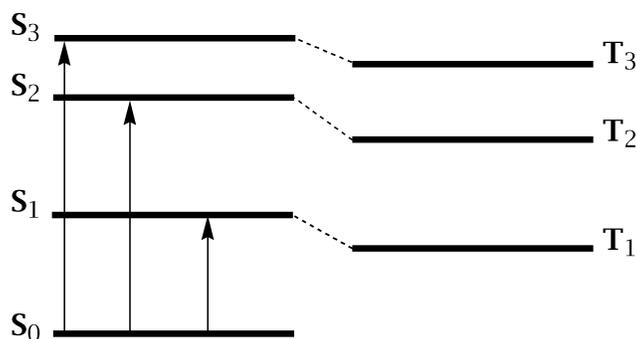


Figura 5.5: Energias relativas dos estados de singlete e triplete em uma molécula típica.

que a fluorescência é uma emissão rápida, enquanto que a fosforescência é uma emissão lenta.

A relação entre o espectro de absorção de fosforescência e fluorescência, para uma molécula com um estado fundamental singlete, está ilustrada na Figura (5.6). Após a absorção de radiação, a molécula pode ser excitada para um nível vibracional superior do primeiro estado excitado singlete ou acabar neste nível após a desativação a partir de um nível de energia superior. O excesso de energia vibracional é rapidamente perdido por uma desativação por colisão e a molécula finaliza no nível vibracional mais baixo antes que a fluorescência seja emitida. A fluorescência dá-se pela transição do nível vibracional mais baixo do primeiro estado excitado singlete para os vários níveis vibracionais do estado fundamental. Podemos ver na Figura (5.6) que existe uma relação muito próxima entre o espectro de absorção e o espectro de fluorescência. O espaçamento entre as bandas no espectro de absorção é igual a diferença de energia entre os níveis vibracionais do estado excitado, enquanto que entre as bandas do espectro de fluorescência, é igual a diferença de energia entre os níveis vibracionais do estado fundamental.

A fosforescência resulta de uma transição radiativa do estado vibracional mais baixo do primeiro estado triplete para os vários níveis vibracionais do estado fundamental. Como a energia do estado triplete de mais baixa energia é menor que a do estado excitado singlete de mais baixa energia, a fosforescência ocorre em comprimentos de onda maiores que o da fluorescência. As transições entre os estados de diferente multiplicidade são proibidas por regras de seleção e conseqüentemente a fosforescência é geralmente menos intensa. Por outro lado, a fluorescência é geralmente mais intensa, já que ela corresponde a uma transição entre estados de mesma multiplicidade. Além da diferença de intensidade, a fluorescência difere da fosforescência no fato que a fluorescência é geralmente emitida depois de 10^{-12} s - 10^{-9} s que a luz que excitou o sistema foi suprimida, enquanto que a fosforescência pode ser emitida em períodos que podem chegar

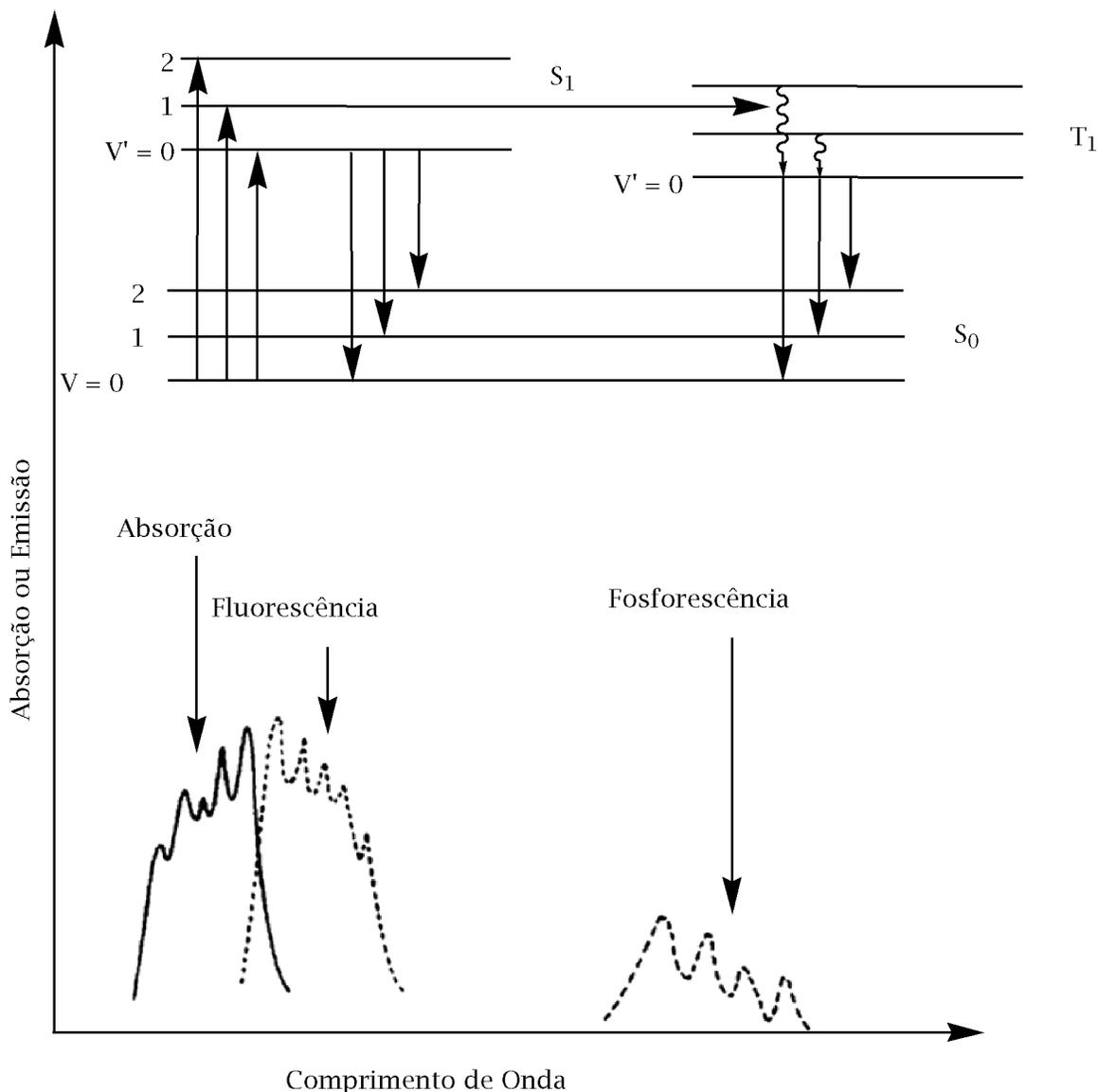


Figura 5.6: Relação entre o espectro de absorção, de fluorescência e de fosforescência de uma molécula.

até vários segundos depois que a luz usada para excitar o sistema foi suprimida.

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

5.3.2 Transições Não-Radiativas

A maioria dos compostos não exibe fluorescência nem fosforescência e para aqueles que exibem, a energia re-emitida tanto por um processo quanto pelo outro é geralmente menor que a energia absorvida. Obviamente, existem outros processos através dos quais a energia pode ser transformada de modo a retornar a molécula ao seu estado fundamental. São estes processos que discutiremos agora.

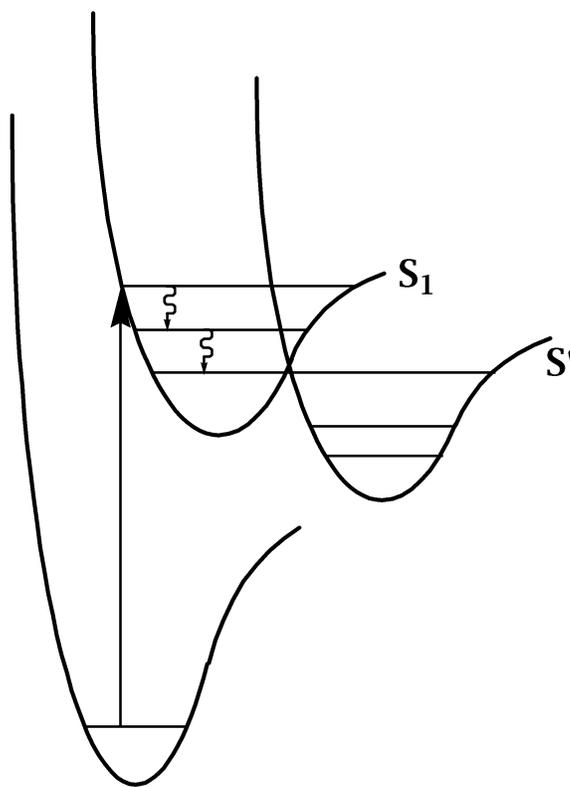


Figura 5.7: Dissipação não radiativa de energia.

Ao absorver radiação, uma molécula pode ser excitada do mais baixo nível vibracional do estado fundamental para um nível vibracional mais elevado de qualquer estado excitado. Para moléculas em solução, as colisões moleculares com o solvente resultam numa rápida desativação do estado excitado, provavelmente de um nível vibracional por vez, com a energia vibracional sendo transferida para o solvente como energia cinética. Este processo é representado para uma molécula diatômica pelas setas onduladas na Figura (5.7). Se outra curva de energia potencial cruza a do estado excitado (o que chamamos de *cruzamento interno*) então, durante um processo

de desativação vibracional, a molécula, no percurso de uma vibração, passará pelo ponto de intersecção das curvas. No ponto de cruzamento, a molécula pode mudar para a configuração representada pela curva de energia potencial S' , ou pode ficar na configuração representada pela curva de energia potencial representada por S_1 . Se a molécula permanecer na configuração representada por S_1 , então o processo de desativação vibracional irá continuar até que outro ponto de cruzamento seja atingido. A mudança de um estado excitado para outro é conhecida como “conversão interna”. Para moléculas poliatômicas, pode existir uma série de superfícies de energia potencial que se cruzam, e se uma destas superfícies cruzar a superfície de energia potencial do estado fundamental, então a molécula poderá, eventualmente, retornar ao estado fundamental por uma sucessão de conversões internas.

Conseqüentemente, a molécula pode voltar para o estado fundamental antes que qualquer emissão de radiação aconteça. Se uma molécula for inicialmente excitada para um estado de energia eletrônica com energia mais alta que o primeiro estado excitado, então ela quase que certamente irá retornar ao primeiro estado excitado antes que haja tempo de ocorrer uma emissão de radiação. Entretanto, uma vez no primeiro estado excitado, a energia remanescente pode ser perdida tanto por processos radiativos quanto por processos não radiativos.

5.4 Cálculos Teóricos de Espectros Eletrônicos

Como vimos anteriormente, são dois os estados importantes no mecanismo de absorção e emissão de luz: *o estado fundamental* e *o primeiro estado excitado*. Para simularmos os espectros de absorção, precisamos obter a configuração geométrica e eletrônica do estado fundamental do nosso sistema. A teoria de Hartree-Fock tem sido utilizada com sucesso para este cálculo nos sistemas que não têm algum tipo de “patologia” conhecida. O problema maior se encontra na determinação da geometria e configuração eletrônica do primeiro estado excitado. Este é um dos objetivos desta tese: estudar como podemos obter a geometria e a configuração eletrônica de moléculas em seus primeiros estados excitados.

Uma vez determinada a geometria do primeiro estado excitado, podemos usar a aproximação de Frank-Condon da transição vertical e assim teremos que a absorção de energia pelo sistema, no seu estado excitado, é equivalente à emissão de energia. Dessa forma, utilizando o mesmo método teórico para calcular o espectro de absorção, podemos calcular o espectro de emissão.

Um ponto que devemos salientar é que, com os métodos de Química Quântica, podemos simular uma quantidade muito pequena dos efeitos envolvidos no mecanismo de emissão e absorção

de luz. Por exemplo, ainda é complicado, para não dizer impossível, simular as transições não-radiativas de um sistema. Algo mais simples, como o efeito do solvente, tem se tornado possível de ser simulado por causa do aumento do poder de processamento dos computadores. No entanto, não conhecemos nenhum método, capaz de ser aplicado aos sistemas de nosso interesse, que permita a otimização de geometria e o cálculo das propriedades de estados excitados na presença do solvente.

Os resultados obtidos por métodos de Química Quântica que não levam em conta os efeitos de solvente devem ser comparados aos resultados em fase gasosa. Em certos casos, estes resultados são também comparáveis com experimentos em solventes apolares^[61]. Para irmos mais além, podemos tentar simular o efeito do solvente através da aplicação de um campo elétrico, por exemplo.

Motivação da Tese e Apresentação dos Problemas

6.1 Introdução

Neste Capítulo, iremos inicialmente expor a motivação do estudo dos problemas que discutiremos nesta tese. Em seguida, apresentaremos estes problemas: a fluorescência dupla em 9-antril-oligotiofenos (9A-T_n, daqui em diante) e a adsorção de moléculas orgânicas em uma superfície de grafite.

Numa pequena revisão da literatura, apresentaremos os resultados experimentais e teóricos disponíveis sobre estes problemas, que motivaram e nortearam nosso trabalho.

Começaremos pela motivação do estudo das propriedades eletrônicas e espectroscópicas de oligotiofenos substituídos.

6.2 Motivação da Tese

6.2.1 Os Oligotiofenos

A era dos polímeros condutores teve início no final da década de 70, quando Alan Heeger^[62] e Alan MacDiarmid^[63] descobriram que o poliacetileno, $((CH)_x)$, sintetizado pelo método desenvolvido por Shirakawa^[64], aumentava enormemente sua condutividade através do processo de dopagem. Durante o processo de dopagem, um polímero orgânico, que é tanto um isolante ou semiconductor e tem uma pequena condutividade (tipicamente no intervalo de 10^{-10} a 10^{-5} S cm^{-1}) é convertido num polímero que está num regime de condução metálica, com condutividade no intervalo de 1 a 10^4 S cm^{-1} . É importante comentar que este processo de dopagem pode ser revertido com pouca ou nenhuma degradação ao polímero original^[63]. A estrutura característica essencial dos polímeros condutores é seu sistema π conjugado, que se estende por um número muito grande de unidades monoméricas.

Esta característica resulta num material cuja condutividade é altamente anisotrópica e tem sua maior componente ao longo da direção da cadeia. O poliacetileno é o modelo mais simples desta classe e, muito embora seja altamente instável em ambiente não controlado, tem sido bastante explorado teoricamente^[65] nas últimas décadas.

Os polieterociclos (Fig. [6.1(b)]) podem ser vistos como uma cadeia de carbono sp^2p_z , cuja estrutura é análoga a do *cis*-poliacetileno (Fig. [6.1(a)]), estabilizada por um heteroátomo (Fig. [6.1(b)]).

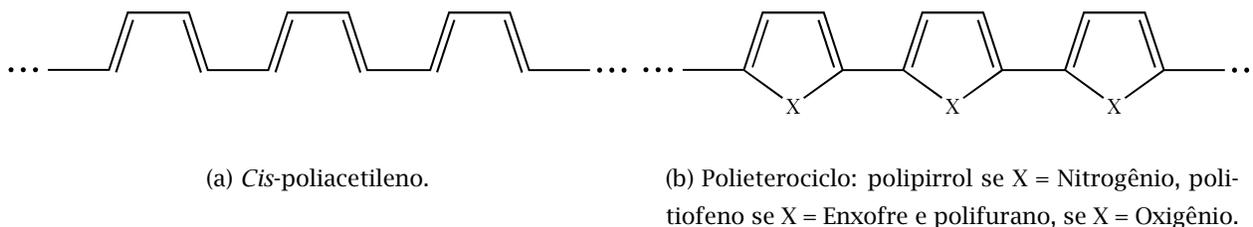


Figura 6.1: Comparação esquemática entre o *cis*-poliacetileno e os poli(heterociclos).

Os polietericiclos diferem do poliacetileno por seu estado fundamental não degenerado, relacionado a duas formas mesoméricas com energias diferentes, sendo estas formas a aromática e a quinóide. Eles também são mais estáveis à degradação pelo meio ambiente e sua versatilidade estrutural permite a modulação de suas propriedades eletrônicas e eletroquímicas pela manipulação de sua estrutura monomérica.

Dentre os polímeros condutores, o politiofeno tornou-se rapidamente alvo de interesse pois, do ponto de vista teórico, o politiofeno tem sido considerado como um modelo para o estudo de transporte de carga em polímeros condutores com um estado fundamental não degenerado, enquanto que por sua estabilidade à degradação, tanto de sua forma dopada quanto de sua forma não dopada, juntamente com sua versatilidade estrutural, conduziu a múltiplos desenvolvimentos com enfoque em aplicações tecnológicas conforme comentaremos a seguir.

Existem vários grupos de pesquisadores no mundo que exploram a versatilidade estrutural dos politiofenos a fim de sintetizar os mais variados tipos de sistemas com as mais variadas aplicações. Um deles é o grupo alemão do professor Franz Effenberger, que tem sintetizado sistemas muito interessantes. Um destes é um dispositivo conversor de luz molecular^[66], contendo o antraceno como um doador de elétrons, uma porfirina como um receptor de elétrons e um oligotiofeno conjugado como uma ponte entre o doador e o aceitador. Neste dispositivo, o antraceno serviria de antena para a absorção de luz, sendo a energia da luz absorvida transferida para a porfirina via a ponte π (Veja Fig. [6.2]). Neste sistema, o politiofeno foi utilizado como um fio molecular. Nós analisaremos nesta tese uma parte deste dispositivo, formada pelo doador (o antraceno) e a ponte (o tiofeno). Outro exemplo muito interessante de aproveitamento da versatilidade estrutural do tiofeno está exemplificado num macrociclo de oligotiofeno (Veja Fig. [6.3]) sintetizado pelo grupo de Peter Bäuerle^[67], colaborador de Franz Effenberger.

Podemos enumerar várias aplicações dos politiofenos. Uma delas, por exemplo, baseia-se no aumento da condutividade destes materiais quando expostos à NO e NO₂, tendo a exposição à H₂S e NH₃ um efeito oposto. Estes resultados levaram a proposta de um sensor de gás baseado em politiofenos. Um detector de radiação também foi proposto baseado na dependência da condutividade com a radiação incidente, quando este material esta na presença de SF₆^[68].

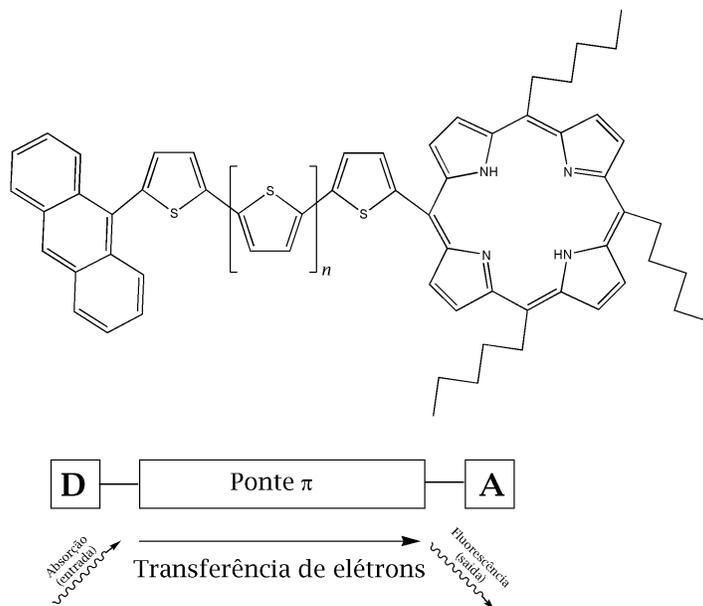


Figura 6.2: Desenho esquemático da molécula do antraoligotienilporfirina, sintetizada pelo grupo de Franz Effenberger. Figura adaptada da Referência [66].

Os heterociclos aromáticos também têm um grande potencial de aplicação na óptica não-linear [69]. Eles não somente têm à disposição os elétrons π , aos quais estão associada uma alta hiperpolarizabilidade [70], mas também um heteroátomo. Este heteroátomo modifica os níveis de energia do sistema de elétrons π e também produz interações entre as moléculas, como as ligação de hidrogênio.

O fato de termos grande liberdade em modificar as propriedades com a condutividade, a posição dos níveis eletrônicos de energia e o *gap* óptico, torna os materiais orgânicos, de um modo geral, fortes candidatos para materiais ativos em dispositivos emissores de luz. A família dos tiofenos, por sua vez, tem como característica adicional a sua estabilidade à degradação e por isso tem atraído a atenção de pesquisadores que já obtiveram diodos de alta eficiência [71].

Os oligotiofenos e seus derivados também têm sido utilizados como materiais ativos em dispositivos ópticos não-lineares devido a sua resposta não-linear grande e rápida. A importância do politiofeno em óptica não-linear se deve ao fato deste sistema além de ter um sistema de elétrons π , que já é fonte de alta hiperpolarizabilidade não-linear, tem também um heteroátomo. Este heteroátomo modifica os níveis de energia do sistema de elétrons π e causa algumas interações intermoleculares específicas, como as ligação de hidrogênio com outras moléculas [69].

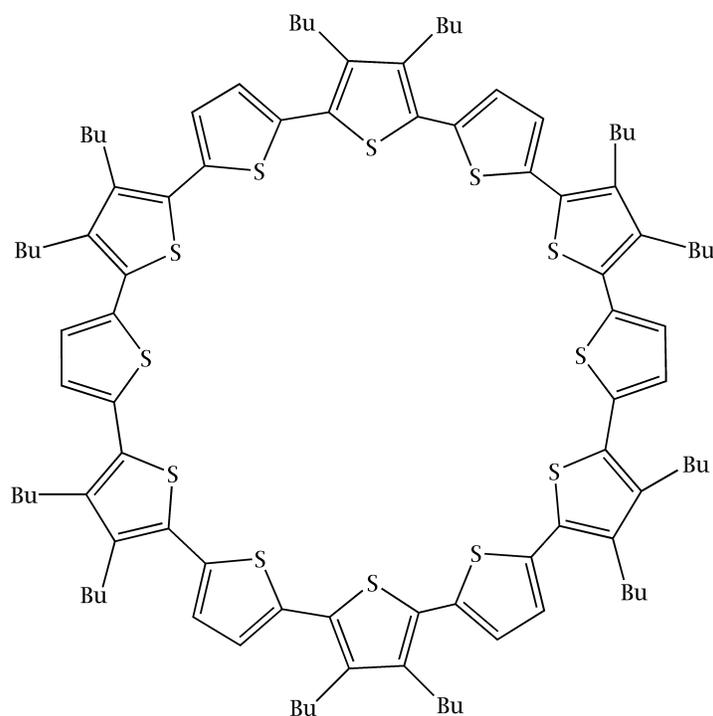


Figura 6.3: Ciclo(12)tiofeno sintetizado pelo grupo de Peter Bäuerle. Figura adaptada da Referência [67].

Em nossa tese, outro sistema muito importante é o antraceno, que é uma das sub-unidades moleculares que constitui o sistema que iremos analisar. O antraceno é da família dos n-acenos, gerada pela fusão de anéis de benzeno. O bi-antraceno tem a habilidade de apresentar a fluorescência dupla. Voltaremos a comentar sobre este aspecto mais adiante. O que gostaríamos de salientar aqui é que a fluorescência dupla do biantril ^[72-76] é bem menos pronunciada que a do 9-antril-oligotiofeno ^[77,78], e que é esta habilidade dos materiais orgânicos de poderem ser combinados que resultará num deslocamento para o vermelho muito maior que o apresentado pelo biantril. Esta combinação é feita unido um oligotiofeno a um antraceno.

Começaremos pela discussão da fluorescência dupla em 9-antril-oligotiofenos, verificada experimentalmente por Meyer e colaboradores ^[77,78].

6.3 A Fluorescência Dupla em 9-Antril-Oligotiofenos

Nesta seção, apresentaremos os resultados experimentais que identificaram o mecanismo de fluorescência dupla em 9A-T_n, sobre o qual iremos propor um modelo teórico, no próximo Capítulo.

A Figura [6.4(b)] contém praticamente toda a história que iremos discutir em relação a este problema. Iremos analisá-la da direita para a esquerda, ou seja, da região onde ocorre a absorção para a região onde ocorre a emissão.

Para facilitar esta análise, podemos retirar os espectros de absorção dos 9A-T_n da Figura [6.4(a)] e colocá-los em apenas um gráfico, superpondo-os levando em conta a intensidade medida experimentalmente (Fig. [6.5(a)]) e com a intensidade normalizada (Fig. [6.5(b)]).

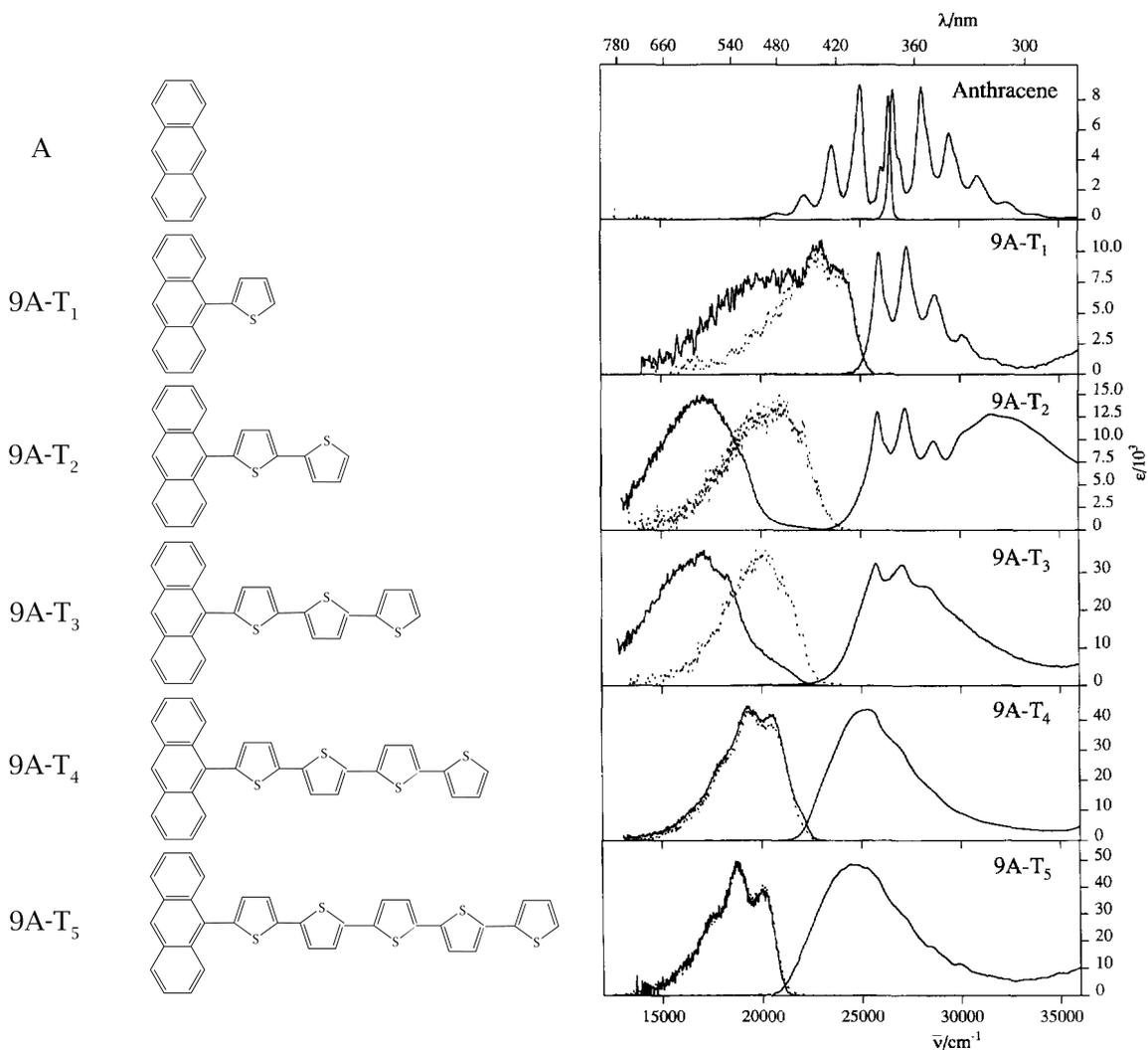
Da Figura [6.5(b)], claro que, à medida que o oligotiofeno cresce, a estrutura vibrônica do antraceno vai se perdendo dentro da banda larga de absorção do oligotiofeno. Tal efeito se torna bem claro para $n \geq 4$. O antraceno, por ser um sistema plano, apresenta uma rica estrutura vibrônica, que serve para nos indicar que no espectro de absorção do 9A-T₁, por exemplo, a absorção se dá inteiramente pelo antraceno. Os espectros de absorção dos oligotiofenos não apresentam estrutura vibrônica^[79] (Veja Fig. [7.21] extraída do artigo citado).

No caso da fluorescência, o comportamento espectral é mais complexo. Para $n \leq 3$, a emissão consiste de duas contribuições espectrais distintas, uma “azul” e outra “vermelha”¹. Para $n = 4$ e $n = 5$, por outro lado, apenas a componente azul é medida, independentemente do tempo de análise do pulso de excitação. Na Figura [6.6], destacamos as componentes “azul” e “vermelha” da fluorescência do 9A-T₃ e apenas a “azul” do 9A-T₅.

Quanto a estrutura vibrônica que aparece na emissão do 9A-T₄ e no 9A-T₅, podemos associar esta emissão a uma que parte do oligotiofeno. Como veremos no próximo capítulo, o estado excitado do oligotiofeno é plano, e por isso esperaríamos uma estrutura vibrônica na emissão que parte deste fragmento molecular.

Outro resultado importante refere-se ao tempo envolvido no transiente de emissão das duas componentes. No caso do 9A-T₂, a emissão azul (detectada em 22000 cm⁻¹ (455 nm)) revela uma subida e decaimento rápidos: $\tau_{\text{azu1}} = 27 \pm 5$ ps. O transiente associado a componente vermelha (detectada em 17000 cm⁻¹ (588 nm)), por outro lado, tem um tempo de subida de $\tau_{\text{verm.}}^{\text{subida}} = 30 \pm 6$ ps, e um tempo de decaimento bem mais lento, de $\tau_{\text{verm.}} = 950 \pm 50$ ps. Estes resultados estão resumidos no gráfico experimental da Figura [6.7].

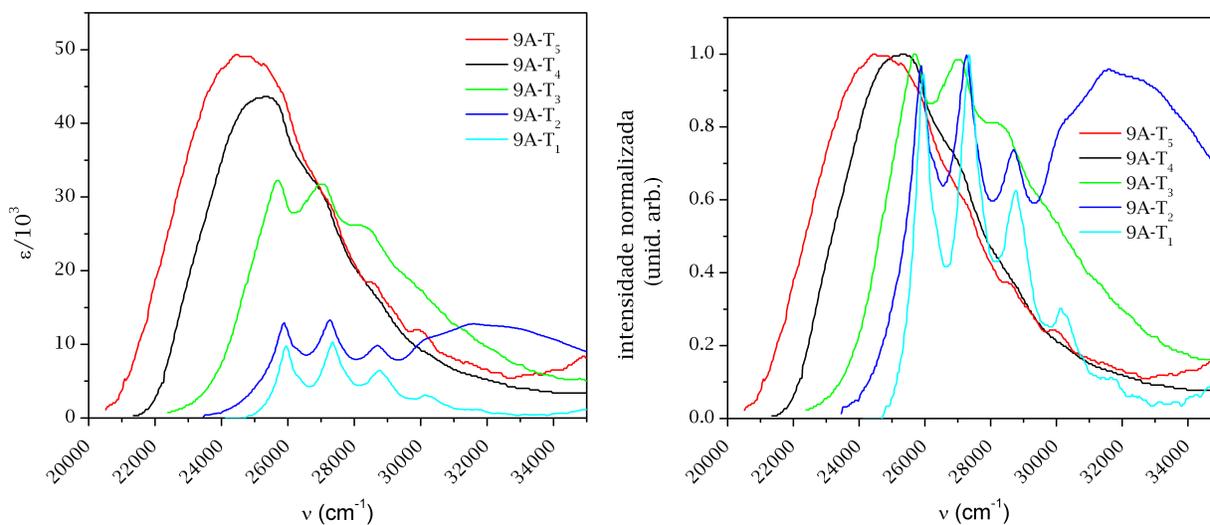
¹Definimos aqui a região do vermelho como sendo a que se encontra entre 585-780 nm e a do azul entre 440-490 nm, muito embora os limites destes intervalos seja bastante discutível.



(a) Moléculas analisadas teoricamente. A molécula do 9A-T₅ difere da analisada experimentalmente por duas cadeias saturadas presas ao primeiro e último anel de tiofeno. Como tais cadeias não interferem em nossas análises, removemos-as em nosso estudo teórico.

(b) Espectroscopia de fluorescência resolvida no tempo dos 9A-T_n, em n-hexano, a 180 K, medidas em diferentes intervalos de tempo após o pulso de excitação: (...) entre 0 e 25 ps ($n = 2$), 0 e 50 ps ($n = 3$), e 0 e 100 ps ($n = 1, 4, 5$), (—) entre 500 e 9000 ps. O espectro de absorção (a 295 K) foi adicionado para comparação. Figura reproduzida da Referência [77].

Figura 6.4: Moléculas analisadas teoricamente e espectros de absorção e emissão experimentais dos 9A-T_n. A Figura [6.4(b)] foi reproduzida da Referência [77].



(a) Espectro de absorção dos 9A-T_n superpostos.

(b) Espectro de absorção dos 9A-T_n normalizados e superpostos.

Figura 6.5: Espectro de absorção dos 9A-T_n. Dados experimentais obtidos da Referência [77].

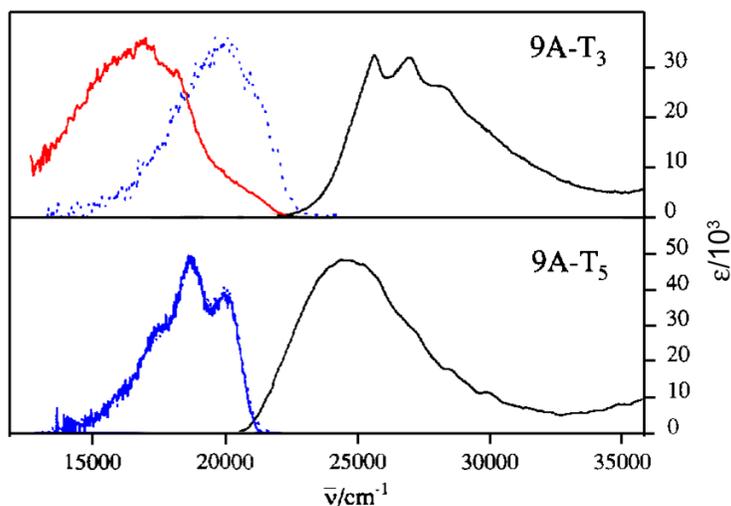


Figura 6.6: Espectroscopia de fluorescência resolvida no tempo dos 9A-T_n em n-hexano à 180 K, medidas em diferentes intervalos de tempo após o pulso de excitação: (...) 0 e 50 ps ($n = 3$), e 0 e 100 ps ($n = 4$), (—) entre 500 e 9000 ps. O espectro de absorção (a 295 K) foi adicionado para comparação. Figura adaptada da Referência [77].

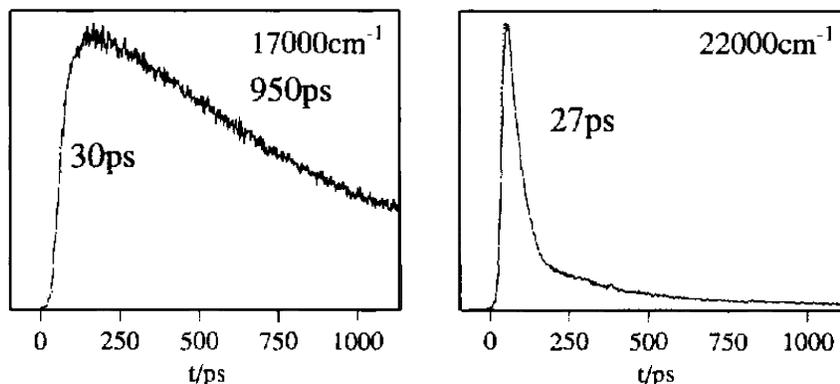


Figura 6.7: Transiente da fluorescência do 9A-T₂ em n-hexano a 180K, detectados nas regiões espectrais do azul e vermelho. Figura reproduzida da Referência [77].

Outro resultado relevante é o efeito da temperatura na fluorescência. Para facilitar uma comparação quantitativa, Meyer^[77] e colaboradores calcularam o fluxo quântico das componentes azul (Q_B) e vermelha (Q_R) e fizeram um gráfico (Fig. [6.8]) do quociente $Q_B/Q_{tot.}$ e $Q_R/Q_{tot.}$, como uma função da temperatura para os diferentes compostos. Para $T \leq 120$ K, apenas a fluorescência no azul é observada. Para $T > 120$ K, a fluorescência no vermelho começa a aparecer e a se superpor à azul, de modo que em altas temperaturas uma troca entre Q_B e Q_R acontece.

Por fim, um dado também importante obtido experimentalmente por Meyer^[77] e colaboradores diz respeito ao efeito do solvente na posição do máximo de absorção das componentes vermelha e azul. Tal gráfico (Fig. [6.9]) nos informa que a componente vermelha sofre um deslocamento para o vermelho, linear com a polaridade do solvente, enquanto que a componente azul não é afetada.

Este solvatocromismo indica uma mudança no momento de dipolo entre o estado fundamental (μ_g) e o estado excitado relaxado.

Esta variação no momento de dipolo foi calculada na Referência [77] a partir da derivada das curvas apresentadas na Figura [6.9], utilizando a relação de Lippert (ver Referência [77] e referências nele citadas):

$$\Delta\mu = \mu^* - \mu_g = \sqrt{\frac{h \Delta\nu}{2 \Delta f}} a^3 \quad (6.1)$$

onde h é a constante de Planck, $\Delta\nu$ é o deslocamento de Stokes ($\nu_{abs.} - \nu_{emi.s.}$), Δf é a polaridade, e a é o raio da esfera de solvente ao redor da molécula; para a molécula do 9A-T₂, a vale (5.8 + 0.5)Å.

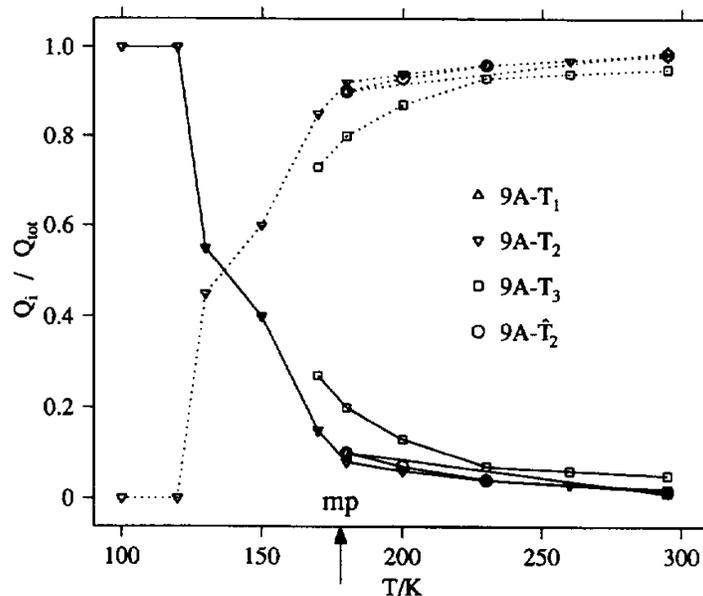


Figura 6.8: Ganhos quânticos relativos ($Q_B/Q_{tot.}$ e $Q_R/Q_{tot.}$) para as componentes azul (—) e vermelha (...) como uma função da temperatura. O ponto de fusão do solvente n-hexano (MP = 178 K) está indicado na figura. Figura reproduzida da Referência [77].

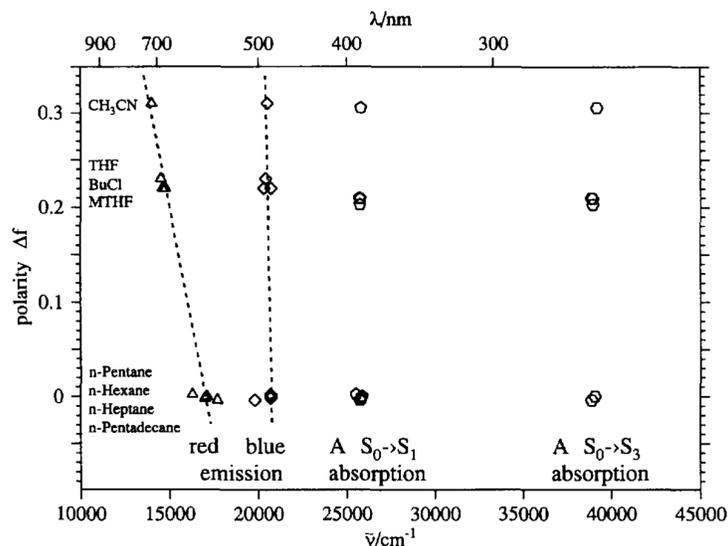


Figura 6.9: Posições energéticas do máximo de absorção e do centro de gravidade das componentes azul (B) e vermelha (R) do 9A-T₂ em solução como função da polaridade do solvente. Figura reproduzida da Referência [77].

O resultado experimental mostra que $\mu_g = 0.3$ D e disso segue que μ^* vale $(16 + 3)$ D. Este valor para o momento de dipolo do estado excitado relaxado é um valor superior, uma vez que na derivação da equação acima não se leva em conta possíveis mudanças na conformação da molécula devido a polaridade do solvente.

Recentemente tomamos conhecimento do trabalho de Mac e colaboradores [73], que investiga a fluorescência dupla no biantril (ver Fig. [6.10]). Eles definem dois estados, o localmente excitado (Estado LE) e o de transferência de carga (CT).

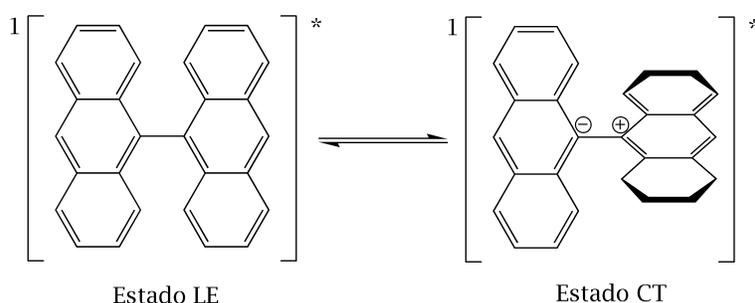


Figura 6.10: Estados localmente excitado e de transferência de carga no Biantril. Figura adaptada da Referência [73].

Em outro artigo, Mac [80] e colaboradores comentam:

Em solventes apolares, o espectro de fluorescência do biantril se assemelha ao espectro do antraceno (Emissão LE), mas apresenta uma estrutura vibracional menos pronunciada e se encontra deslocado para o vermelho por 1000 cm^{-1} , aproximadamente. Quando a polaridade do solvente aumenta, uma banda adicional, larga e deslocada para o vermelho aparece (Emissão CT). O máximo da banda CT depende da polaridade do solvente enquanto que a posição da banda LE é assumida ser essencialmente independente do solvente.

Fica claro que o que acontece com o biantril é muito parecido com o que acontece com os 9A-T_n. Se substituíssemos a emissão LE por emissão no azul, e a emissão CT por emissão no vermelho, a comparação ficaria ainda mais fácil.

É interessante também citar que enquanto que Mac [73,80] e colaboradores já chamam a emissão no vermelho de emissão associada a um estado de transferência de carga, Meyer [77] e colaboradores eliminam esta possibilidade baseando-se em alguns de seus resultados experimentais.

Como veremos no Capítulo que segue, a possibilidade de termos um estado de transferência de carga associada à emissão no vermelho parece-nos mais apropriada, principalmente porque isto está mais em linha com o resultado experimental de alto momento de dipolo para o estado excitado já comentado anteriormente.

É interessante colocar aqui o espectro de fluorescência CT do biantril (Fig. [6.11]) para podermos comparar com a do 9A-T_n. Como veremos mais adiante, este espectro reforçará nosso modelo sobre a fluorescência dupla dos 9A-T_n.

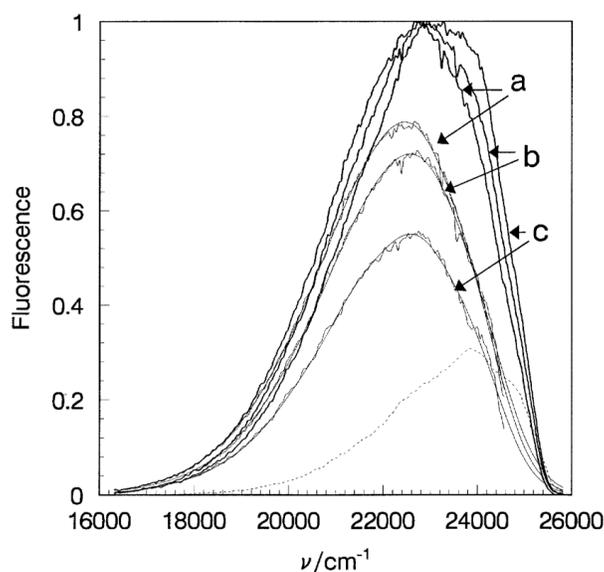
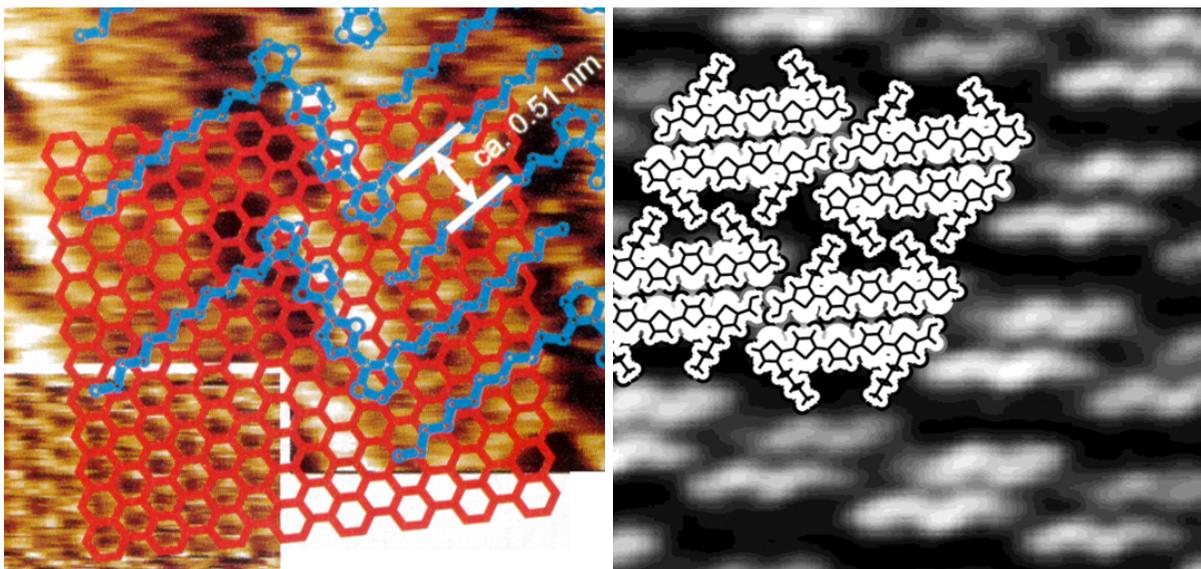


Figura 6.11: Efeito da temperatura na fluorescência do biantril em 2-metiltetrahydrofurano (MTHF). As linhas sólidas representam a fluorescência normalizada do biantril a 263(a), 283(b) e 313(c) K. As linhas solidas mais finas representam o espectro de transferência de carga extraído do espectro juntamente com seus ajustes utilizando a fórmula de Gould e Farid. A linha pontilhada representa o espectro de fluorescência do estado localmente excitado (LE). Figura reproduzida da Referência [80].

6.4 Adsorção de Moléculas Orgânicas na Superfície de Grafite

Nesta seção, apresentaremos o segundo problema de nossa tese: a adsorção de moléculas orgânicas na superfície de grafite.

A automontagem é uma maneira eficiente e rápida de se obter filmes ordenados de materiais orgânicos de espessura molecular. Recentemente, num artigo publicado por Effenberger^[81] e colaboradores e em outro por Bäuerle^[82] e colaboradores, foram apresentados resultados de microscopia de tunelamento de oligotiofenos substituídos sobre uma superfície de grafite (Ver Fig. [6.12]).



(a) Esquema do arranjo molecular da monocamada de quatertiofeno sobre o grafite pirolítico altamente ordenado. Figura reproduzida da Referência [82]

(b) Monocamada do ácido monocarboxílico dipentilquinetiofeno em triclorobenzeno. Figura reproduzida da Referência [81]

Figura 6.12: Resultados experimentais da auto-montagem de derivados de tiofeno numa superfície de grafite. Figuras reproduzidas das referências [82] e [81], respectivamente.

No momento em que nosso projeto de doutorado foi escrito, a idéia desta parte do trabalho era a de investigar se os 9A-T_n possuem a propriedade de auto-montagem sobre uma superfície de grafite. Ou seja, se a interação intermolecular produziria padrões organizados de moléculas na superfície de grafite.

Além disso, a idéia inicial era a de investigar de que maneira esta interação intermolecular (das moléculas dos 9A-T_n entre si e destas com a superfície de grafite) interferem (ou não) nas propriedades espectrais das moléculas isoladas.

Sabíamos que esta parte do projeto só poderia ser abordada utilizando métodos de mecânica molecular, dada a complexidade e, principalmente, dado o número de átomos do sistema, que inviabilizaria a utilização de métodos *ab initio*, como fizemos na análise das moléculas individuais.

Existem vários pacotes de Química Quântica que tem a Dinâmica Molecular e o método de Monte Carlo implementados. No entanto, a possibilidade de usarmos um código aberto, que nos daria liberdade de fazer modificações apropriadas para o nosso problema fez-nos optar pelo DICE^[14]. Além disso, com este código, que foi desenvolvido pela Profa. Kaline Coutinho e pelo Prof. Sylvio Canuto, viria com a expertise destes professores por intermédio de uma colaboração que acabou sendo estabelecida.

Na literatura existem diversos trabalhos onde se estuda a interação de moléculas com superfícies. Citamos aqui o de Tildesley^[83] e colaboradores, no qual foi apresentado um estudo da interação de moléculas de metano com uma superfície de grafite. A principal mensagem deste artigo é que podemos construir um potencial de pares efetivo que, mesmo sendo puramente clássico, reproduz propriedades experimentalmente observáveis do sistema grafite-metano. Potencial este, como veremos à seguir, de mesma natureza do que está implementado no DICE.

Nossa intenção é a de estudar o sistema formado por várias moléculas orgânicas e uma superfície de grafite através do uso de potenciais clássicos e tentar reproduzir através da simulação os padrões que foram identificados experimentalmente.

Fizemos então simulações de metano em grafite e de 9-antril-oligotiofenos em grafite a fim de entendermos os mecanismos de automontagem e como a técnica de Monte Carlo, aliada aos potenciais clássicos, poderiam ser utilizadas com este fim.

Estudo Teórico da Fluorescência Dupla em 9-Antril-Oligotiofenos

7.1 Introdução

Neste Capítulo, iremos apresentar um estudo teórico da fluorescência dupla de 9-antril-oligotiofenos (9A-T_n daqui em diante). Estes compostos (ver esquema da Fig. [7.1]) foram sintetizados pelo grupo de F. Effenberger^[78] e até onde temos conhecimento, o único trabalho teórico apresentado sobre os mesmos é de nossa autoria^[10].

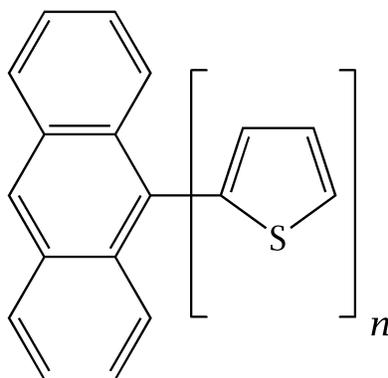


Figura 7.1: Estrutura molecular dos 9A-T_n. Analisaremos nesta tese os compostos com $1 \leq n \leq 5$.

Iremos apresentar inicialmente um estudo *ab initio* da geometria do estado fundamental destes sistemas e das sub-unidades moleculares que o compõem, isto é, do antraceno e do oligotiofeno. Em seguida apresentaremos a análise dos orbitais moleculares e dos espectros de absorção, estes últimos obtidos utilizando a parametrização espectroscópica do método semiempírico INDO/S (desprezo intermediário da superposição diferencial, do inglês, *Intermediate Neglect of Differential Overlap*), desenvolvido por Zerner e colaboradores^[9], na década de 80, chamado ZINDO/S.

Depois de apresentarmos o estudo do estado fundamental, passaremos à análise dos estados excitados destes sistemas. Utilizaremos o método CI-S, desenvolvido por Pople^[8] e colaboradores e implementado no pacote Gaussian'98^[84], para calcular a geometria de menor energia do primeiro estado excitado e suas propriedades. Utilizaremos novamente o método ZINDO/S sobre estas geometrias a fim de simularmos o espectro de emissão.

7.2 Caracterização do Estado Fundamental dos 9A-T_n e de suas Subunidades Moleculares

7.2.1 Estado Fundamental

Nesta seção, apresentaremos os resultados referentes à geometria do estado fundamental das moléculas de 9A-T_n ($1 \leq n \leq 5$) e uma comparação com as geometrias do antraceno (A) e do oligotiofeno, T_n ($1 \leq n \leq 5$) associado. Nosso objetivo com esta análise é o de entender quais são as modificações na geometria e nas propriedades eletrônicas dos oligotiofenos, causadas pela presença do antraceno como substituinte terminal.

As geometrias do estado fundamental foram obtidas através do uso do programa GAMESS^[85]. Requisitamos, como critério de parada da otimização, que a maior componente do gradiente fosse menor que 10^{-6} Hartree/Bohr. Nenhum vínculo foi imposto sobre a geometria das moléculas e nenhuma simetria foi utilizada no cálculo. Como ponto de partida para o cálculo Hartree-Fock, utilizamos a geometria otimizada por um cálculo *semi-empírico* AM1^[86-91], também utilizando o programa GAMESS.

A base escolhida para todos os nossos cálculos *ab initio* foi a base 3-21G*. Nesta base, desenvolvida por Pople^[92-97] e colaboradores, cada orbital atômico das camadas internas (1s para Li-Ne; 1s, 2s, 2p_x, 2p_y e 2p_z para Na-Ar; e assim por diante) são representados por uma única Gaussiana contraída, que é uma combinação linear de três Gaussianas primitivas. Os orbitais

atômicos das camadas de valência (1s para H; 2s, 2p_x, 2p_y e 2p_z para Li-Ne; ..., 4s e os 4p's para K, Ca, Ga-Kr; 4s, os 4p's, e os cinco 3d's para Sc-Zn), são descritos por duas funções de base, uma que é uma combinação linear de duas Gaussianas primitivas, e uma que é uma única Gaussiana difusa. Além disso, adiciona-se um conjunto de seis funções Gaussianas do tipo *d* em cada átomo da segunda linha da tabela periódica [34].

Vale salientar que esta base foi escolhida em nosso estudo por dois motivos: primeiro porque um estudo detalhado comparando as bases 3-21G* e 6-31G**, publicado por Navarrete [98] e colaboradores, concluiu que as geometrias obtidas para o estado fundamental utilizando ambas as bases são essencialmente as mesmas. Além deste resultado, outro de Ortí [99] e colaboradores, vai mais além e compara propriedades geométricas e barreiras de torção utilizando HF/3-21G*, HF/6-31G* e MP2/6-31G*. Dos resultados apresentados neste artigo, concluímos que existem pequenas diferenças entre as energias calculadas pelas três diferentes combinações de métodos e bases, no entanto, a tendência obtida é a mesma. Leclerc [100] e colaboradores citam este artigo em um de seus trabalhos e concluem que as barreiras de potencial são relativamente insensíveis à mudança de base, desde que a mesma seja grande o suficiente. O segundo motivo é que cálculos exploratórios com os maiores sistemas que iríamos analisar demonstraram que a base 3-21G* seria a maior que poderíamos utilizar. Nós fizemos cálculos exploratórios com uma base maior, a 6-31G* [101-105], e concluímos que as propriedades nas quais estamos interessados apresentaram variações desprezíveis com o aumento da base.

Dividiremos nossa análise em duas partes. Inicialmente, compararemos as variações nos comprimentos de ligação, depois passaremos os ângulos diédricos. Nós não iremos comparar os ângulos de ligação pois os mesmos não acrescentam nenhuma informação adicional à que podemos obter analisando os parâmetros já citados.

Um comentário inicial que precisa ser feito é que a presença do grupo terminal nas moléculas dos oligotiofenos levou a uma mudança na simetria antes existente nos oligotiofenos. Para o estado fundamental, os oligotiofenos com *n* par (T₂ e T₄) possuem a simetria C₂ e os oligotiofenos com *n* ímpar (T₃ e T₅) possuem a simetria C_s, enquanto que todos os 9A-T_n têm simetria C₁.

7.2.1.1 Comprimentos de Ligação

Em todos os 9A-T_n analisados, como era de se esperar, a maior variação no comprimentos de ligação ocorreu para a ligação C-A (ver Figs. [7.2] e [7.3]), que deve ser comparada com a ligação C-H do oligotiofeno correspondente. A ligação ficou mais longa por aproximadamente 0,4 Å. Outra ligação que apresentou uma variação não desprezível foi a ligação S-C mais próxima ao antraceno, cuja variação foi de, aproximadamente, 0,01 Å. Estas variações foram iguais para todas as moléculas, o que sugere que o efeito do crescimento da cadeia do oligotiofeno não muda muito a interação do antraceno com o primeiro anel de tiofeno ligado a ele, no estado fundamental. As demais ligações tiveram variações desprezíveis (inferior a 0,002 Å).

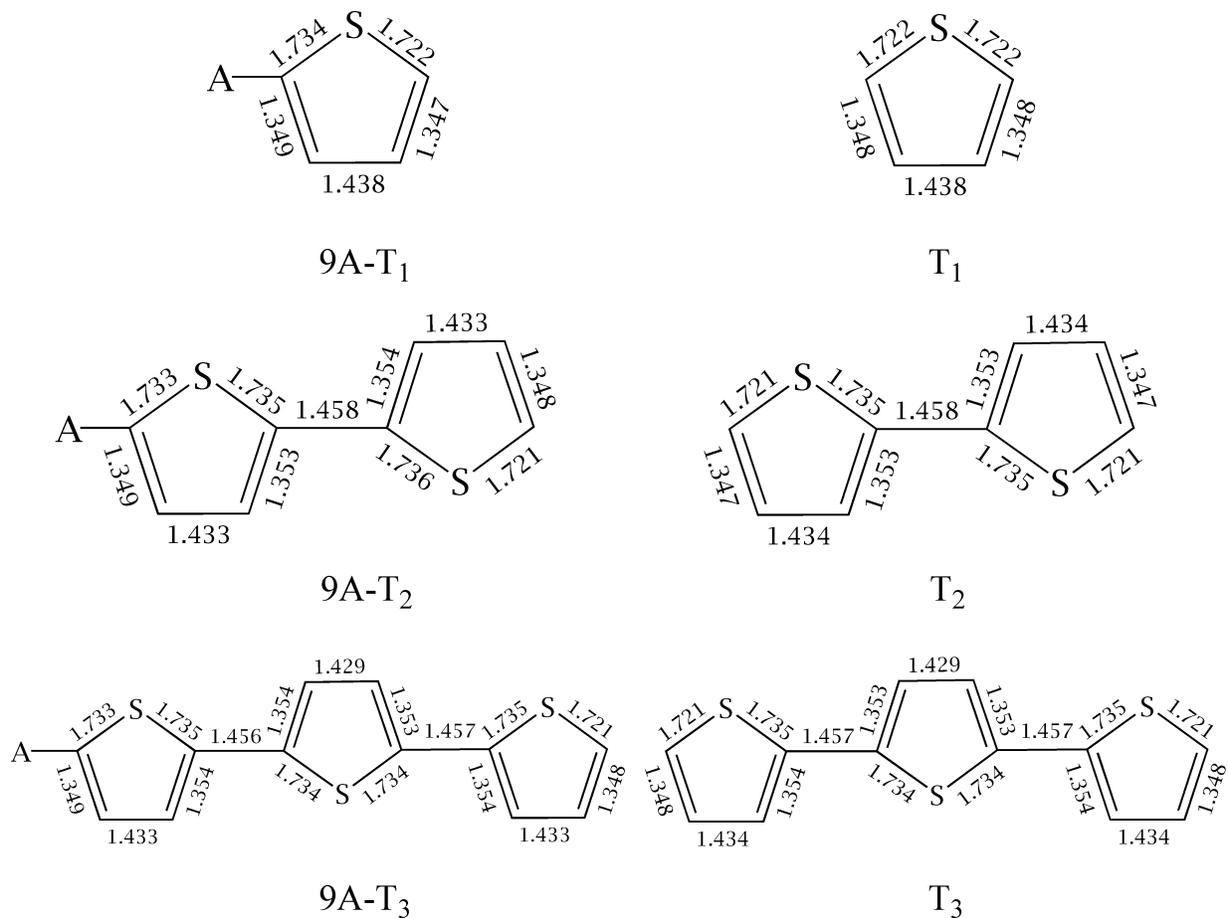


Figura 7.2: Comprimentos de ligação do tiofeno para as moléculas do 9A-T_n ($1 \leq n \leq 3$) e T_n ($1 \leq n \leq 3$).

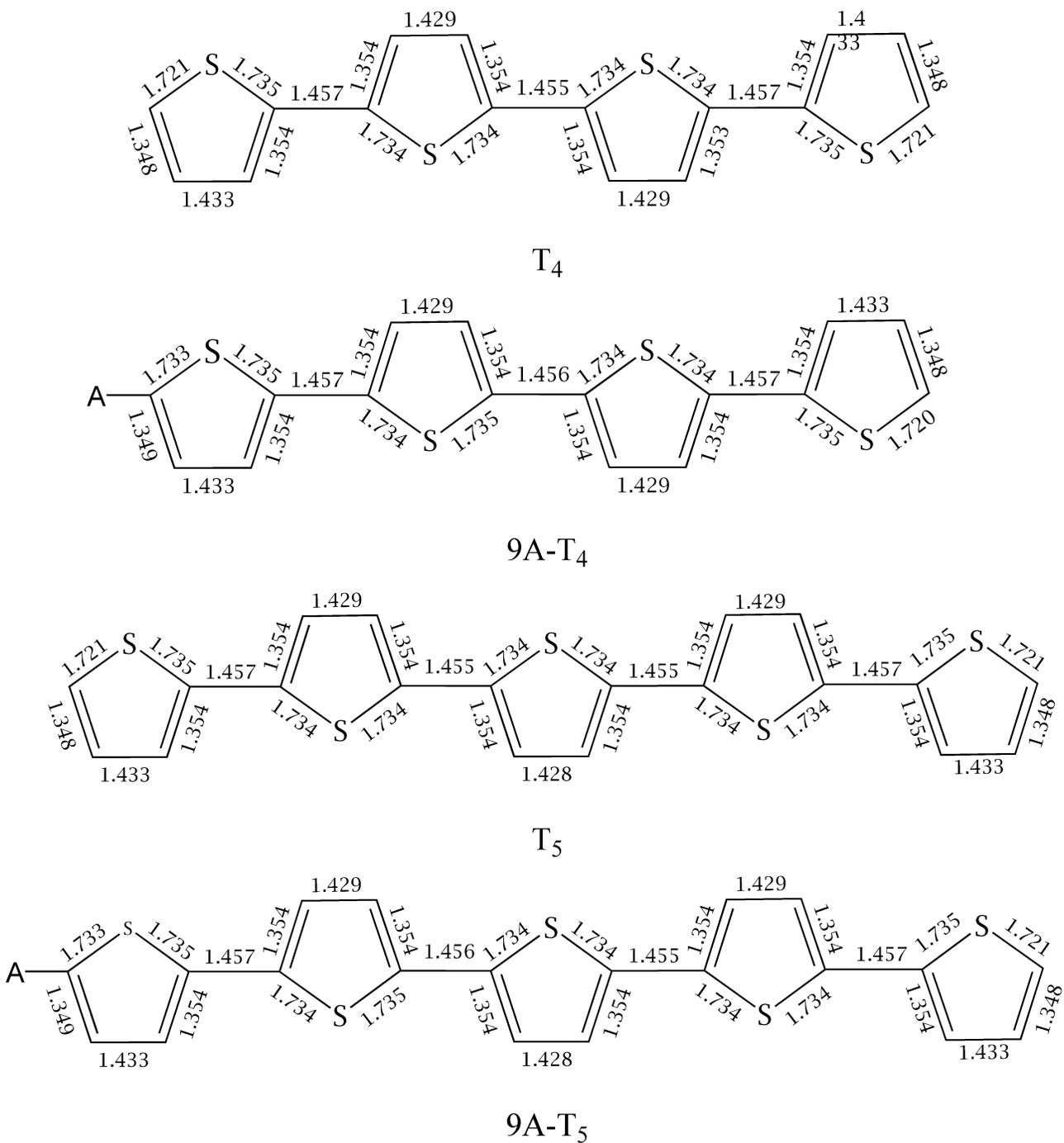


Figura 7.3: Comprimentos de ligação do tiofeno para as moléculas do 9A-T_n ($4 \leq n \leq 5$) e T_n ($4 \leq n \leq 5$).

Para facilitar a análise destes resultados, fizemos gráficos dos comprimentos de ligação entre carbonos e das ligações carbono-enzofre. A legenda está indicada na Figura [7.4].

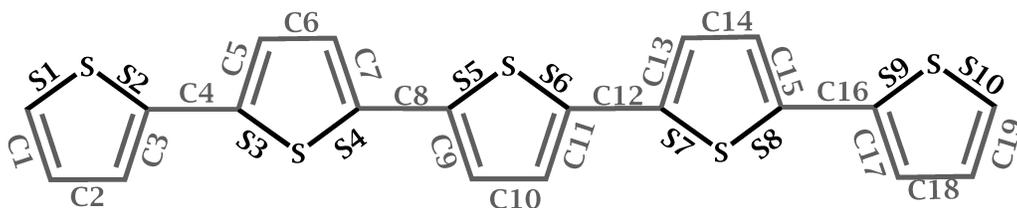


Figura 7.4: Legenda para as ligações carbono-carbono e carbono-enzofre.

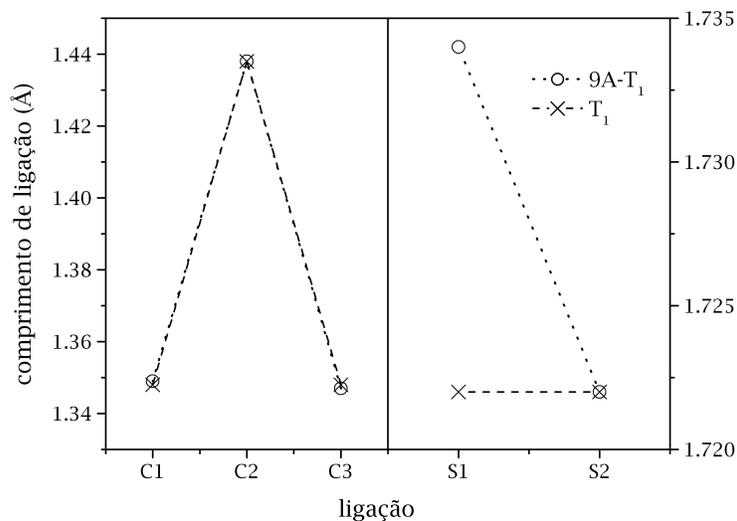


Figura 7.5: Comprimentos de ligação carbono-enzofre e carbono-carbono para o 9A-T₁ e T₁ (estado fundamental).

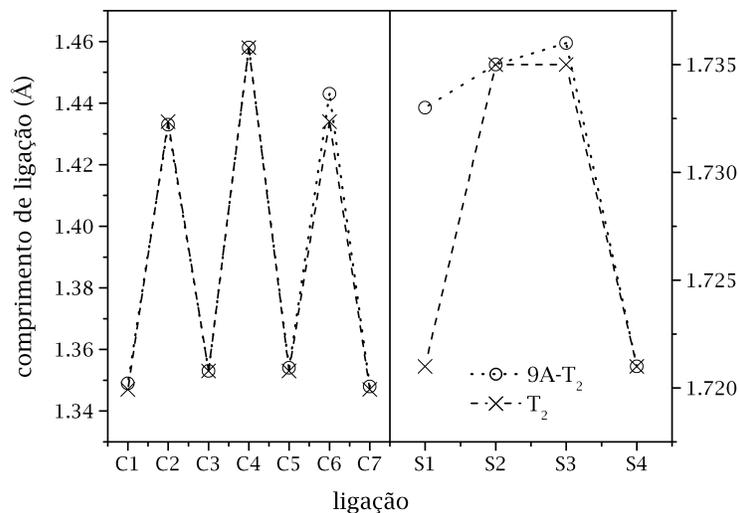


Figura 7.6: Comprimentos de ligação carbono-enxofre e carbono-carbono para o 9A-T₂ e T₂ (estado fundamental).

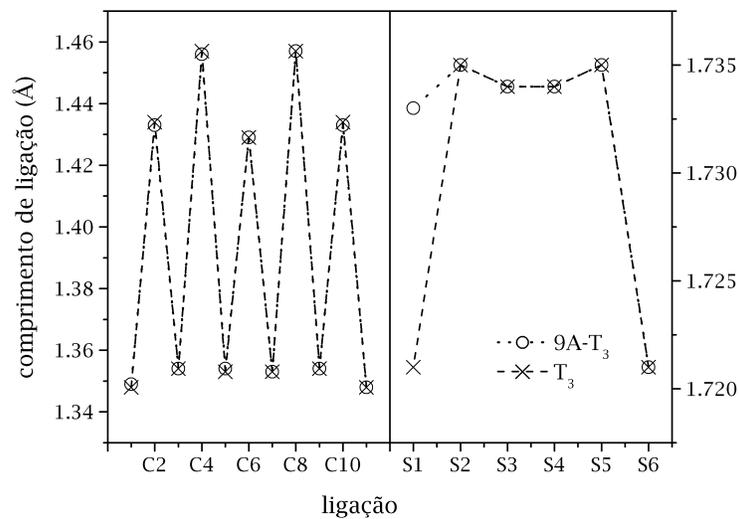


Figura 7.7: Comprimentos de ligação carbono-enxofre e carbono-carbono para o 9A-T₃ e T₃ (estado fundamental).

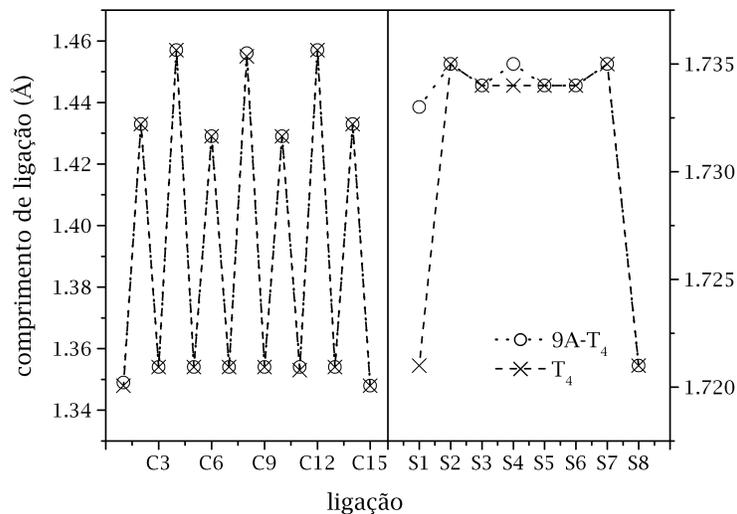


Figura 7.8: Comprimentos de ligação carbono-enzofre e carbono-carbono para o 9A-T₄ e T₄ (estado fundamental).

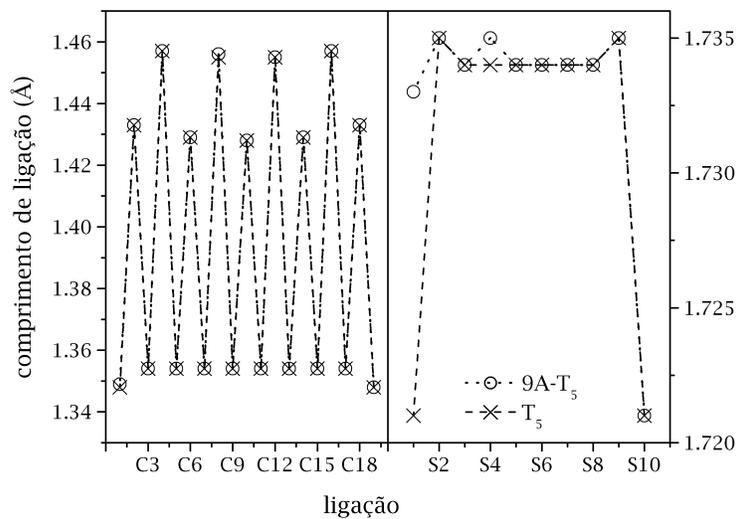


Figura 7.9: Comprimentos de ligação carbono-enzofre e carbono-carbono para o 9A-T₅ e T₅ (estado fundamental).

Das Figuras anteriores, podemos concluir que:

1. De um modo geral, as ligações do oligotiofeno foram pouco afetadas pela presença do antraceno.
2. A ligação carbono-enxofre mais próxima do antraceno tem tamanho característico de uma ligação de um oligotiofeno não-substituído que se encontra num anel do meio, não da ponta.

Por completeza, iremos apresentar as modificações causadas no antraceno devido à presença do oligotiofeno, na Figura [7.10].

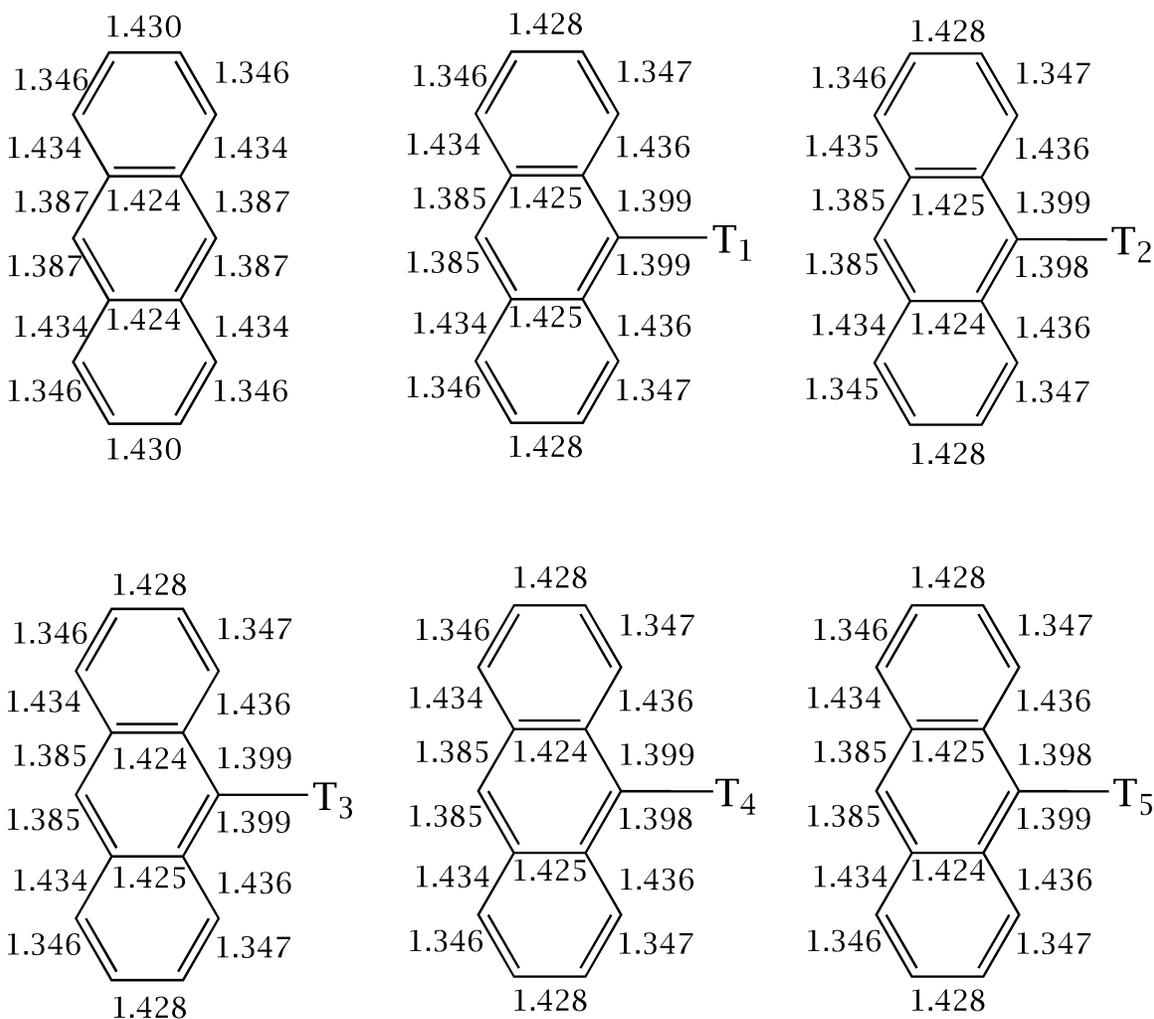


Figura 7.10: Comprimentos de ligação do antraceno substituído e do antraceno não substituído.

No caso do antraceno, percebemos que a presença do oligotiofeno muda essencialmente as ligações entre os carbonos onde está preso o oligotiofeno. As demais mudam muito pouco e a simetria com relação à esta ligação, não é perdida, ou seja, a molécula do antraceno continua simétrica em relação ao plano que divide a molécula ao meio. Isto se deve, essencialmente, ao fato do ângulo diédrico entre o antraceno e o oligotiofeno ser 90°.

7.2.1.2 Ângulos Diédricos

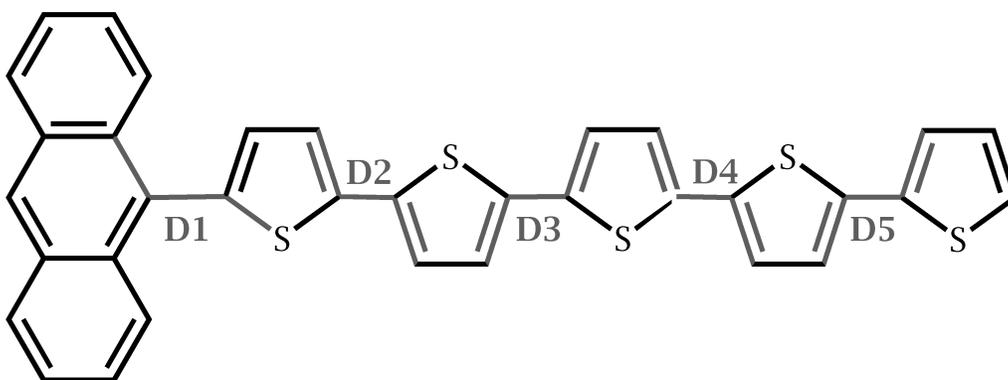


Figura 7.11: Definição dos ângulos diédricos.

Tabela 7.1: Ângulos diédricos dos 9A-T_n e T_n (1 ≤ n ≤ 5) para o estado fundamental. Otimização de geometria HF/3-21G*.

Ângulos Diédricos do Estado Fundamental (em graus)					
Molécula	D1	D2	D3	D4	D5
9A-T ₁	89,9	-	-	-	-
T ₁	-	-	-	-	-
9A-T ₂	89,7	148,2	-	-	-
T ₂	-	145,9	-	-	-
9A-T ₃	90,0	149,7	147,4	-	-
T ₃	-	146,8	147,0	-	-
9A-T ₄	90,1	149,7	146,3	147,0	-
T ₄	-	147,4	148,5	146,8	-
9A-T ₅	89.8	149.6	146.3	148.6	147.4
T ₅	-	147.4	148.9	148.9	147.4

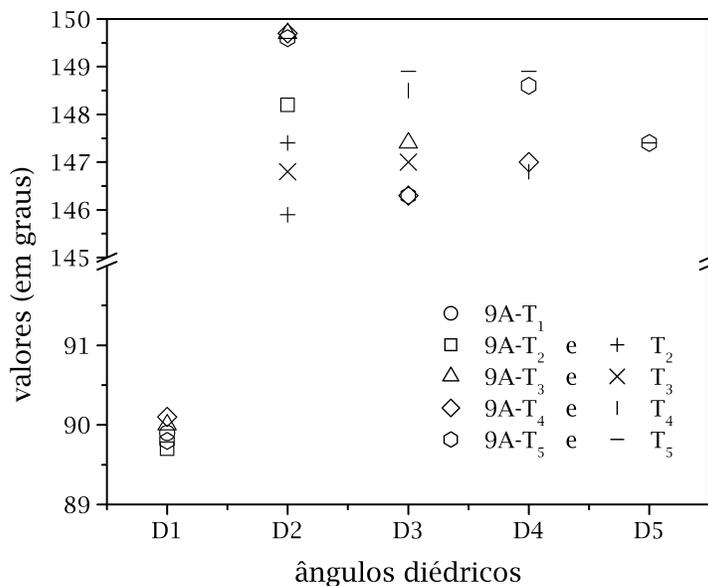


Figura 7.12: Ângulos diédricos entre os anéis de tiofeno e entre o antraceno e tiofeno dos 9A-T_n e T_n.

Num estudo detalhado feito por Ortí^[99] e colaboradores, o ângulo diédrico encontrado para o bitiofeno através de cálculos HF e MP2 foi em torno de 145°. Dados experimentais de difração de elétrons em fase gasosa, publicados por Samdal^[106] e colaboradores, mostram que este ângulo é de 148±3°.

Da Figura [7.12], concluímos que os ângulos diédricos entre os a anéis de tiofeno, tanto para os 9A-T_n quando para os T_n, ficaram entre 146° e 150°. Uma diferença muito pequena, inferior a 3°, pode ser identificada entre os ângulos diédricos dos 9A-T_n e dos T_n, sendo que esta diferença diminui a zero à medida que nos afastamos do terminal da cadeia onde se encontra o antraceno.

7.3 Espectros de Absorção

Nesta seção, apresentaremos os espectros de absorção calculados utilizando o método semi-empírico ZINDO/S^[9]. Os orbitais que apresentaremos aqui foram obtidos usando ZINDO/S implementado no Hyperchem^[107]. Em todos os cálculos utilizando o método ZINDO/S, os parâmetros de escala $\sigma - \sigma$ e $\pi - \pi$ foram mantidos fixos em 1,267 e 0,585, respectivamente.

Nos cálculos dos espectros de absorção, utilizamos sempre n orbitais ocupados e m orbitais desocupados. A escolha de n e m , para cada sistema, foi feita de modo a incluirmos todos os orbitais π e sempre incluirmos os orbitais que se encontravam numa determinada banda de orbitais (Veja Fig. [7.13]). A escolha do espaço ativo do CI foi feita utilizando os orbitais do estado fundamental. Para o espectro do estado excitado, mantivemos o mesmo tamanho de CI.

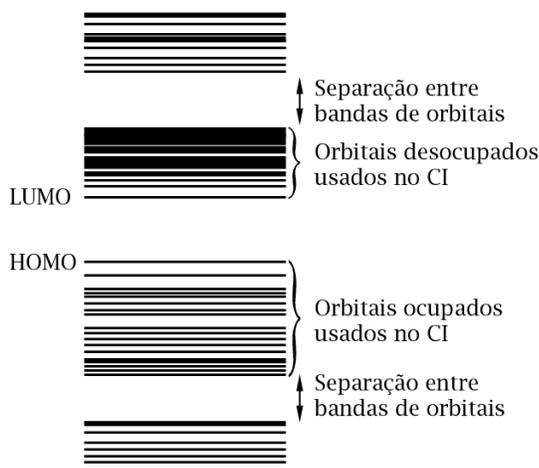


Figura 7.13: Esquema mostrando como fizemos para escolher o espaço ativo na configuração de interação (CI) usada para o cálculo do espectro utilizando o método ZINDO/S.

As transições obtidas através dos cálculos teóricos foram convoluídas com Gaussianas de largura a meia altura (FWHM) igual a 500 cm^{-1} e intensidade igual à força de oscilador da transição. Estas Gaussianas foram então somadas no intervalo de 25.000 a 40.000 cm^{-1} . Ou seja, para uma dada transição numa energia e_i e força de oscilador f_i , teremos uma Gaussiana $G_i(e)$:

$$G_i(e) = f_i \exp \left[\frac{-(e - e_i)^2}{(\text{FWHM})^2 / 4 \ln 2} \right] \quad (7.1)$$

que serão somadas no intervalo anteriormente citado para gerar o espectro.

7.3.1 9-Antril-Tiofeno: 9A-T₁

Começaremos nossa análise pelo 9A-T₁. Para o cálculo do espectro de absorção utilizamos 37 orbitais desocupados e 34 orbitais ocupados. Iremos, daqui em diante, utilizar a notação **(orbitais ocupados/orbitais desocupados)** para indicar o espaço ativo utilizado no cálculo do espectro de absorção. A geometria foi a obtida a partir da otimização do estado fundamental usando o método HF/3-21G*. O espectro resultante está mostrado na Figura [7.14].

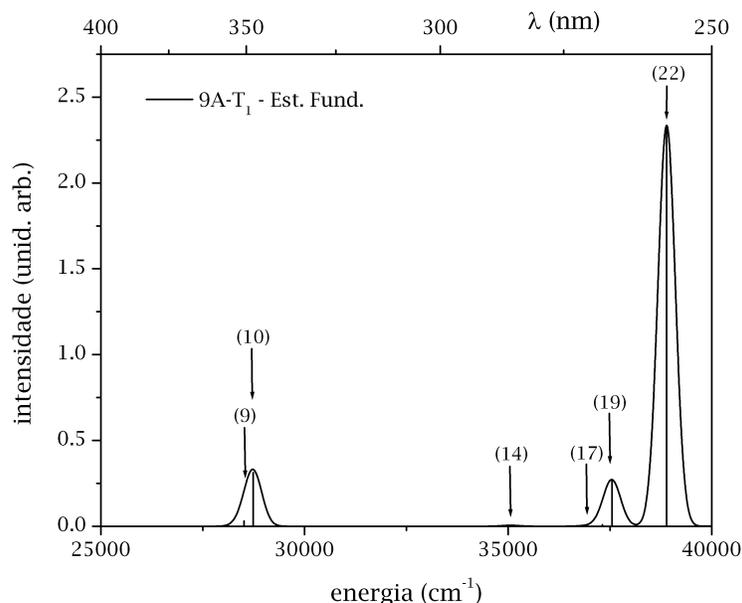


Figura 7.14: Espectro de absorção do 9A-T₁. Cálculo ZINDO/S^[9] (37/34) sobre a geometria HF/3-21G*. Indicamos os estados excitados na Tabela [7.2].

Existem vários resultados que podemos extrair deste cálculo. Um deles é a composição dos estados excitados que contribuem para o espectro. Ou seja, qual a composição dos estados excitados singleto, com força de oscilador maior que 0,01 e energia dentro do intervalo que estamos analisando (25,000 - 40,000 cm⁻¹).

É importante ressaltar que as transições associadas a um estado excitado com grande momento de dipolo são aquelas onde teremos uma excitação que parte de um fragmento da molécula e termina em outro. Como o ângulo entre os fragmentos é de 90⁰, a superposição das funções de onda destes dois estados (de partida e de chegada) será muito pequena e, por conseguinte, o momento de transição (Ver Eq. (5.4)) será pequeno.

Comparando o momento de dipolo do estado fundamental com o do estado excitado, podemos concluir se a excitação é de transferência de carga ou não. Outra importante informação diz respeito à composição do estado excitado, ou seja, quais são os orbitais moleculares que participam da transição e se estes estão localizados no antraceno ou no tiofeno.

Estes resultados serão explorados em uma Tabela [7.2] e em quatro gráficos (Figs. [7.14], [7.15], [7.16] e [7.17]). Na Tabela, iremos apresentar as informações sobre os estados excitados: sua composição, força de oscilador e momento de dipolo do estado excitado.

Tabela 7.2: Estados excitados do 9A-T₁. Cálculo ZINDO/S^[9] (37/34) sobre a geometria HF/3-21G*. Os estados excitados apresentados são singletos, com dipolo final maior que 10 Debye ou força de oscilador (F.O.) maior que 0,01. A composição da função de onda apresentada foi associada uma das componentes de *spin*.

9A-T ₁ - Estado Fundamental							
Descrição dos Estados Excitados							
Nº	Energia (cm ⁻¹)	Composição			F.O.	Dipolo (Debye)	
9	28.516,1	H	→	L+1	(0,551013)	0,0310	1,8588
		H-2	→	L	(0,413590)		
10	28.741,3	H	→	L	(0,681744)	0,3131	1,8406
14	35.057,5	H-1	→	L	(0,675680)	0,0051	16,3570
17	36.940,3	H	→	L+2	(0,642485)	0,0033	13,7212
19	37.548,5	H-1	→	L+2	(-0,677541)	0,2666	2,4998
22	38.891,7	H	→	L+1	(0,410062)	2,3355	1,8382
		H-2	→	L	(-0,553404)		

Com o desenho dos orbitais moleculares, podemos concluir se as transições apresentadas na Tabela [7.2] têm como orbital de partida e chegada uma mesma sub-unidade molecular ou não. Os orbitais moleculares apresentados na Figura [7.15] foram obtidos utilizando o programa Hyperchem^[107].

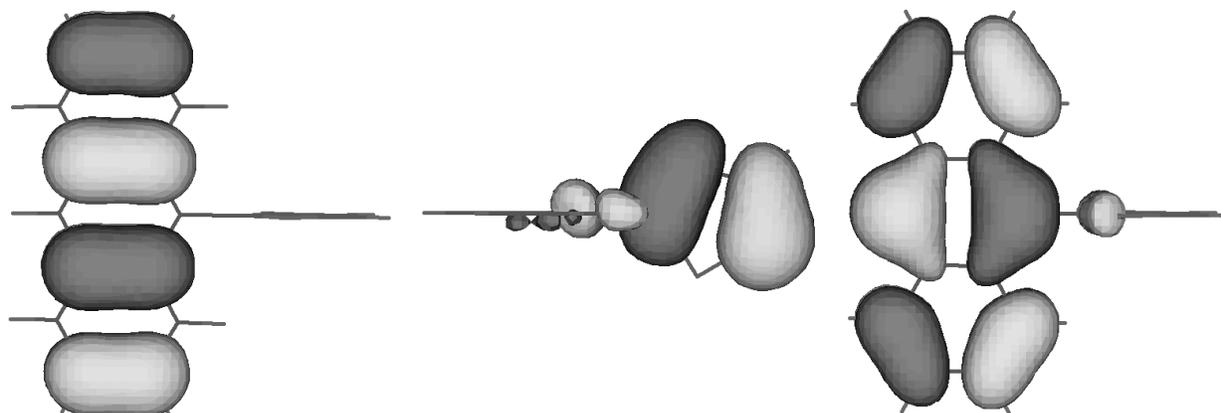
Este resultado nos leva a procurar saber qual a relação entre a energia dos orbitais moleculares do 9A-T₁ e dos orbitais equivalentes nas sub unidades moleculares que constituem a molécula. Na Figura [7.16], nós apresentamos três orbitais moleculares desocupados e ocupados de fronteira do 9A-T₁, T₁ e A. As linhas pontilhadas indicam que um orbital molecular do 9A-T₁ tem uma composição que muito se assemelha a um orbital do T₁, enquanto que as linhas con-

tínuas indicam que um orbital molecular do 9A-T₁ tem uma composição que muito se assemelha a um orbital do A. É importante salientar que não estamos dizendo que estes orbitais são iguais. Apenas podemos identificar que eles estão mais localizados numa das subunidades moleculares. Veremos que o ângulo diédrico entre o antraceno e o tiofeno tem um papel fundamental nesta “(des)localização”, quando estudarmos o estado excitado.

Com os dados da Tabela [7.2] e da Figura [7.14], nós podemos concluir que as transições com força de oscilador maior que 0,01 são todas transições onde os orbitais moleculares envolvidos localizam-se sobre o mesmo fragmento molecular (A ou T₁). As transições com grande momento de dipolo, partem de uma subunidade molecular e chegam na outra. Estas transições tem baixa força de oscilador por motivo já comentado anteriormente. É importante ressaltar que o momento de dipolo de um estado excitado que não é de transferência de carga (estados número 9, 10, 19 e 22, por exemplo) é da ordem de 1,8 Debye.

A localização dos orbitais moleculares do 9A-T₁ em suas subunidades moleculares nos leva a procurar saber como se relacionam as energias orbitais desta molécula e as dos seus fragmentos. Na Figura [7.16] apresentamos as energias dos três últimos orbitais moleculares ocupados e dos três primeiros orbitais moleculares desocupados do 9A-T₁, T₁ e A. Neste gráfico, fica claro que as energias dos orbitais moleculares do 9A-T₁, localizadas em um dos seus fragmentos moleculares, é comparável, muito embora não exatamente igual, à energia do orbital molecular equivalente no fragmento isolado. No caso do HOMO e do LUMO, por exemplo, houve uma pequena mudança entre a energia destes orbitais no A e no 9A-T₁. Já no caso do HOMO - 1 e HOMO - 2 (bem como no LUMO + 1 e LUMO + 2) existiam dois orbitais moleculares de cada fragmento com energias próximas que interagiram e se deslocaram um pouco em energia para dar origem ao HOMO - 1 e HOMO - 2 (bem como LUMO + 1 e LUMO + 2) do 9A-T₁.

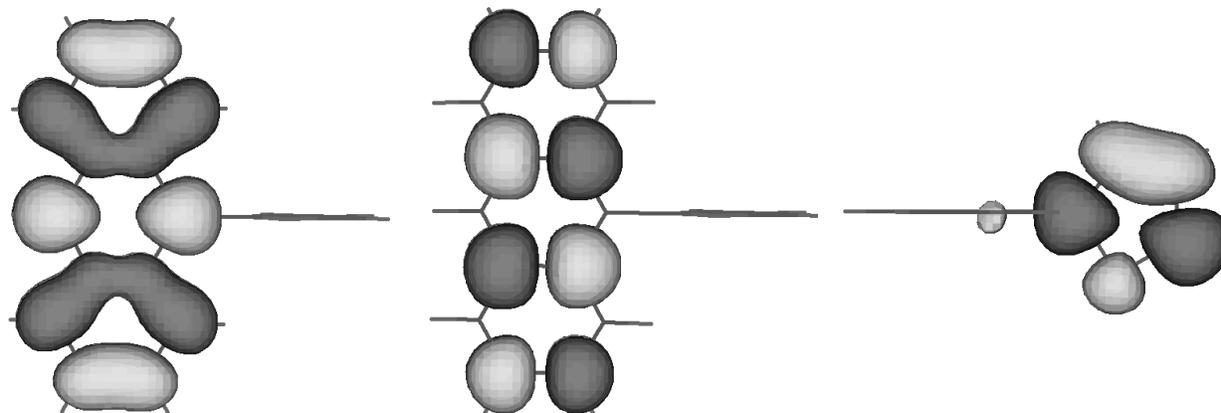
Dos resultados anteriores, poderíamos ser levados a concluir que o espectro do 9A-T₁ é uma superposição dos espectros do T₁ e do antraceno (A). Na verdade, esta conclusão é qualitativamente, mas não quantitativamente verdadeira. Na Figura que segue (Fig. [7.17]) nós podemos concluir que a soma dos espectros do antraceno (A) e do tiofeno (T₁) não é exatamente igual ao espectro do 9-antril-tiofeno (9A-T₁). Por exemplo, no pico em torno de 28500 cm⁻¹: este pico, tanto no antraceno quanto no 9-antril-tiofeno, é composto por duas transições. Estas transições são entre orbitais equivalentes do antraceno, mas que tiveram suas forças de oscilador aumentadas, resultando num deslocamento do pico para o azul. Este resultado também poderia ser concluído a partir dos resultados apresentados na Figura [7.16], uma vez que nela percebemos a mudança em energia dos orbitais equivalentes no 9A-T₁ e em seus fragmentos moleculares e, por conseguinte, esta mudança se refletirá na energia das transições entre estes níveis.



(a) HOMO - 2 do 9A-T₁ (*Semelhante ao HOMO - 1 do antraceno*).

(b) HOMO - 1 do 9A-T₁ (*Semelhante ao HOMO do tiofeno*).

(c) HOMO do 9A-T₁ (*Semelhante ao HOMO do antraceno*).



(d) LUMO do 9A-T₁ (*Semelhante ao LUMO do antraceno*).

(e) LUMO + 1 do 9A-T₁ (*Semelhante ao LUMO + 1 do antraceno*).

(f) LUMO + 2 do 9A-T₁ (*Semelhante ao LUMO do tiofeno*).

Figura 7.15: Orbitais moleculares de fronteira do 9A-T₁. Cálculo feito usando o ZINDO/S implementado no Hyperchem.

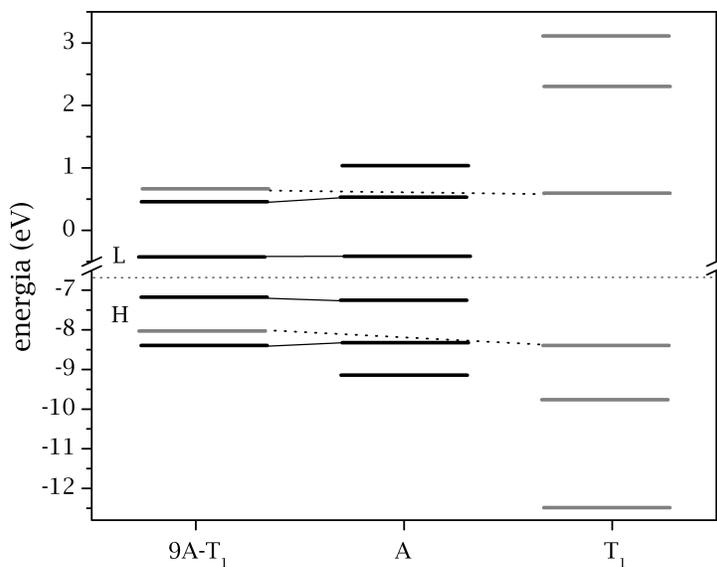


Figura 7.16: Energia dos orbitais moleculares de fronteira do 9A-T₁, T₁ e A. Cálculo ZINDO/S e geometria HF/3-21G*.

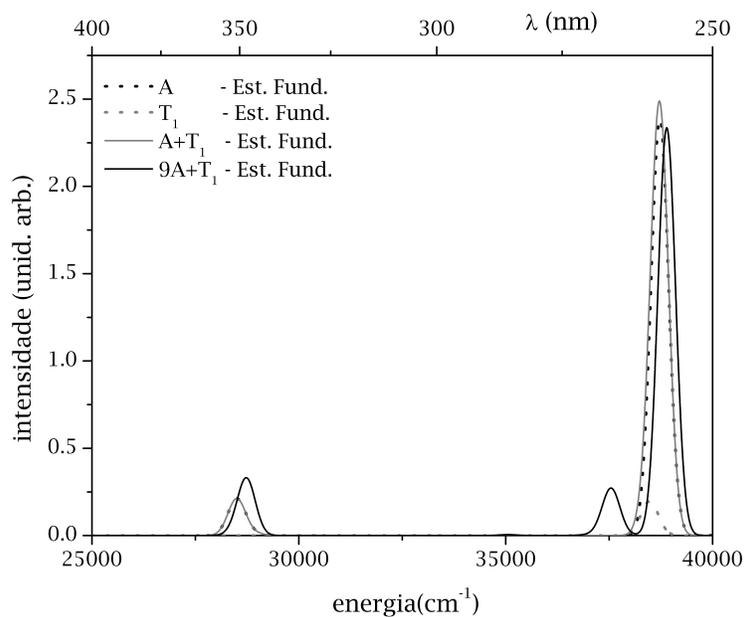


Figura 7.17: Em cinza (contínuo) a soma dos espectros de absorção do antraceno (A) e tiofeno (T₁). Em preto (pontilhado), espectro de absorção do antraceno (A). Em cinza (pontilhado), espectro de absorção do tiofeno (T₁). Em preto (contínuo), espectro de absorção do 9-antril-tiofeno (9A-T₁).

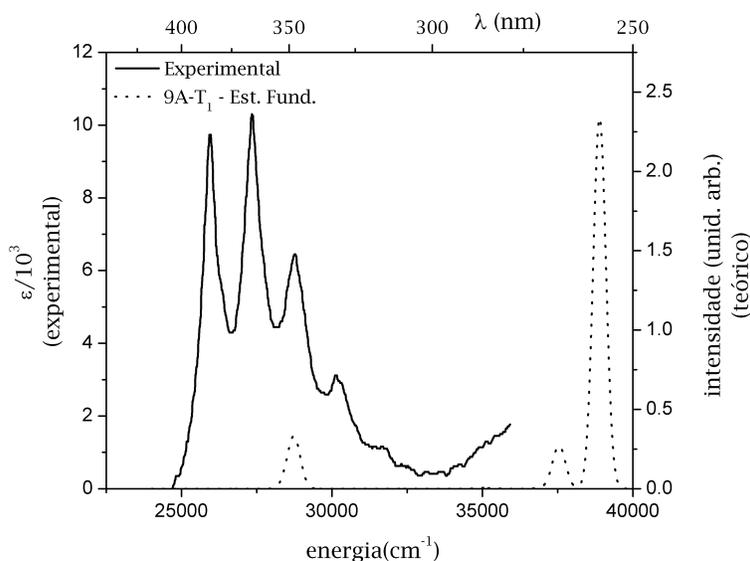


Figura 7.18: Espectro experimental (linha contínua) extraído da Ref. [77]. Espectro ZINDO/S (linha pontilhada) do 9A-T₁ na geometria do estado fundamental (HF/3-21G*).

Finalmente, comparando com no espectro de absorção experimental, nós verificamos que o espectro de absorção do 9A-T₁ apresenta picos em torno de 27,500 cm⁻¹ característicos do antraceno (Ver Fig. [6.4(b)]). Estes picos devem ser comparados com o pico teórico em torno de 28,500 cm⁻¹. Como podemos ver na Figura [7.18], os resultados teóricos estão em bom acordo com os experimentais. É importante chamarmos a atenção para a rica estrutura vibrônica do antraceno, que dá origem aos vários outros picos no espectro experimental e que não é simulada pelo cálculo teórico. As escalas dos dois gráficos, experimental e teórico, são diferentes porque comparamos quantidades distintas de intensidade.

7.3.2 9-Antril-Bitiofeno: 9A-T₂

Para o cálculo do espectro de absorção do 9A-T₂, utilizamos 39 orbitais ocupados e 36 orbitais desocupados. A geometria foi obtida a partir da otimização do estado fundamental utilizando o método HF/3-21G*. O espectro resultante, juntamente com uma indicação dos estados excitados com força de oscilador maior que 0,01 ou momento de dipolo maior que 10 Debye, está apresentado na Figura [7.19]. Na Tabela [7.3], apresentamos informações detalhadas sobre estes estados excitados. Para analisarmos mais a fundo os resultados apresentados na Tabela [7.3], também fizemos um gráfico das energias orbitais do 9A-T₂, T₂ e A (Fig. [7.20]), bem como dos orbitais de fronteira (três últimos ocupados e primeiros três desocupados) do 9A-T₂ (Fig. [7.22]), indicando qual orbital da subunidade molecular mais se assemelha ao orbital da molécula inteira.

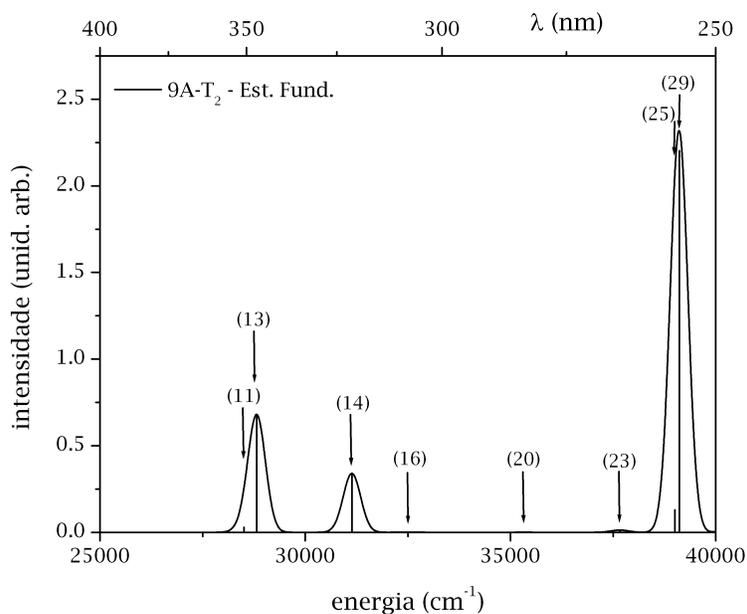


Figura 7.19: Espectro de absorção do 9A-T₂. Cálculo ZINDO/S^[9] (39/36) sobre a geometria HF/3-21G*. Indicamos os estados excitados na Tabela [7.3].

Tabela 7.3: Estados excitados do 9A-T₂. Cálculo ZINDO/S^[9] (39/36) sobre a geometria HF/3-21G*. Os estados excitados apresentados são singletos, com dipolo final maior que 10 Debye ou força de oscilador maior que 0,01. A composição da função de onda apresentada foi a associada uma das componentes de *spin*.

9A-T ₂ - Estado Fundamental						
Descrição dos Estados Excitados						
N ⁰	Energia (cm ⁻¹)	Composição			F.O.	Dipolo (Debye)
11	28.511,1	H → L+2	(0,546226)	0,0292	1,1400	
		H-2 → L	(-0,416904)			
13	28.819,3	H → L	(-0,615000)	0,6704	1,2200	
14	31.136,6	H-1 → L+1	(-0,612886)	0,3401	1,9760	
16	32.499,8	H-1 → L	(-0,645085)	0,0012	19,1600	
20	35.324,3	H → L+1	(-0,602586)	0,0003	18,8170	
23	37.663,0	H → L+3	(0,678198)	0,0128	1,1490	
25	39.002,4	H-1 → L+4	(-0,642655)	0,1303	1,6630	
26	39.112,2	H → L+2	(-0,395695)	2,2040	1,2170	
		H-2 → L	(-0,530897)			

É um fato conhecido da literatura que o aumento da conjugação diminui o *gap* HOMO-LUMO e, por conseguinte, está associado à um deslocamento para o vermelho do limiar de absorção¹.

Medidas de espectro de absorção nos oligotiofenos (T_n, 2 ≤ n ≤ 6) atestam este resultado, como podemos observar na Figura [7.21].

Quando calculamos os níveis de energia do 9A-T₁, observamos que o *gap* da molécula era determinada por orbitais do antraceno. Vimos também que os orbitais HOMO - 1 e LUMO + 2 pertenciam ao tiofeno.

¹Há mais de meio século atrás, Kuhn^[108] propôs uma equação que descrevia o *gap* HOMO-LUMO, ΔE, como função do tamanho do sistema conjugado, L, dada por:

$$\Delta E = \frac{h^2}{8mL^2} (2DB + 1) + V_0 \left(1 - \frac{1}{2DB}\right), \quad (7.2)$$

onde *h* é a constante de Plank, *m* é a massa do elétron, DB é o número de ligações duplas e V₀ é um potencial experimentalmente determinado.

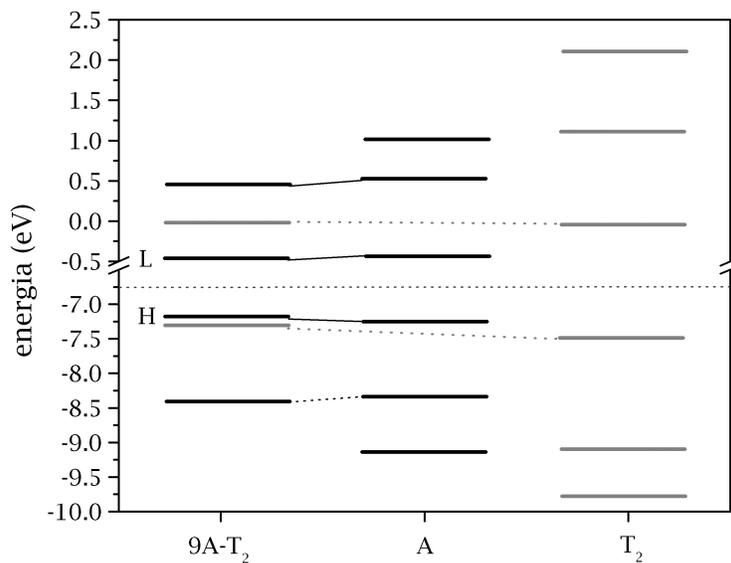


Figura 7.20: Energia dos orbitais moleculares de fronteira do 9A-T₂, T₂ e A. Cálculo ZINDO/S e geometria HF/3-21G*.

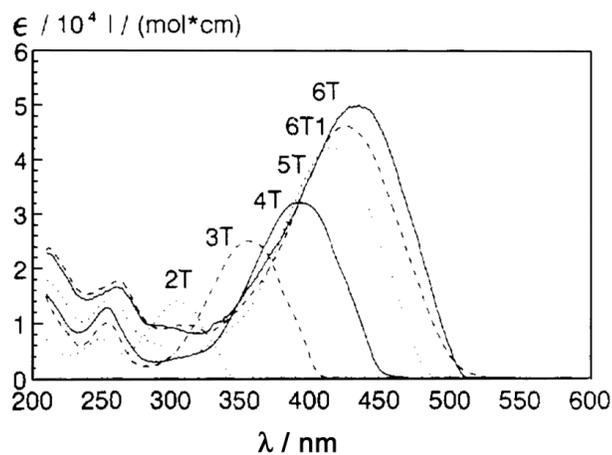
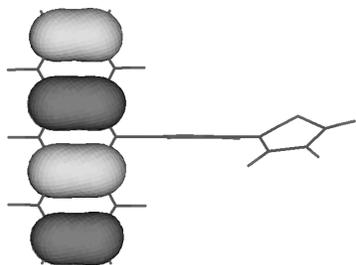
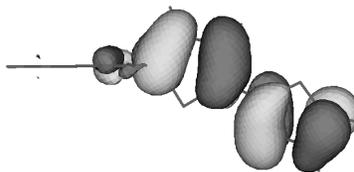


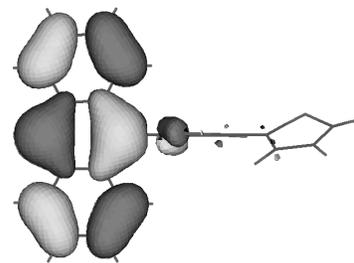
Figura 7.21: Espectro de absorção do T₂-T₆ em dioxano. Figura reproduzida da Ref. [79].



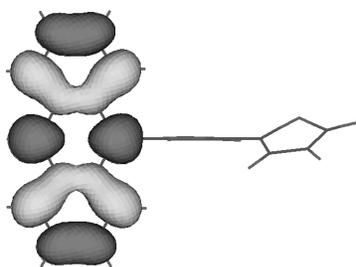
(a) HOMO - 2 do 9A-T₂ (*Seme-*
lhante ao HOMO - 1 do antra-
ceno).



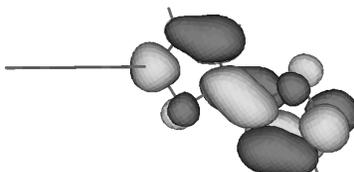
(b) HOMO - 1 do 9A-T₂ (*Seme-*
lhante ao HOMO do tiofeno).



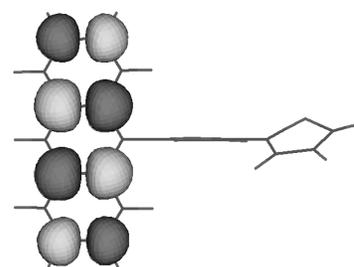
(c) HOMO do 9A-T₂ (*Seme-*
lhante ao HOMO antraceno).



(d) LUMO do 9A-T₂ (*Seme-*
lhante ao LUMO do antraceno).



(e) LUMO + 1 do 9A-T₂ (*Seme-*
lhante ao LUMO do tiofeno).



(f) LUMO + 2 do 9A-T₂ (*Seme-*
lhante ao LUMO + 1 do antra-
ceno).

Figura 7.22: Orbitais moleculares de fronteira do 9A-T₂. Cálculo feito usando o ZINDO/S imple-
mentado no Hyperchem.

Quando calculamos os orbitais do 9A-T₂, observamos que estes orbitais, respectivamente o HOMO e LUMO do bitiofeno, diminuíram sua energia com relação ao HOMO e LUMO do antraceno, que continua determinando o *gap* do 9A-T₂.

Comparando os espectros do 9A-T₂ (Fig. [7.19]) e do 9A-T₁ (Fig. [7.14]), concluímos que no primeiro existe um novo pico, em torno de 30,000 cm⁻¹. Este pico está associado a uma transição entre os orbitais do 9A-T₂ que se encontram localizados no bitiofeno (Ver espectro de absorção do bitiofeno na Fig. [7.24]).

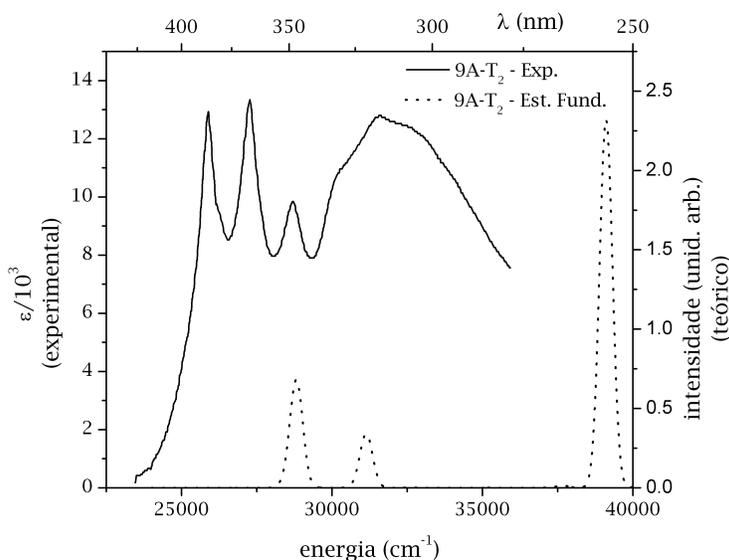


Figura 7.23: Espectro experimental extraído da Ref. [77] (linha contínua). Espectro ZINDO/S do 9A-T₂ na geometria do estado fundamental (HF/3-21G*) (linha pontilhada).

Os resultados teóricos mostram-se em acordo com os experimentais. Como podemos ver da Figura [7.23], no espectro experimental do 9A-T₂, a banda de absorção do bitiofeno, caracteristicamente sem estrutura vibrônica, (Ver espectro experimental do T₂ na Figura [7.21]) começa a aparecer na região de 30,000 a 35,000 cm⁻¹, se superpondo à parte do espectro do antraceno marcado por sua rica estrutura vibrônica.

Os resultados para o 9A-T₂, quando comparados com os do 9A-T₁, nos dão uma indicação do que vai acontecer quando aumentarmos o oligotiofeno preso ao antraceno: Os níveis de energia do oligotiofeno se aproximarão cada vez mais do *gap*, estando associado a isto um deslocamento da banda de absorção do oligotiofeno na direção do vermelho. Esta banda “entrará” cada vez mais na banda de absorção do antraceno até se sobrepor completamente, fazendo com que a rica estrutura vibrônica do antraceno, que antes aparecia completamente no espectro do 9A-T₁,

seja substituída pela banda de absorção do oligotiofeno, marcadamente desprovida de estrutura vibrônica. Esta conclusão está representada na Figura [7.23].

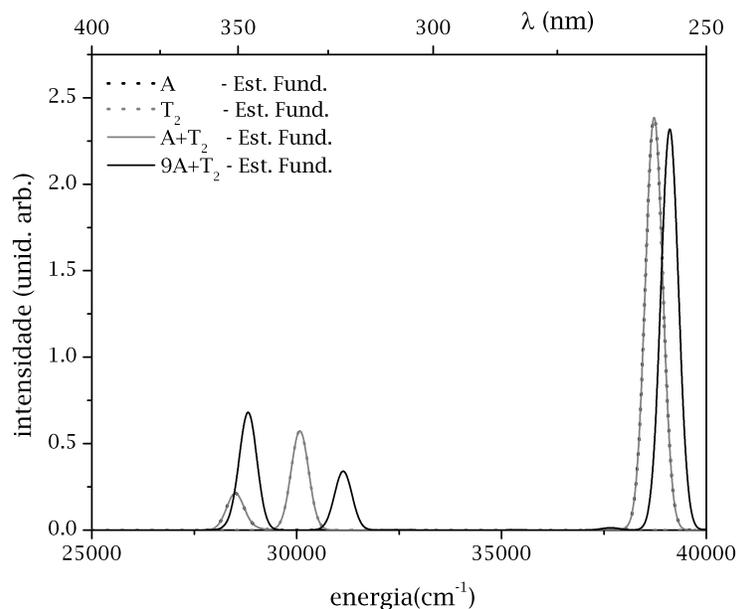


Figura 7.24: Em cinza (contínuo), soma dos espectros de absorção do antraceno (A) e bitiofeno (T_2). Em preto (pontilhado), espectro de absorção do antraceno (A). Em cinza (pontilhado), espectro de absorção do bitiofeno (T_2). Em preto (contínuo), espectro de absorção do 9-antril-bitiofeno ($9A-T_2$).

Finalmente vale a pena comentar o gráfico da Figura [7.24]. Percebemos que para o $9A-T_2$, a diferença entre os espectros do $9A-T_2$ e a soma dos espectros do antraceno (A) e do bitiofeno T_2 é bem maior que a obtida para o $9A-T_1$.

7.3.3 9-Antril-Tertiofeno: 9A-T₃

Para o cálculo do espectro do 9A-T₃, utilizamos 39 orbitais ocupados e 36 orbitais desocupados. O espectro, juntamente com a indicação dos estados excitados com força de oscilador maior que 0,01 ou momento de dipolo do estado excitado maior que 10 Debye estão apresentados na Figura [7.25]. Na Tabela [7.4], apresentamos uma descrição destes estados excitados, incluindo a energia de transição, sua composição, força de oscilador e momento de dipolo do estado excitado. Na Figura [7.26], apresentamos gráficos dos orbitais moleculares de fronteira do 9A-T₃ (três últimos ocupados e três primeiros desocupados).

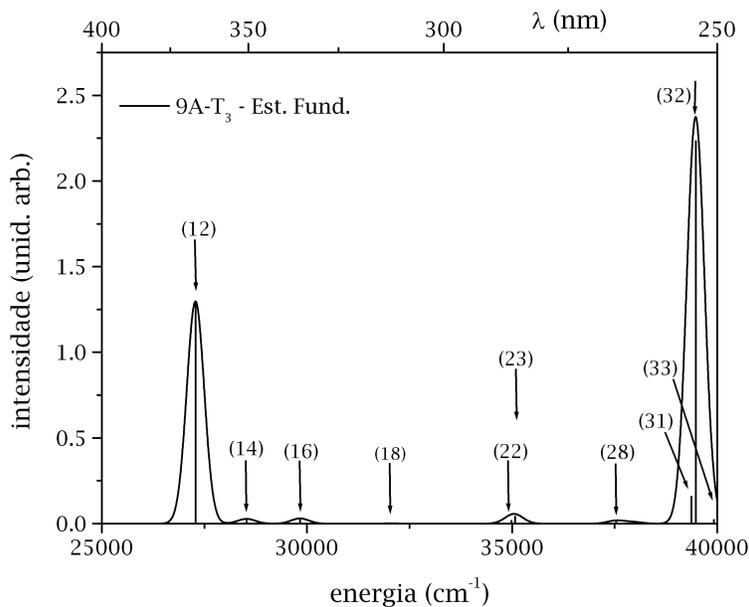


Figura 7.25: Espectro de absorção do 9A-T₃. Cálculo ZINDO/S^[9] (39/36) sobre a geometria HF/3-21G*. Indicamos os estados excitados na Tabela [7.4].

No caso do 9A-T₃, a transição de menor energia não é mais entre orbitais sobre o antraceno. Como podemos ver na Figura [7.27], o HOMO do tertiofeno tem menor energia que o HOMO do antraceno e irá compor o HOMO do 9A-T₃. Como as transições entre os orbitais moleculares em subunidades diferentes tem força de oscilador muito pequena, devido à pequena sobreposição dos orbitais localizados nestas duas subunidades moleculares, ao sistema resta a transição entre os dois orbitais do tiofeno, de modo que a transição de menor energia é a transição HOMO → LUMO + 1, que é entre orbitais localizados no tertiofeno.

Tabela 7.4: Estados excitados do 9A-T₃. Cálculo ZINDO/S^[9] (39/36) sobre a geometria HF/3-21G*. Os estados excitados apresentados são singletos, com dipolo final maior que 10 Debye ou força de oscilador maior que 0.01. A composição da função de onda apresentada foi a associada uma das componentes de *spin*.

9A-T ₃ - Estado Fundamental							
Descrição dos Estados Excitados							
N ⁰	Energia (cm ⁻¹)	Composição			F.O.	Dipolo (Debye)	
12	27.282,5	H	→	L+1	(-0,641642)	1,2976	2,9710
14	28.528,0	H-1	→	L+2	(-0,545941)	0,0276	2,5280
		H-3	→	L	(0,417329)		
16	29.829,9	H-1	→	L	(-0,640172)	0,0303	2,5500
18	32.049,4	H	→	L	(0,593120)	0,0010	21,5090
		H-2	→	L	(-0,318201)		
22	34.980,9	H	→	L+3	(0,384015)	0,0172	13,9840
		H-1	→	L+1	(-0,436776)		
23	35.074,0	H	→	L+3	(0,511055)	0,0407	7,8930
28	37.537,9	H-2	→	L+1	(0,624644)	0,0179	3,4200
31	39.370,1	H	→	L+5	(0,476334)	0,1567	2,2750
32	39.478,4	H-1	→	L+2	(0,399907)	2,2328	2,4820
		H-3	→	L	(0,531277)		
34	39.917,9	H	→	L+5	(0,339399)	0,0218	3,2750
		H	→	L+11	(0,452206)		

É interessante notar que esta transição tem uma força de oscilador bem maior que a entre orbitais do antraceno, no 9A-T₁ e 9A-T₂. Este resultado também pode ser observado experimentalmente. Na Figura [6.5], colocamos os espectros dos 9A-T_n (1 ≤ n ≤ 5) sobrepostos e fica fácil observar o grande aumento da intensidade na região de 22,000 a 28,000 cm⁻¹ quando passamos do 9A-T₂ para o 9A-T₃. Fica claro também, comparando as características das curvas (com ou sem estrutura vibrônica), que este aumento de intensidade está associado à superposição da banda de absorção do tertiofeno sobre a do antraceno.

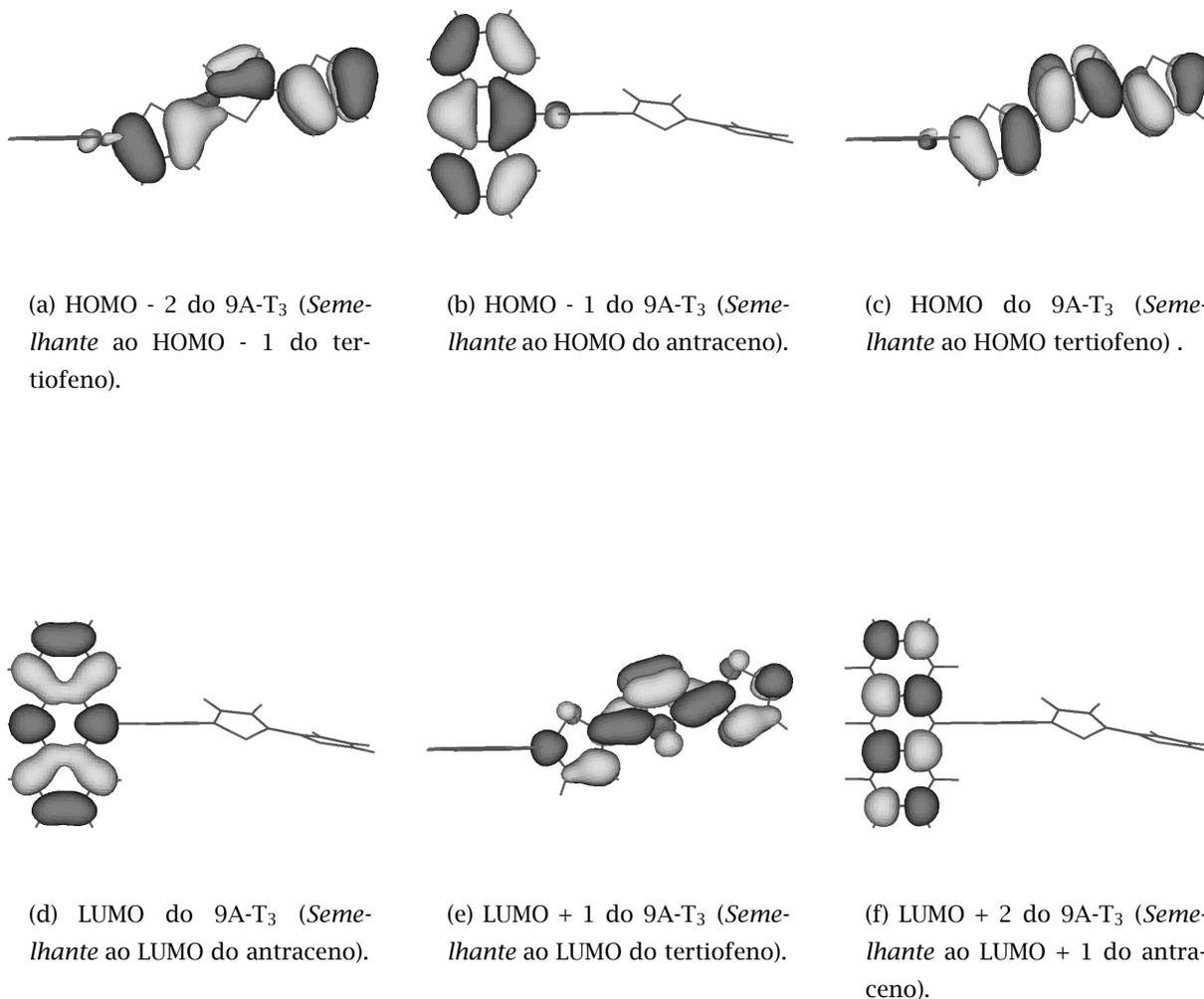


Figura 7.26: Orbitais moleculares de fronteira do 9A-T₃. Cálculo feito usando o ZINDO/S implementado no Hyperchem.

Comparando os espectros de absorção das subunidades moleculares com o do 9A-T₃ (Fig. [7.28]), concluímos que temos novamente modificações na intensidade e energia das transições quando comparamos o espectro gerado pela soma dos espectros das subunidades moleculares com o do sistema composto. Este resultado também poderia ser concluído da Figura [7.27], uma vez que percebemos as modificações das energias orbitais das subunidades moleculares quando separadas e unidas.

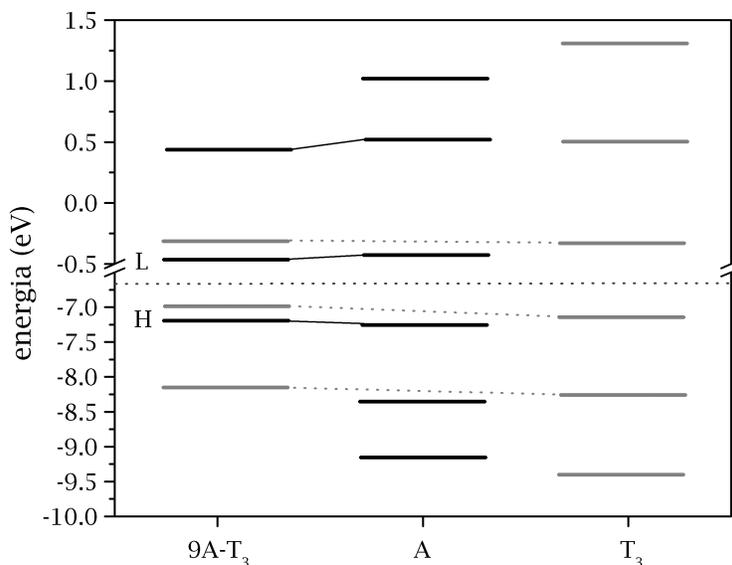


Figura 7.27: Energia dos orbitais moleculares de fronteira do 9A-T₃, T₃ e A. Cálculo ZINDO/S e geometria HF/3-21G*.

É interessante comentar que para orbitais apresentados neste gráfico, as energias de orbitais equivalentes são sempre menores (no sentido de diminuir o *gap*) no 9A-T₃ que no A e T₃. Isto indica que as transições equivalentes sofrerão um deslocamento para o vermelho quando passamos dos sistemas isolados para o ligado. Isto está claro tanto na transição em torno de 27,000 cm⁻¹ quanto na em torno de 35,000 cm⁻¹.

Finalmente, comparamos o espectro experimentalmente obtido com o calculado teoricamente. Como antes, o resultado teórico concorda bem com o experimental e, neste caso, podemos avaliar não somente o deslocamento da banda de absorção do oligotiofeno mas também o aumento da intensidade da mesma, comparando com o que tínhamos para o 9A-T₂.

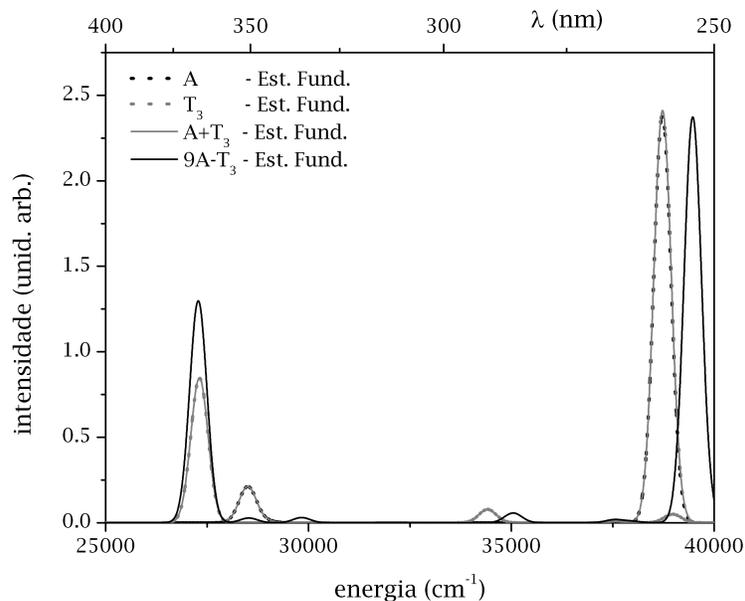


Figura 7.28: Em cinza (contínuo), soma dos espectros de absorção do antraceno (A) e tertiofeno (T_3). Em preto (pontilhado), espectro de absorção do antraceno (A). Em cinza (pontilhado), espectro de absorção do tertiofeno (T_3). Em preto (contínuo), espectro de absorção do 9-antril-tertiofeno ($9A-T_3$).

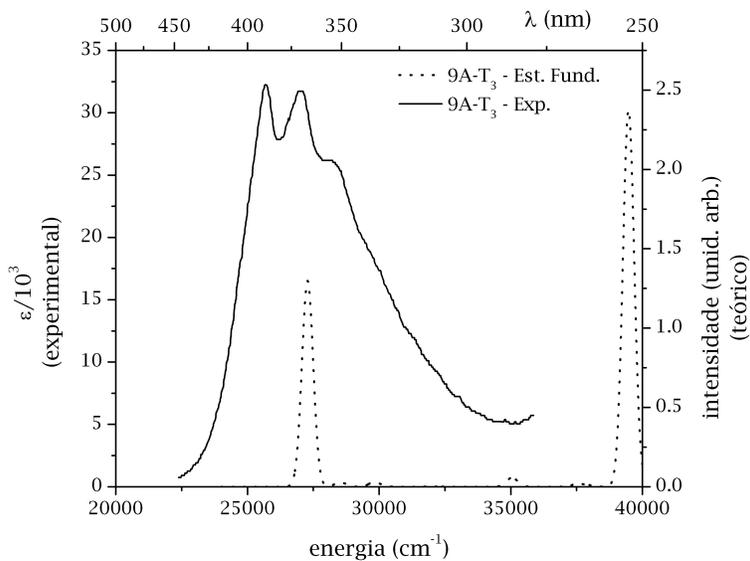


Figura 7.29: Em preto (contínuo), espectro experimental extraído da Ref. [77]. Em preto (pontilhado), espectro ZINDO/S do $9A-T_3$ na geometria do estado fundamental (HF/3-21G*).

7.3.4 9-Antril-Quatertiofeno: 9A-T₄

Para o cálculo do espectro do 9A-T₄, utilizamos 45 orbitais ocupados e 46 orbitais desocupados. O espectro, juntamente com a indicação dos estados excitados com força de oscilador maior que 0,01 ou momento de dipolo do estado excitado maior que 10 Debye estão apresentados na Figura [7.30]. Na Tabela [7.5], apresentamos uma descrição destes estados excitados, incluindo a energia de transição, sua composição, força de oscilador e momento de dipolo do estado excitado. Na Figura [7.80], apresentamos gráficos dos três últimos orbitais moleculares ocupados e dos três últimos orbitais moleculares desocupados e, na Figura [7.32], suas energias comparadas com as dos fragmentos moleculares.

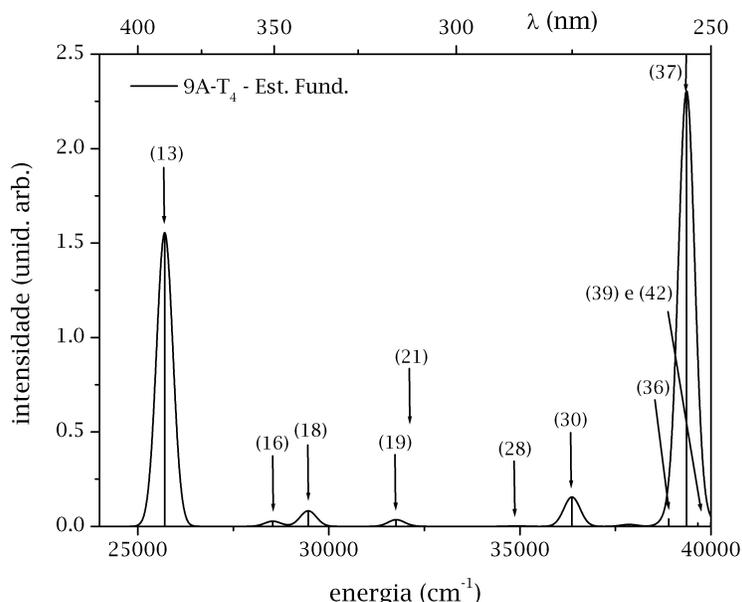


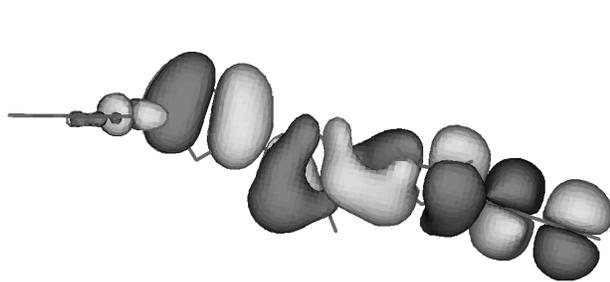
Figura 7.30: Espectro de absorção do 9A-T₄. Cálculo ZINDO/S^[9] (45/46) sobre a geometria HF/3-21G*. Indicamos os estados excitados na Tabela [7.5].

Para o 9A-T₄, o último orbital molecular ocupado (HOMO) pertence claramente ao tertiofeno enquanto que o primeiro e o segundo orbitais moleculares desocupados (LUMO e LUMO + 1) se encontram deslocalizados na molécula inteira. A Figura [7.32] esclarece o porquê. Como podemos perceber desta Figura, as energias orbitais do LUMO do T₄ e do A são praticamente idênticas de modo que o resultado não é mais a destabilização de um orbital e estabilização de outro, como ocorreu no 9A-T₃, mas uma superposição dos dois.

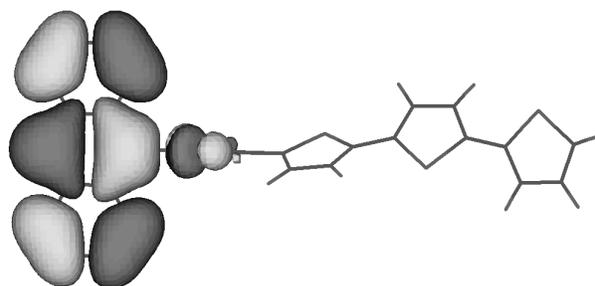
Tabela 7.5: Estados excitados do 9A-T₄. Cálculo ZINDO/S^[9] (45/46) sobre a geometria HF/3-21G*. Os estados excitados apresentados são singletos, com dipolo final maior que 10 Debye ou força de oscilador maior que 0,01. A composição da função de onda apresentada foi a associada uma das componentes de *spin*.

9A-T ₄ - Estado Fundamental						
Descrição dos Estados Excitados						
N ⁰	Energia (cm ⁻¹)	Composição			F.O.	Dipolo (Debye)
13	25.705,2	H → L	(0,490314)	1,5550	2,2030	
		H → L+1	(-0,428403)			
16	28.532,1	H-1 → L+3	(-0,547327)	0,0273	1,8120	
18	29.462,7	H-1 → L	(0,440617)	0,0823	1,8220	
		H-1 → L+1	(0,478028)			
19	31.759,7	H → L+2	(0,529963)	0,0348	2,3510	
21	32.067,3	H → L	(-0,348580)	0,0015	21,3660	
		H → L+1	(-0,388173)			
28	35.019,6	H-1 → L+2	(0,384500)	0,0009	17,2840	
30	36.362,0	H → L+4	(-0,549425)	0,1554	2,4000	
		H-2 → L+2	(0,338124)			
36	38.895,8	H-4 → L	(-0,379371)	0,0406	2,0190	
		H-4 → L+1	(0,338944)			
37	39.359,6	H-1 → L+3	(0,410338)	2,2953	1,7890	
		H-3 → L	(0,362462)			
		H-3 → L+1	(0,406296)			
39	39.659,6	H → 92	(-0,332182)	0,0181	1,7640	
		H → 95	(0,341860)			
42	39.994,5	H → L+6	(-0,425868)	0,0206	2,4710	

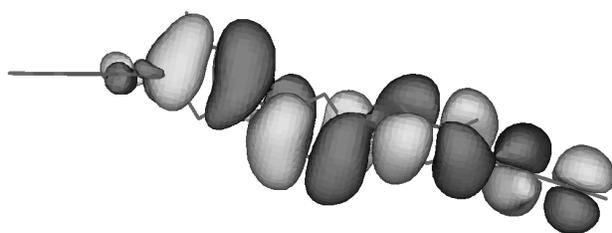
Este fato tem conseqüências claras. Uma delas é uma diferença ainda maior entre o espectro de absorção do 9A-T₄ e o espectro gerado pela soma dos espectros do T₄ e A. É importante notar que nas outras moléculas (9A-T₁, 9A-T₂ e 9A-T₃), a transição de mais baixa energia sempre teve intensidade maior no espectro do 9A-T_n que na soma dos espectros do T_n e A. No caso do 9A-T₄, devido a esta mistura de orbitais do antraceno e do quatertiofeno, esta situação se inverte.



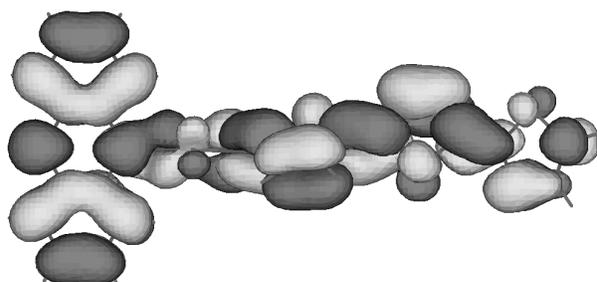
(a) HOMO - 2 do 9A-T₄ (*Semelhante* ao HOMO - 1 do quatertiofeno).



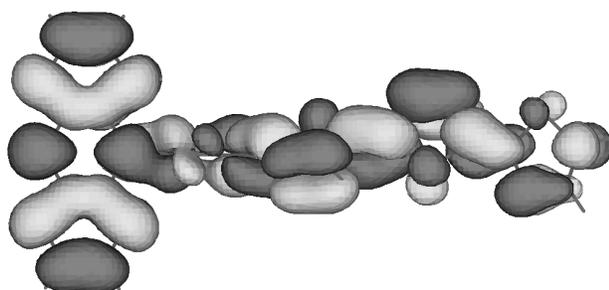
(b) HOMO - 1 do 9A-T₄ (*Semelhante* ao HOMO do antraceno).



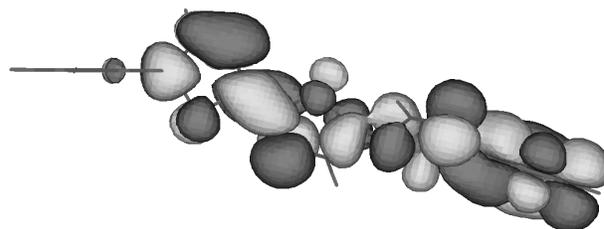
(c) HOMO do 9A-T₄ (*Semelhante* ao HOMO ter-tiofeno).



(d) LUMO do 9A-T₄ (*Semelhante* a superposição do LUMO do antraceno com o LUMO do quatertiofeno).



(e) LUMO + 1 do 9A-T₄ (*Semelhante* a superposição do LUMO do antraceno com o LUMO do quatertiofeno).



(f) LUMO + 2 do 9A-T₄ (*Semelhante* ao LUMO + 1 do quatertiofeno).

Figura 7.31: Orbitais moleculares de fronteira do 9A-T₄. Cálculo feito usando o ZINDO/S implementado no Hyperchem.

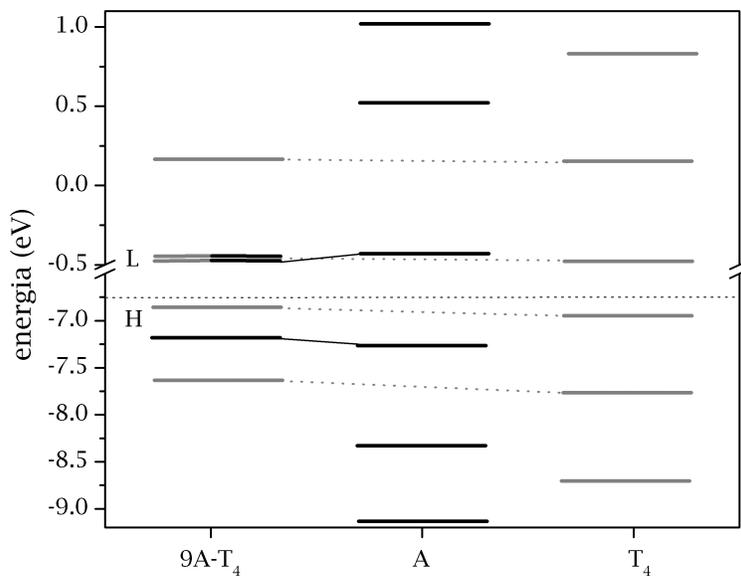


Figura 7.32: Energia dos orbitais moleculares de fronteira do 9A-T₄, T₄ e A. Cálculo ZINDO/S e geometria HF/3-21G*.

Muito embora o deslocamento para o vermelho do pico de mais baixa energia do 9A-T₄ tenha sido considerável, comparando com a posição do pico da soma dos espectros do T₄ e A, perceberemos que este mesmo deslocamento foi muito maior no caso do 9A-T₂ (Ver Fig. [7.24]).

O porquê desta particularidade no caso do 9A-T₂ será entendido na próxima seção, onde analisaremos o efeito da variação do ângulo diédrico entre o antraceno e o oligotiofeno no espectro de absorção do 9A-T_n.

Nós também fizemos cálculos para a molécula do 9A-T₅ no entanto, como nenhum resultado adicional é acrescentado pelos resultados obtidos para este sistema, não os apresentaremos aqui.

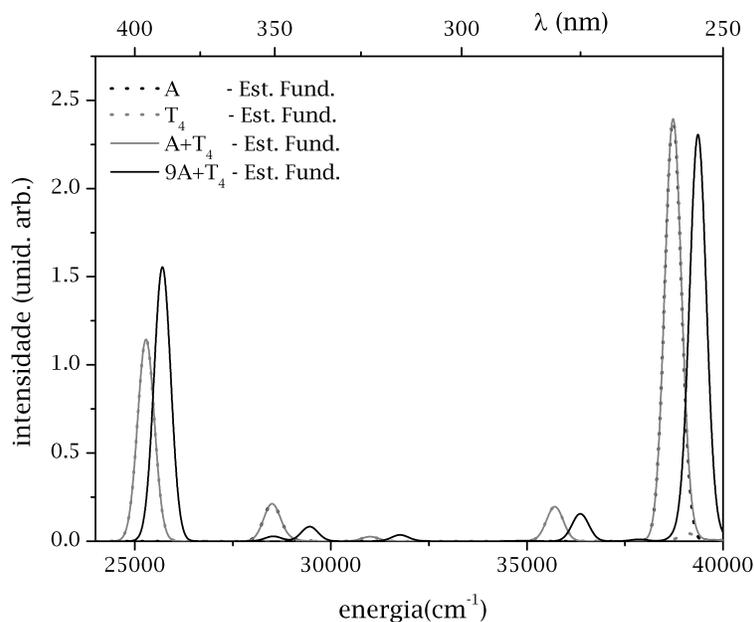


Figura 7.33: Em cinza (contínuo), soma dos espectros de absorção do antraceno (A) e quater-
tiofeno (T_4). Em preto (pontilhado), espectro de absorção do antraceno (A). Em cinza (pontil-
hado), espectro de absorção do tertiofeno (T_4). Em preto (contínuo), espectro de absorção do
9-antril-quaterfiofeno ($9A-T_4$).

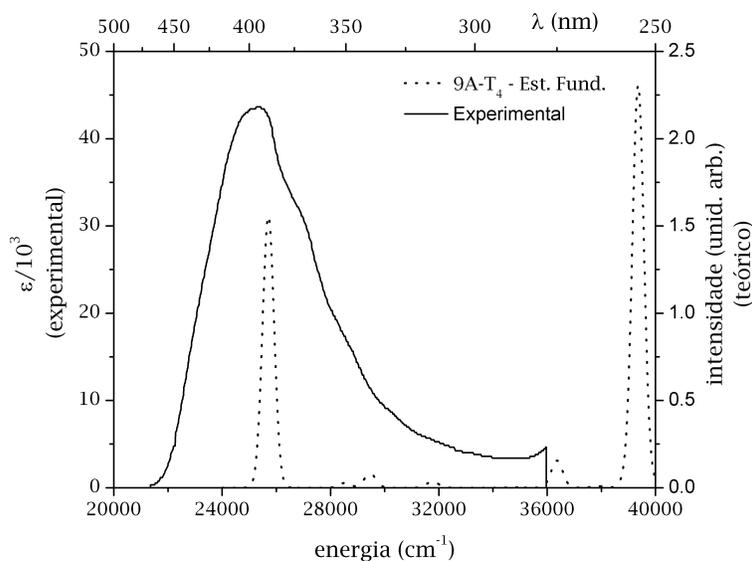


Figura 7.34: Espectro experimental extraído da Ref. [77] (linha contínua). Espectro ZINDO/S do
 $9A-T_4$ na geometria do estado fundamental (HF/3-21G*) (linha pontilhada).

7.4 Efeito da Variação do Ângulo Diédrico D1 nas Propriedades Eletrônicas dos 9A-T_n

Nesta seção analisaremos a variação da energia e de algumas propriedades espectroscópicas dos 9A-T_n ($1 \leq n \leq 4$) com a variação do ângulo diédrico que conecta o antraceno ao oligotiofeno, D1 (Ver Fig. [7.11]). A importância deste estudo ficará mais claro nas próximas seções, quando estudaremos as geometrias do primeiro estado excitado destes sistemas e proporemos um modelo para explicar a fluorescência dupla nestes compostos. A primeira informação que podemos obter com as geometrias otimizadas do estado fundamental, é a energia necessária para fazer variar este ângulo do seu valor otimizado ($\sim 90^\circ$ para todos os 9A-T_n analisados) até quarenta graus. Para fazermos uma estimativa desta energia, podemos proceder com uma torção rígida do oligotiofeno em relação ao antraceno. Variaremos o ângulo diédrico de 10 em 10 graus e, para cada ângulo, calcularemos a energia HF/3-21G* do sistema. Os valores destas energias, em relação a energia do estado fundamental para os 9A-T_n ($1 \leq n \leq 4$), estão apresentados na Figura [7.35].

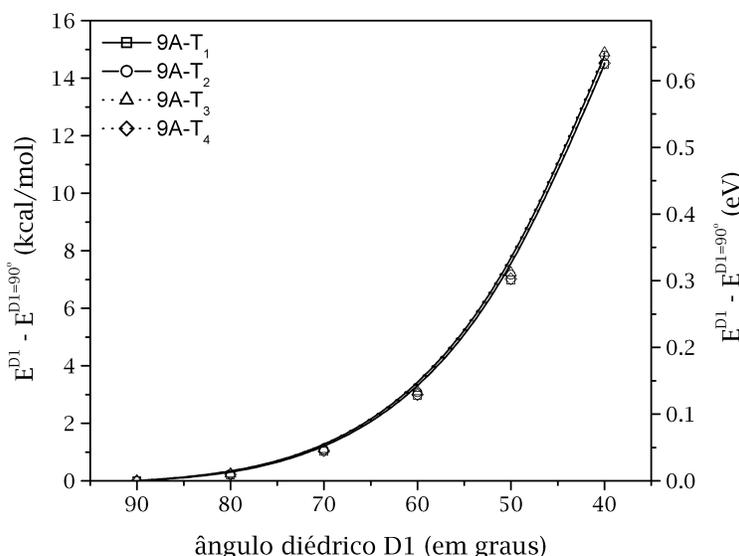


Figura 7.35: Barreira de torção rígida para os 9A-T_n ($1 \leq n \leq 4$). Cálculo HF/3-21G*.

Da Figura [7.35], concluímos que a variação da energia total do sistema quando mudamos o ângulo diédrico é determinada apenas pela interação entre o tiofeno preso ao antraceno. Ou seja, o fato de aumentarmos o tamanho do oligotiofeno tem um efeito desprezível nesta variação de energia.

Outra conclusão que podemos tirar das curvas da Figura [7.35] é que a energia térmica disponível a temperatura ambiente ($\sim 0,6$ kcal/mol) é suficiente para provocar variações do ângulo D1 inferiores a 20° . Para variações superiores a 20° , a energia do sistema cresce muito e isto se deve, principalmente, à interação entre os hidrogênios do antraceno e do tiofeno preso a ele. A 50° as esferas de van der Walls dos referidos hidrogênios já se encontram superpostas, como podemos ver na Figura [7.36].

É importante salientar que a torção rígida dá um limite superior para os valores da energia em função do ângulo de torção. Para encontrarmos um valor mais apropriado, precisaríamos relaxar todos os outros parâmetros geométricos da molécula mantendo apenas o diédrico sob análise fixo. Este cálculo é muito custoso do ponto de vista computacional e por isso o fizemos apenas para o 9A-T₁ (Fig. [7.37]). O fato de termos constatado a pequena influência dos anéis de tiofeno mais afastados do antraceno na barreira de torção do ângulo diédrico D1 nos leva a justificar que os resultados para o 9A-T₁ podem ser utilizados para termos uma idéia do que acontece com os outros sistemas, no que diz respeito ao que acontece com esta barreira de torção quando relaxamos os outros parâmetros geométricos. Da Figura [7.37] vemos que nossas conclusões não mudam nada quando permitimos ao sistema relaxar seus parâmetros geométricos mantendo o diédrico D1 fixo num dado valor.

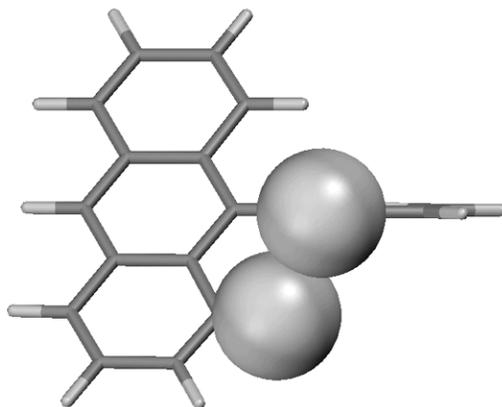


Figura 7.36: Molécula do 9A-T₁ com D1 = 50° . Os hidrogênios do antraceno e do tiofeno que começam a interagir quando o ângulo diédrico diminui estão representados por suas esferas de van der Walls, que já se encontram sobrepostas neste ângulo.

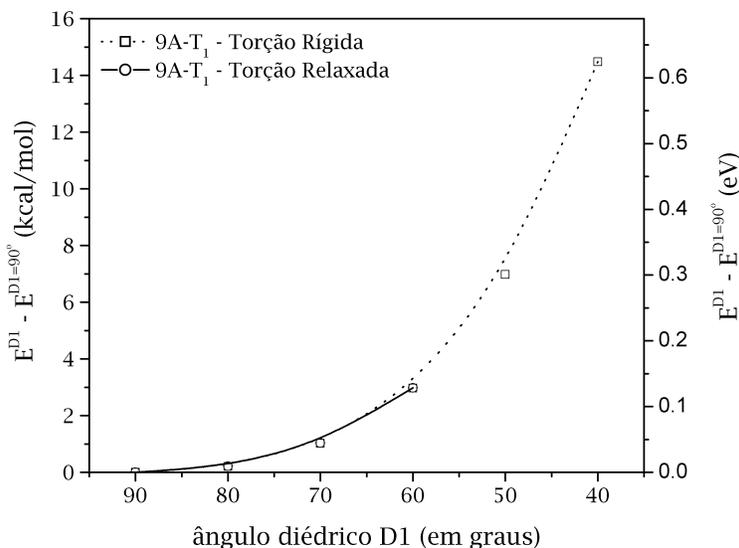


Figura 7.37: Energia em função do ângulo diédrico D1 para a molécula do 9A-T₁: torção rígida e relaxada. Cálculo HF/3-21G*. Na torção relaxada, para ângulos inferiores a 50°, o programa Gaussian'98 não conseguiu manter o vínculo no ângulo diédrico e tivemos que parar nosso cálculo no ponto anterior.

Um ponto importante de investigarmos é como se comportam os primeiros estados excitados com a variação do diédrico D1. Ou seja, como sua composição, força de oscilador, energia e dipolo do estado excitado variam. Na tabela seguinte (Tabela [7.6]), apresentamos estes resultados. Os estados excitados nela apresentados são os seis primeiros estados singleto do cálculo ZINDO/S. As geometrias de entrada são as de um cálculo HF/3-21G* do estado fundamental, onde variamos o ângulo D1 rigidamente.

Tabela 7.6: Estados excitados do 9A-T₁. Cálculo ZINDO/S^[9] (45/46) sobre a geometria HF/3-21G*. Os estados excitados apresentados são singletos, com dipolo final maior que 10 Debye ou força de oscilador maior que 0,01. A composição da função de onda apresentada foi a associada uma das componentes de *spin*.

9A-T₁ - Estado Fundamental - Variando D1						
Descrição dos Estados Excitados						
9A-T₁ - Estado Fundamental - D1 = 40°						
N ^o	Energia (cm ⁻¹)	Composição			F.O.	Dipolo (Debye)
7	26.583,3	H	→	L (0,683399)	0,4601	2,4530
10	28.151,6	H	→	L+1 (-0,544898)	0,0272	2,3140
		H-2	→	L (0,397925)		
13	33.492,9	H	→	L+2 (-0,625723)	0,0449	4,4580
15	35.879,3	H-1	→	L (0,608838)	0,0092	6,7220
17	36.561,8	H	→	L+3 (-0,658098)	0,0147	3,7490
20	38.006,2	H	→	L+1 (0,410467)	1,9061	2,1060
		H-2	→	L (0,540816)		
9A-T₁ - Estado Fundamental - D1 = 50°						
8	27.188,2	H	→	L (0,682956)	0,4281	2,5310
10	28.260,2	H	→	L+1 (-0,545197)	0,0294	2,2030
		H-2	→	L (0,404754)		
13	33.899,4	H	→	L+2 (0,607594)	0,0615	4,8470
15	35.812,5	H-1	→	L (0,614264)	0,0049	7,5850
17	36.761,1	H	→	L+3 (0,666180)	0,0152	3,1840
20	38.294,3	H	→	L+1 (0,411716)	2,0379	2,1730
		H-2	→	L (0,549682)		
9A-T₁ - Estado Fundamental - D1 = 60°						
8	27.772,5	H	→	L (-0,682233)	0,3890	2,4390
10	28.364,1	H	→	L+1 (-0,545388)	0,0307	2,0670

(Continua na próxima página)

Tabela 7.6 - (Continuação da página anterior)

		H-2 → L (0,408092)		
13	34.457,6	H → L+2 (-0,552265)	0,0774	3,7020
15	35.705,6	H → L+2 (-0,331261)	0,0021	7,0870
		H-1 → L (-0,580689)		
17	36.966,1	H → L+3 (0,669580)	0,0150	2,6900
21	38.534,6	H → L+1 (-0,412334)	2,1516	2,1090
		H-2 → L (-0,550900)		
9A-T₁ - Estado Fundamental - D1 = 70°				
9	28.275,3	H → L (0,678599)	0,3475	2,1880
10	28.448,2	H → L+1 (0,544651)	0,0343	1,9520
		H-2 → L (0,408854)		
13	34.986,2	H → L+2 (-0,336785)	0,0598	6,5400
		H-1 → L (0,539747)		
15	35.786,4	H → L+2 (-0,526948)	0,0291	2,4410
		H-1 → L (-0,388795)		
17	37.139,3	H → L+3 (0,671078)	0,0149	2,3100
21	38.717,8	H → L+1 (0,409808)	2,2234	1,9240
		H-2 → L (-0,547394)		
9A-T₁ - Estado Fundamental - D1 = 80°				
9	28.497,8	H → L+1 (0,547875)	0,0327	1,8860
		H-2 → L (0,411740)		
10	28.620,4	H → L (-0,679725)	0,3214	1,9290
14	35.080,0	H-1 → L (-0,664312)	0,0146	15,0280
16	36.352,4	H → L+2 (-0,600026)	0,0693	9,7420
18	37.252,5	H → L+3 (-0,670229)	0,0158	2,0670
21	38.251,3	H-1 → L+2 (0,602792)	0,1982	4,7780
9A-T₁ - Estado Fundamental - D1 = 90°				
9	28.516,1	H → L+1 (0,551013)	0,0310	1,8580
		H-2 → L (0,413590)		
10	28.741,3	H → L (0,681744)	0,3131	1,8400
14	35.057,5	H-1 → L (0,675680)	0,0051	16,3570

(Continua na próxima página)

Tabela 7.6 - (Continuação da página anterior)

17	36.940,3	H → L+2 (0,642485)	0,0033	13,7210
18	37.313,3	H → L+3 (0,646343)	0,0095	1,9380
19	37.548,5	H-1 → L+2 (-0,677541)	0,2666	2,4990

Outra análise importante é a de como varia o espectro de absorção dos 9A-T_n quando variamos o ângulo diédrico D1, mantendo os outros parâmetros geométricos iguais aos da geometria otimizada do estado fundamental. Como vimos anteriormente, a informação contida nos espectros pode ser melhor analisada se esta vier acompanhada das energias dos orbitais de fronteira. Sendo assim, apresentaremos nos próximos gráficos a evolução do espectro de absorção em função do ângulo diédrico D1 para os 9A-T_n ($1 \leq n \leq 4$), juntamente com a evolução das energias dos orbitais de fronteira.

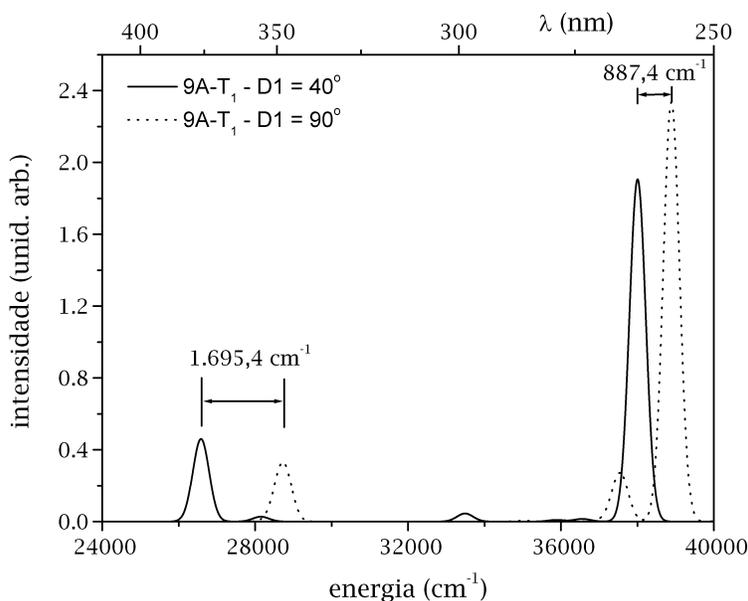


Figura 7.38: Espectros de absorção do 9A-T₁ obtidos através de um cálculo ZINDO/S (37/34). Apresentamos a variação de energia dos dois principais picos de absorção ao passarmos de 40° para 90°.

O programa que usamos para calcular estes estados excitados, Hyperchem, ordena-os a partir de suas energias. No entanto, o que caracteriza um estado excitado é sua composição, força de oscilador e momento de dipolo. Podemos perceber claramente da Tabela [7.6] que, por exemplo, ao passarmos de 70° para 80°, o primeiro estado excitado (caracterizado pela transição

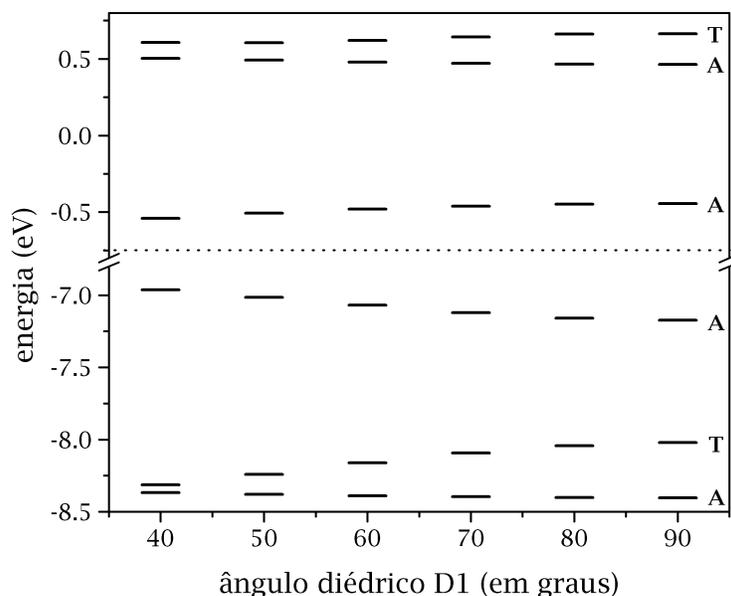


Figura 7.39: Energias dos orbitais de fronteira do 9A-T₁ em função do ângulo diédrico D1. Cálculo ZINDO/S.

HOMO → LUMO) passou a ser o segundo estado excitado. Fazendo esta análise, pudemos fazer o gráfico das energias dos quatro primeiros estados excitados em função do ângulo diédrico D1. Adicionamos no gráfico e tabela os seis primeiros estados excitados mas a análise do ordenamento foi feita apenas nos quatro primeiros por dois motivos: o primeiro é que o ordenamento se torna dúbio quando a energia do estado cresce e segundo é que estamos interessados em estados excitados de energias não muito altas, e a partir do quarto estado a energia, que já é da ordem de 4,5 eV, se encontra numa região onde não iremos encontrar os efeitos de interesse.

Do gráfico apresentado na Figura [7.40] é interessante notarmos o cruzamento das curvas da energia do estado excitado em função do ângulo diédrico D1. A explicação para este fenômeno é muito simples. Ao modificarmos o ângulo diédrico D1, estabilizamos alguns orbitais moleculares e desestabilizamos outros. Esta (des)estabilização irá afetar os estados excitado, já que os mesmos envolvem transições entre estes orbitais, de modo a reduzir ou aumentar a energia dos mesmos.

Outro ponto importante de chamarmos a atenção nos dados apresentados na Tabela [7.6] e na Figura [7.40] é a variação no momento de dipolo de certos estados excitados ao modificarmos o ângulo diédrico D1. Também é simples de entendermos o porquê da diminuição do momento de dipolo de um determinado estado excitado ao diminuirmos o ângulo diédrico D1. Se um

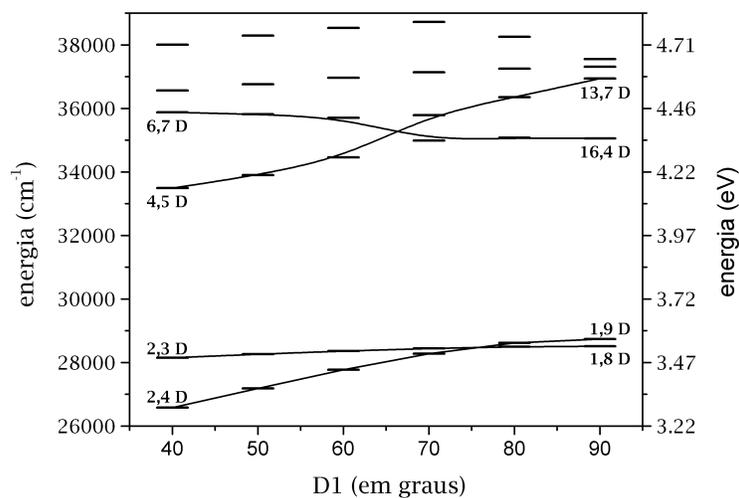


Figura 7.40: Energias dos seis primeiros estados excitados do 9A-T₁ em função do ângulo diédrico D1. Cálculo ZINDO/S.

estado é de carga separada, este também terá um grande momento de dipolo caso as duas sub-unidades onde se localizam as cargas estejam desconectadas eletronicamente. No nosso sistema, estas duas subunidades são o antraceno e o oligotiofeno e a desconexão eletrônica se dá quando $D1 = 90^\circ$. Quando o ângulo diminui, estas unidades passam a serem conectadas e a separação de carga desaparece, diminuindo o momento de dipolo.

Passemos agora para a análise do 9A-T₂, onde novamente iremos apresentar o espectro de absorção para D1 igual a 40° e 90° (Fig. [7.41]), as energias orbitais dos três últimos orbitais ocupados e dos três últimos orbitais desocupados para D1 variando de 40° a 90° em passos de 10° e (Fig. [7.42]), finalmente, apresentaremos um gráfico (Fig. [7.43]) das energias dos seis primeiros estados excitados do 9A-T₂ em função do ângulo diédrico D1 ($40^\circ \leq D1 \leq 90^\circ$) juntamente com uma Tabela com as propriedades destes estados excitados (Tabela [7.7]).

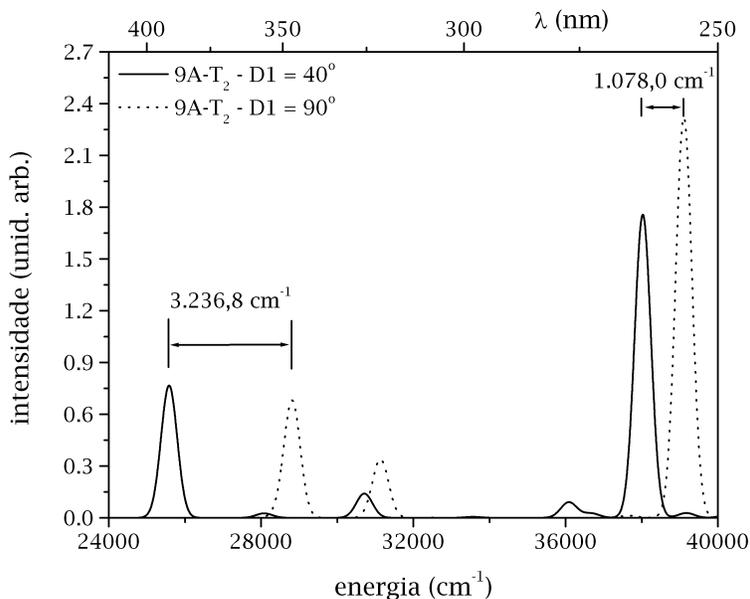


Figura 7.41: Espectros de absorção do 9A-T₂ obtidos através de um cálculo ZINDO/S (39/36). Apresentamos a variação de energia dos dois principais picos de absorção ao passarmos de 40° para 90°.

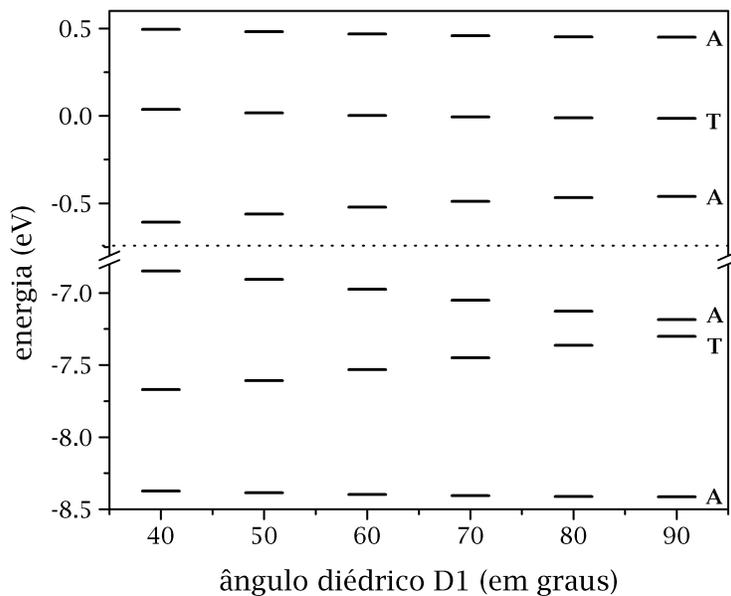


Figura 7.42: Energias dos orbitais de fronteira do 9A-T₂ em função do ângulo diédrico D1. Cálculo ZINDO/S.

Tabela 7.7: Estados excitados do 9A-T₂. Cálculo ZINDO/S^[9] (39/36) sobre a geometria HF/3-21G*. Os estados excitados apresentados são singletos, com dipolo final maior que 10 Debye ou força de oscilador maior que 0,01. A composição da função de onda apresentada foi a associada uma das componentes de *spin*.

9A-T₂ - Estado Fundamental - Variando D1						
Descrição dos Estados Excitados						
9A-T₂ - Estado Fundamental - D1 = 40°						
N ⁰	Energia (cm ⁻¹)	Composição			F.O.	Dipolo (Debye)
9	25.584,8	H	→	L (0,668145)	0,7671	1,7830
12	28.084,3	H	→	L+2 (-0,509310)	0,0259	1,5680
		H-2	→	L (0,385248)		
14	30.713,6	H	→	L+1 (-0,577908)	0,1403	2,4540
17	33.571,8	H-1	→	L (0,577667)	0,0055	4,3020
20	36.087,1	H	→	L+3 (-0,321976)	0,0905	3,3380
		H	→	L+4 (0,349127)		
		H-1	→	L+1 (-0,429312)		
22	36.676,2	H	→	L+3 (-0,553168)	0,0256	2,9990
		H	→	L+4 (-0,317098)		
9A-T₂ - Estado Fundamental - D1 = 50°						
N ⁰	Energia	Composição			F.O.	Dipolo
9	26.317,4	H	→	L (0,660741)	0,7504	1,9000
12	28.208,9	H	→	L+2 (0,502165)	0,0277	1,4090
		H-2	→	L (0,390015)		
14	30.793,0	H	→	L+1 (-0,558484)	0,1622	2,3880
17	33.616,1	H-1	→	L (0,571962)	0,0002	6,0060
20	36.048,8	H	→	L+4 (0,383323)	0,1078	4,6900
		H-1	→	L+1 (0,495621)		
23	36.919,9	H	→	L+3 (0,624090)	0,0174	2,6270

(Continua na próxima página)

Tabela 7.7 - (Continuação da página anterior)

9A-T₂ - Estado Fundamental - D1 = 60°					
N ⁰	Energia	Composição		F.O.	Dipolo
10	27.100,3	H	→ L (0,649116)	0,7265	1,9380
12	28.329,3	H	→ L+2 (-0,492514)	0,0286	1,2540
		H-2	→ L (0,398000)		
14	30.894,6	H	→ L+1 (0,526007)	0,1922	2,2780
17	33.509,7	H-1	→ L (0,568662)	0,0071	9,7020
20	35.838,9	H	→ L+4 (0,349952)	0,1005	8,8430
		H-1	→ L+1 (-0,526338)		
23	37.190,2	H	→ L+3 (-0,630497)	0,0146	2,1460
9A-T₂ - Estado Fundamental - D1 = 70°					
N ⁰	Energia	Composição		F.O.	Dipolo
10	27.876,2	H	→ L (0,631317)	0,6994	1,6950
12	28.427,4	H	→ L+2 (0,484927)	0,0303	1,1540
		H-2	→ L (0,406160)		
14	30.997,5	H	→ L+1 (0,477341)	0,2321	2,1220
		H-1	→ L+1 (-0,328852)		
17	33.200,3	H-1	→ L (-0,569713)	0,0273	14,3260
20	35.588,9	H	→ L+1 (0,316688)	0,0613	14,2880
		H-1	→ L+1 (0,497378)		
23	37432,0	H	→ L+3 (-0,621432)	0,0137	1,6020
9A-T₂ - Estado Fundamental - D1 = 80°					
N ⁰	Energia	Composição		F.O.	Dipolo
11	28.480,0	H	→ L+2 (0,449808)	0,1345	1,2470
		H-2	→ L (0,381068)		
12	28.534,6	H	→ L (0,555994)	0,5750	1,0310
14	31.086,4	H	→ L+1 (0,391976)	0,2897	1,9850
		H-1	→ L+1 (0,448231)		
16	32.760,2	H-1	→ L (0,586288)	0,0257	17,6730
20	35.417,3	H	→ L+1 (0,453810)	0,0189	17,8200

(Continua na próxima página)

Tabela 7.7 - (Continuação da página anterior)

		H-1 → L+1 (-0,397493)		
23	37.599,3	H → L+3 (0,623070)	0,0131	1,2490
9A-T₂ - Estado Fundamental - D1 = 90°				
N ⁰	Energia	Composição	F.O.	Dipolo
11	28.511,1	H → L+2 (-0,546226) H-2 → L (0,416904)	0,0292	1,1400
13	28.819,3	H → L (-0,615000)	0,6704	1,2200
14	31.136,6	H-1 → L+1 (-0,612886)	0,3401	1,9760
16	32.499,8	H-1 → L (-0,645084)	0,0012	19,1600
20	35.324,3	H → L+1 (-0,602586)	0,0003	18,8170
23	37.663,0	H → L+3 (-0,678198)	0,0128	1,1490

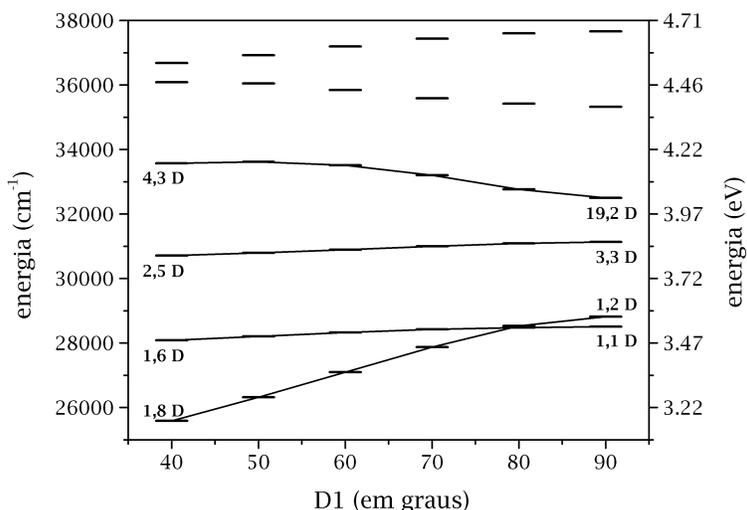


Figura 7.43: Energias dos seis primeiros estados excitados do 9A-T₂ em função do ângulo diédrico D1. Cálculo ZINDO/S.

No caso do 9A-T₂, a variação na posição do pico de mais baixa energia é de 3.236,9 cm⁻¹, e é a maior dentre as calculadas para o 9A-T_n, com 1 ≤ n ≤ 5. Como deveríamos esperar, esta variação está associada a uma grande variação nas energias orbitais dos níveis de fronteira. Na Figura [7.41], vemos que a variação na energia do HOMO, um orbital que quando D1 é igual a 90° é característico do antraceno, tanto no 9A-T₁ quanto no 9A-T₂, varia bastante.

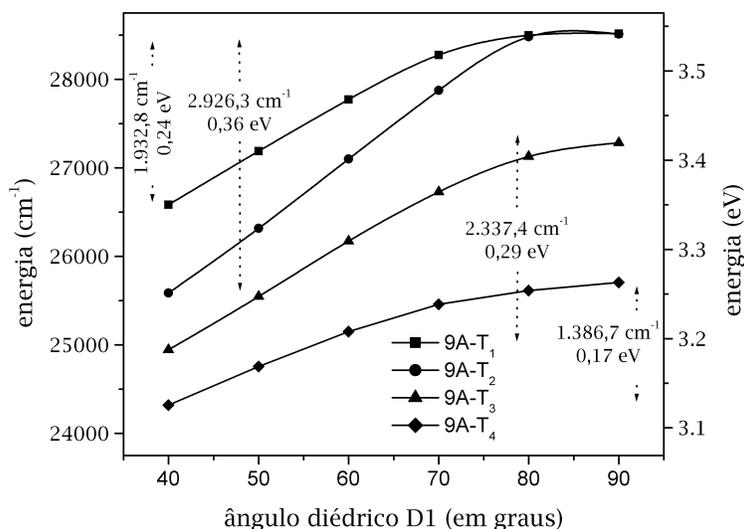


Figura 7.44: Energia do primeiro estado excitado em função do ângulo diédrico D1 para as moléculas do 9A-T_n ($1 \leq n \leq 4$). Cálculo ZINDO/S

Se olharmos agora para a variação dos estados excitados do 9A-T₁ e do 9A-T₂, veremos que os dois primeiros estados excitados têm um comportamento muito parecido. O terceiro e quarto estados excitados aparecem, no 9A-T₁ como estados de alto momento de dipolo. Para o 9A-T₂, apenas o quarto é o estado de alto momento de dipolo. Isto se deve ao fato de que no 9A-T₂ um estado excitado representando uma transição HOMO → LUMO do tiofeno aparece entre os estados de grande momento de dipolo e os associados a transições do antraceno. É importante evidenciar que os dois estados de momento de dipolo alto aparecem logo em seguida no 9A-T₂.

Esta análise que fizemos para o 9A-T₁ e 9A-T₂ também foi feita para o 9A-T₃ e 9A-T₄, mas pouca informação foi acrescentada. Acreditamos que o que é mais relevante apresentarmos aqui é a variação, em energia, do primeiro estado excitado com a variação do ângulo diédrico D1, para os 9A-T_n, com $1 \leq n \leq 4$. Este resultado está apresentado na Figura [7.44].

Como podemos ver na Figura [7.44], à medida que o ângulo diédrico D1 diminui, a energia do primeiro estado excitado também diminui e isto está associado ao deslocamento do pico de mais baixa energia para o vermelho. Desta Figura também podemos concluir que, segundo o cálculo ZINDO/S, a energia do primeiro estado excitado sempre diminui, à medida que diminuimos o ângulo diédrico D1. Este resultado é esperado porque sabe-se que o método ZINDO/S não descreve bem as interações entre átomos não ligados e, por isso, o impedimento estérico indicado na Figura [7.36] não é levado em conta apropriadamente.

No cálculo CI-S de otimização do primeiro estado excitado dos 9A-T_n, que apresentaremos na próxima seção, veremos que a energia deste primeiro estado excitado tem um mínimo para D1 menor que 90° para o 9A-T₁, 9A-T₂ e 9A-T₃, mas é superior a 45° para todos eles.

Outro ponto que vale a pena comentarmos é que, para o 9A-T₂, a variação de energia do primeiro estado excitado, quando variamos o ângulo diédrico D1 de 40° até 90°, é maior que as variações no 9A-T₁, 9A-T₃ e 9A-T₄. Associamos esta maior variação à “ressonância” entre os dois fragmentos moleculares. Como veremos mais adiante, é no 9A-T₂ que o ângulo diédrico D1 do primeiro estado excitado (otimizado usando a técnica CI-S) é menor. Além disso, o primeiro estado excitado do oligotiofeno é plano. Isto indica que, no caso do 9A-T₂, o antraceno se comporta como se fosse um outro anel de tiofeno e a planarização do sistema está associada a uma grande diminuição da energia, devido a esta ressonância.

Um outro ponto muito importante de comentarmos aqui é que, segundo o modelo apresentado pelos experimentais, esta variação no ângulo diédrico seria a responsável pela fluorescência no vermelho. Segundo eles^[77], a molécula absorveria energia e passaria para o seu estado excitado. A emissão vertical a partir deste estado seria responsável pela fluorescência no azul. Em seguida, a molécula relaxaria, sendo o ângulo diédrico D1 a coordenada de reação central neste mecanismo, e esta relaxação levaria a um mínimo na superfície de energia potencial do estado excitado de onde o sistema emitiria no vermelho (Veja Fig. [7.45]).

Se nós voltarmos ao espectro experimental do 9A-T₂ e olharmos para três pontos apenas: o pico que acreditamos estar associada a transição vertical da absorção (simulada teoricamente), o máximo da fluorescência no azul e o máximo da fluorescência no vermelho, teremos que o deslocamento de Stokes associado a componente no azul é de aproximadamente 7.714 cm⁻¹, enquanto que para a componente vermelha, temos um deslocamento de Stokes de 11.604 cm⁻¹ (Veja Fig. [7.46]). Dos nossos cálculos teóricos, como podemos ver na Figura [7.44], o maior deslocamento de Stokes associado à variação do diédrico D1 não supera 3.000 cm⁻¹, o que nos leva a concluir que este mecanismo não pode ser o responsável pela fluorescência no vermelho.

Acreditamos que variação no ângulo D1 é importante para que um estado de carga separada seja formado, pois, como veremos a seguir, o ângulo D1 de equilíbrio para o primeiro estado excitado é menor que 90° e nós só podemos ter um estado de carga separada (alto momento de dipolo) se este ângulo estiver próximo de 90°.

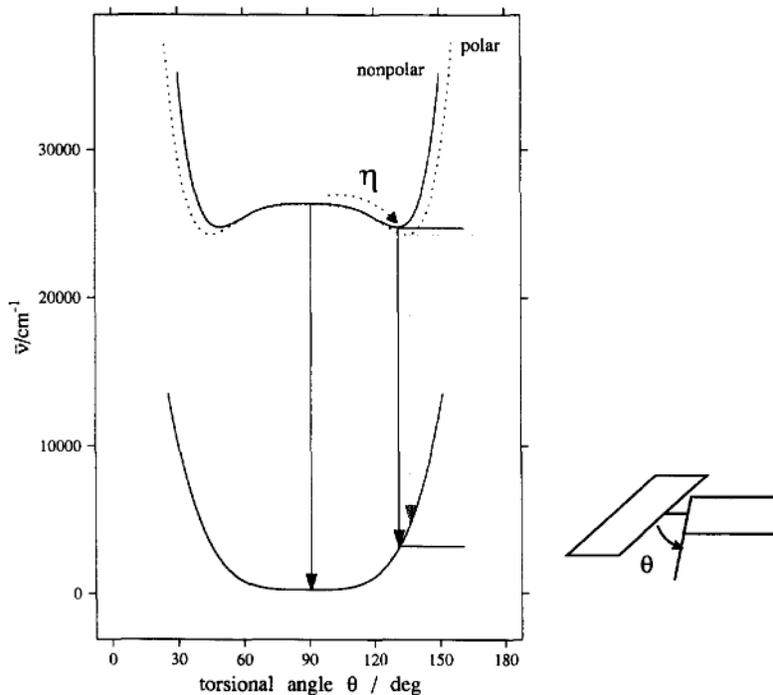


Fig. 13. Torsional potential and optical transitions of 9A-T_n ($n = 1-3$) in non-polar and polar solvents; torsional angle Θ between the molecular subunits; conformational relaxation controlled by the solvent viscosity η ; schematically.

Figura 7.45: Modelo teórico utilizado por Meyer e colaboradores^[77] para explicar o mecanismo da fluorescência dupla em 9-antril-oligotiofenos. Figura reproduzida da Referência [77].

O grande deslocamento em energia da componente vermelha estaria associado a uma estabilização, promovida pelo solvente, deste estado de transferência de carga.

Como discutiremos em nosso modelo mais adiante, estes estados de alto momento de dipolo poderiam explicar a fluorescência no vermelho. O problema é aparentemente o ordenamento destes estados não está de acordo com o que esperávamos e o fato deles aparecerem em energias muito altas impede que possamos utilizá-los em nosso modelo.

É importante comentar que um estado de alto momento de dipolo sofre uma influência muito grande das propriedades do solvente, como vimos no gráfico experimental da polaridade do solvente *versus* a posição do centro de massa da emissão no vermelho (Veja Fig. [6.9]). Mas nossos cálculos foram feitos no vácuo. Possivelmente, se pudéssemos analisar o efeito do solvente nas energias dos estados excitados, poderíamos obter resultados mais coerentes com os experimentais.

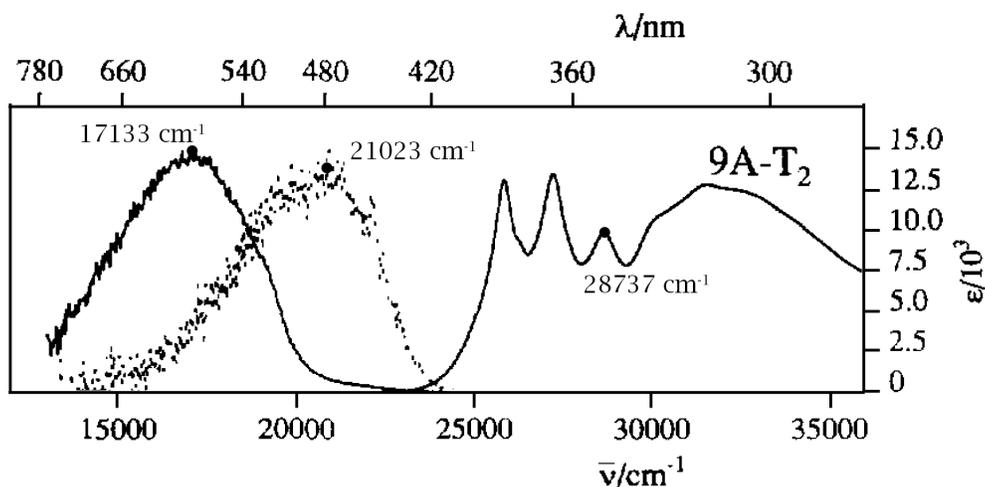


Figura 7.46: Espectro de absorção e emissão do 9A-T₂. Figura reproduzida da Referência [77].

Mas deixemos claro que os estados excitados associados às componentes azul e vermelha, segundo nos modelo, são distintos. Outros sistemas apresentam um comportamento semelhante. Num artigo sobre o 4-(N,N-dimetilamino) benzonitrilo, Parusel e colaboradores^[109] estudaram a formação de um estado excitado de transferência de carga utilizando a Teoria do Funcional Densidade (DFT). Neste estudo, os autores tentam descrever a fluorescência dupla deste sistema com dois estados excitados, um deles localmente excitado (LE) e outro, que envolve uma torção associada a uma transferência de carga, gerando um estado de transferência de carga (CT). Este mesmo sistema, juntamente com outros derivados, também foi estudado por Tomasi e colaboradores^[110], que também comentam sobre o modelo de dois estados excitados, citando que este foi proposto inicialmente por Grabowski e colaboradores^[111,112].

Mais recentemente, Mac e colaboradores^[73] apresentaram um estudo detalhado sobre a fluorescência dupla do biantril e, em sua análise, também fizeram uso da existência dos dois estados excitados, um localmente excitado (LE) e outro de transferência de carga (CT).

Acreditamos que otimização de geometria e a análise dos primeiros estados excitados na presença do solvente poderá nos fornecer informações mais precisas sobre o estado excitado associado à emissão da componente vermelha. No artigo de Tomasi e colaboradores que acabamos de citar, foram apresentados os primeiros resultados do uso da técnica CI-S na presença do solvente, simulado usando o método PCM-IEF^[113], para a molécula do 4-(N,N-dimetilamino) benzonitrilo (DMABN).

Dois gráficos (Figs. [7.47(a)] e [7.47(b)]), retirados deste artigo, ilustram o efeito do solvente na variação da energia do estado excitado associado à transferência de carga no DMABN.

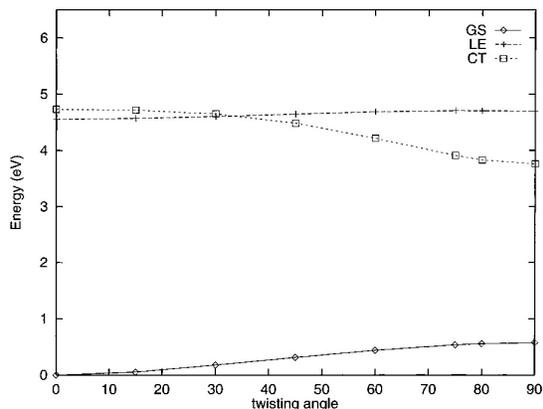


Figure 1. TDDFT potential energy curves (energy relative to the minimum of the ground state) of the ground and first two singlet excited states of DMABN in vacuo as a function of the dimethylamino twisting angle.

(a)

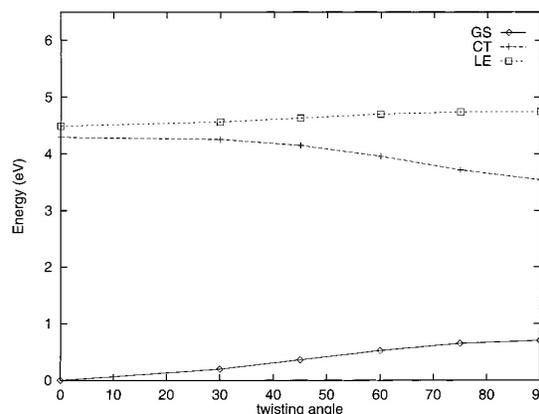


Figure 2. TDDFT potential energy curves (energy relative to the minimum of the ground state) of the ground and first two singlet excited states of DMABN in acetonitrile solution as a function of the dimethylamino twisting angle.

(b)

Figura 7.47: Curvas de energia potencial do estado fundamental e dois primeiros estados excitados do DMABN no vácuo (a) e em acetonitrilo (b) em função do ângulo de torção do dimetilamino. Figuras extraídas da Referência [113].

Métodos como este, capazes de otimizar a geometria e calcular as propriedades dos estados excitados na presença de solvente ainda não estão disponíveis nos pacotes de Química Quântica aos quais tivemos acesso. É claro que a disponibilidade destes métodos em pacotes comerciais não implica que eles poderiam ser utilizados para resolver nosso problema pois temos também que levar em conta o tamanho dos sistemas que estamos analisando, comparando com os que estes métodos podem ser utilizados na prática.

7.5 Caracterização do Primeiro Estado Excitado dos 9A-T_n e de suas Subunidades Moleculares

Nesta seção, apresentaremos a caracterização do primeiro estado excitado dos 9A-T_n ($1 \leq n \leq 5$). As geometrias destes estados excitados foram obtidas utilizando o método CI-S^[8], implementado no Gaussian'98^[84]. Nós fizemos uma busca na literatura atrás de métodos capazes de otimizar a geometria do primeiro estado excitado, que estivessem disponíveis nos pacotes de Química Quântica aos quais tivemos acesso. Encontramos dois possíveis de serem aplicados em nossos sistemas: o CI-S, implementado no Gaussian'98 e o AM1-CI^[86-91], implementado no MOPAC 6.0^[114-126]. Fizemos vários testes usando o AM1-CI, mas os resultados foram desanimadores.

Além do método CI-S disponibilizado no pacote Gaussian'98, um outro método que também pode ser utilizado na otimização do primeiro estado excitado é a o método CAS-SCF. Este método baseia-se num cálculo SCF cujo espaço ativo está baseado em muitas configurações^[127-132] (MC-SCF, do inglês, Multiconfiguration SCF). Um cálculo MC-SCF é uma combinação de um cálculo SCF com um CI completo envolvendo um subconjunto dos orbitais. Este subconjunto é o chamado de espaço ativo.

A especificação deste espaço ativo é um ponto chave. Se introduzirmos muitos orbitais, tornaremos o cálculo inviável computacionalmente. Se introduzirmos poucos, Não teremos certeza de que os resultados observados são confiáveis.

Num cálculo exploratório, incluímos todos os orbitais π da molécula do tiofeno. Este cálculo já é grande o suficiente para ser inviável de ser executado numa máquina² capaz de calcular a molécula do 9A-T₅ (CIS/3-21G*) em poucas horas.

Sendo assim, resolvemos optar pelo método CI-S. Obviamente que a inclusão apenas das excitações simples traz limitações a este método. Muitas vezes estas limitações são superadas através do uso de uma combinação de métodos. Utiliza-se o CI-S para a obtenção da geometria do estado excitado e outro método para o cálculo das propriedades de interesse.

²A máquina à qual nos referimos é um Pentium IV 1.8 GHz, com 512 MB de memória RAM.

Recentemente, num artigo publicado por Ratner e colaboradores^[133], foi apresentado um estudo onde o *gap* óptico de uma série de sistemas orgânicos foi investigados, utilizando os métodos ZINDO/CIS, ZINDO/RPA, HF/CIS, HF/RPA, TDDFT/ TDA, and TDDFT. As geometrias utilizadas provieram de cálculos AM1 e DFT/B3LYP. O resultado que eles chegaram é que a combinação ZINDO/CIS para o cálculo do *gap* sobre a geometria B3LYP DFT foram os resultados mais próximo do resultado experimental.

Em nosso estudo, o método CI-S será utilizado no cálculo da geometria do estado excitado, enquanto que o ZINDO/S será utilizado no cálculo do espectro e de outras propriedades.

Na próxima seção iremos analisar a geometria do estado excitado da mesma maneira que fizemos para o estado fundamental. Investigaremos qual a influência do antraceno na geometria do oligotiofeno quando juntamos estes dois fragmentos moleculares.

Veremos que no caso do estado excitado, para algumas moléculas, esta influência é grande. O papel do ângulo diédrico que conecta o antraceno ao oligotiofeno nesta modificação será explicitado.

7.6 Comprimentos de Ligação

Nas Figuras [7.2] e [7.3], fizemos uma comparação entre os comprimentos de ligação do 9A- T_n e do T_n na geometria do estado fundamental. Naquela ocasião, constatamos uma pequena mudança nos comprimentos de ligação do oligotiofeno devido à presença do antraceno. Comentamos que o motivo desta pequena influência do antraceno nas propriedades geometrias do oligotiofeno estava essencialmente ligada ao fato do ângulo diédrico entre estas duas subunidades moleculares ser de 90° , fazendo com que estas subunidades estivessem praticamente “desconectadas”, do ponto de vista eletrônico.

Para o primeiro estado excitado, a situação é diferente. Como podemos ver nas Figuras [7.48], [7.49], [7.51], [7.52], [7.53], [7.54] e [7.55], a variação nos comprimentos de ligação no oligotiofeno preso ao antraceno não se resume à ligação C-S mais próxima do antraceno mas se estende por todo o oligotiofeno. No entanto, isto só é verdade para $1 \leq n \leq 3$. Quando comparamos os sistemas para $n = 4$ e $n = 5$, as diferenças entre os comprimentos de ligação no oligotiofeno isolado e no terminalmente substituído pelo antraceno voltam a ser muito pequenas, sendo a maior diferença encontrada na ligação C-S mais próxima do antraceno, como no estado fundamental.

O motivo desta diferença é o ângulo diédrico entre os planos do antraceno e do anel de tiofeno preso a ele. Como podemos ver da Tabela [7.8], o ângulo diédrico D1 é menor que 90° para as moléculas do 9A-T₁, 9A-T₂ e 9A-T₃. Isto faz com que a conexão eletrônica entre as duas subunidades moleculares seja maior, tornando maior também as modificações no oligotiofeno associadas à presença do antraceno.

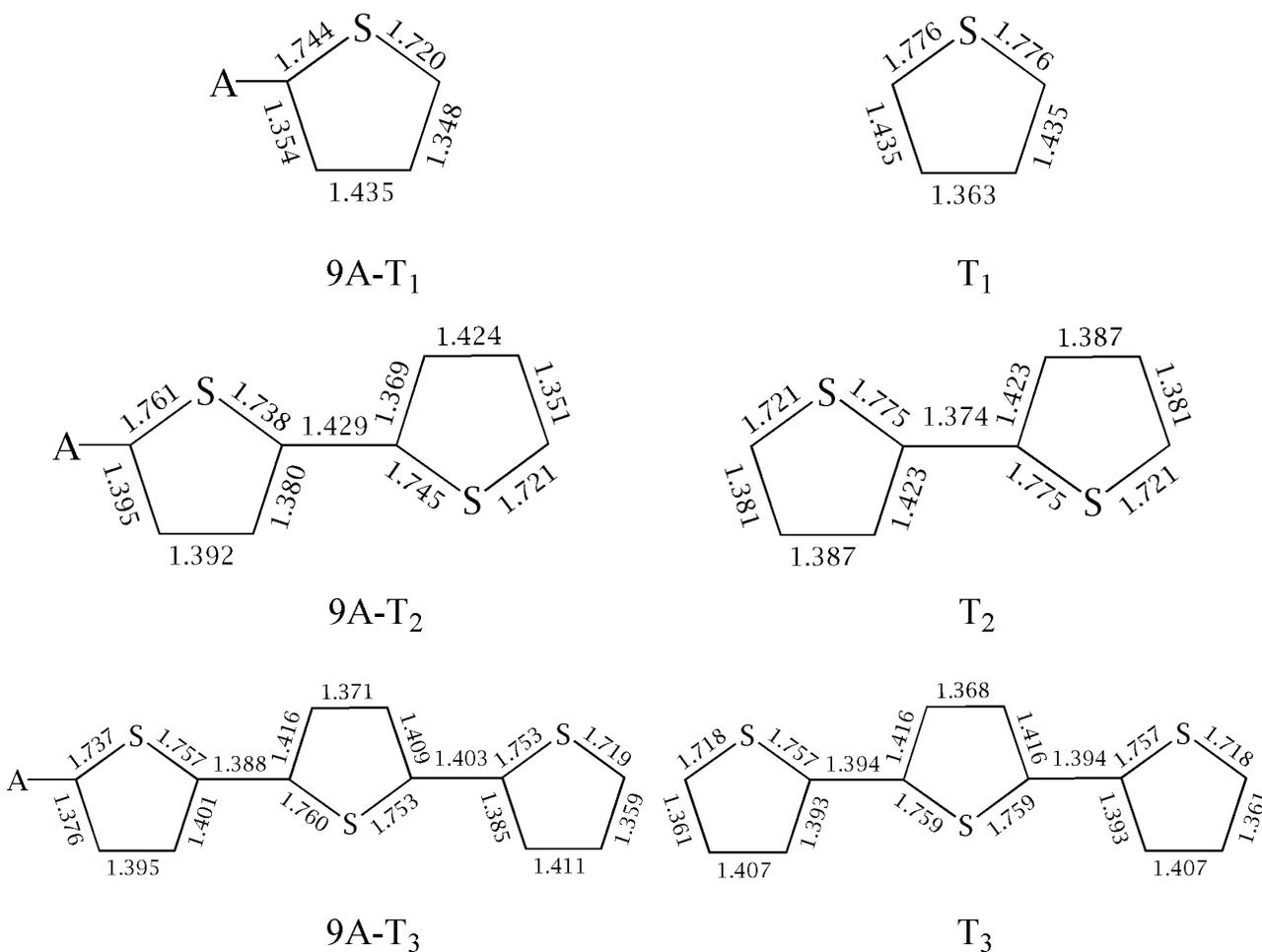


Figura 7.48: Comprimentos de ligação do oligotiofeno para as moléculas do 9A-T_n ($1 \leq n \leq 3$) e T_n ($1 \leq n \leq 3$) no primeiro estado excitado. Cálculo CI-S/3-21G*.

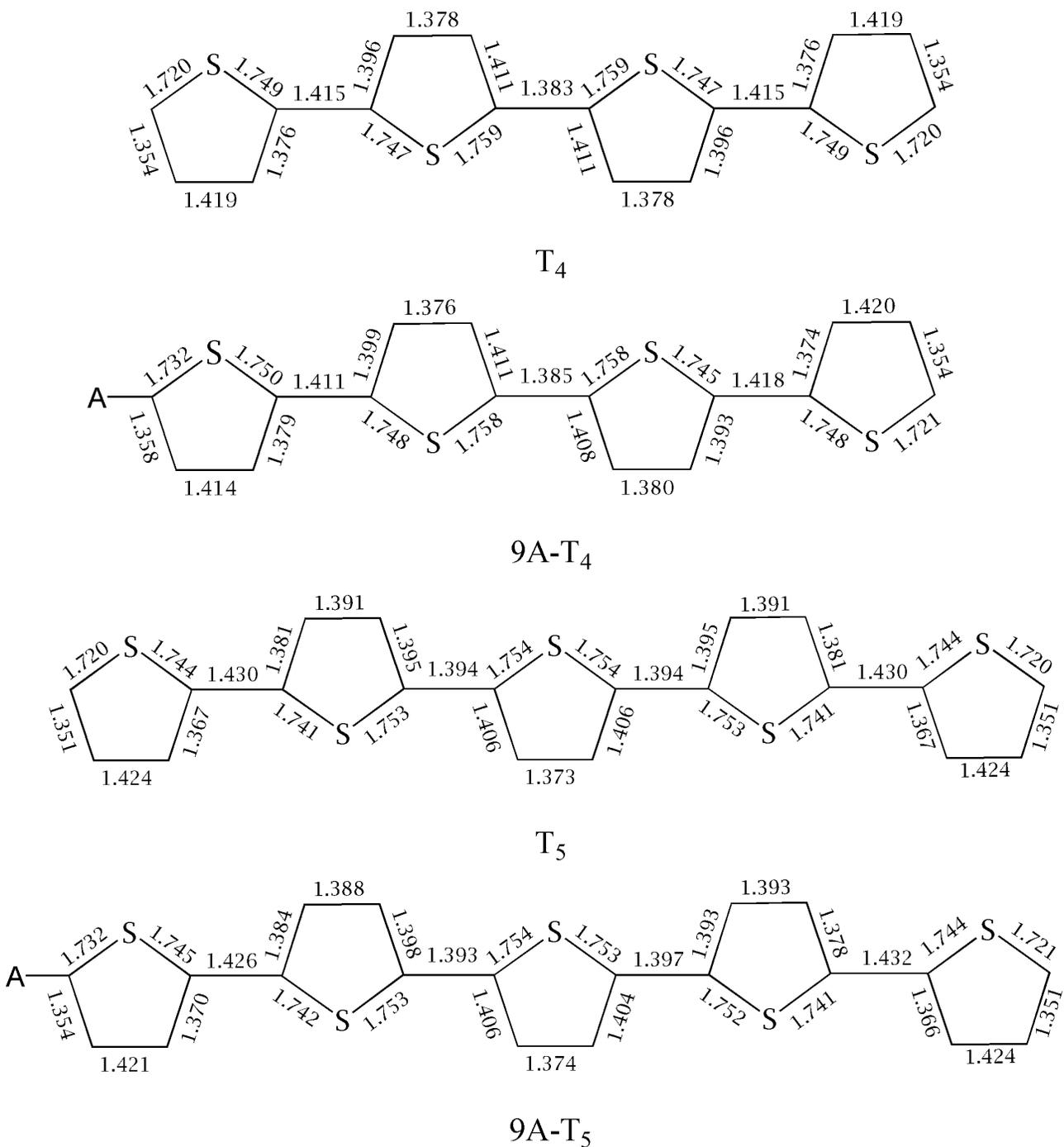


Figura 7.49: Comprimentos de ligação do oligotiofeno para as moléculas do $9A-T_n$ ($1 \leq n \leq 3$) e T_n ($1 \leq n \leq 3$) no primeiro estado excitado. Cálculo CI-S/3-21G*.

Para facilitar a análise destes resultados, fizemos gráficos dos comprimentos de ligação entre carbonos e das ligações carbono-enzofre. A legenda está indicada na Figura [7.50].

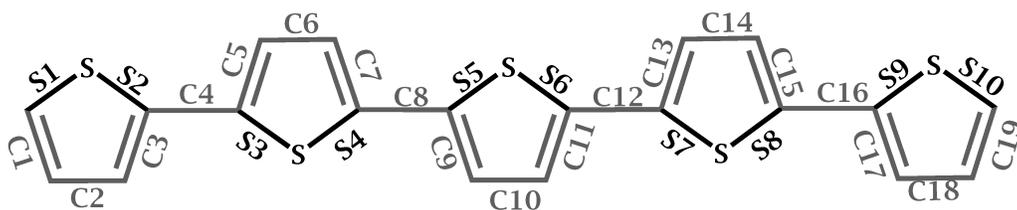


Figura 7.50: Legenda para as ligações carbono-carbono e carbono-enzofre.

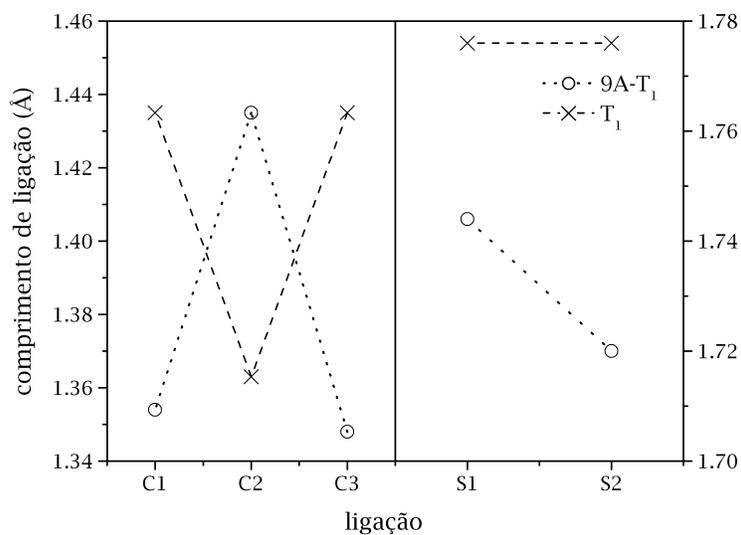


Figura 7.51: Comprimentos de ligação carbono-enzofre e carbono-carbono para o 9A-T₁ e T₁ (primeiro estado excitado).

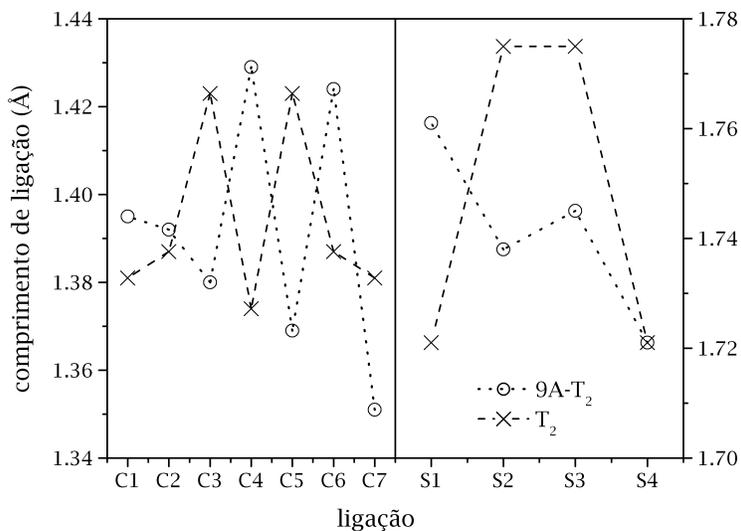


Figura 7.52: Comprimentos de ligação carbono-oxofre e carbono-carbono para o 9A-T₂ e T₂ (primeiro estado excitado).

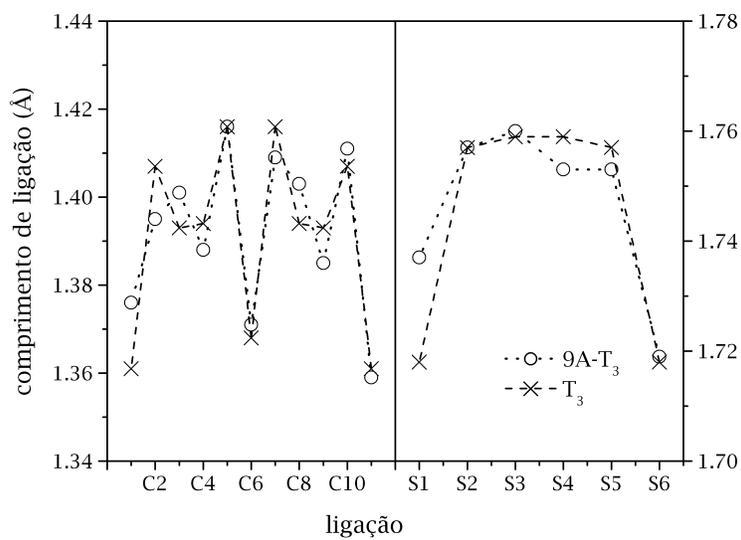


Figura 7.53: Comprimentos de ligação carbono-oxofre e carbono-carbono para o 9A-T₃ e T₃ (primeiro estado excitado).

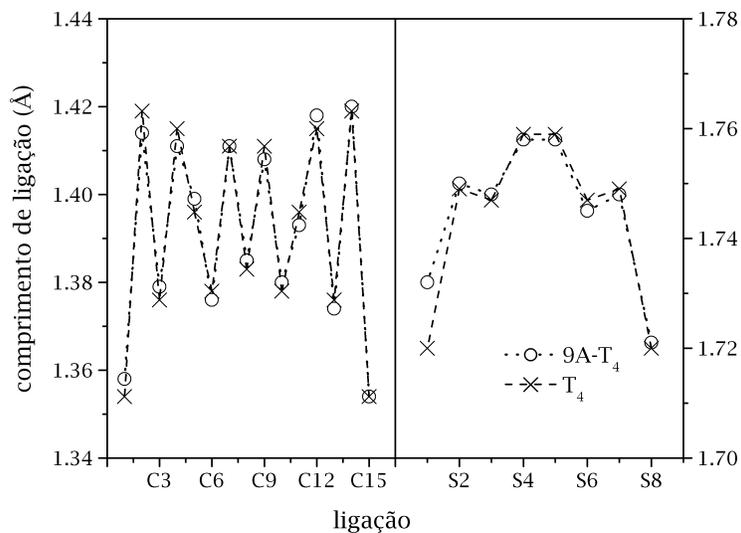


Figura 7.54: Comprimentos de ligação carbono-enzofre e carbono-carbono para o $9A-T_4$ e T_4 (primeiro estado excitado).

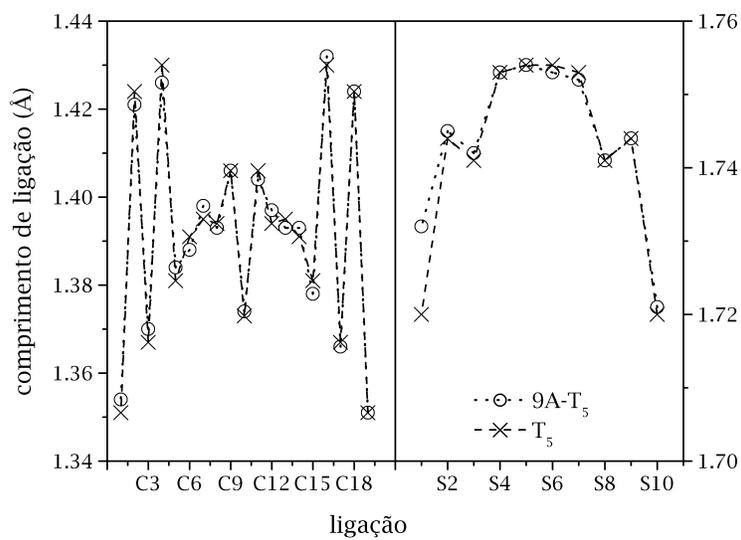


Figura 7.55: Comprimentos de ligação carbono-enzofre e carbono-carbono para o $9A-T_5$ e T_5 (primeiro estado excitado).

Tabela 7.8: Ângulos diédricos dos 9A-T_n e T_n (1 ≤ n ≤ 5) para o primeiro estado excitado. Otimização de geometria CI-S/3-21G*.

Ângulos Diédricos do Primeiro Estado Excitado (em graus)					
Molécula	D1	D2	D3	D4	D5
9A-T ₁	72,2	-	-	-	-
T ₁	-	-	-	-	-
9A-T ₂	44,5	176,7	-	-	-
T ₂	-	180,0	-	-	-
9A-T ₃	66,2	178,9	180,0	-	-
T ₃	-	180,0	180,0	-	-
9A-T ₄	90,2	180,0	180,0	180,0	-
T ₄	-	180,0	180,0	180,0	-
9A-T ₅	90,2	179,9	179,9	179,9	179,9
T ₅	-	180,0	180,0	180,0	180,0

A modificação das propriedades do oligotiofeno devido à influência do antraceno, para as moléculas com $D1 \leq 90^\circ$ não será apenas na geometria do oligotiofeno. Como veremos nas próximas seções, as propriedades eletrônicas, como o espectro de absorção, também serão modificadas. A diferença do espectro de absorção do 9A-T_n (1 ≤ n ≤ 3) com a soma dos espectros do T_n e A associados, será ainda maior.

7.7 Espectros de Emissão

Como aprendemos no Capítulo 5, após a transição vertical promovida pela absorção de radiação, o sistema se encontra no estado excitado. Quanto maior o deslocamento da superfície de potencial do estado excitado com relação ao estado fundamental, maior será a energia do estado Franck-Condon, relativamente ao mais baixo estado vibracional do estado excitado.

A diferença de energia entre o estado de Franck-Condon e o estado vibracional mais baixo é chamada de *energia de reorganização* [59]. Se a emissão ocorre antes da relaxação vibracional, o espectro de emissão é idêntico ao de absorção. Neste caso dizemos que ocorreu uma *fluorescência ressonante* e tal efeito pode ser observado em pequenas moléculas (como as diatômicas) na fase gasosa.

Na maioria dos casos, a emissão ocorre na escala de tempo de nanosegundos e neste tempo ocorrem vários processos de transferência de energia. Dizemos que uma *fluorescência relaxada* ocorre quando a emissão parte da geometria de equilíbrio do estado excitado.

Para calcularmos o espectro de emissão, simulando a *fluorescência relaxada*, precisamos então da geometria do estado excitado. Neste cálculo, utilizamos o método CI-S [8], implementado no Gaussian'98 [84]. Uma vez calculada a geometria do primeiro estado excitado, utilizamos novamente o método ZINDO/S [9] para o cálculo do espectro de emissão.

Nos espectros ZINDO/S que apresentaremos a seguir, utilizamos o mesmo espaço ativo no CI utilizado anteriormente no cálculo do espectro de absorção. A metodologia utilizada para a escolha deste espaço ativo foi apresentada na Seção 7.3.

7.8 9-Antril-Tiofeno: Estado Excitado

Nesta seção, apresentaremos os resultados do espectro de emissão no 9-antril-tiofeno, 9A-T₁. Como no cálculo do espectro de absorção, utilizamos 37 orbitais ocupados e 34 desocupados no espaço ativo do cálculo ZINDO/S. O espectro de emissão do 9A-T₁, juntamente com a indicação dos estados excitados com dipolo final maior que 10 Debye ou força de oscilador (F.O.) maior que 0,01, estão mostrados na Figura [7.56].

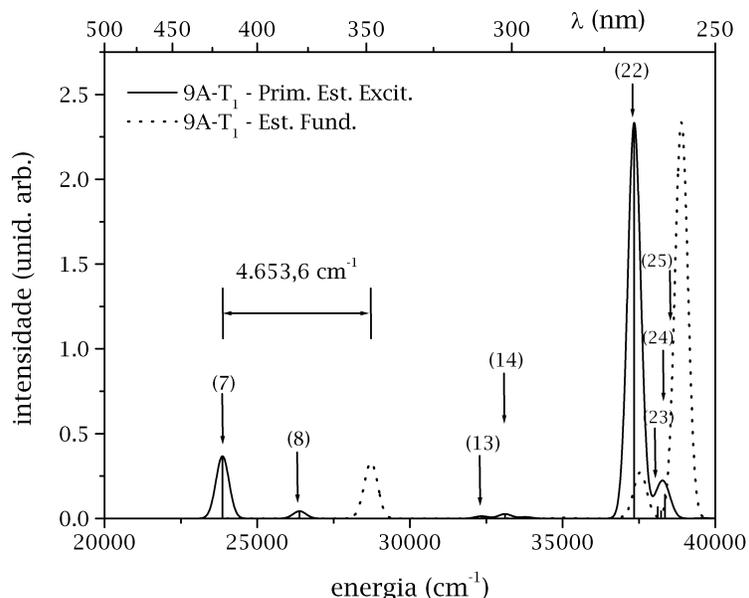


Figura 7.56: Espectro de emissão do 9A-T₁. Cálculo ZINDO/S^[9] (37/34) sobre a geometria CI-S/3-21G*. Indicamos os estados excitados listados na Tabela [7.9]. O espectro do estado fundamental do 9A-T₁ (linha pontilhada) foi adicionado para fins de comparação e determinação do deslocamento de Stokes, indicado no gráfico.

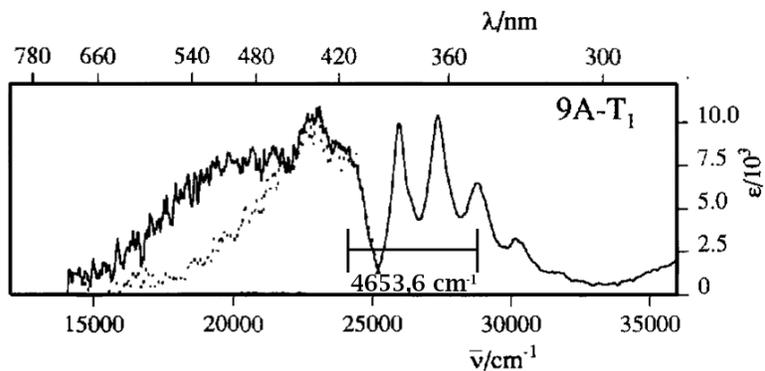


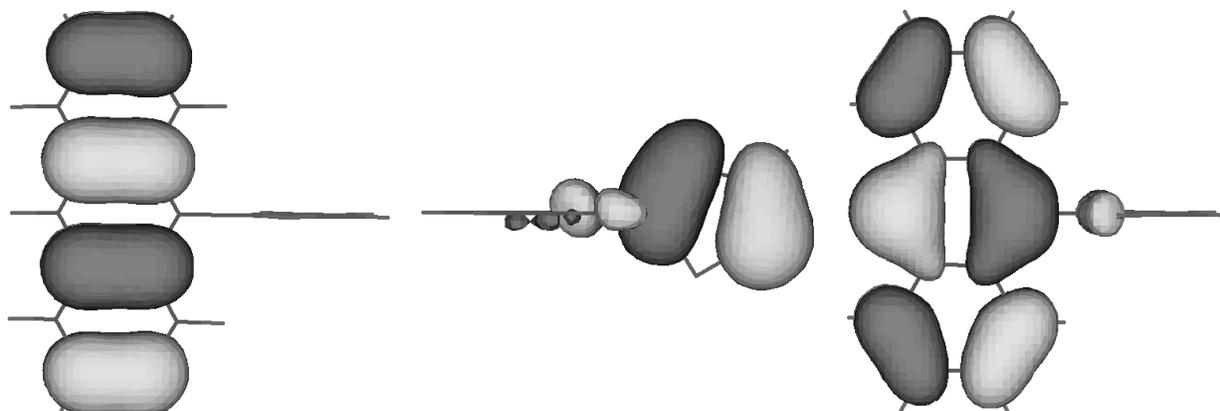
Figura 7.57: Espectro de absorção e emissão experimental do 9A-T₁. Um deslocamento de Stokes igual ao obtido teoricamente foi adicionado ao gráfico para fins de comparação.

Tabela 7.9: Estados excitados do 9A-T₁. Cálculo ZINDO/S^[9] (37/34) sobre a geometria CI-S/3-21G*. Os estados excitados apresentados são singletos, com dipolo final maior que 10 Debye ou força de oscilador (F.O.) maior que 0,01. A composição da função de onda apresentada foi associada uma das componentes de *spin*.

9A-T ₁ - Primeiro Estado Excitado					
Descrição dos Estados Excitados					
Nº	Energia (cm ⁻¹)	Composição		F.O.	Dipolo (Debye)
7	23.862,5	H	→ L (-0,689567)	0,3672	2,0420
8	26.387,6	H	→ L+1 (-0,557949)	0,0430	1,9400
		H-2	→ L (-0,397873)		
13	32.349,7	H-1	→ L (-0,673737)	0,0134	14,8200
14	33.114,8	H	→ L+2 (-0,644585)	0,0265	11,2870
22	37.345,9	H	→ L+1 (-0,393595)	2,3332	1,8450
		H-2	→ L (0,560804)		
23	38.115,8	H-1	→ L+2 (0,392615)	0,0670	2,1440
		H-3	→ L (0,447319)		
24	38.227,5	H-3	→ L (0,421618)	0,0421	2,0670
25	38.349,4	H-1	→ L+2 (0,525726)	0,1408	2,0430

Na Figura [7.56], podemos perceber o deslocamento para o vermelho que o espectro do primeiro estado excitado apresenta em relação ao estado fundamental. O primeiro estado excitado do espectro de absorção, que aparece na Tabela [7.2], tem energia igual a 28.516,1 cm⁻¹, enquanto que o do espectro de emissão, se encontra em 23.862,5 cm⁻¹. Isto significa que o deslocamento de Stokes é igual a 4.653,6 cm⁻¹ (indicado na Fig. [7.56]). Se compararmos este deslocamento com o resultado experimental (Fig. [7.57]), veremos que o deslocamento previsto pelos cálculos teóricos estão de acordo com o resultado experimental, e que a componente que o cálculo teórico prevê é a componente no azul.

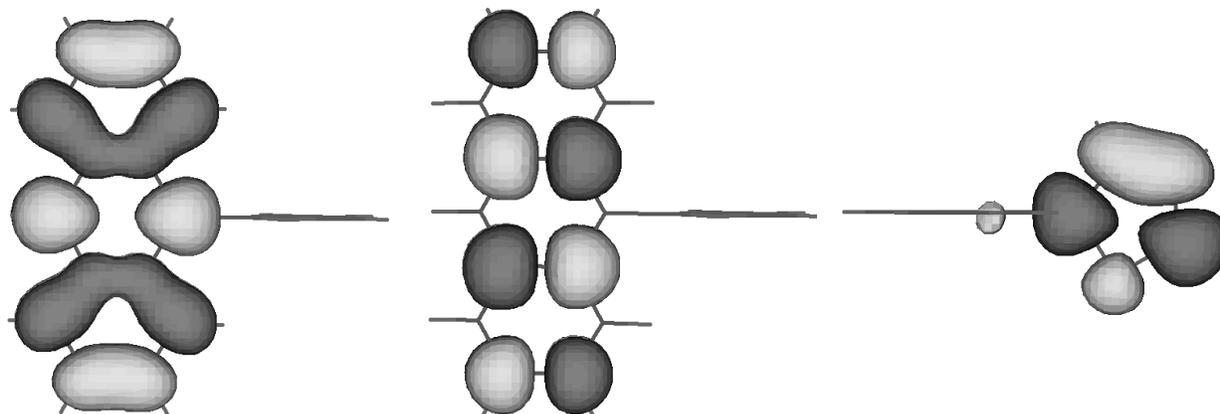
É importante salientar o deslocamento de Stokes para o antraceno e tiofeno isolados, calculado usando as geometrias do estado fundamental e primeiro estado excitado e energia do primeiro estado excitado singlete ZINDO/S, foram, respectivamente, de 4.660,1 e 6.765,8 cm⁻¹. É fácil percebermos que o deslocamento de Stokes do 9A-T₁ é essencialmente igual ao do antraceno porque neste sistema, a transição de mais baixa energia é essencialmente uma transição interna do antraceno.



(a) HOMO - 2 do 9A-T₁ (*Semelhante ao HOMO - 1 do antraceno*).

(b) HOMO - 1 do 9A-T₁ (*Semelhante ao HOMO do tiofeno*).

(c) HOMO do 9A-T₁ (*Semelhante ao HOMO do antraceno*).



(d) LUMO do 9A-T₁ (*Semelhante ao LUMO do antraceno*).

(e) LUMO + 1 do 9A-T₁ (*Semelhante ao LUMO + 1 do antraceno*).

(f) LUMO + 2 do 9A-T₁ (*Semelhante ao LUMO do tiofeno*).

Figura 7.58: Orbitais moleculares de fronteira do 9A-T₁. Cálculo feito usando o ZINDO/S implementado no Hyperchem.

Iremos agora analisar os orbitais moleculares de fronteira e suas energias, comparando-as com as energias do tiofeno e do antraceno no estado excitado e do 9A-T₁ em seu estado fundamental.

Da Figura [7.58], podemos perceber que não houve mudança do ordenamento e na forma dos orbitais moleculares quando mudamos da geometria do estado fundamental para a geometria do estado excitado. As energias destes orbitais, no entanto, variaram e por isto identificamos um deslocamento para o vermelho no espectro de absorção. É interessante notar que as energias que mais variaram foram exatamente as dos orbitais de fronteira (HOMO e LUMO), que pertencem ao antraceno.

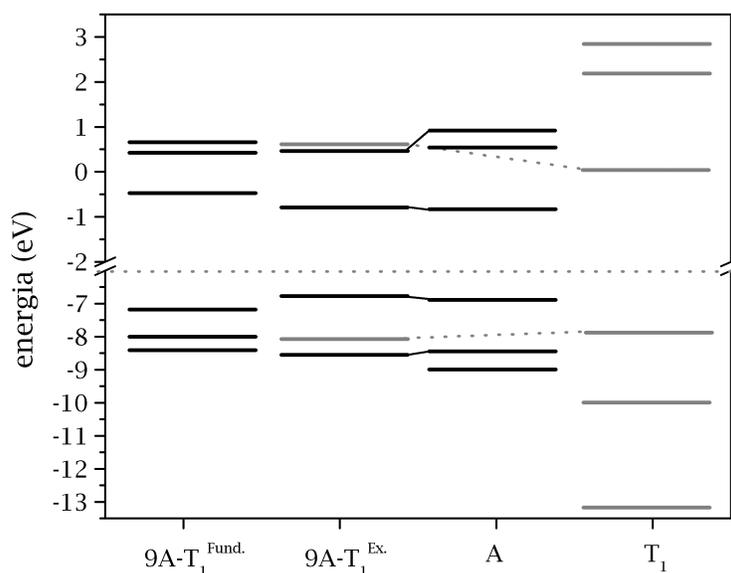


Figura 7.59: Energia dos orbitais moleculares de fronteira do 9A-T₁ (estado fundamental e primeiro estado excitado), T₁ (primeiro estado excitado) e A (primeiro estado excitado). Cálculo ZINDO/S.

A barreira de torção rígida para o primeiro estado excitado do 9A-T₁, obtida através de um cálculo CI-S/3-21G* também foi calculada e, como esperávamos, o mínimo agora não é mais em 90° mas sim em 72,2° (Ver Tabela [7.8]). Como podemos ver na Figura [7.61], a diferença entre a energia a 70° e a 90° é de apenas 0,29 kcal/mol, indicando que a energia térmica a temperatura ambiente (~ 0,6 kcal/mol) é capaz de promover esta torção.

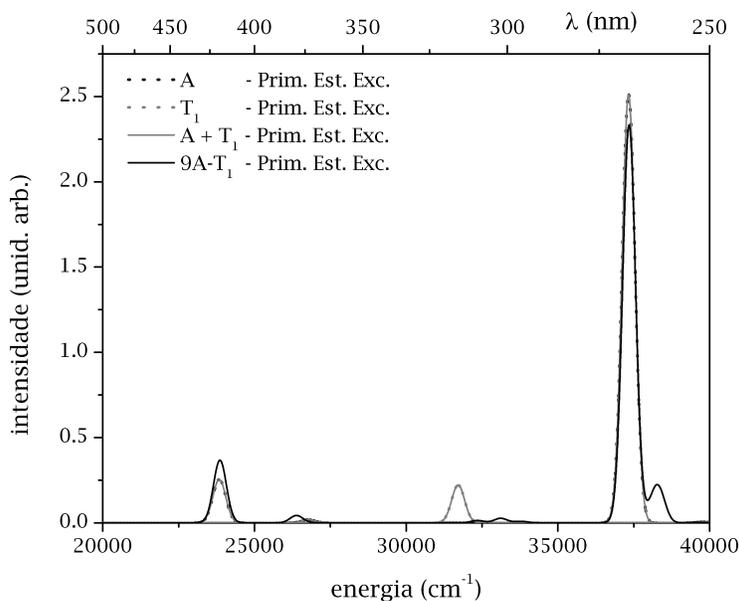


Figura 7.60: Em cinza (contínuo), soma dos espectros de absorção do antraceno (A) e tiofeno (T_1). Em preto (pontilhado), espectro de absorção do antraceno (A). Em cinza (pontilhado), espectro de absorção do tiofeno (T_1). Em preto (contínuo), espectro de absorção do 9-antril-tiofeno ($9A-T_1$). Todos os sistemas na geometria do primeiro estado excitado, obtida por um cálculo CI-S/3-21G*.

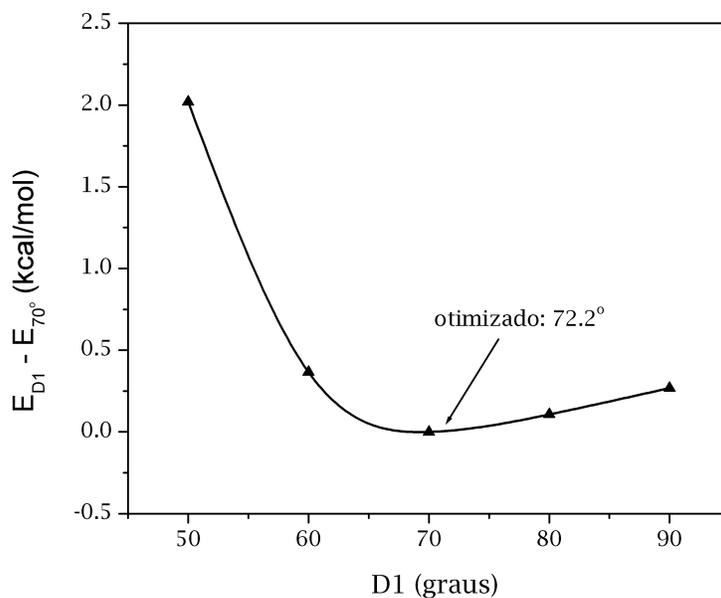


Figura 7.61: Barreira de torção rígida para o $9A-T_1$. Cálculo CI-S/3-21G*.

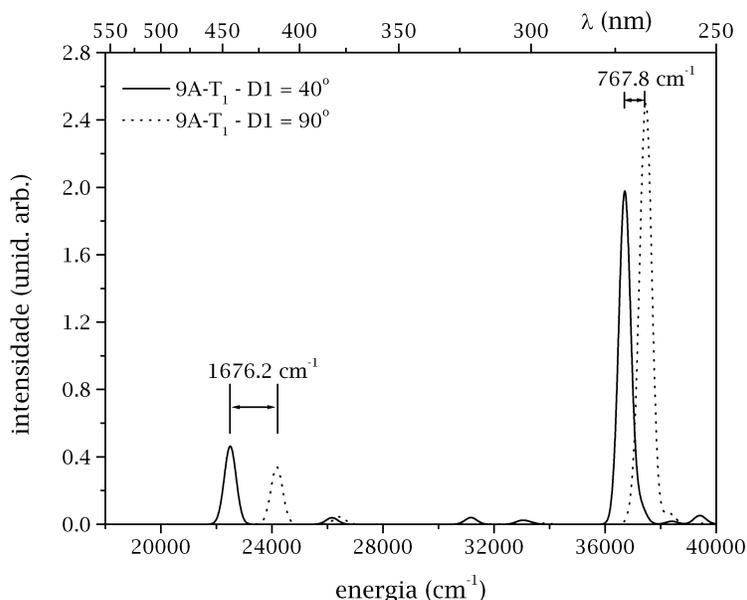


Figura 7.62: Espectros de emissão do 9A-T₁ obtidos através de um cálculo ZINDO/S (37/34) sobre a geometria do primeiro estado excitado (CI-S/3-21G*). Apresentamos a variação de energia dos dois principais picos de absorção ao passarmos de 40° para 90°.

Finalmente, utilizando a geometria CI-S/3-21G* para o primeiro estado excitado, variamos rigidamente o ângulo diédrico D1 e calculamos o espectro ZINDO/S para os ângulos de 40° e 90°, a fim de compararmos o deslocamento do espectro devido a esta variação do diédrico na geometria do primeiro estado excitado (Fig. [7.62]), com a obtida na geometria do estado fundamental (Fig. [7.38]). Desta comparação, percebemos que o deslocamento obtido utilizando a geometria do primeiro estado excitado (1.676,2 cm⁻¹) não mudou muito, em relação ao calculado com a geometria do estado fundamental (1.695,4 cm⁻¹).

7.9 9-Antril-Bitiofeno: Estado Excitado

Repetimos o procedimento apresentado na seção anterior para o 9A-T₂. Na Tabela [7.10], apresentamos os estados excitados com dipolo final maior que 10 Debye ou força de oscilador (F.O.) maior que 0,01, na Figura [7.63], o espectro de emissão e de absorção, juntamente com o deslocamento de Stokes e uma indicação dos estados excitados listados na Tabela [7.10] e, finalmente, na Figura [7.64], uma comparação com os resultados experimentais.

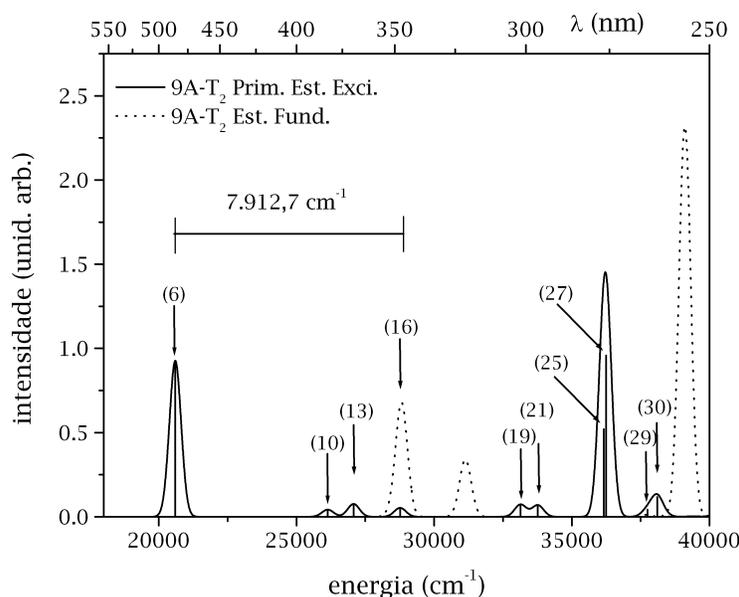


Figura 7.63: Espectro de emissão do 9A-T₂. Cálculo ZINDO/S^[9] (39/36) sobre a geometria CI-S/3-21G*. Indicamos os estados excitados na Tabela [7.10]. O espectro do estado fundamental do 9A-T₂ (linha pontilhada) foi adicionado para fins de comparação e determinação do deslocamento de Stokes, indicado no gráfico.

No caso do 9A-T₂, o deslocamento de Stokes é igual a $7.912,7 \text{ cm}^{-1}$. Para o antraceno e bitiofeno isolados, calculado teoricamente, é igual, respectivamente, a $4.660,1$ e $6.897,9 \text{ cm}^{-1}$. A grande diferença entre a soma dos espectros das subunidades moleculares e do 9A-T₂ faz com que o deslocamento de Stokes do 9A-T₂ seja bem diferente do deslocamento de qualquer uma das subunidades moleculares que o compõe. Note que este deslocamento cresceu ao passarmos do T₁ para o T₂.

Tabela 7.10: Estados excitados do 9A-T₂. Cálculo ZINDO/S^[9] (39/36) sobre a geometria CI-S/3-21G*. Os estados excitados apresentados são singletos, com dipolo final maior que 10 Debye ou força de oscilador (F.O.) maior que 0,01. A composição da função de onda apresentada foi associada uma das componentes de *spin*.

9A-T ₂ - Primeiro Estado Excitado				
Descrição dos Estados Excitados				
Nº	Energia (cm ⁻¹)	Composição	F.O.	Dipolo (Debye)
6	20.598,4	H → L (0,683232)	0,9267	0,8320
10	26.135,8	H → L+2 (-0,523644)	0,0425	1,3370
		H-2 → L (-0,347674)		
13	27.075,1	H → L+1 (0,664001)	0,0765	3,2590
16	28.764,5	H-1 → L (0,665079)	0,0529	3,8480
19	33.138,4	H → L+3 (0,599176)	0,0732	4,3230
21	33.765,0	H → L+4 (-0,455734)	0,0694	3,2310
		H-1 → L+1 (0,386447)		
25	36.164,4	H-1 → L+1 (-0,394083)	0,5207	1,1060
27	36.247,8	H-2 → L (0,449201)	0,9577	0,3370
29	37.753,5	H → L+8 (0,350629)	0,0422	1,8550
		H-3 → L (-0,476773)		
30	38.101,0	H → L+8 (-0,373277)	0,1181	1,6590

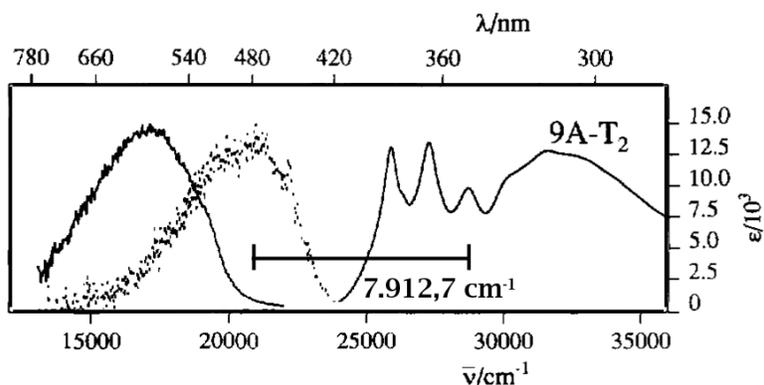


Figura 7.64: Espectro de absorção e emissão experimental do 9A-T₂. Um deslocamento de Stokes igual ao obtido teoricamente foi adicionado ao gráfico para fins de comparação.

A comparação do resultado teórico com o experimental no que diz respeito à emissão parece ser ainda melhor. Um ponto que devemos ressaltar na Figura [7.64] é que tanto a emissão no vermelho quanto a emissão no azul para o 9A-T₂ não apresentam estrutura vibrônica. Isto nos indica que esta emissão não tem origem no oligotiofeno nem no antraceno, isoladamente, pois estes fragmentos são planos em seu estado excitado e, por conseguinte, apresentam estrutura vibrônica na emissão. Na Figura [7.65], apresentamos o espectro de emissão dos oligotiofenos onde podemos perceber claramente a progressão vibrônica, inexistente no espectro de absorção (Ver Fig. [7.21]).

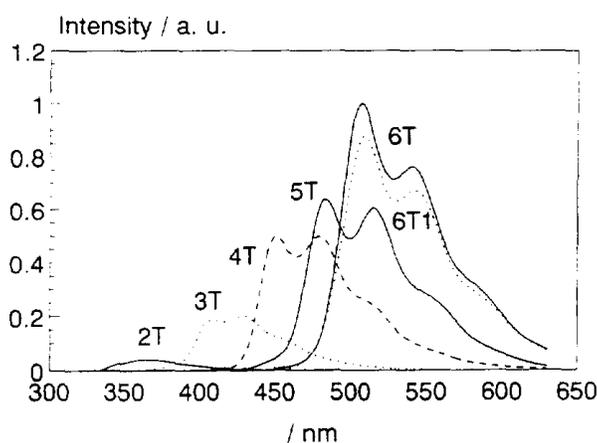


Fig. 2. Steady state fluorescence spectra of 2T-6T and 6T1 in dioxane.

Figura 7.65: Espectro de emissão do T₂-T₆ em dioxano. Figura reproduzida da Ref. [79].

Neste ponto ressaltaremos o comentário feito anteriormente de que uma das conseqüências do ângulo diédrico D1 ser menor que 90° é que a diferença entre os espectros do 9A-T₂ e a soma dos espectros do A e do T₂ (Veja Fig. [7.66]) será maior que a obtida para o estado fundamental, onde D1 valia 90°.

Das energias orbitais podemos ver claramente a razão do deslocamento de Stokes obtido para o 9A-T₂ ser superior aos demais. Vemos na Figura [7.68] que o *gap* do 9A-T₂, no estado excitado diminuiu bastante, tendo esta diminuição sido associada a uma redução de energia do HOMO e do LUMO. O fato do ângulo diédrico não ser mais igual a 90°, juntamente com uma ressonância das energias dos orbitais das subunidades moleculares, faz com que tenhamos orbitais deslocalizados sobre toda a molécula.

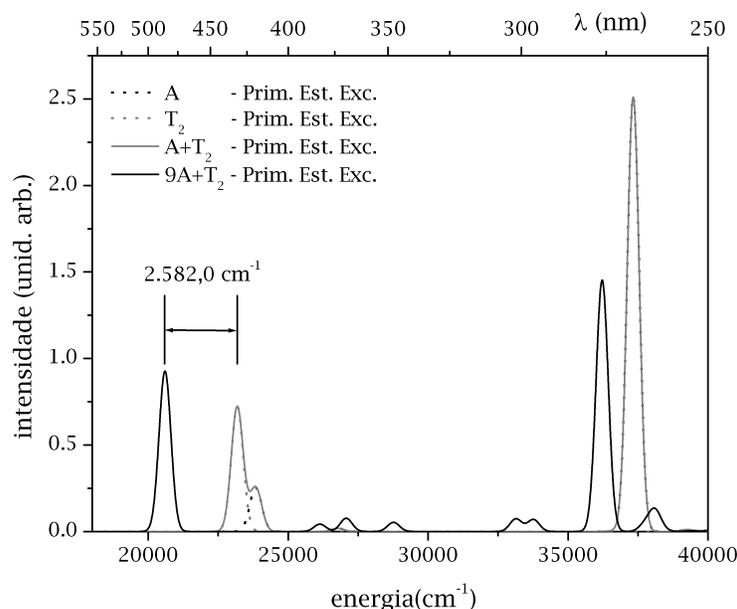
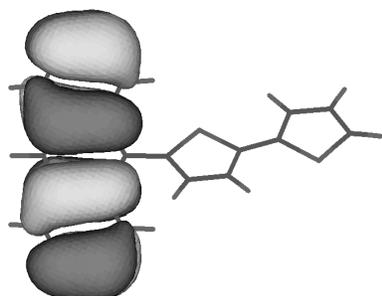
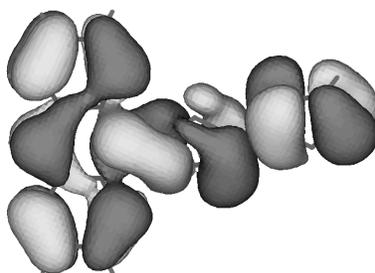


Figura 7.66: Em cinza (contínuo), soma dos espectros de absorção do antraceno (A) e bitiofeno (T_2). Em preto (pontilhado), espectro de absorção do antraceno (A). Em cinza (pontilhado), espectro de absorção do bitiofeno (T_2). Em preto (contínuo), espectro de absorção do 9-antril-bitiofeno ($9A-T_2$). Todos os sistemas na geometria do primeiro estado excitado, obtida por um cálculo CI-S/3-21G*.

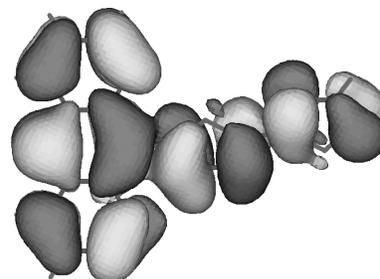
Apresentaremos finalmente a barreira de torção para o primeiro estado excitado do $9A-T_2$ e o espectro de emissão calculado quando $D1$ é igual a 40° e 90° , sendo os outros parâmetros iguais ao do resultado da otimização CI-S/3-21G*. Como podemos perceber da Figura [7.70], esta é bem maior que a obtida para o $9A-T_1$, sendo a diferença de energia entre as conformações a 37° e a 87° de $8,5 \text{ kcal/mol}$. Acreditamos que a ressonância entre o antraceno e o bitiofeno, já comentada anteriormente, induziu a uma super estimativa da planarização do sistema.



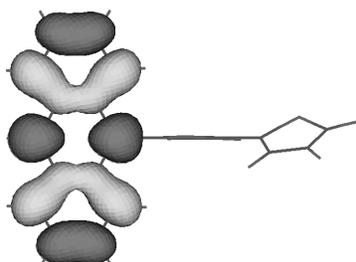
(a) HOMO - 2 do 9A-T₂ (*Semelhante ao HOMO - 1 do antraceno*).



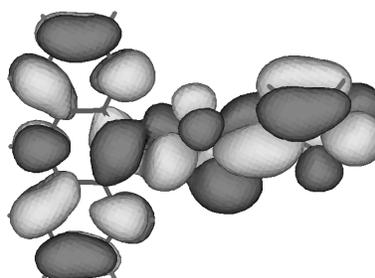
(b) HOMO - 1 do 9A-T₂ (*Semelhante à soma do HOMO do bitiofeno com o HOMO do antraceno*).



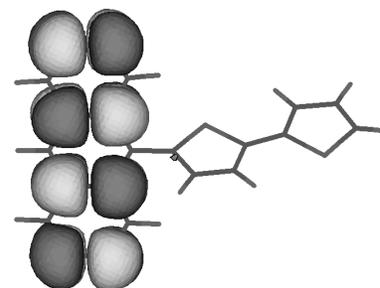
(c) HOMO do 9A-T₂ (*Semelhante ao HOMO do antraceno*).



(d) LUMO do 9A-T₂ (*Semelhante à soma do HOMO do bitiofeno com o HOMO do antraceno*).



(e) LUMO + 1 do 9A-T₂ (*Semelhante à soma do LUMO + 1 do antraceno com o LUMO do bitiofeno*).



(f) LUMO + 2 do 9A-T₂ (*Semelhante ao LUMO + 1 antraceno*).

Figura 7.67: Orbitais moleculares de fronteira do 9A-T₂. Cálculo feito usando o ZINDO/S implementado no Hyperchem.

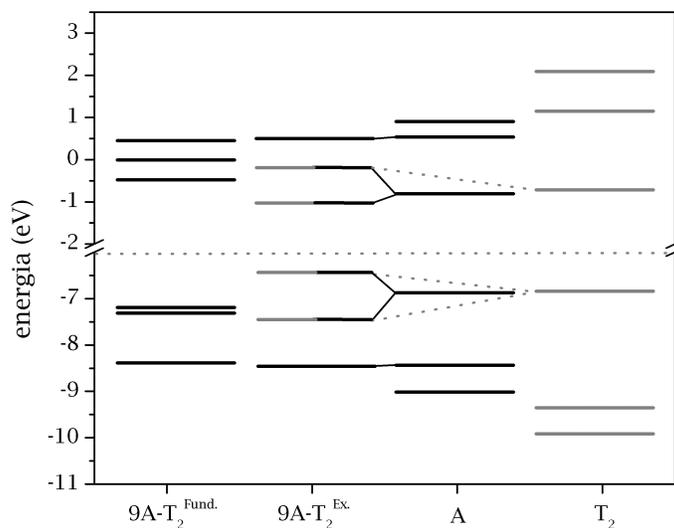


Figura 7.68: Energia dos orbitais moleculares de fronteira do 9A-T₂ (estado fundamental e primeiro estado excitado), T₂ (primeiro estado excitado) e A (primeiro estado excitado). Cálculo ZINDO/S.

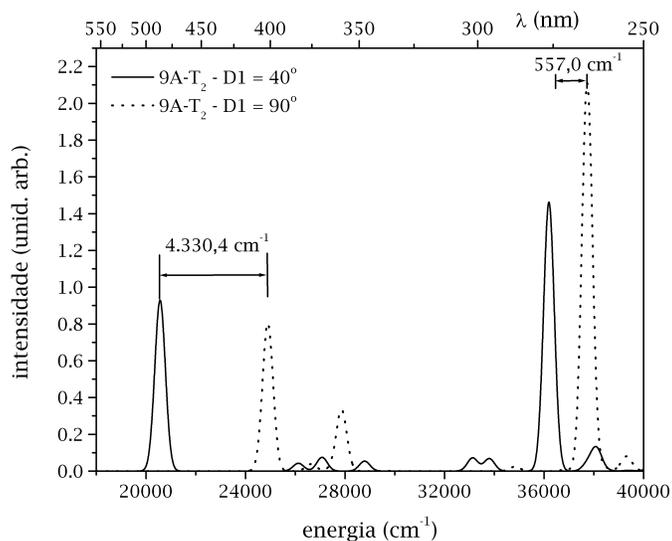


Figura 7.69: Espectros de absorção do 9A-T₂ obtidos através de um cálculo ZINDO/S (39/36). Apresentamos a variação de energia dos dois principais picos de absorção ao passarmos de 40° para 90°.

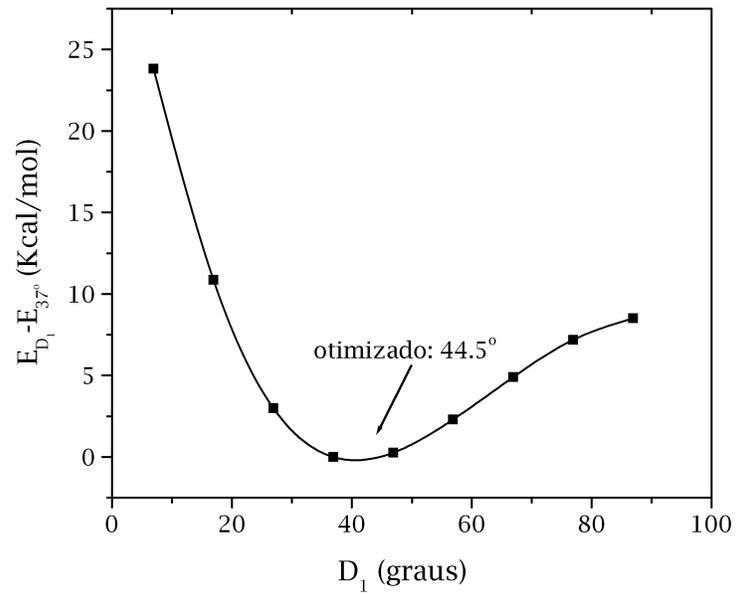


Figura 7.70: Barreira de torção rígida para o 9A-T₂. Cálculo CI-S/3-21G*.

7.9.1 Tentativa de Simular o Efeito do Solvente

Como comentamos até aqui, os cálculos de Química Quântica parecem simular em boa aproximação a absorção e a emissão no azul dos 9-antril-oligotiofenos. Tanto método ZINDO/S quanto o método CI-Singles apontam para a existência de um estado excitado com grande momento de dipolo, mas cuja energia não é compatível com o resultado experimental.

O fato deste estado excitado ter grande momento de dipolo implica que o efeito do solvente terá um papel importante na estabilização da energia deste estado, e por não incluirmos este efeito em nossos cálculos, não estamos obtendo um resultado compatível com o experimento.

Infelizmente, nos pacotes computacionais aos quais tivemos acesso, não podíamos calcular a geometria e as propriedades de estados excitados na presença do solvente. Tentamos então simular este efeito através do uso de um campo elétrico. O que fizemos então foi aplicar um campo elétrico na direção dos dois carbonos centrais do antraceno (C_1 - C_2 , veja Fig. [7.71] para uma ilustração) na molécula do 9A- T_2 e geometria do primeiro estado excitado.

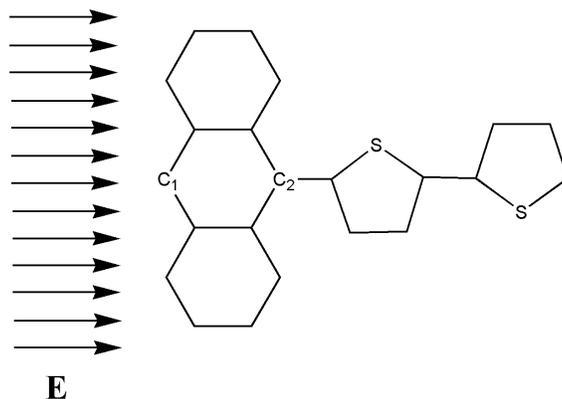


Figura 7.71: Ilustração da direção do campo elétrico aplicado na molécula do 9A- T_2 na tentativa de simular o efeito do solvente.

Calculamos, em seguida, as energias dos orbitais e as propriedades dos quatro primeiros estados excitados a fim de identificarmos alguma alteração. A presença do campo elétrico provocou alterações nas energias dos orbitais moleculares, mas estas foram muito pequenas comparadas com os deslocamentos obtidos experimentalmente.

A tentativa de simular o efeito do solvente com o campo elétrico numa geometria fixa, que não foi permitida relaxar, não nos forneceu resultados comparáveis com o experimento. Acreditamos que não somente precisamos otimizar nossa molécula na presença do solvente mas também precisamos de um modelo mais preciso para simulá-lo.

7.10 9-Antril-Tertiofeno: Estado Excitado

Passemos agora para o 9A-T₃. Como antes, apresentaremos na Tabela [7.11] uma descrição dos estados excitados com dipolo final maior que 10 Debye ou força de oscilador (F.O.) maior que 0,01. Na Figura [7.72], o espectro de emissão e de absorção, juntamente com o deslocamento de Stokes e uma indicação dos estados excitados listados na Tabela [7.11] e, finalmente, na Figura [7.75], uma comparação com os resultados experimentais. Os orbitais moleculares de fronteira juntamente com suas energias estão mostrados nas Figuras [7.73] e [7.74].

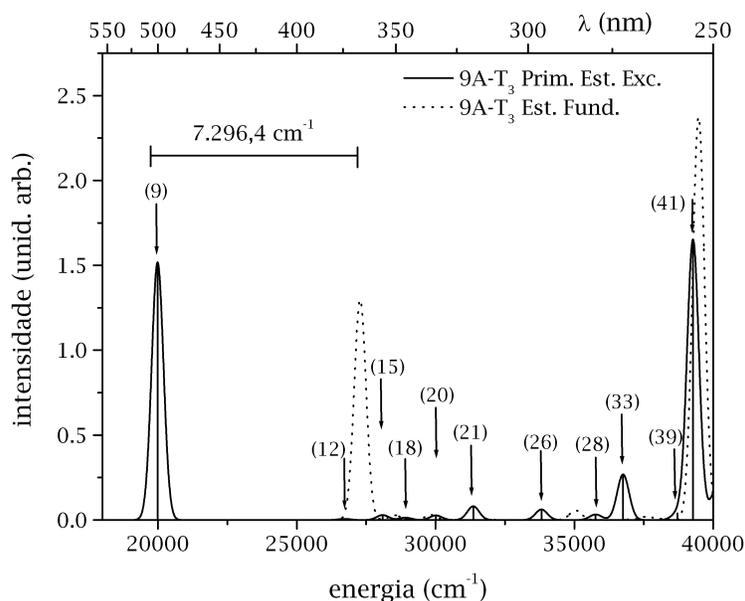


Figura 7.72: Espectro de emissão do 9A-T₃. Cálculo ZINDO/S^[9] (39/36) sobre a geometria CI-S/3-21G*. Indicamos os estados excitados na Tabela [7.11]. O espectro do estado fundamental do 9A-T₃ (linha pontilhada) foi adicionado para fins de comparação e determinação do deslocamento de Stokes, indicado no gráfico.

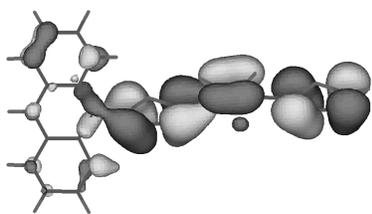
Novamente é importante compararmos o espectro de absorção do 9A-T₃ com o de suas subunidades moleculares, A e T₃, bem como os orbitais de fronteira, tanto do estado fundamental do 9A-T₃, quanto do estado excitado. No caso do 9A-T₃, percebemos que a energia dos orbitais das subunidades moleculares não são tão próximas, mas mesmo assim os orbitais moleculares são mais deslocalizados pela molécula. Este efeito deve-se apenas ao fato do ângulo entre os fragmentos ser menor que 90°.

Tabela 7.11: Estados excitados do 9A-T₃. Cálculo ZINDO/S^[9] (39/36) sobre a geometria CI-S/3-21G*. Os estados excitados apresentados são singletos, com dipolo final maior que 10 Debye ou força de oscilador (F.O.) maior que 0,01. A composição da função de onda apresentada foi associada uma das componentes de *spin*.

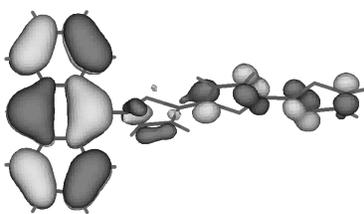
9A-T ₃ - Primeiro Estado Excitado						
Descrição dos Estados Excitados						
Nº	Energia (cm ⁻¹)	Composição			F.O.	Dipolo (Debye)
6	19.986,1	H	→	L (0,682678)	1,5181	2,1710
12	26.716,8	H	→	L+1 (0,598391)	0,0068	12,0460
15	28.093,0	H-1	→	L+3 (-0,504473)	0,0292	2,0770
		H-3	→	L+1 (0,377979)		
18	28.909,9	H-1	→	L (-0,548508)	0,0140	5,7940
20	30.012,3	H	→	L+2 (-0,609862)	0,0271	2,2060
21	31.358,3	H-1	→	L+1 (0,541857)	0,0808	3,3210
26	33.815,1	H-2	→	L (0,584878)	0,0621	5,8530
28	35.760,9	H	→	L+5 (0,603741)	0,0320	1,6620
33	36.751,9	H	→	L+3 (0,596327)	0,2629	21,8010
39	38.714,4	H	→	78 (0,407635)	0,0397	3,6760
41	39.272,4	H-1	→	L+3 (-0,397744)	1,6516	2,8280
		H-3	→	L+1 (-0,374319)		

O deslocamento de Stokes do 9A-T₃ calculado teoricamente foi de 7.246,5 cm⁻¹. Os deslocamentos equivalentes no antraceno e tertiofeno foram, respectivamente, iguais a 4.660,1 e 7.246,5 cm⁻¹. O valor do deslocamento de Stokes para o tertiofeno aumentou, em relação ao calculado para o bitiofeno. Este aumento é fácil de ser entendido. Tal deslocamento está associado à relaxação geométrica que aumenta à medida que aumentamos a molécula.

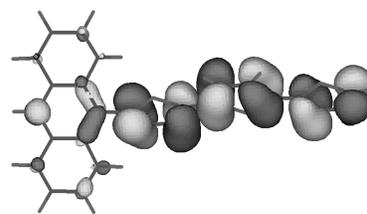
A comparação do resultado teórico com o experimental para o 9A-T₃ é muito boa (Veja Fig. [7.75]). Como no 9A-T₂, o espectro de emissão ainda não apresenta nenhuma componente vibrônica, o que indica que a molécula inteira está envolvida na emissão.



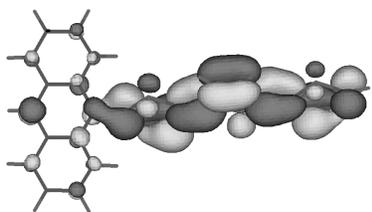
(a) HOMO - 2 do 9A-T₃ (*Semelhante ao HOMO - 1 do tertiofeno*).



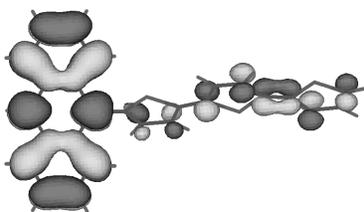
(b) HOMO - 1 do 9A-T₃ (*Semelhante à soma do HOMO do antraceno com o HOMO do tertiofeno*).



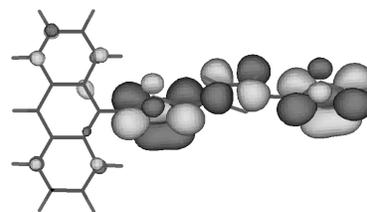
(c) HOMO do 9A-T₃ (*Semelhante ao HOMO tertiofeno*).



(d) LUMO do 9A-T₃ (*Semelhante ao LUMO do tertiofeno*).



(e) LUMO + 1 do 9A-T₃ (*Semelhante à soma do LUMO do tertiofeno com o LUMO do antraceno*).



(f) LUMO + 2 do 9A-T₃ (*Semelhante ao LUMO + 1 do tertiofeno*).

Figura 7.73: Orbitais moleculares de fronteira do 9A-T₃. Cálculo feito usando o ZINDO/S implementado no Hyperchem.

Finalmente, ao compararmos o espectro de emissão do 9A-T₃ com a soma dos espectros de emissão do antraceno e do tertiofeno, veremos que a diferença entre eles é bem pequena para o pico associado ao limiar de absorção (Veja Fig. [7.76]). Isto se deve ao fato do primeiro estado excitado do 9A-T₃ envolver agora transições do tertiofeno, que variou pouco com a substituição terminal do antraceno. Como podemos ver na Figura [7.74], a energia do LUMO do 9A-T₃ é praticamente idêntica a do T₃, enquanto que a energia do HOMO sofreu uma pequena variação.

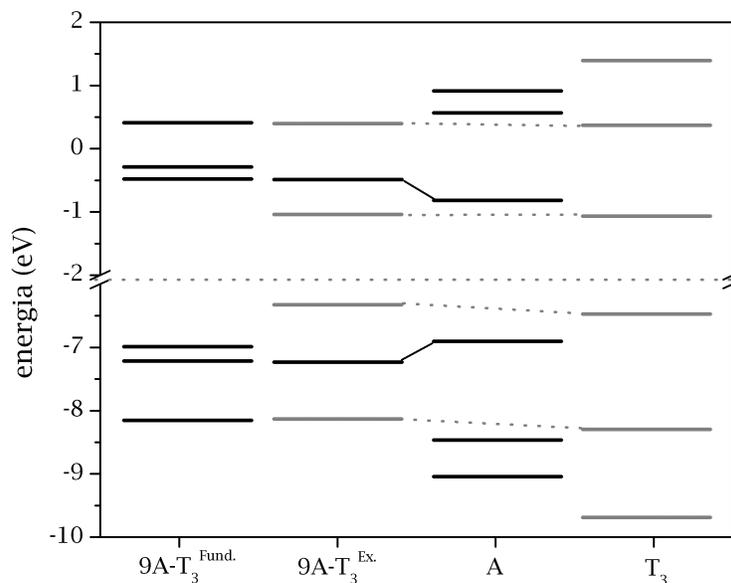


Figura 7.74: Energia dos orbitais moleculares de fronteira do 9A-T₃ (estado fundamental e primeiro estado excitado), T₃ (primeiro estado excitado) e A (primeiro estado excitado). Cálculo ZINDO/S. Na associação dos orbitais das subunidades moleculares com os orbitais do 9A-T₃, levamos em conta qual das subunidades mais contribuiu.

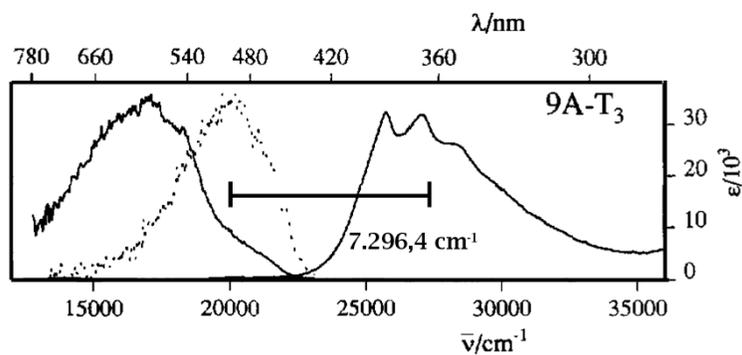


Figura 7.75: Espectro de absorção e emissão experimental do 9A-T₃. Um deslocamento de Stokes igual ao obtido teoricamente foi adicionado ao gráfico para fins de comparação.

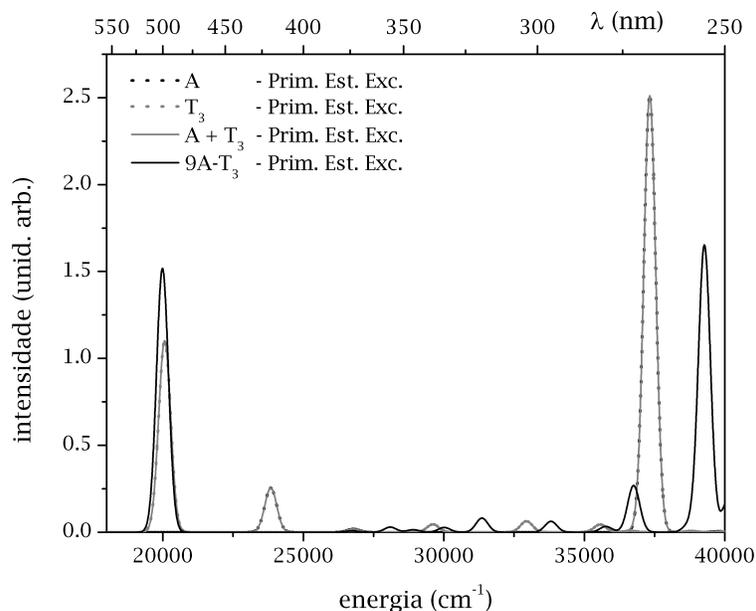


Figura 7.76: Em cinza (contínuo), a soma dos espectros de absorção do antraceno (A) e tertiofeno (T_3). Em preto (pontilhado), espectro de absorção do antraceno (A). Em cinza (pontilhado), espectro de absorção do tertiofeno (T_3). Em preto (contínuo), espectro de absorção do 9-antril-tertiofeno ($9A-T_3$). Todos os sistemas na geometria do primeiro estado excitado, obtida por um cálculo CI-S/3-21G*.

A barreira de torção para o primeiro estado excitado do $9A-T_3$ voltou a ter um valor mais compatível com a do $9A-T_1$, sendo agora a diferença entre a energia quando D1 está próximo do mínimo ($D1 = 70^\circ$) e o ângulo de 90° aproximadamente igual a 0,7 kcal/mol.

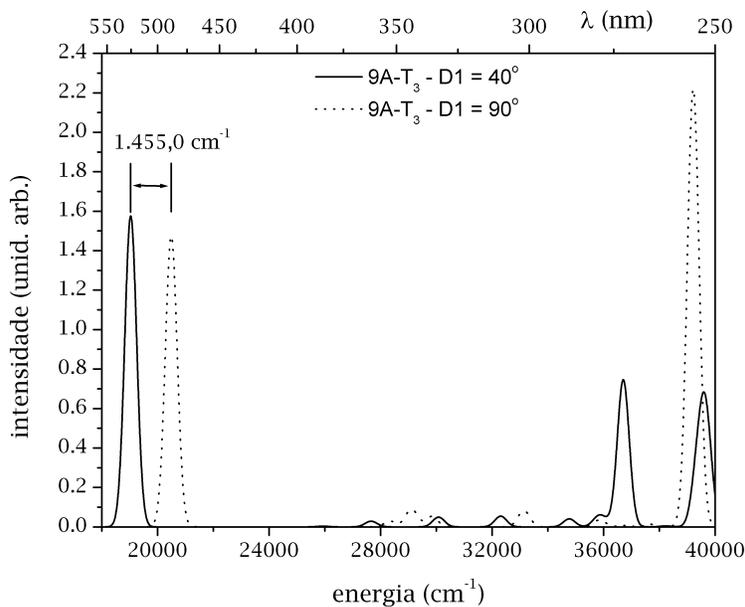


Figura 7.77: Espectros de absorção do $9A-T_3$ obtidos através de um cálculo ZINDO/S (39/36). Apresentamos a variação de energia dos dois principais picos de absorção ao passarmos de 40° para 90° .

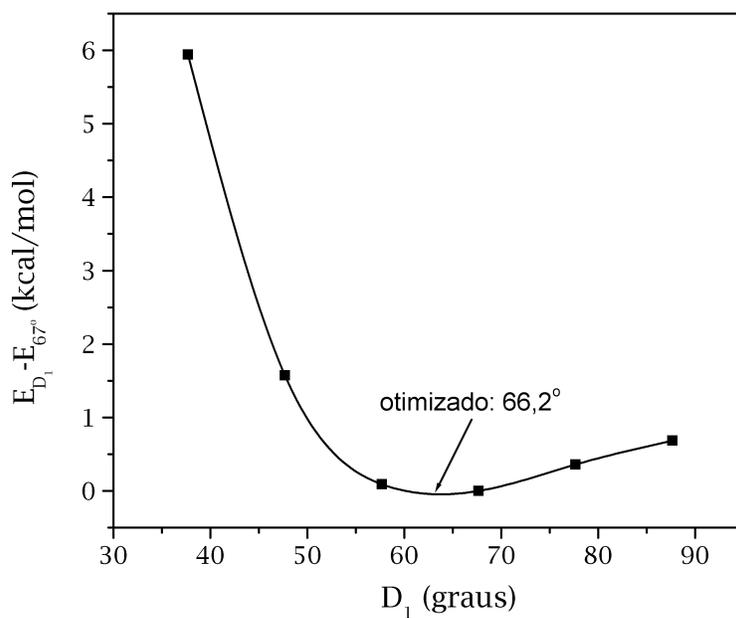


Figura 7.78: Barreira de torção rígida para o $9A-T_3$. Cálculo CI-S/3-21G*.

7.11 9-Antril-Quatertiofeno: Estado Excitado

Procedemos com as análises de rotina para o 9A-T₄ mas pouca coisa nova foi acrescentada ao que já podemos esperar, levando em conta a experiência que já adquirimos com o problema.

Existem, no entanto, dois pontos importantes que merecem ser destacados. O primeiro deles, diz respeito à estrutura vibrônica que passou a aparecer no espectro de emissão no azul, agora a única componente que é emitida pelo sistema.

Como havíamos comentado anteriormente, a presença da estrutura vibrônica nos indica que a emissão parte de um fragmento plano, e se compararmos o espectro de emissão do T₄ (Veja Fig. [7.65]), com a emissão do 9A-T₄, veremos que eles são muito parecidos.

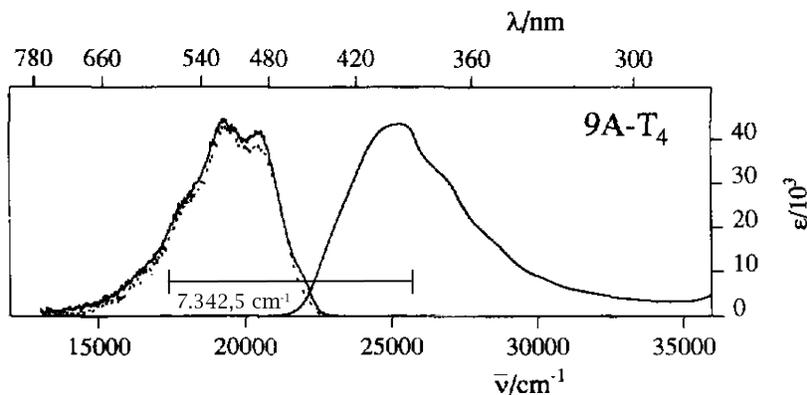


Figura 7.79: Espectro de absorção e emissão experimental do 9A-T₄. Um deslocamento de Stokes igual ao obtido teoricamente foi adicionado ao gráfico para fins de comparação.

Este resultado está em total acordo com os resultados teóricos, que indicam que o ângulo diédrico D1 tanto do estado fundamental quanto do estado excitado do 9A-T₄ são iguais a 90°, e que para o 9A-T₄ a absorção e a emissão são transições associadas ao oligotiofeno.

O segundo ponto que devemos comentar aqui é que o nosso modelo que tenta explicar o desaparecimento da componente vermelha no espectro de emissão do 9A-T₄ envolve exatamente o fato de que para este sistema, não é possível a formação de um estado de carga separada. Durante a absorção, a molécula é excitada em ambas as subunidades, já que a banda de absorção do antraceno e do oligotiofeno estão sobrepostas, e a emissão ocorre pelo oligotiofeno, cujos orbitais moleculares agora estão definindo o *gap* do 9A-T₄ (Veja Figs. [7.81] e [7.80]).

Não existe mais a variação do ângulo diédrico D1, já que a barreira de energia deste não tem mais um mínimo num ângulo diferente de 90° (Veja Fig. [7.83]).

Tabela 7.12: Estados excitados do 9A-T₄. Cálculo ZINDO/S^[9] (45/46) sobre a geometria CIS/3-21G* do primeiro estado excitado. Os estados excitados apresentados são singletos, com dipolo final maior que 10 Debye ou força de oscilador maior que 0,01. A composição da função de onda apresentada foi a associada uma das componentes de *spin*.

9A-T ₄ - Estado Fundamental						
Descrição dos Estados Excitados						
N ⁰	Energia (cm ⁻¹)	Composição			F.O.	Dipolo (Debye)
7	18.362,7	H	→	L (0,684121)	1,8191	1,6840
18	28.431,5	H-1	→	L+3 (0,486569)	0,0208	5,0140
		H-3	→	L+1 (0,377451)		
20	28.555,1	H-1	→	L+1 (0,321620)	0,0305	0,2980
		H-2	→	L (0,592663)		
21	28.707,4	H	→	L+1 (-0,545446)	0,0072	22,0800
23	29.770,0	H-1	→	L+1 (-0,586638)	0,1415	1,9630
25	31.476,8	H-1	→	L (-0,577949)	0,0000	28,1610
		H-1	→	L+2 (0,323204)		
28	32.313,6	H	→	L+4 (-0,619530)	0,0781	0,5600
36	36.508,4	H-2	→	L+2 (-0,366824)	0,1439	3,0340
		H-4	→	L (0,525135)		
40	37.195,9	H	→	L+3 (0,627520)	0,0008	30,3300
47	38.803,5	H	→	91 (0,484048)	0,0163	2,3610
49	39.288,8	H-1	→	L+3 (0,408803)	2,2668	0,0860
		H-3	→	L+1 (-0,542026)		

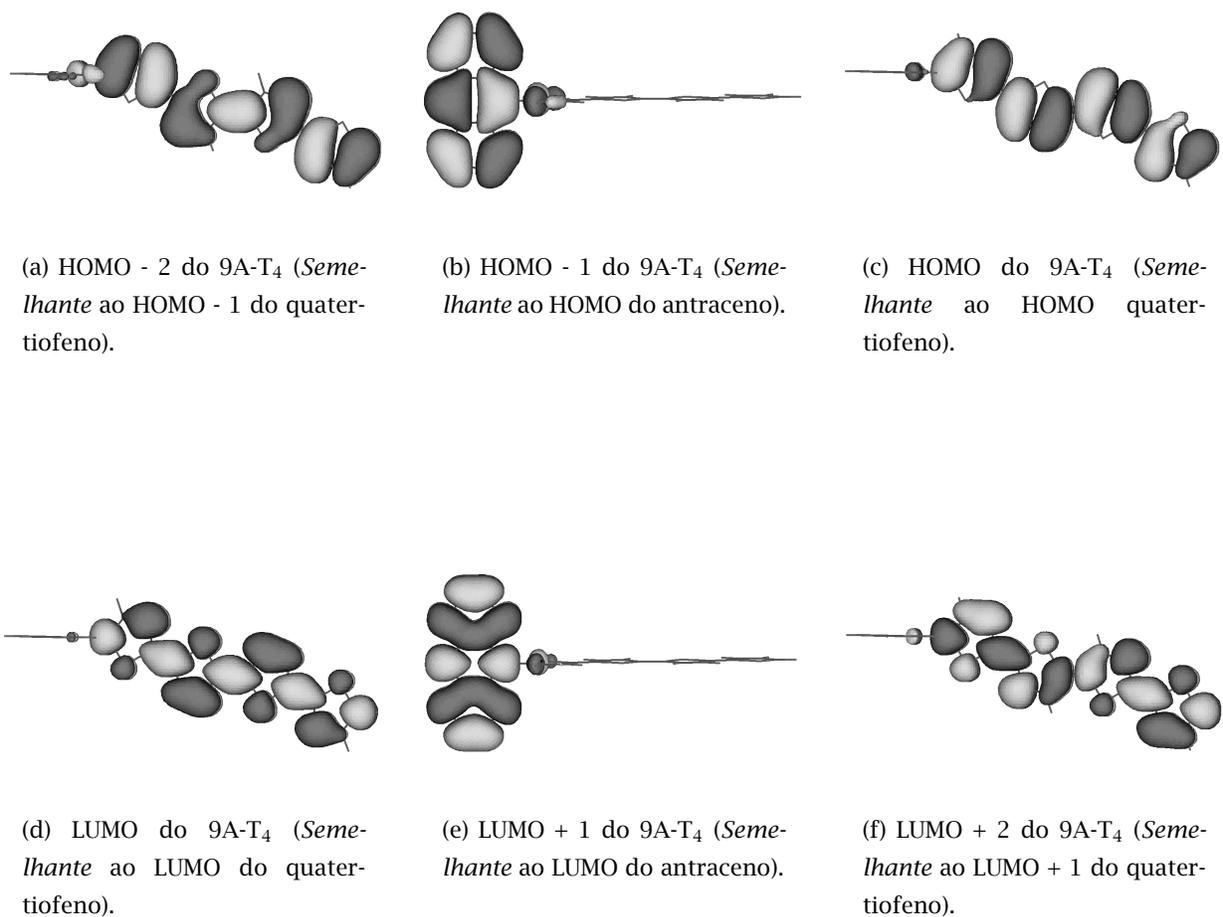


Figura 7.80: Orbitais moleculares de fronteira do 9A-T₄. Cálculo feito usando o ZINDO/S implementado no Hyperchem.

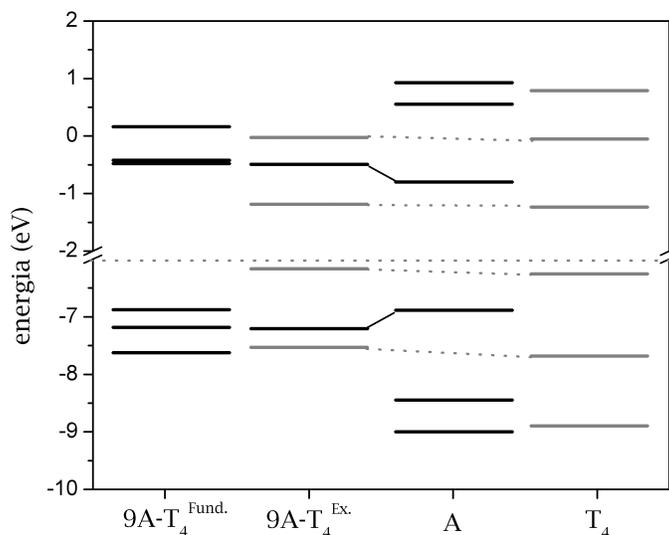


Figura 7.81: Energia dos orbitais moleculares de fronteira do 9A-T₄ (estado fundamental e primeiro estado excitado), T₄ (primeiro estado excitado) e A (primeiro estado excitado). Cálculo ZINDO/S.

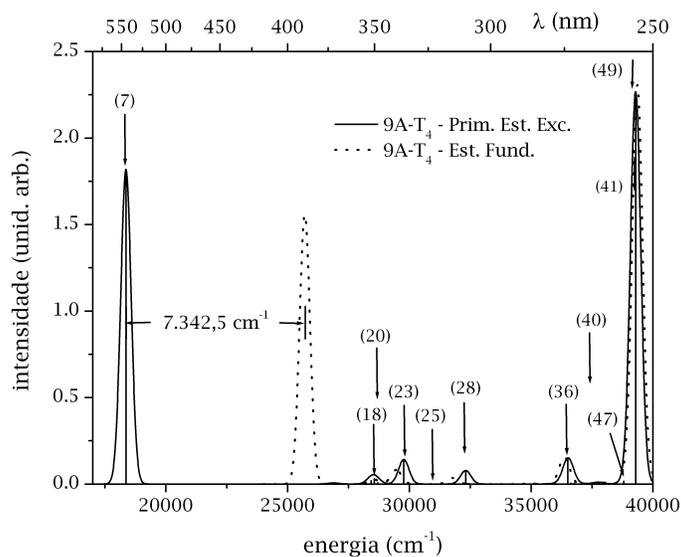


Figura 7.82: Espectro de emissão do 9A-T₄. Cálculo ZINDO/S^[9] (45/46) sobre a geometria CI-S/3-21G*. Indicamos os estados excitados na Tabela [7.12]. O espectro do estado fundamental do 9A-T₄ (linha pontilhada) foi adicionado para fins de comparação e determinação do deslocamento de Stokes, indicado no gráfico.

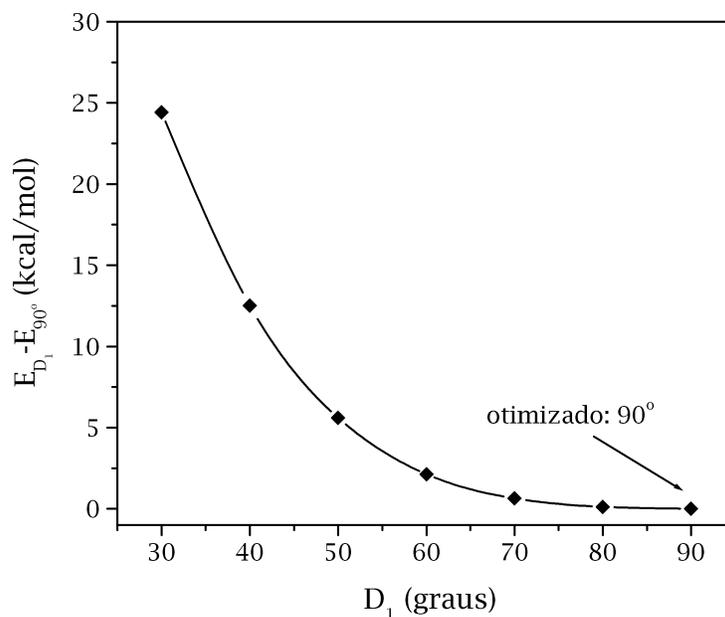


Figura 7.83: Barreira de torção rígida para o primeiro estado excitado do 9A-T₄. Cálculo CI-S/3-21G*.

Utilizando as geometrias CI-S/3-21G* para o primeiro estado excitado, com o ângulo diédrico D_1 igual a 40° (torção rígida) e 90°, pudemos calcular a variação na energia do primeiro estado excitado obtido pelo método ZINDO/S (45/46). Esta variação de energia foi igual a 635,2 cm⁻¹, que deve ser comparada com os 1.386,7 cm⁻¹ obtida quando utilizamos a geometria do estado fundamental.

7.12 Conclusões

Neste Capítulo, apresentamos uma análise das geometrias dos 9-antril-oligotiofenos (9A-T_n, 1 ≤ n ≤ 5) em seu estado fundamental, calculadas utilizando o método Hatree-Fock e base 3-21G*, e em seu primeiro estado excitado, calculadas utilizando o método CI-S e mesma base.

Também foi apresentada a simulação dos espectros de absorção e emissão dos 9-antril-oligotiofenos (9A-T_n, 1 ≤ n ≤ 5). Os espectros de absorção, obtidos através do uso do método semiempírico ZINDO/S^[9], sobre as geometrias HF/3-21G*, estão em bom acordo com os resultados experimentais^[77].

Os espectros de emissão, também obtidos utilizando o método ZINDO/S, agora sobre as geometrias dos primeiros estados excitados, obtidas através do uso do método CI-Singles^[8], também mostraram-se em bom acordo com os resultados experimentais para a componente azul da emissão dos sistemas analisados.

Tanto o método ZINDO/S quando o método CI-S indicam a existência de estados excitados de transferência de carga, com alto momento de dipolo (~ 16 Debye), em acordo com as características do estado excitado associado a componente no vermelho, segundo os resultados experimentais.

A energia deste estado, calculada por ambos os métodos, não é compatível com o valor experimental. A nossa explicação para o fato se deve a importância da estabilização da energia deste estado promovida pelo solvente, que não foi levado em conta em nossos cálculos.

Em nosso modelo, o mecanismo da fluorescência dupla é explicado pela existência de dois estados excitados. O primeiro deles, associado a emissão no azul, seria acessado via absorção vertical e posterior relaxação, para que possa, em seguida, ocorrer a emissão. Este estado pôde ser calculado pela metodologia descrita anteriormente.

Os experimentais refutam este modelo de dois estados excitados porque a fluorescência dupla também é observada em solventes apolares, que não teriam como promover a estabilização deste estado excitado de carga separada. Acontece que é possível termos uma auto-polarização, onde o soluto, que é polar, promoveria esta estabilização.

O segundo estado, associado à emissão no vermelho, tem que ser localmente excitado para que possamos acessar um estado de separação de carga, com alto momento de dipolo. Como vimos em nossos cálculos, este estado deve estar associado a um ângulo diédrico perto de 90°, para que possa existir separação de carga.

Este estado excitado seria atingido a partir de um cruzamento de curvas, do estado excitado associado a emissão no azul.

A molécula então retornaria ao ângulo de 90° para acessar este estado que, por ter grande separação de carga e grande momento de dipolo, seria estabilizado ainda mais pelos solventes polares e, por conseguinte, a emissão após esta estabilização ocorreria em um comprimento de onda ainda maior.

Até o 9A-T₃ é possível acessar este estado excitado, uma vez que as bandas de absorção do antraceno e do oligotiofeno no 9A-T_n não estão superpostas e a barreira de energia para a modificação do ângulo D1 tem um mínimo em um ângulo diferente de 90° .

Quando passamos para o 9A-T₄, a molécula passa a absorver nos dois fragmentos ao mesmo tempo, impossibilitando o acesso a um estado localmente excitado e, além disso, não há como haver transferência de carga entre as subunidades moleculares, já que o ângulo diédrico não é reduzido para um valor menor que 90° quando o sistema é excitado. Por conseguinte, a molécula emite apenas a componente no azul, que pôde ser identificada como uma emissão do oligotiofeno.

Acreditamos que a inclusão do efeito do solvente no cálculo CI-S de otimização de geometria dos primeiros estados excitados poderá nos mostrar se este modelo está correto ou não, uma vez que poderemos calcular qual é a estabilização do estado excitado de grande momento de dipolo na presença do solvente.

Adsorção de Moléculas Orgânicas em uma Superfície de Grafite

8.1 Introdução

Neste Capítulo, iremos apresentar resultados utilizando o método de Monte Carlo, através do qual pretendemos simular a adsorção de moléculas orgânicas numa superfície de grafite. As simulações aqui apresentadas foram feitas utilizando o programa DICE^[14], desenvolvido pela Profa. Kaline Coutinho (UMC) e pelo Prof. Sylvio Canuto (USP-SP).

Como o programa DICE foi inicialmente concebido para a simulação de líquidos^[134-145], fizemos alguns testes com o programa para comparar seus resultados com os disponíveis na literatura.

Em seguida, apresentaremos resultados da simulação da adsorção de moléculas orgânicas sobre uma superfície de grafite. Aumentamos gradativamente o número e a complexidade das moléculas, identificando as propriedades de interesse e desenvolvendo as ferramentas necessárias para a análise das configurações.

8.2 Avaliando o Desempenho do DICE na Simulação da Adsorção

Nesta seção, serão mostrados alguns testes com o DICE, simulado a interação de uma molécula de metano com uma superfície de grafite. Salientemos que o programa DICE já foi exaustivamente testado e utilizado pelos autores [134-145], mas na simulação de líquidos. Como nosso objetivo aqui é utilizá-lo para simular interação de moléculas com uma superfície, iremos inicialmente tentar reproduzir alguns resultados disponíveis literatura, antes de passarmos a atacar nosso problema de interesse.

Encontramos na literatura um artigo de Tildesley [83] e colaboradores, onde o mesmo usa Dinâmica Molecular para estudar a interação de uma molécula de metano com uma superfície de grafite. Nesta simulação, o autor utiliza um potencial de pares, $U(\mathbf{r}_m \omega_m)$, entre o metano e a superfície, que é dividido em três contribuições: *a interação direta* ($u_{\alpha s}$), *a correção da interação de longo alcance com a superfície* ($u_{\text{superf.}}$), e *a correção da interação de longo alcance com o volume* ($u_{\text{vol.}}$). Este potencial é dado pela seguinte equação:

$$\begin{aligned}
 U(\mathbf{r}_m \omega_m) &= u_{\alpha s} + u_{\text{superf.}} + u_{\text{vol.}} \\
 &= \sum_s \sum_{a=1}^5 4\epsilon_{\alpha s} \left[\left(\frac{\sigma_{\alpha s}}{r_{\alpha s}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{\alpha s}}{r_{\alpha s}} \right)^6 \right] \\
 &+ 4\pi n_A \sum_{\alpha=1}^5 \epsilon_{\alpha s} \left[\left(\frac{\sigma_{\alpha s}^{12}}{5(z_{\alpha}^2 + r_c^2)^5} \right) - \left(\frac{\sigma_{\alpha s}^6}{2(z_{\alpha}^2 + r_c^2)^2} \right) \right] \\
 &+ \frac{2\pi n_V}{3} \sum_{\alpha=1}^5 \epsilon_{\alpha s} \sigma_{\alpha s}^3 \left[\frac{2}{15} \left(\frac{\sigma_{\alpha s}}{z_{\alpha} + a} \right)^9 - \left(\frac{\sigma_{\alpha s}}{z_{\alpha} + a} \right)^3 \right]
 \end{aligned} \tag{8.1}$$

onde a soma em α é sobre os cinco sítios independentes de interação na molécula de metano e a soma sobre s é sobre os átomos no plano basal do grafite dentro de uma distância de corte, r_c (ver Fig. [8.1]). $\epsilon_{\alpha s}$ e $\sigma_{\alpha s}$ são, respectivamente, a energia e o parâmetro de comprimento do potencial de Lennard-Jones e n_A e n_V são as densidades de superfície e de volume do grafite, $n_A = 0,348 \text{ \AA}^{-2}$ e $n_V = 0,114 \text{ \AA}^{-3}$; a , a separação da rede do grafite perpendicular à superfície, vale $3,35 \text{ \AA}$. Os parâmetros ϵ e σ usados na simulação estão apresentados na Tabela [8.1].

Em nossas primeiras simulações, utilizamos os parâmetros do OPLS [146-150] e, por completeza, iremos apresentar os resultados utilizando estes parâmetros também. Para nosso sistema, composto apenas de carbono e hidrogênio, os parâmetros OPLS são apresentados na Tabela [8.2].

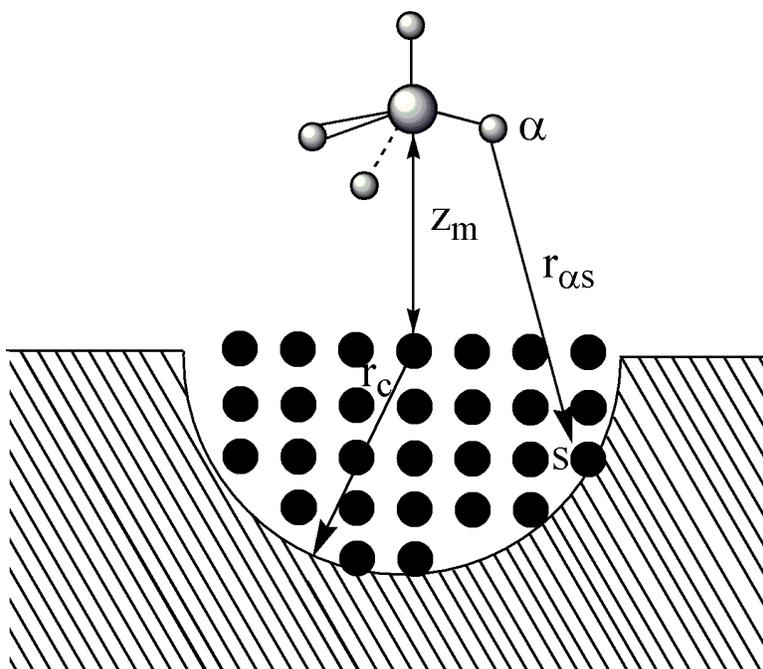


Figura 8.1: O centro de massa da molécula de metano está a uma altura z_m acima da superfície. As interações entre os sítios $r_{\alpha s}$ são calculadas explicitamente num raio de corte r_c centrado no hexágono abaixo do metano e que se estende no plano basal do grafite. Figura adaptada do trabalho de Tildesley^[83].

Tabela 8.1: Parâmetros do potencial usado por Tildesley^[83] para simular a interação do metano com uma superfície de grafite.

Parâmetros Usados na Simulação de Tildesley					
$\epsilon_{C_m C_m}$	0,102	kcal/mol	$\sigma_{C_m C_m}$	3,35	Å
$\epsilon_{C_m H_m}$	0,047	kcal/mol	$\sigma_{C_m H_m}$	2,99	Å
$\epsilon_{H_m H_m}$	0,010	kcal/mol	$\sigma_{H_m H_m}$	2,61	Å
$\epsilon_{C_g C_g}$	0,056	kcal/mol	$\sigma_{C_g C_g}$	3,40	Å
$\epsilon_{C_g C_m}$	0,095	kcal/mol	$\sigma_{C_g C_m}$	3,30	Å
$\epsilon_{C_g H_m}$	0,034	kcal/mol	$\sigma_{C_g H_m}$	2,98	Å

Tabela 8.2: Parâmetros OPLS ^[146-150] para o carbono CD com carga zero e o hidrogênio H.

Parâmetros OPLS para o Carbono e Hidrogênio		
Átomo	σ (Å)	ϵ (kcal/mol)
Carbono (CD)	3,75	0,11
Hidrogênio	0,00	0,00

No DICE, fornecemos apenas os parâmetros ϵ_{CmCm} , ϵ_{CgCg} , ϵ_{HmHm} , σ_{CmCm} , σ_{CgCg} , σ_{HmHm} . Os parâmetros que descrevem a interação metano-superfície são obtidos como médias geométricas, ou seja¹:

$$\epsilon_{CmCg} = \sqrt{\epsilon_{CmCm} \cdot \epsilon_{CgCg}} \quad \text{e} \quad \sigma_{CmCg} = \sqrt{\sigma_{CmCm} \cdot \sigma_{CgCg}} \quad (8.2)$$

$$\epsilon_{HmCg} = \sqrt{\epsilon_{HmHm} \cdot \epsilon_{CgCg}} \quad \text{e} \quad \sigma_{HmCg} = \sqrt{\sigma_{HmHm} \cdot \sigma_{CgCg}} \quad (8.3)$$

e Tildesley usa a regra de Lorentz-Berthelot:

$$\epsilon_{CmCg} = \sqrt{\epsilon_{CmCm} \cdot \epsilon_{CgCg}} \quad \text{e} \quad \sigma_{CmCg} = (\sigma_{CmCm} + \sigma_{CgCg})/2 \quad (8.4)$$

$$\epsilon_{HmCg} = \sqrt{\epsilon_{HmHm} \cdot \epsilon_{CgCg}} \quad \text{e} \quad \sigma_{HmCg} = (\sigma_{HmHm} + \sigma_{CgCg})/2 \quad (8.5)$$

Sendo assim, para utilizarmos os parâmetros utilizados no artigo de Tildesley em nossa simulação, usando o DICE, teremos que seguir um dos dois caminhos: partir dos parâmetros cruzados apresentados no artigo de Tildesley ou, simplesmente, usar os parâmetros “não-cruzados” de Tildesley.

Vamos apresentar o caso onde utilizamos os parâmetros “não-cruzados” utilizados por Tildesley diretamente no DICE. Ou seja, utilizaremos no DICE os parâmetros que figuram na Tabela [8.3].

¹Vale a pena salientar que a regra de Lorentz-Berthelot também está implementada no DICE.

Tabela 8.3: Parâmetros obtidos da Ref. [83].

Parâmetros “Não-Cruzados” de Tildesley para o Carbono e Hidrogênio		
Átomo	σ (Å)	ϵ (kcal/mol)
Carbono (Grafite)	3,40	0,056
Carbono (Metano)	3,35	0,102
Hidrogênio (Metano)	2,61	0,010

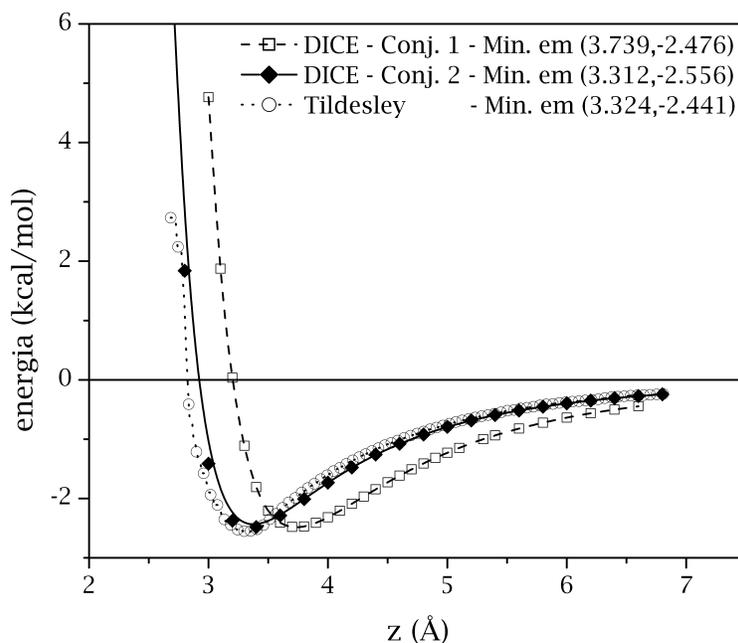
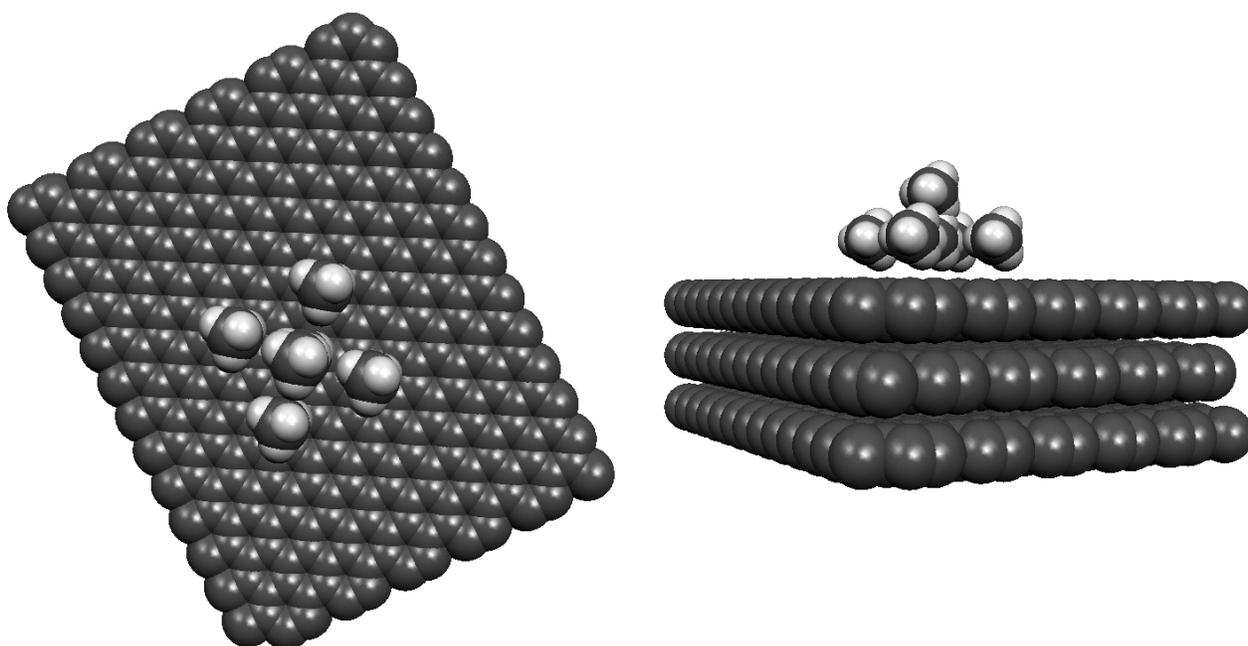


Figura 8.2: Curva de U obtido pelo DICE usando os parâmetros OPLS (Conj. 1), os parâmetros de Tildesley (Conj. 2) e as energias apresentadas no artigo de Tildesley de $U(\mathbf{r}_m, \omega_m)$. Os pontos apresentados no gráfico são os mínimos dos respectivos potenciais.

Como podemos conferir na Figura [8.2], obtivemos um potencial cujo mínimo praticamente se sobrepõe ao obtido pelo Tildesley^[83], quando utilizamos os parâmetros deste. O nosso resultado não é exatamente igual ao obtido por Tildesley porque, como salientamos anteriormente, o potencial por ele utilizado, muito embora seja do tipo Lennard-Jones, é um pouco diferente do utilizado no DICE.

8.3 O Efeito da Temperatura

Nesta seção, iremos avaliar o efeito da temperatura em nossa simulação. Nosso sistema será agora composto por seis moléculas de metano e uma superfície de grafite. Nosso objetivo com esta simulação é o de determinar qual a temperatura que usaremos na próxima etapa, onde iremos colocar dezenas de moléculas de metano interagindo com a superfície e procuraremos pela formação de algum padrão.



(a) Ilustração do sistema analisado nesta seção.
Visão superior.

(b) Ilustração do sistema analisado nesta seção.
Visão lateral.

Figura 8.3: Ilustração do sistema analisado nesta seção. Visões superior e lateral.

Para facilitar a identificação deste padrão, gostaríamos que todas as moléculas estivessem formando uma camada sobre a superfície e, para isso, precisamos identificar qual a temperatura apropriada para que isto ocorra quando utilizamos moléculas de metano em nossa simulação.

Nas simulações que apresentaremos a seguir, variamos a temperatura do sistema de 50 a 250 K, com passo igual a 50 K. Incluímos também a temperatura de 1K, para efeito de comparação. Em todas as temperaturas, 30.000 configurações foram geradas e os histogramas foram feitos sobre 100 configurações, salvas a cada 300 passos de Monte Carlo.

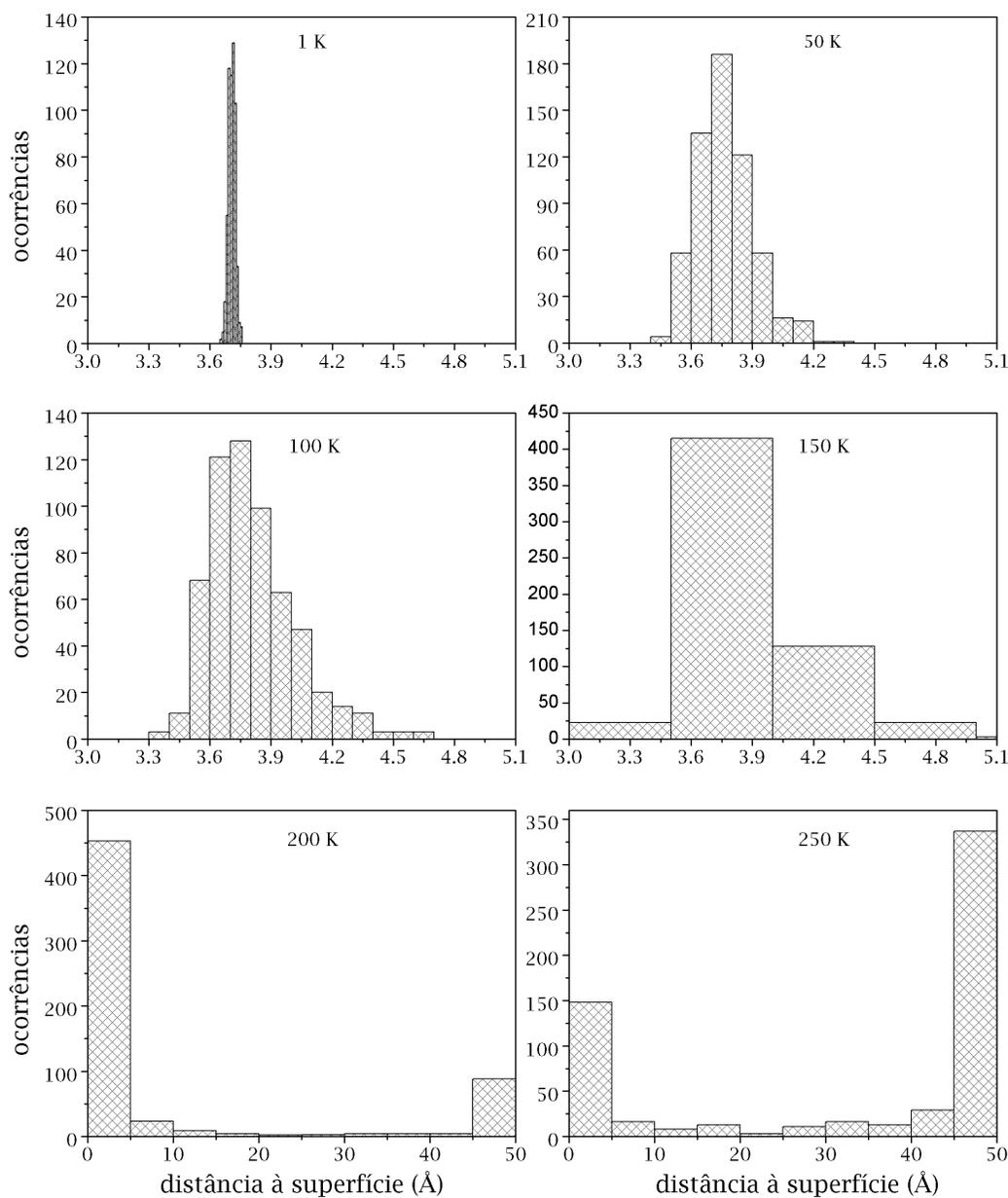


Figura 8.4: Efeito da temperatura na distância das moléculas de metano à superfície (calculada como a distância do centro de massa de cada uma das moléculas de metano à superfície do grafite). Foram utilizadas seis moléculas de metano sobre uma superfície de grafite composta por 3 planos, como ilustrado na Figura [8.3]. Simulação de Monte Carlo feita usando o DICE. 30.000 configurações foram geradas e 100 foram salvas. Note as diferentes escalas utilizadas nos gráficos.

Para cada configuração, medimos a distância das seis moléculas à primeira superfície de grafite, medida como a distância do centro de massa da molécula de metano ao plano formado pela superfície de grafite (Veja Fig. [8.3] para uma ilustração), e fizemos um histograma com todas estas distâncias. Os resultados estão apresentados na Figura [8.4].

Da Figura [8.4], podemos concluir que a 100 K, a distância mais freqüente se encontra no intervalo de 3,7 a 3,8 Å. Existe um número razoável de ocorrências de moléculas à distância de 3,4 a 4,4 Å, ou seja, num intervalo de largura igual a 1,0 Å. No caso da temperatura igual a 50K, esta largura de intervalo cai para 0,5 Å. Iremos escolher então a temperatura de 50 K para nossa próxima simulação.

É importante chamar a atenção para uma transição de fase que pode ser identificada quando passamos de 150 K para 200 K. Como podemos perceber nos gráficos da Figura [8.4], as ocorrências não desprezíveis na temperatura de 150 K limitam-se a uma distância inferior a 6 Å, enquanto que para 200 K, temos uma quantidade razoável de ocorrências para distâncias tão grandes quanto 50 Å, o que indica que para 150 K, as moléculas estão se movendo bem próximas à superfície, enquanto que para 200 K, estas estão se movendo por toda a caixa de simulação.

É importante salientarmos que nossa caixa de simulação tem as seguintes dimensões: $L_x = 31,5232\text{Å}$, $L_y = 28,8000\text{Å}$ e $L_z = 57,4000\text{Å}$.

8.4 Buscando Padrões de Moléculas de Metano sobre a Superfície de Grafite

Nesta seção iremos aumentar o número de moléculas de metano a fim de tentarmos encontrar algum padrão. Inicialmente vamos definir o que seria um padrão para este sistema. Se não existisse interações entre as moléculas de metano nem efeitos de temperatura, a configuração de mais baixa energia seria a de tripé, com o átomo de carbono exatamente sobre o centro do hexágono do grafite^[83], como ilustrado na Figura [8.5]

Se nós distribuíssemos pontos sobre os centros dos hexágonos do grafite e fizéssemos um histograma das distâncias destes pontos em relação a um deles, obteríamos o gráfico apresentado na Figura [8.6].

Este histograma é fácil de ser entendido. Ele nos diz que entre 2,4 Å e 2,8 Å existem seis pontos, entre 4,0 Å e 4,4 Å existem sete pontos, e assim por diante. O gráfico da Figura [8.7] ilustra estes intervalos e os referidos pontos dentro deles.

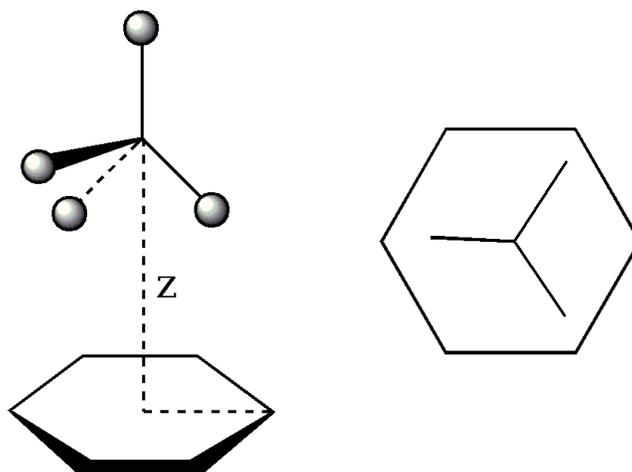


Figura 8.5: Posição mais estável para uma única molécula de metano sobre uma superfície de grafite. Ilustramos apenas um único hexágono do grafite, imediatamente abaixo da molécula.

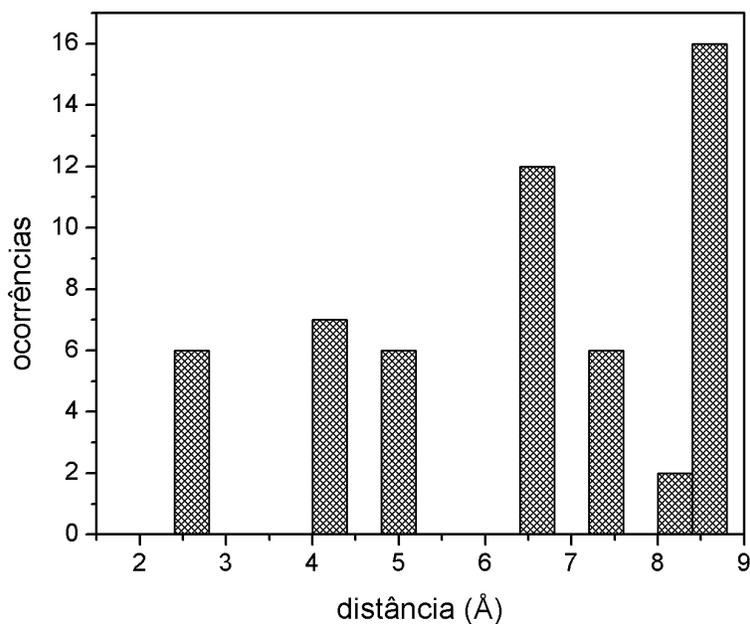


Figura 8.6: Histograma das distâncias dos centros dos hexágonos de uma superfície de grafite em torno de um destes centros. O intervalo de cada barra é de 0,4 Å.

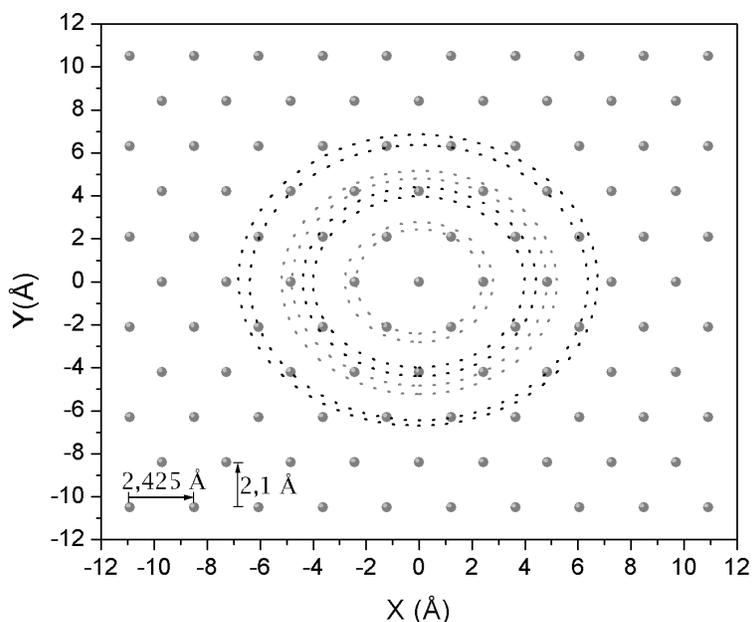


Figura 8.7: Distribuição dos centros dos hexágonos de uma superfície de grafite. Em destaque, os pontos que se encontram em intervalos de 0,4 Å e compõem o histograma apresentado na Figura [8.6].

Nosso objetivo agora é o de comparar resultados da simulação com esta distribuição. É importante salientar que não estamos esperando obter o mesmo resultado, uma vez que esperamos que o efeito de temperatura e a interação entre as moléculas fará com que a configuração mais baixa de energia de cada molécula não seja mais a ilustrada na Figura [8.5]. No entanto, precisaremos de alguma referência para poder entender o resultado que iremos obter mais adiante. Esta foi a motivação deste estudo preliminar.

Inicialmente começamos nossa simulação com uma molécula de metano a cada 2 hexágonos de grafite, como mostrado na Figura [8.8].

Após a simulação, percebemos que a maioria das moléculas formaram uma camada sobre a superfície do grafite, como esperávamos. No entanto, uma parte delas, da ordem de 20 moléculas, ficaram acima desta camada (Veja. Fig. [8.9]). Nas análises que seguem, estas moléculas serão desconsideradas. Só levaremos em consideração as moléculas de metano cujo centro de massa esteja a uma distância máxima de 4,2 Å, já que esta foi a distância obtida na simulação anterior onde ainda encontramos moléculas de metano (Ver Fig. [8.4]).

Os resultados que mostraremos a seguir foram obtidos encontrando a molécula central da primeira camada e calculando a distância desta as outras moléculas que constituem esta camada.

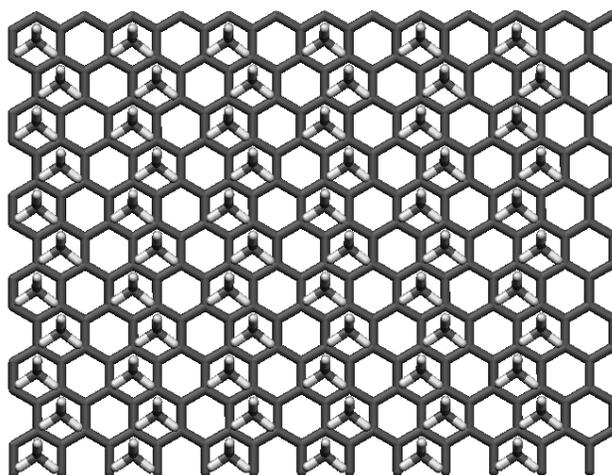


Figura 8.8: Configuração inicial da simulação de 66 moléculas de metano sobre uma superfície de grafite de três planos e 897 átomos.

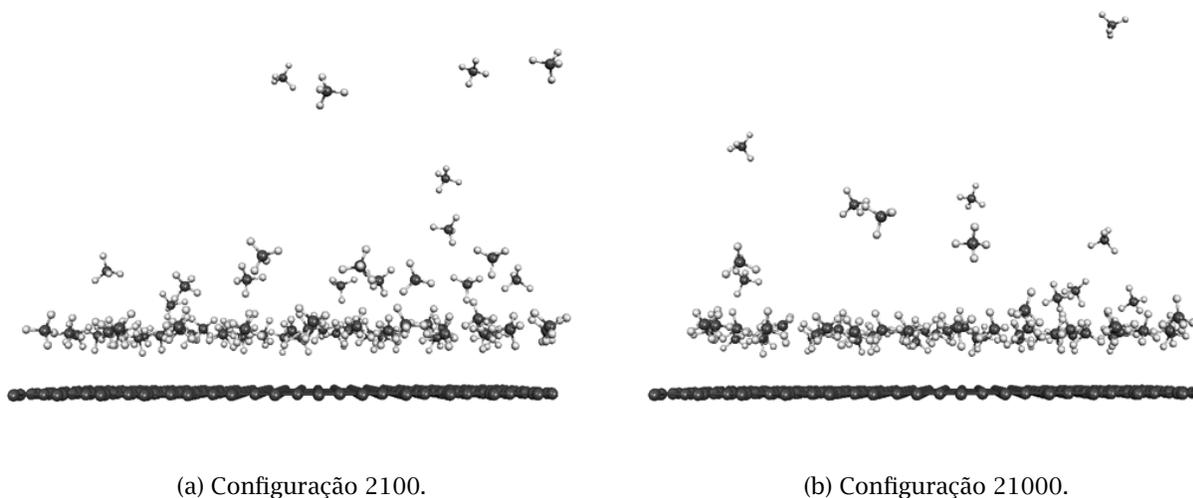


Figura 8.9: Duas configurações resultantes da simulação de 66 moléculas de metano sobre uma superfície de grafite. A superfície de grafite utilizada na simulação contém três planos. Remove-mos dois deles para simplificar a figura. A temperatura usada foi de 50K.

Iremos fazer inicialmente seis histogramas (Fig. [8.10]), de seis configurações distintas. Em seguida, juntaremos todas as distâncias das moléculas de metano em relação a molécula central para todas as configurações em um só histograma.

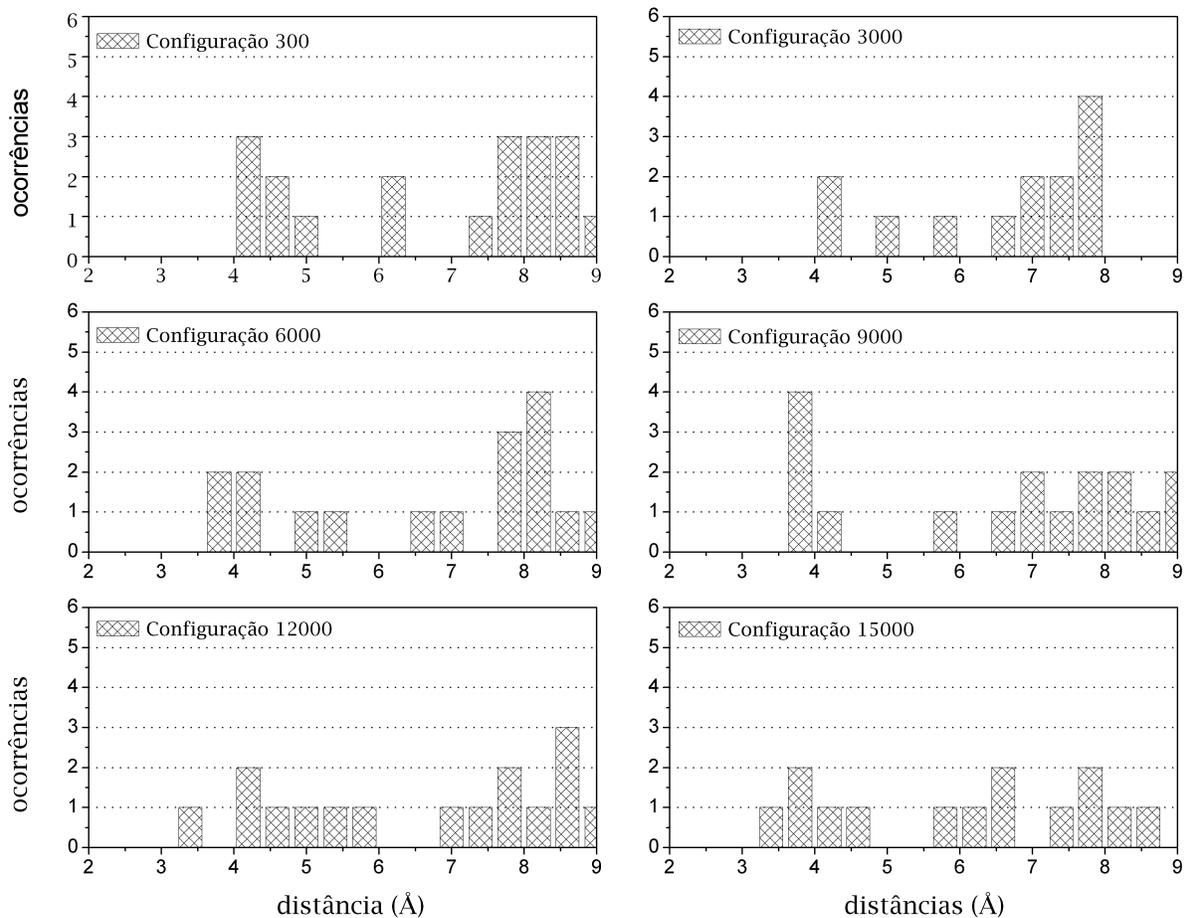


Figura 8.10: Histograma das distâncias entre os centros de massa de moléculas de metano a uma molécula central de referência. Temperatura da simulação igual a 50K.

Dos histogramas apresentados na Figura [8.10] e [8.11] concluímos que a distância mínima de separação entre as moléculas de metano é superior a 3,0 Å.

A assinatura de uma distribuição de moléculas caracterizada pela presença de moléculas num certo intervalo de distâncias, depois um espaço, e mais moléculas, assim por diante, está claramente caracterizado nos histogramas da Figura [8.10]. O efeito da temperatura faz com que os intervalos onde não existe moléculas seja substituído por um contínuo de ocorrências que tem altos e baixos o que indica que a presença da superfície atua neste ordenamento.

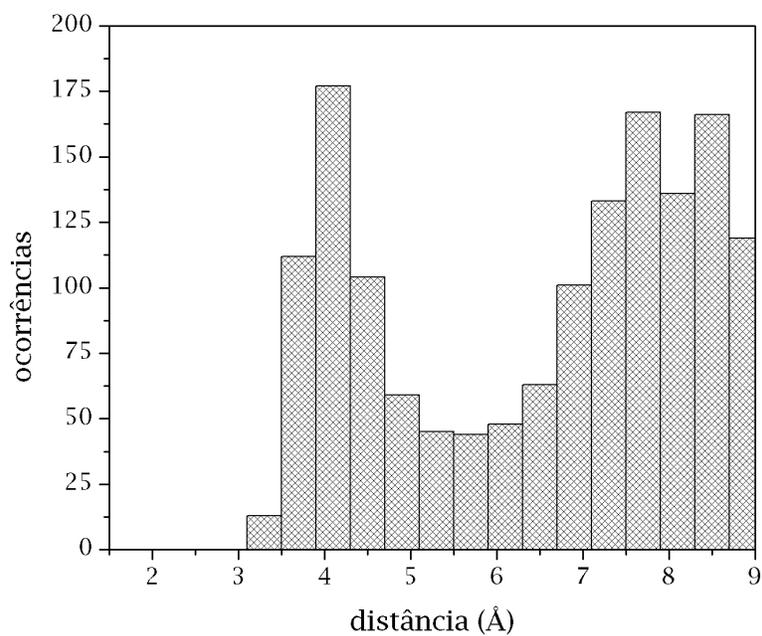
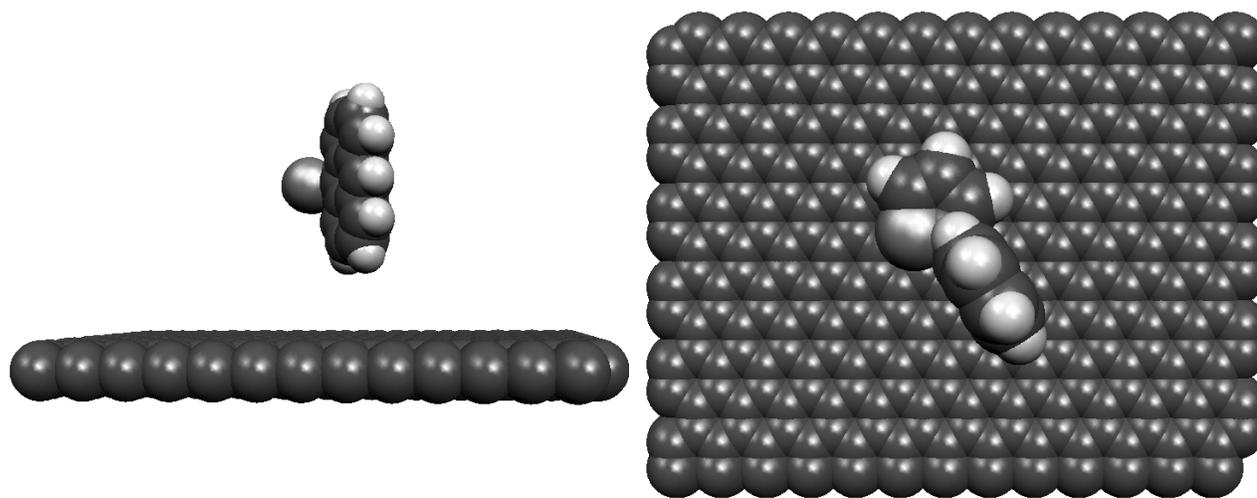


Figura 8.11: Histograma das distâncias entre os centros de massa de moléculas de metano a uma molécula central de referência para todas as configurações salvas na simulação (100 ao todo). Temperatura da simulação igual a 50K.

8.5 Adsorção de uma Molécula de 9A-T₁ sobre uma Superfície de Grafite

Nesta seção apresentaremos os resultados iniciais da simulação de Monte Carlo de moléculas de 9A-T₁ sobre uma superfície de grafite. Como concluiremos ao fim desta e da próxima seção, estas simulações foram importantes para identificarmos quais são os pontos que precisamos melhorar em nosso algoritmo a fim de tornarmos as simulações mais confiáveis.

Podemos imaginar duas situações, apresentadas nas Figuras [8.12] e [8.13]. Ou seja, no caso apresentado na Figura [8.13], a interação com o antraceno foi mais forte que a com o oligotiofeno, e no caso apresentado na Figura [8.12], a interação maior foi a com o oligotiofeno.

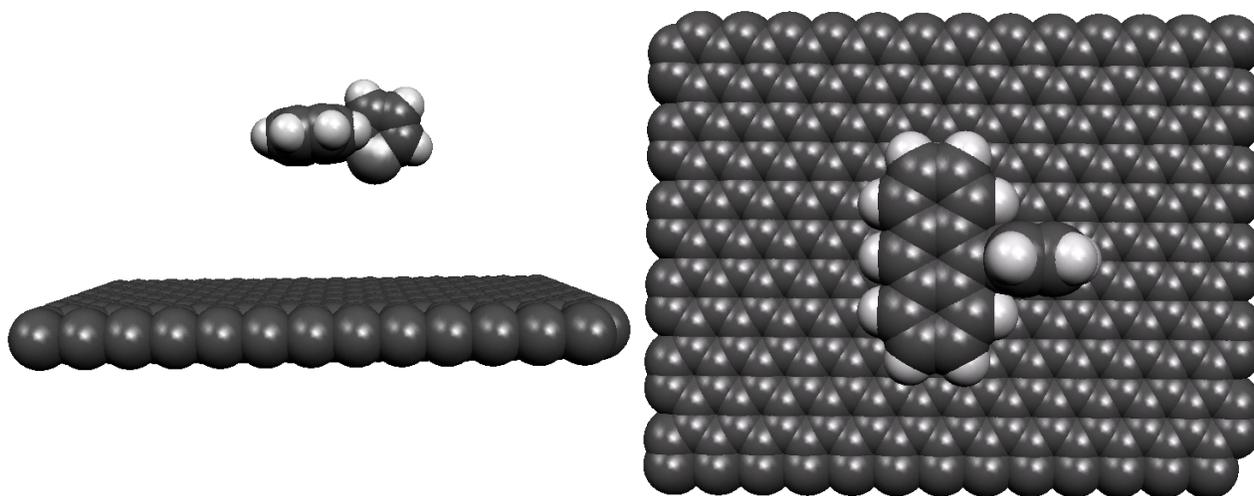


(a) Configuração “90°”, onde o antraceno do 9A-T₁ encontra-se perpendicular à superfície de grafite. Visão lateral.

(b) Configuração “90°”, onde o antraceno do 9A-T₁ encontra-se perpendicular à superfície de grafite. Visão superior.

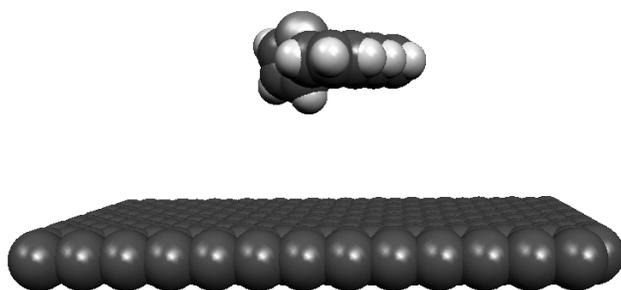
Figura 8.12: Configuração que privilegia a interação do tiofeno com a superfície de grafite.

Uma pergunta interessante de ser feita é como o aumento do oligotiofeno irá modificar a configuração de maior ocorrência, uma vez que teremos duas partes da molécula competindo para ver qual delas “sentará” no plano do grafite.

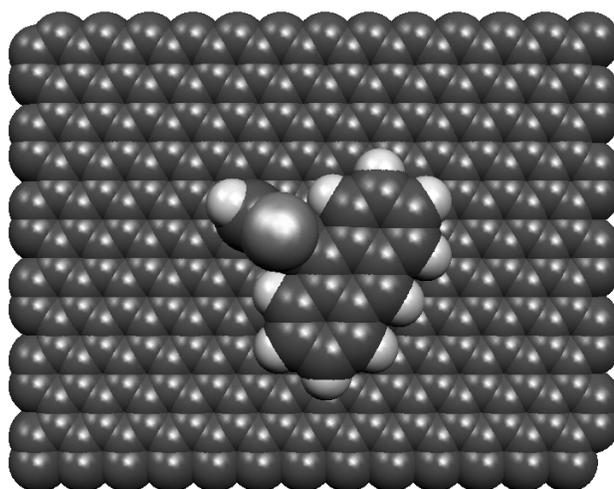


(a) Configuração “0°”, onde o antraceno do 9A-T₁ encontra-se paralelo à superfície de grafite com o átomo de enxofre do tiofeno numa configuração mais próxima desta. Visão lateral.

(b) Configuração “0°”, onde o antraceno do 9A-T₁ encontra-se paralelo à superfície de grafite com o átomo de enxofre do tiofeno numa configuração mais próxima desta. Visão superior.



(c) Configuração “180°”, onde o antraceno do 9A-T₁ encontra-se paralelo à superfície de grafite com o átomo de tiofeno numa configuração mais afastada desta. Visão lateral.



(d) Configuração “180°”, onde o antraceno do 9A-T₁ encontra-se paralelo à superfície de grafite com o átomo de tiofeno numa configuração mais afastada desta. Visão superior.

Figura 8.13: Configuração que privilegia a interação do antraceno com a superfície de grafite.

Para evitar privilegiarmos quaisquer uma das possibilidades já na configuração inicial, fizemos a simulação com três configurações de partida, iguais as apresentadas nas Figuras [8.13] e [8.12]. Chamaremos a configuração em que o antraceno está paralelo à superfície, com o tiofeno mais próximo da mesma, de configuração “180°”; a em que o tiofeno está mais afastado, de configuração “0°” e a em que o antraceno se encontra perpendicular à superfície, de configuração “90°”.

Outro cuidado que tomamos foi o de aumentar de 500 para 1000 o número de passos dados na termalização. Aumentamos também o número de passos de Monte Carlo na simulação, de 30.000 para 60.000, salvando uma configuração a cada 200 passos. Ou seja, nos histogramas que apresentaremos em seguida, a propriedade de interesse foi calculada em 300 configurações. A temperatura utilizada nas simulações foi de 100K.

Estas modificações aumentaram o tempo de processamento na termalização e na simulação, mas garantem mais seguramente que a configuração inicial da simulação está com a energia convergida e que as configurações analisadas são suficientes.

Os parâmetros que utilizamos em nossas simulações foram obtidos da Tabela do OPLS-AA [147-151] e estão destacados na Tabela [8.4].

Tabela 8.4: Parâmetros σ e ϵ utilizados no DICE na simulação do 9A-T₁ sobre uma superfície de grafite.

Parâmetros Utilizados na Simulação do 9A-T ₁				
Tipo do Átomo OPLS	Número Atômico	Tipo do Átomo AMBER	σ (Å)	ϵ (kcal/mol)
1	6	C	3,750	0,105
4	1	H	0,000	0,000
35	16	S	3,550	0,250

No DICE, também precisamos entrar com as cargas eletrostáticas dos átomos que compõem a molécula do 9A-T₁. Estas cargas foram obtidas de um cálculo CHELP/MP2/3-21G* sobre a geometria HF/3-21G*. Note que nesta simulação utilizando apenas uma molécula de 9A-T₁, as cargas eletrostáticas não tiveram nenhum papel uma vez que a superfície não tem carga. Elas serão utilizadas em outra simulação, onde teremos duas moléculas de 9A-T₁ (Seção 8.6).

Após a simulação, avaliamos para as 300 configurações salvas, o ângulo entre a normal ao plano do antraceno e o eixo z, e a distância média deste plano à superfície de grafite. A normal ao plano do antraceno foi obtida através do produto vetorial de dois vetores gerados a partir das posições de três átomos de carbono do antraceno, como mostrado na Figura [8.14]. A distância média foi calculada como a média das distâncias destes três átomos, utilizados para gerar os vetores \mathbf{v}_1 e \mathbf{v}_2 .

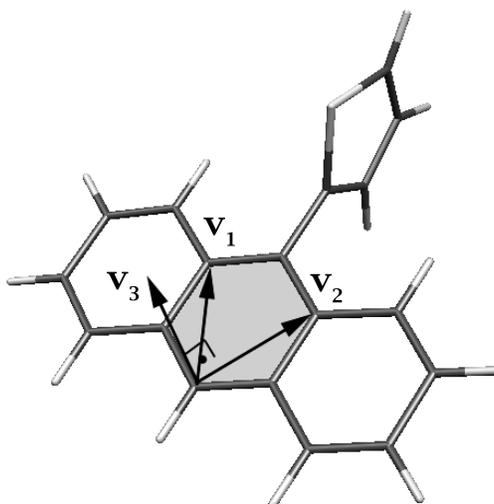
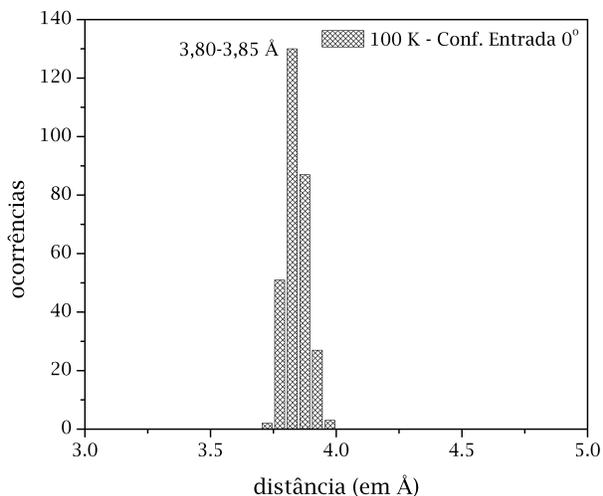


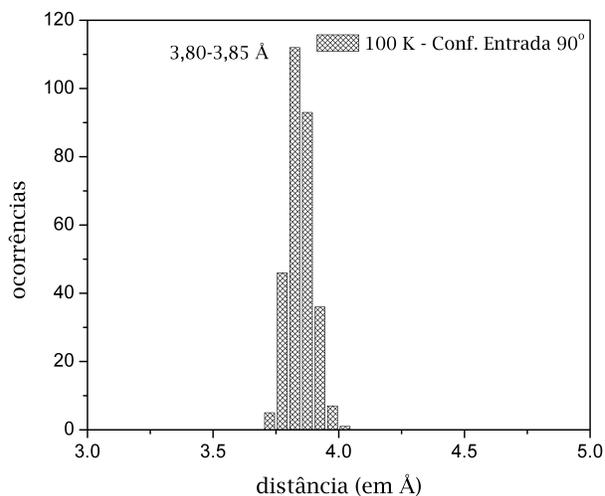
Figura 8.14: Vetores utilizados no cálculo da normal ao plano do antraceno. Com os três átomos utilizados para gerar os vetores \mathbf{v}_1 e \mathbf{v}_2 , calculamos a distância média deste plano à superfície de grafite.

No histograma apresentado na Figura [8.15], temos a distribuição das distâncias médias para as três configurações de entrada. Como podemos concluir, os resultados da simulação para as três diferentes configurações de entrada foram consistentes, sendo a distância que apresenta mais ocorrências se encontrando no intervalo de 3,80 a 3,85 Å.

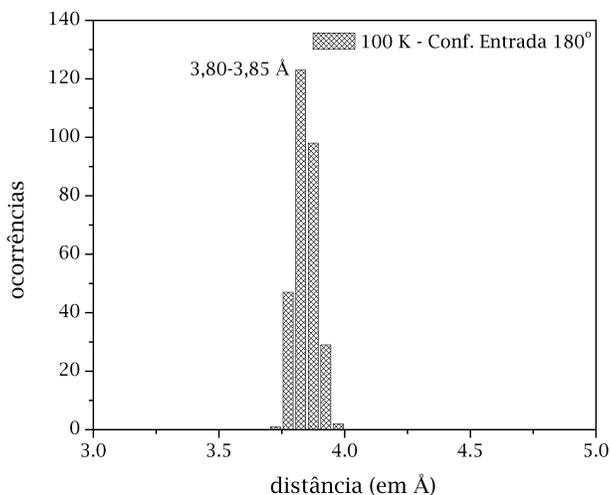
No histograma apresentado na Figura [8.16], temos a distribuição de ângulos para as três configurações de entrada. Os resultados da simulação para as três diferentes configurações foram novamente consistentes, sendo o ângulo que apresentou a maior ocorrência se encontrando no intervalo de 11 a 12 graus.



(a) Distribuição de distâncias para a configuração “0°”.

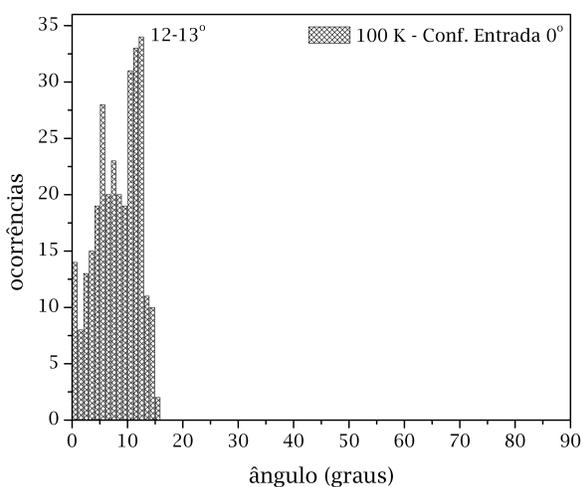


(b) Distribuição de distâncias para a configuração “90°”.

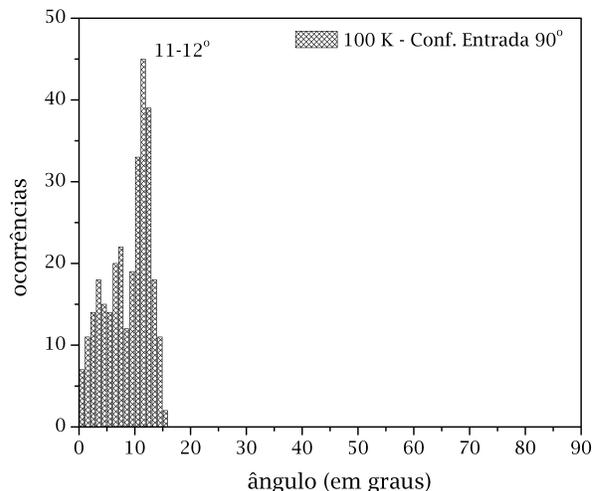


(c) Distribuição de distâncias para a configuração “180°”.

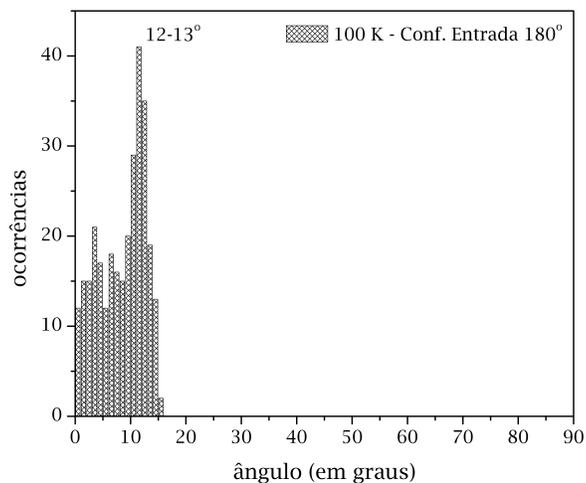
Figura 8.15: Distribuição de distâncias para as configurações “0°”, “90°” e “180°”. Em todos os gráficos destacamos o intervalo onde foi registrado o maior número de ocorrências. A largura de cada barra do histograma foi de 0,05 Å.



(a) Distribuição dos ângulos para a configuração “0°”.



(b) Distribuição dos ângulos para a configuração “90°”.



(c) Distribuição dos ângulos para a configuração “180°”.

Figura 8.16: Distribuição dos ângulos para as configurações “0°”, “90°” e “180°”. Em todos os gráficos destacamos o intervalo onde foi registrado o maior número de ocorrências. A largura de cada barra do histograma foi de 1°.

Como comentamos anteriormente, a temperatura em que realizamos estas simulações foi de 100K. Aumentamos esta temperatura e concluímos que precisamos aumentar algumas centenas de graus Kelvin para ver a molécula “desligando” da superfície. Isto nos indica que os parâmetros empíricos utilizados no nosso cálculo (ϵ e σ) podem não ser muito realistas. Como não temos nenhum resultado experimental para este problema, não temos como modificar estes parâmetros a fim de melhorarmos nossa simulação.

O que é importante salientar aqui é que uma vez que concluímos que o potencial de Lennard-Jones pode ser satisfatoriamente utilizado nestas simulações, a chave de uma simulação bem sucedida está na escolha apropriada destes parâmetros.

Para o 9A-T₁, concluímos que a interação maior é entre o antraceno e a superfície. Este resultado já era esperado porque a subunidade molecular do antraceno contém mais átomos que a do tiofeno e, por conseguinte, será mais atraída pela superfície.

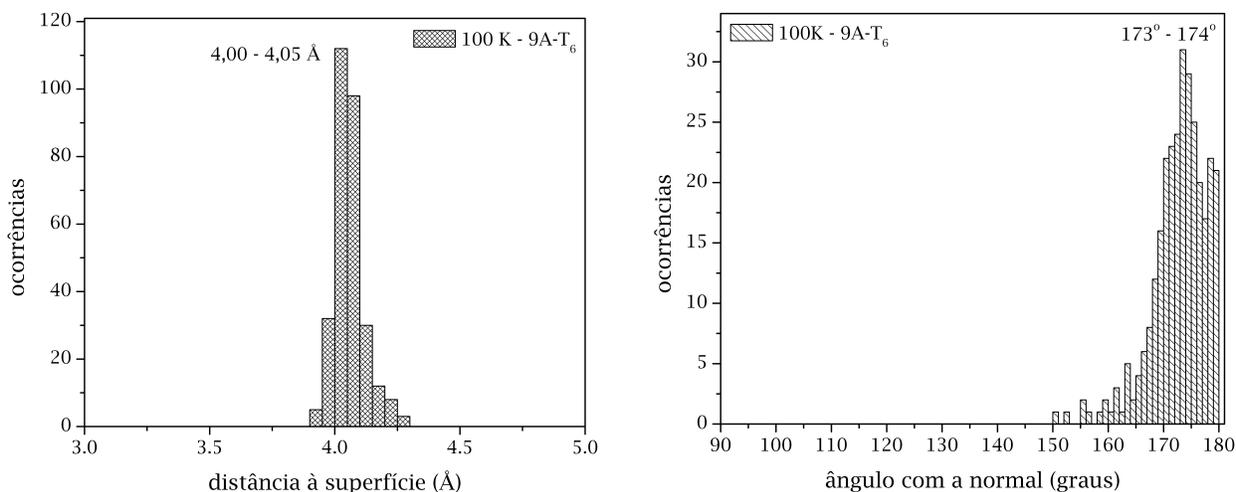
O próximo passo seria o de crescer a cadeia do oligotiofeno, a fim de investigarmos se com o aumento da cadeia o oligotiofeno terá agora sua interação com a superfície privilegiada. É importante ressaltar que agora não é tão relevante analisarmos diversas configurações de entrada, uma vez que o zig-zag do oligotiofeno faz com que ora tenhamos átomos de enxofre apontando para cima, ora para baixo.

As configurações da simulação foram as mesmas das utilizadas no 9A-T₁, ou seja, utilizamos 1000 passos para a termalização e 60.000 passos na simulação, salvando 1 configuração a cada 200 passos. A temperatura utilizada foi de 100 K e os resultados que serão apresentados a seguir são histogramas feitos sobre as 300 configurações salvas.

Iremos avaliar os mesmos parâmetros que antes, o ângulo entre o plano do antraceno e a normal e a distância média do plano do antraceno à superfície, calculada a partir dos três átomos utilizados para gerar os vetores \mathbf{v}_1 e \mathbf{v}_2 (Ver Fig. [8.14]).

Comparando os resultados apresentados na Figura [8.17] com os já analisados para o 9A-T₁, podemos concluir que no que diz respeito à distância à superfície, esta aumentou um pouco, passando a distância mais freqüente do intervalo de 3,80 - 3,85 Å a 4,00 - 4,05 Å. O ângulo mais freqüente passou do intervalo de 11 - 13° para 173 - 174°. Outro ponto que precisamos ressaltar é que na simulação do 9A-T₆, o intervalo de ângulos e distâncias que apresentaram um número de ocorrências não nulo foi maior que para o 9A-T₁.

Estes dois resultados podem ser entendidos se analisarmos as configurações resultantes da simulação. Analisando cada uma das 300 configurações salvas, concluímos que inicialmente o antraceno estava interagindo fortemente com a superfície (Veja Fig. [8.18(a)]), e à medida que a simulação evoluiu, o antraceno passou a interagir mais com a superfície (Veja Figs. [8.18(b)]),



(a) Distribuição de distâncias para a simulação do 9A-T₆ sobre uma superfície de grafite. A largura de cada barra do histograma foi de 0,05 Å.

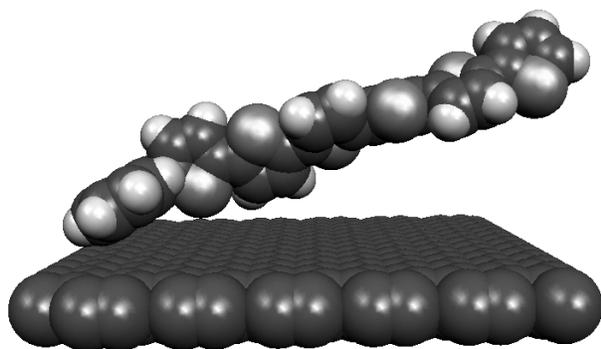
(b) Distribuição dos ângulos para a simulação do 9A-T₆ sobre uma superfície de grafite. A largura de cada barra do histograma foi de 1°.

Figura 8.17: Distribuição dos ângulos e das distâncias para a simulação do 9A-T₆ sobre uma superfície de grafite. Em ambos os gráficos destacamos o intervalo onde foi registrado o maior número de ocorrências.

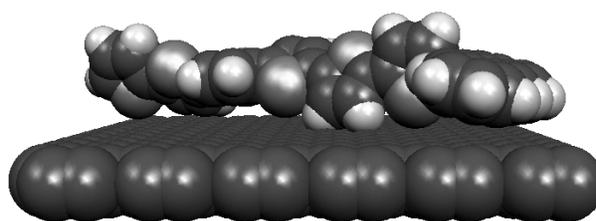
[8.18(c)] e [8.18(d)]. Das Figuras [8.18(a)], [8.18(b)], [8.18(c)] e [8.18(d)], percebemos claramente que estas mudanças de conformação variaram a distância do antraceno à superfície e a inclinação do plano deste com relação à normal à superfície.

A avaliação das configurações resultantes desta simulação levou-nos a uma importante conclusão: a condição de moléculas rígidas parece ser rigorosa demais para este tipo de sistema. Como já é conhecido da literatura, custa muito pouco, do ponto de vista energético, variar o ângulo diédrico entre os anéis de tiofeno. Em um artigo de Orti^[99] e colaboradores, temos que a diferença de energia entre a conformação *s-trans*, em que a molécula se encontra plana (diédrico igual a 180°), para a conformação em que o ângulo diédrico vale 150°, é de 0,72 kcal/mol, para um cálculo MP2/6-31G*, e de 0,33 kcal/mol para um cálculo HF/6-31G*. Ou seja, com a energia térmica a 300 K (~ 0,6 kcal/mol) temos energia suficiente para variar estes diédricos por algumas dezenas de graus.

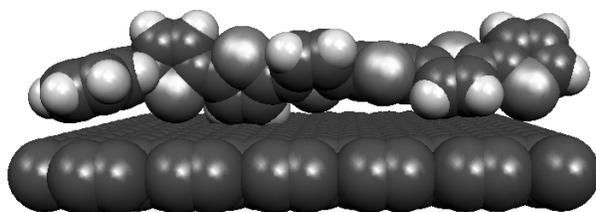
Acreditamos que se estes diédricos forem permitidos variar por alguns graus, a interação entre o oligotiofeno e a superfície será consideravelmente aumentada.



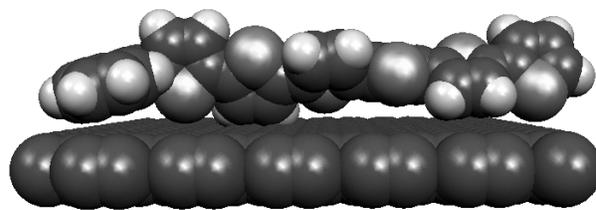
(a) Simulação do 9A-T₆ sobre uma superfície de grafite. Configuração 200.



(b) Simulação do 9A-T₆ sobre uma superfície de grafite. Configuração 20.000.



(c) Simulação do 9A-T₆ sobre uma superfície de grafite. Configuração 40.000.



(d) Simulação do 9A-T₆ sobre uma superfície de grafite. Configuração 60.000.

Figura 8.18: Algumas configurações da simulação do 9A-T₆ sobre o grafite.

8.6 Adsorção de duas Moléculas de 9A-T₁ sobre uma Superfície de Grafite

Nesta seção iremos analisar os resultados da simulação de duas moléculas de 9A-T₁ e uma superfície de grafite. Além dos parâmetros analisados anteriormente, iremos apresentar também uma medida da distância entre as moléculas. Para isso, calcularemos o centro de massa do antraceno (obtido utilizando as coordenadas apenas dos seis carbonos que formam o anel central) das duas moléculas e a distância entre elas será obtida como distância entre estes dois pontos.

Como já dito anteriormente, em nossas simulações nós levamos em conta a interação eletrostática entre as moléculas. Como não consideramos cargas na superfície de grafite, até o momento este potencial não teve papel algum nas simulações.

Como agora incluiremos duas moléculas de 9A-T₁, para as quais consideraremos uma distribuição de cargas, teremos este potencial atuando entre estas moléculas. Vale salientar que as cargas utilizadas no DICE vieram de um cálculo CHELP/MP2/3-21G* utilizando o Gaussian'98, sobre a geometria HF/3-21G* do estado fundamental otimizada utilizando o mesmo programa.

Ao procedermos com a simulação, vimos que as moléculas de 9A-T₁ formaram um “estado ligado”. Suspeitamos que este estado dependia da configuração de entrada. Ou seja, no caso em que as moléculas de 9A-T₁ foram colocadas próximas uma da outra, o potencial eletrostático “prendia” as moléculas. Vimos que se colocássemos as moléculas relativamente distantes uma das outras, isto não acontecia. Sendo assim, montamos duas configurações iniciais, uma que chamamos de *interagente*, onde as moléculas de 9A-T₁ foram colocadas próximas uma da outra na configuração inicial; e uma que chamamos de *não-interagente*, onde as moléculas de 9A-T₁ foram colocadas separadas uma da outra, na configuração inicial. Vamos agora apresentar os resultados para estas duas configurações iniciais distintas.

8.6.1 Moléculas Interagentes

A Figura [8.19] mostra a configuração inicial para o sistema em que as moléculas de 9A-T₁ foram propositadamente colocadas uma próxima da outra.

Passemos agora para a análise dos resultados. Após visualizarmos cada uma das configurações, notamos que as moléculas permaneceram num “estado ligado”, durante toda a simulação. Este resultado pode ser constatado ao analisarmos o histograma das distâncias entre os centros de massa do antraceno que constitui o 9A-T₁, calculado conforme explicado anteriormente.

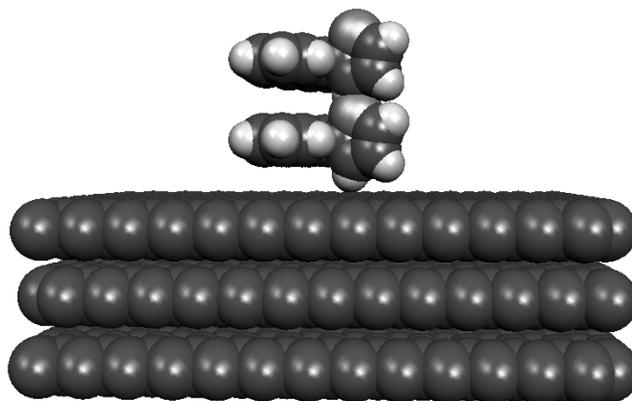


Figura 8.19: Configuração inicial da simulação de duas moléculas de 9A-T₁ interagentes.

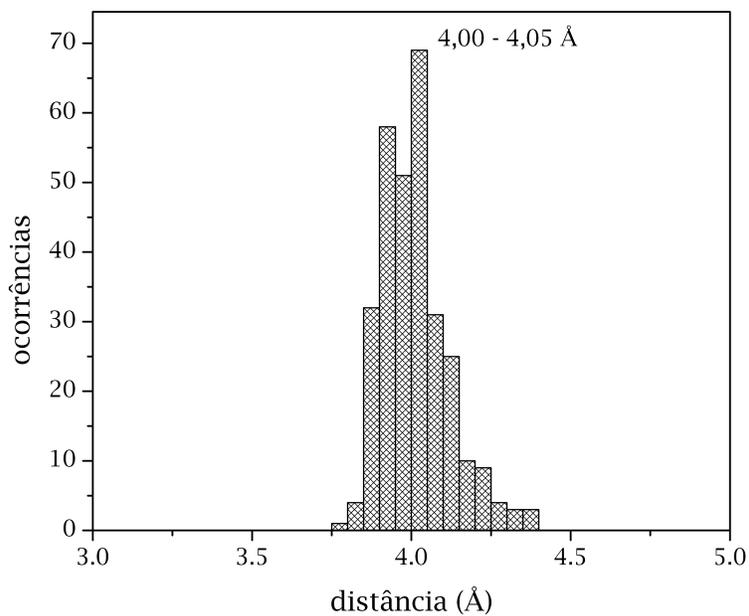
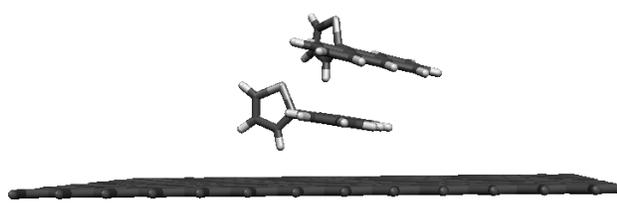


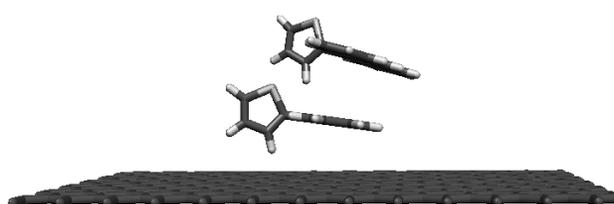
Figura 8.20: Distância entre os centros de massa do antraceno do 9A-T₁ para a configuração inicial da simulação de duas moléculas interagentes. Indicamos na figura o intervalo onde houve o maior número de ocorrências.

Como podemos ver da Figura [8.20], esta distância variou de 3,8 a 4,4 Å, tendo a distância que apareceu com mais frequência ficado no intervalo de 4,00 - 4,05 Å.

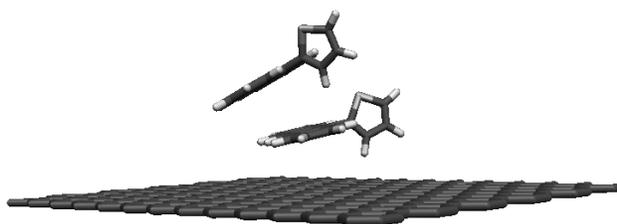
O ângulo entre a normal do plano do antraceno e a normal da superfície para a molécula que ficou mais próxima da superfície (molécula 1) apresentou um padrão muito parecido com o que obtivemos para a molécula isolada. Para o caso da molécula que ficou sobre esta (Veja algumas configurações na Fig. [8.21]), o padrão de distribuição dos ângulos foi bem diferente. Na Figura [8.22], apresentamos os histogramas dos ângulos e das distâncias para as moléculas 1 e 2.



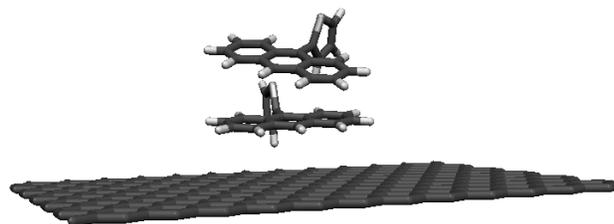
(a) Simulação de duas moléculas de 9A-T₁ interagentes sobre uma superfície de grafite. Configuração 200.



(b) Simulação de duas moléculas de 9A-T₁ interagentes sobre uma superfície de grafite. Configuração 20.000.

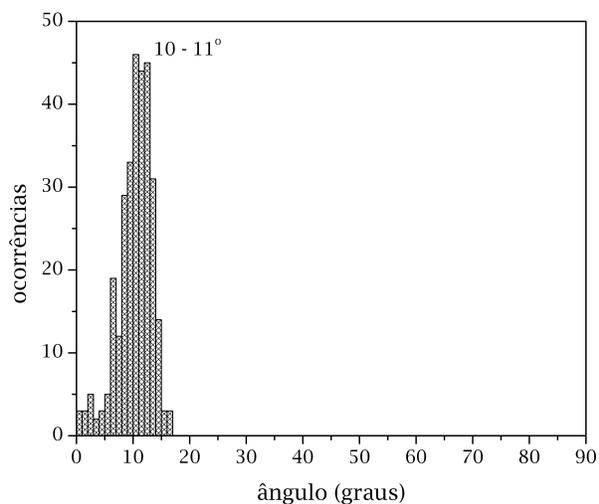


(c) Simulação de duas moléculas de 9A-T₁ interagentes sobre uma superfície de grafite. Configuração 40.000.

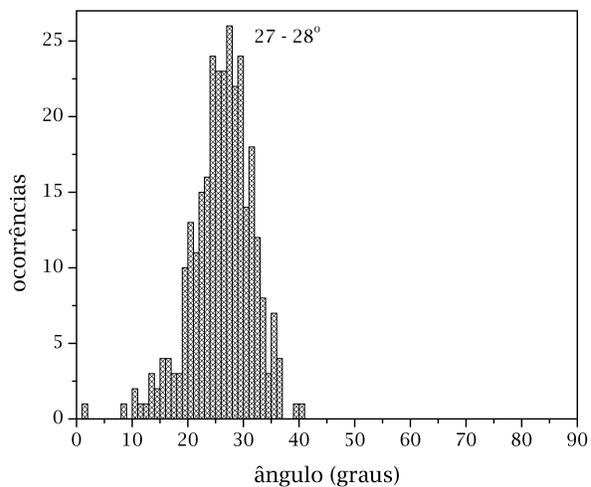


(d) Simulação de duas moléculas de 9A-T₁ interagentes sobre uma superfície de grafite. Configuração 60.000.

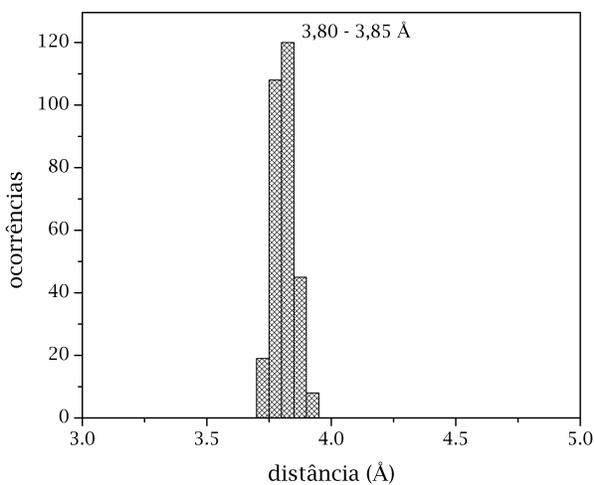
Figura 8.21: Algumas configurações da simulação de duas moléculas de 9A-T₁ interagentes sobre uma superfície de grafite. Chamamos de molécula 1, a mais próxima da superfície e de molécula 2, a mais afastada.



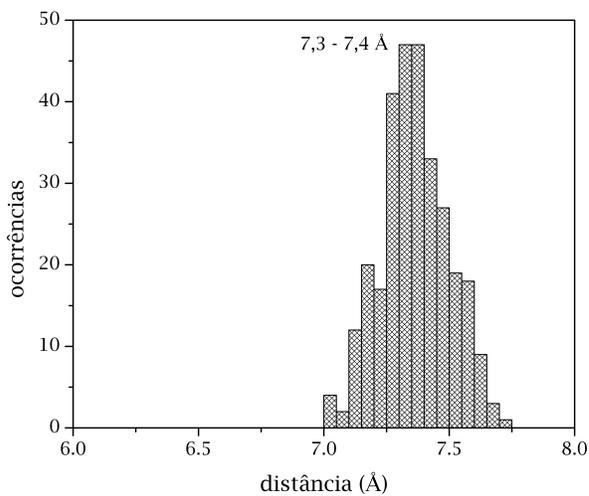
(a) Distribuição dos ângulos para a molécula 1 (a mais próxima da superfície).



(b) Distribuição dos ângulos para a molécula 2 (a mais afastada da superfície).



(c) Distribuição das distâncias para a molécula 1 (a mais próxima da superfície).



(d) Distribuição das distâncias para a molécula 2 (a mais afastada da superfície).

Figura 8.22: Distribuição dos ângulos e das distâncias para a simulação de duas moléculas de 9A-T₁ interagentes sobre uma superfície de grafite. Em ambos os gráficos destacamos o intervalo onde foi registrado o maior número de ocorrências. A largura de cada barra do histograma dos ângulos foi de 1° e das distâncias a largura de cada barra do histograma foi de 0,05 Å.

8.6.2 Moléculas Não-Interagentes

A Figura [8.23] mostra a configuração inicial para o sistema em que as moléculas de 9A-T₁ foram propositadamente colocadas afastadas uma da outra.

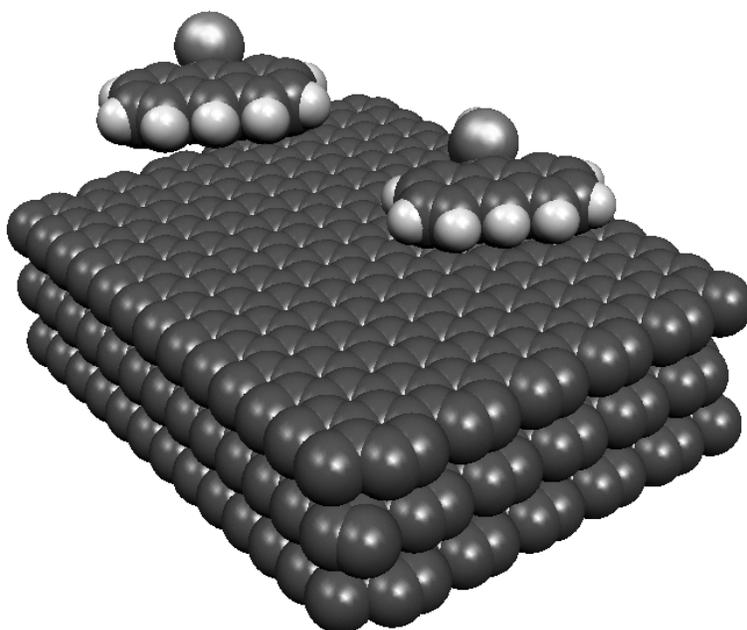
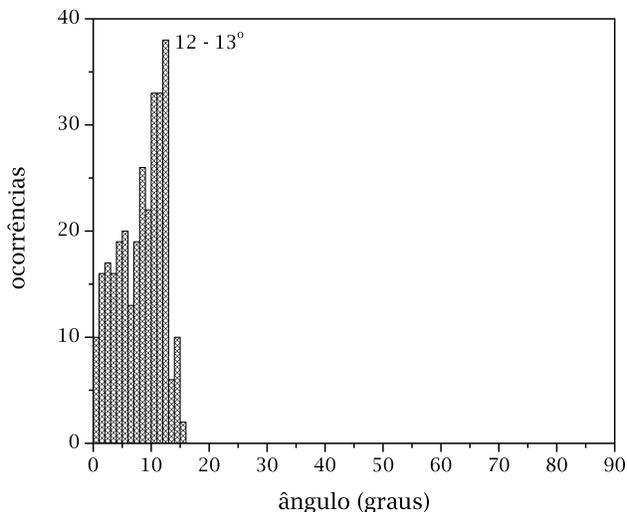
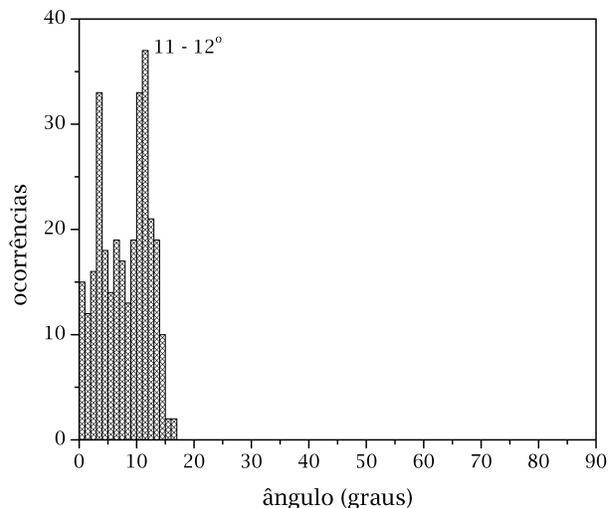


Figura 8.23: Configuração inicial da simulação de duas moléculas de 9A-T₁ não-interagentes.

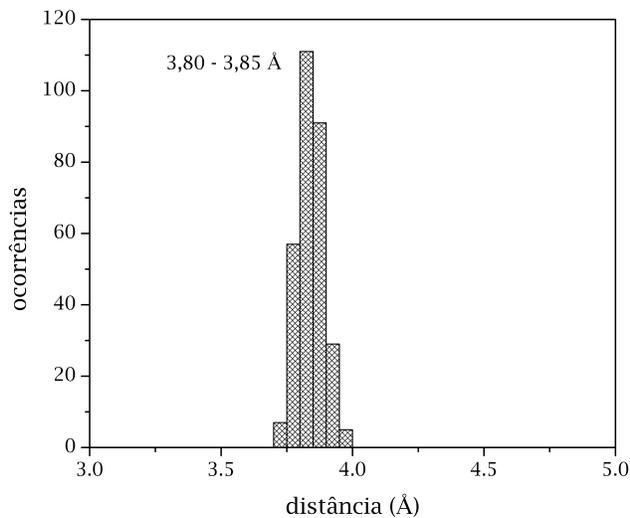
Passemos agora para a análise dos resultados. Após visualizarmos cada uma das configurações, notamos que após a termalização as moléculas se localizaram em regiões distintas da superfície, e tudo se passou como se uma molécula não estivesse interagindo uma com a outra. Como pode ser constatado da Figura [8.25], a distância mínima entre os centros de massa dos antracenos foi de 13,3 Å. Os histogramas das distâncias das moléculas à superfície, e a distribuição dos ângulos da normal do antraceno com a normal à superfície, quando comparados com o caso de uma molécula isolada, nos ajuda a concluir que a interação entre as duas moléculas foi pequena.



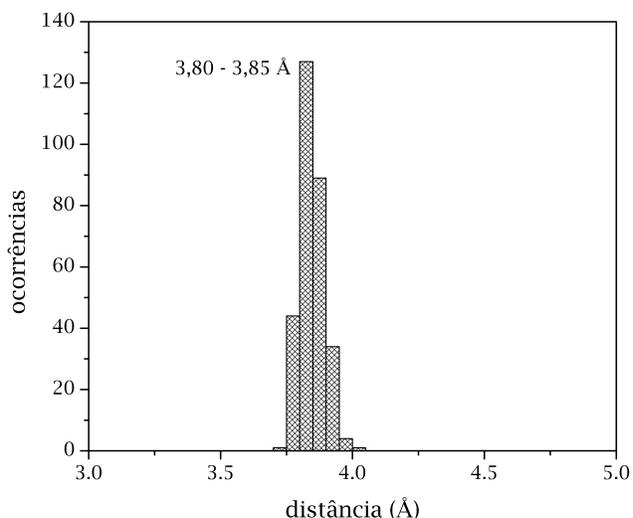
(a) Distribuição dos ângulos para a molécula 1.



(b) Distribuição dos ângulos para a molécula 2.



(c) Distribuição das distâncias para a molécula 1.



(d) Distribuição das distâncias para a molécula 2.

Figura 8.24: Distribuição dos ângulos e das distâncias para a simulação de duas moléculas de 9A-T₁ não interagentes sobre uma superfície de grafite. Em ambos os gráficos destacamos o intervalo onde foi registrado o maior número de ocorrências. A largura de cada barra do histograma dos ângulos foi de 1° e das distâncias A largura de cada barra do histograma foi de 0,05 Å.

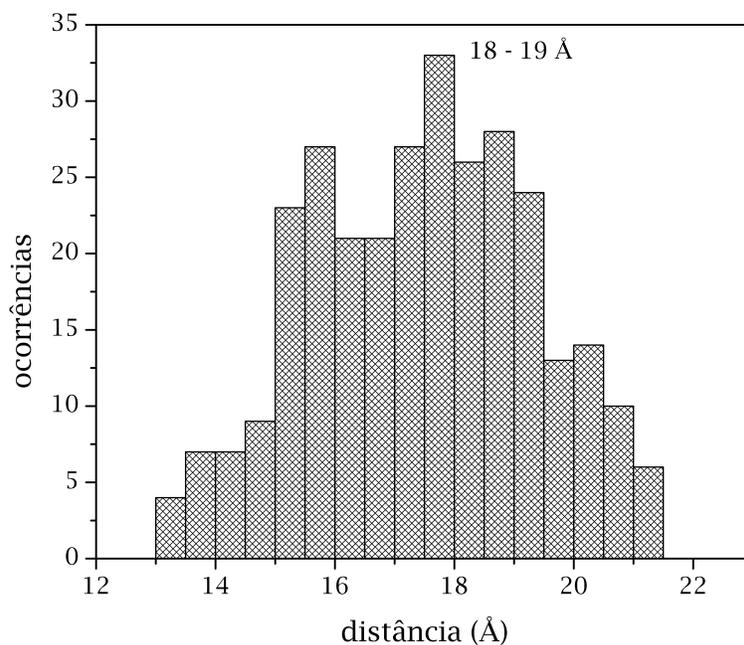


Figura 8.25: Distância entre os centros de massa do antraceno do 9A-T₁ para a configuração inicial da simulação de duas moléculas interagentes. Indicamos na figura o intervalo onde houve o maior número de ocorrências.

8.7 Conclusões

Concluimos este capítulo destacando que o nosso objetivo com o uso do DICE foi atingido. O programa DICE, no qual está implementado o método de Monte Carlo, pode nos ajudar a entender os mecanismos envolvidos na adsorção de moléculas orgânicas. Concluimos também que para que nossos resultados sejam confiáveis, precisamos incluir as torções associadas aos ângulos diédricos, liberando assim, de maneira parcial, o vínculo das moléculas serem rígidas.

O uso de parâmetros empíricos mais apropriados para o sistema sob investigação e a implementação das torções aparecem como modificações necessárias para podermos simular não somente a interação das moléculas com a superfície de grafite mas também entre elas.

A simulação em que colocamos duas moléculas interagentes nos ensinou que a configuração inicial pode influenciar bastante no andamento da simulação. Além disso, precisamos investigar se não seria apropriado termos as interações entre as moléculas governadas por parâmetros de Lennard-Jones distintos dos que descrevem a interação destas moléculas com a superfície, a fim de compensar o termo eletrostático que age entre as moléculas mas não entre estas e a superfície.

É interessante lembrar que o programa DICE foi desenvolvido para o estudo de moléculas em solventes. No capítulo anterior, vimos que a variação do diédrico que conecta o antraceno ao oligotiofeno, nos 9A-T_n, aparece como uma coordenada de reação chave no mecanismo de emissão. Assim, acreditamos que a implementação das variações nos ângulos diédricos também poderia nos ajudar a utilizar o DICE no estudo da fluorescência dupla em 9-Antril-Oligotiofenos. Vale ressaltar que Zijlstra^[152] e colaboradores utilizaram esta abordagem para simular o efeito de diferentes solventes no estado excitado do etileno.

Concluimos que no nosso programa de doutorado pudemos aprender várias técnicas de Química Quântica e trabalhar com vários sistemas, simulando propriedades eletrônicas e ópticas que puderam ser comparadas com o experimento ^[1-6].

Em relação ao estudo da fluorescência dupla em 9-antril-oligotiofenos, aprendemos que este é um problema bastante complexo. Muito embora este fenômeno tenha sido descoberto há mais de 40 anos (Veja Ref. [109] e Referências lá citadas), ainda é um problema que não se encontra totalmente explicado e fica clara a necessidade de se desenvolver técnicas de Química Quântica mais poderosas para tratá-lo. Técnicas que permitem o cálculo das propriedades dos estados excitados na presença de solvente já estão sendo desenvolvidas ^[113], mas devido ao custo computacional destas técnicas, estas são aplicáveis apenas a pequenas moléculas ^[110].

No estudo da adsorção de moléculas orgânicas em uma superfície de grafite, pudemos aprender que o método de Monte Carlo é uma ferramenta poderosa para analisar este problema e que pode fornecer resultados sem muito esforço computacional. Concluimos que precisamos relaxar os ângulos diédricos das moléculas que queremos estudar a adsorção no grafite para que possamos ter resultados mais realistas, e a implementação desta possibilidade no código que utilizamos em nossas simulações fica como perspectiva para trabalhos futuros.

Bibliografia

- [1] P. Dynarowicz-latka, A. Cavalli, D. A. Silva Filho, P. Milart, M. C. dos Santos, and O. N. Oliveira, *Chemical Physics Letters*, **337**, 11–17 (2001).
- [2] P. Dynarowicz-latka, A. Cavalli, D. A. Silva Filho, M. C. dos Santos, and O. N. Oliveira, *Chemical Physics Letters*, **326**, 39–44 (2000).
- [3] P. Dynarowicz-latka, K. Kita, P. Milart, A. Dhanabalan, A. Cavalli, D. A. da Silva Filho, M. dos Santos, and O. Oliveira Jr, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **198-200**, 141–150 (2002).
- [4] J. L. Bredas, J. P. Calbert, D. A. da Silva, and J. Cornil, *Proceedings of The National Academy of Sciences of The United States of America*, **99**, 5804–5809 (2002).
- [5] N. E. Gruhn, D. A. da Silva-Filho, T. G. Bill, M. Malagoli, V. Coropceanu, A. Kahn, and J. L. Brédas, *Journal of The American Chemical Society (JACS)*, **124**, 7918–7919 (2002).
- [6] V. Coropceanu, M. Malagoli, D. A. da Silva Filho, N. E. Gruhn, T. G. Bill, and J. L. Brédas, *Physical Review Letters*, **89**.
- [7] Y. C. Cheng, R. J. Silbey, D. A. da Silva Filho, J. P. Calbert, J. Cornil, and B. J. L.
- [8] J. B. Foresman, M. Headgordon, J. A. Pople, and M. J. Frisch, *Journal of Physical Chemistry*, **96**, 135–149 (1992).
- [9] M. C. Zerner, G. H. Loew, R. F. Kirchner, and U. T. Muellerwesterhoff, *Journal of The American Chemical Society*, **102**, 589–599 (1980).

- [10] M. C. dos Santos and D. A. Silva-Filho, *Synthetic Metals*, **121**, 1493–1494 (2001).
- [11] D. A. Silva-filho and M. C. dos Santos, *a ser submetido para publicação*.
- [12] Z. Gao, K. S. Siow, and H. S. O. Chan, *Synthetic Metals*, **75**, 5–10 (1995).
- [13] P. N. Prasad and D. J. Williams, *Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers*, Wiley-Interscience, New York, 1991.
- [14] K. Coutinho and S. Canuto, *DICE: A Monte Carlo program for molecular liquid simulation*, University of São Paulo, Brazil, 1997.
- [15] M. P. Allen and D. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*, Clarendon Press, Oxford, 1987.
- [16] J. B. Marion and S. Thornton, *Classical Dynamics of Particles & Systems*, Saunders College Publishing, Orlando - Florida, third ed., 1988.
- [17] R. L. Jaffe and G. D. Smith, *Journal of Chemical Physics*, **105**, 2780–2788 (1996).
- [18] S. Tsuzuki, T. Uchimaru, M. Mikami, and K. Tanabe, *Chemical Physics Letters*, **252**, 206–210 (1996).
- [19] T. Van Mourik, S. L. Price, and D. C. Clary, *Journal of Physical Chemistry A*, **103**, 1611–1618 (1999).
- [20] S. Tsuzuki, T. Uchimaru, K. Matsumura, M. Mikami, and K. Tanabe, *Chemical Physics Letters*, **319**, 547–554 (2000).
- [21] Z. Q. Li, K. Ohno, Y. Kawazoe, M. Mikami, and Y. Masuda, *Computational Materials Science*, **4**, 241–248 (1995).
- [22] G. D. Smith and R. L. Jaffe, *Journal of Physical Chemistry*, **100**, 9624–9630 (1996).
- [23] N. L. Allinger, *Journal of The American Chemical Society*, **99**, 8127–8134 (1977).
- [24] S. J. Weiner, P. A. Kollman, D. A. Case, U. C. Singh, C. Ghio, G. Alagona, S. Profeta, and P. Weiner, *Journal of The American Chemical Society*, **106**, 765–784 (1984).
- [25] S. J. Weiner, P. A. Kollman, D. T. Nguyen, and D. A. Case, *Journal of Computational Chemistry*, **7**, 230–252 (1986).

- [26] B. R. Brooks, R. E. Bruccoleri, B. D. Olafson, D. J. States, S. Swaminathan, and M. Karplus, *Journal of Computational Chemistry*, **4**, 187-217 (1983).
- [27] W. L. Jorgensen and J. Tiradorives, *Journal of The American Chemical Society*, **110**, 1666-1671 (1988).
- [28] J. Pranata and W. L. Jorgensen, *Journal of The American Chemical Society*, **113**, 9483-9493 (1991).
- [29] T. A. Halgren, *Journal of Computational Chemistry*, **17**, 490-519 (1996).
- [30] T. A. Halgren, *Journal of Computational Chemistry*, **17**, 520-552 (1996).
- [31] T. A. Halgren, *Journal of Computational Chemistry*, **17**, 553-586 (1996).
- [32] T. A. Halgren and R. B. Nachbar, *Journal of Computational Chemistry*, **17**, 587-615 (1996).
- [33] T. A. Halgren, *Journal of Computational Chemistry*, **17**, 616-641 (1996).
- [34] I. N. Levine, *Quantum Chemistry*, Prentice Hall International, New Jersey, fourth ed., 1991.
- [35] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller, and E. Teller, *Journal of Chemical Physics*, **21**, 1087-1092 (1953).
- [36] K. Coutinho, *Método Monte Carlo Aplicado à Simulação de Líquidos*, Universidade de Mogi das Cruzes/CCET, VII Escola Brasileira de Estrutura Eletrônica, 2000.
- [37] B. Veytsman and M. Kotelyanskii, em <http://www.plmsc.psu.edu/~www/matsc597c-1997/introduction/Lecture2/node3.html> (visitada em 13/06/2002).
- [38] M. Born and R. Oppenheimer, *Annalen der Physik (Leipzig)*, **84**, 457 (1927).
- [39] A. Szabo and N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry*, Dover Publications, INC., Mineola, New York, first ed., 1989.
- [40] R. D. Levin and S. G. Lias, *Ionization Potential and Appearance Potential Measurements, 1971-1981*, National Bureau of Standards, Washington, DC, 1982.
- [41] E. Lewars, *posted to the Computational Chemistry List (CCL)*, Department of Chemistry, Trent University, April 2002.
- [42] C. Froese-Fisher, *Computer Physics Communications*, **5**, 147-152 (1973).

- [43] P. A. Christiansen and E. A. McCullough, *Journal of Chemical Physics*, **67**, 1877-1882 (1977).
- [44] C. C. J. Roothaan, *Reviews of Modern Physics*, **23**, 69-89 (1951).
- [45] J. Simons and J. Nichols, *Quantum Mechanics in Chemistry*, Vol. 1, Oxford University Press, 198 Madison Avenue, New York, 10016, first ed., 1997.
- [46] A. Messiah, *Quantum Mechanics*, Vol. II, North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1970.
- [47] R. Pauncz, *Spin Eigenfunctions*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 1979.
- [48] W. J. Hehre, L. Random, P. V. R. Sheleyer, and J. A. Pople, *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, John Wiley & Sons, New York, 1986.
- [49] P. A. M. Dirac, *Proceedings of the Royal Society of London*, **123**, 714 (1929).
- [50] P. O. Lowdin, *Advances in Chemical Physics*, **2**, 207-322 (1959).
- [51] C. Møller and M. S. Plesset, *Physical Review*, **46**, 618-622 (1934).
- [52] R. Bartlett, *Annual Review of Physical Chemistry*, **32**, 359-401 (1981).
- [53] N. C. Handy, P. J. Knowles, and K. Somasundram, *Theoretica Chimica Acta*, **68**, 87-100 (1985).
- [54] R. Bartlett, *Annual Review of Physical Chemistry*, **32**, 359-401 (1981).
- [55] E. D. Simandiras, J. E. Rice, T. J. Lee, R. D. Amos, and N. C. Handy, *Journal of Chemical Physics*, **88**, 3187-3195 (1988).
- [56] I. L. Alberts and N. C. Handy, *Journal of Chemical Physics*, **89**, 2107-2115 (1988).
- [57] K. Wolinski and P. Pulay, *Journal of Chemical Physics*, **90**, 3647-3659 (1989).
- [58] E. F. H. Brittain, W. O. George, and C. H. J. Wells, *Introduction to Molecular Spectroscopy Theory and Experiment*, Academic Press, New York, 1970.
- [59] J. L. McHale, *Molecular Spectroscopy*, Prentice Hall, Upper Saddle River, New Jersey 07458, first ed., 1999.
- [60] Em <http://www.iupac.org/reports/1999/7110minkin/f.html>, (visitada em 18/11/2002).

- [61] A. B. J. Parusel and S. Grimme, *Abstracts of Papers of The American Chemical Society*, **219**, 34-COMP (2000).
- [62] A. J. Heeger, *Angewandte Chemie-international Edition*, **40**, 2591-2611 (2001).
- [63] A. G. Macdiarmid, *Angewandte Chemie-international Edition*, **40**, 2581-2590 (2001).
- [64] H. Shirakawa, *Angewandte Chemie-international Edition*, **40**, 2575-2580 (2001).
- [65] D. A. Silva, C. P. de Melo, B. Kirtman, T. T. Toto, and J. Toto, *Synthetic Metals*, **102**, 1584-1584 (1999).
- [66] M. S. Vollmer, F. Effenberger, T. Stumpfig, A. Hartschuh, H. Port, and H. C. Wolf, *Journal of Organic Chemistry*, **63**, 5080-5087 (1998).
- [67] G. Fuhrmann, J. Kromer, and P. Bauerle, *Synthetic Metals*, **119**, 125-126 (2001).
- [68] J. Roncali, *Chemical Reviews*, **92**, 711-738 (1992).
- [69] K. Kamada, M. Ueda, T. Sakaguchi, K. Ohta, and T. Fukumi, *Chemical Physics Letters*, **263**, 215-222 (1996).
- [70] D. A. da Silva Filho, *Polarizabilidades de Cadeias Conjugadas: Sólitos em Poliacetileno e Retinal e seus Derivados (Dissertação de Mestrado)*, Departamento de Física, Universidade Federal de Pernambuco, 1998.
- [71] V. Fattori, M. Cocchi, P. di Marco, G. Giro, G. Barbarella, and G. Sotgiu, *Synthetic Metals*, **111**, 83-86 (2000).
- [72] M. Mac, P. Milart, P. Kwiatkowski, and B. Tokarczyk, *Journal of Luminescence*, **81**, 199-208 (1999).
- [73] M. Mac, P. Kwiatkowski, and U. Pischel, *Chemical Physics Letters*, **357**, 440-449 (2002).
- [74] M. Mac, *Journal of Luminescence*, **81**, 33-43 (1999).
- [75] M. Mac, J. Najbar, and J. Wirz, *Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry*, **88**, 93-104 (1995).
- [76] M. Mac, J. Najbar, and J. Wirz, *Chemical Physics Letters*, **235**, 187-194 (1995).
- [77] D. U. Meyer, H. Port, and H. C. Wolf, *Chemical Physics*, **208**, 149-163 (1996).

- [78] P. Emele, D. U. Meyer, N. Holl, H. Port, H. C. Wolf, F. Wurthner, P. Bauerle, and F. Effenberger, *Chemical Physics*, **181**, 417–424 (1994).
- [79] R. Colditz, D. Grebner, M. Helbig, and S. Rentsch, *Chemical Physics*, **201**, 309–320 (1995).
- [80] M. Mac, P. Milart, P. Kwiatkowski, and B. Tokarczyk, *Journal of Luminescence*, **81**, 199–208 (1999).
- [81] R. Stecher, B. Gompf, J. S. R. Munter, and F. Effenberger, *Advanced Materials*, **11**, 927–+ (1999).
- [82] R. Azumi, G. Gotz, T. Debaerdemaeker, and P. Bauerle, *Chemistry-a European Journal*, **6**, 735–744 (2000).
- [83] E. S. Severin and D. J. Tildesley, *Molecular Physics*, **41**, 1401–1418 (1980).
- [84] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery Jr, R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, and J. A. Pople, *Gaussian 98 (Revision A.7)*, **Gaussian, Inc., Pittsburgh PA**, (1998).
- [85] M. W. Schmidt, K. K. Baldridge, J. A. Boatz, S. T. Elbert, M. S. Gordon, J. H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K. A. Nguyen, S. J. Su, T. L. Windus, M. Dupuis, and J. A. Montgomery, *Journal of Computational Chemistry*, **14**, 1347–1363 (1993).
- [86] M. J. S. Dewar and Y. C. Yuan, *Inorganic Chemistry*, **29**, 3881–3890 (1990).
- [87] J. J. P. Stewart, *Journal of Computer-aided Molecular Design*, **4**, 1–45 (1990).
- [88] J. J. P. Stewart, *Journal of Computational Chemistry*, **10**, 209–220 (1989).
- [89] J. J. P. Stewart, *Journal of Computational Chemistry*, **10**, 221–264 (1989).
- [90] M. J. S. Dewar and K. M. Dieter, *Journal of The American Chemical Society*, **108**, 8075–8086 (1986).

- [91] M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy, and J. J. P. Stewart, *Journal of The American Chemical Society*, **107**, 3902-3909 (1985).
- [92] K. D. Dobbs and W. J. Hehre, *Journal of Computational Chemistry*, **8**, 861-879 (1987).
- [93] K. D. Dobbs and W. J. Hehre, *Journal of Computational Chemistry*, **8**, 880-893 (1987).
- [94] K. D. Dobbs and W. J. Hehre, *Journal of Computational Chemistry*, **7**, 359-378 (1986).
- [95] W. J. Pietro, M. M. Francl, W. J. Hehre, D. J. Defrees, J. A. Pople, and J. S. Binkley, *Journal of The American Chemical Society*, **104**, 5039-5048 (1982).
- [96] M. S. Gordon, J. S. Binkley, J. A. Pople, W. J. Pietro, and W. J. Hehre, *Journal of The American Chemical Society*, **104**, 2797-2803 (1982).
- [97] J. S. Binkley, J. A. Pople, and W. J. Hehre, *Journal of The American Chemical Society*, **102**, 939-947 (1980).
- [98] V. Hernandez and J. T. L. Navarrete, *Journal of Chemical Physics*, **101**, 1369-1377 (1994).
- [99] E. Orti, P. M. Viruela, J. Sanchezmarin, and F. Tomas, *Journal of Physical Chemistry*, **99**, 4955-4963 (1995).
- [100] N. Dicesare, M. Belletete, G. Durocher, and M. Leclerc, *Chemical Physics Letters*, **275**, 533-539 (1997).
- [101] M. S. Gordon, *Chemical Physics Letters*, **76**, 163-168 (1980).
- [102] P. C. Harihara and J. A. Pople, *Theoretica Chimica Acta*, **28**, 213-222 (1973).
- [103] W. J. Hehre, R. Ditchfie, and J. A. Pople, *Journal of Chemical Physics*, **56**, 2257-& (1972).
- [104] W. J. Ditchfie, R. Hehre and J. A. Pople, *Journal of Chemical Physics*, **54**, 724-& (1971).
- [105] P. C. Harihara and J. A. Pople, *Theoretica Chimica Acta*, **28**, 213-222 (1973).
- [106] S. Samdal, E. J. Samuelsen, and H. V. Volden, *Synthetic Metals*, **59**, 259-265 (1993).
- [107] *HyperChem Professional Release 5.1, A Molecular Visualization and Simulation Software Package*, Hypercube Inc., Gainesville, Florida, 2000.
- [108] H. Kuhn, *Journal of Chemical Physics*, **17**, 1198-1212 (1949).

- [109] A. Parusel, G. Kohler, and S. Grimme, *Journal of Physical Chemistry A*, **102**, 6297–6306 (1998).
- [110] B. Mennucci, A. Toniolo, and J. Tomasi, *Journal of The American Chemical Society*, **122**, 10621–10630 (2000).
- [111] Z. R. Grabowski, K. Rotkiewicz, A. Siemiarczuk, D. J. Cowley, and W. Baumann, *Nouveau Journal de Chimie-new Journal of Chemistry*, **3**, 443–454 (1979).
- [112] K. Rotkiewi, G. K. H, and Z. R. Grabowsk, *Chemical Physics Letters*, **19**, 315–318 (1973).
- [113] R. Cammi, B. Mennucci, and J. Tomasi, *Journal of Physical Chemistry A*, **104**, 5631–5637 (2000).
- [114] M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy, and J. J. P. Stewart, *Journal of The American Chemical Society*, **107**, 3902–3909 (1985).
- [115] M. J. S. Dewar and J. J. P. Stewart, *Chemical Physics Letters*, **111**, 416–420 (1984).
- [116] M. J. S. Dewar, *Journal of Molecular Structure*, **100**, 41–50 (1983).
- [117] M. J. S. Dewar, Y. Yamaguchi, and S. H. Suck, *Chemical Physics Letters*, **59**, 541–544 (1978).
- [118] S. B. Brown, M. J. S. Dewar, G. P. Ford, D. J. Nelson, and H. S. Rzepa, *Journal of The American Chemical Society*, **100**, 7832–7836 (1978).
- [119] M. J. S. Dewar and C. Doubleday, *Journal of The American Chemical Society*, **100**, 4935–4941 (1978).
- [120] M. J. S. Dewar, G. P. Ford, M. L. Mckee, H. S. Rzepa, W. Thiel, and Y. Yamaguchi, *Journal of Molecular Structure*, **43**, 135–138 (1978).
- [121] M. J. S. Dewar and G. P. Ford, *Journal of The American Chemical Society*, **99**, 7822–7829 (1977).
- [122] M. J. S. Dewar, Y. Yamaguchi, and S. H. Suck, *Chemical Physics Letters*, **50**, 259–261 (1977).
- [123] M. J. S. Dewar and W. Thiel, *Journal of The American Chemical Society*, **99**, 4899–4907 (1977).
- [124] M. J. S. Dewar, S. H. Suck, P. K. Weiner, and J. G. Bergman, *Chemical Physics Letters*, **38**, 226–227 (1976).

- [125] R. C. Bingham, M. J. S. Dewar, and D. H. Lo, *Journal of The American Chemical Society*, **97**, 1285-1293 (1975).
- [126] J. J. P. Stewart, *Quantum Chemistry Program Exchange (QCPE) Program # 455*.
- [127] N. Yamamoto, T. Vreven, M. A. Robb, M. J. Frisch, and H. B. Schlegel, *Chemical Physics Letters*, **250**, 373-378 (1996).
- [128] M. Frisch, I. N. Ragazos, M. A. Robb, and H. B. Schlegel, *Chemical Physics Letters*, **189**, 524-528 (1992).
- [129] F. Bernardi, A. Bottoni, J. J. W. McDouall, M. A. Robb, and H. B. Schlegel, *Faraday Symposia of The Chemical Society*, pages 137-147 (1984).
- [130] H. B. Schlegel and M. A. Robb, *Chemical Physics Letters*, **93**, 43-46 (1982).
- [131] R. H. A. Eade and M. A. Robb, *Chemical Physics Letters*, **83**, 362-368 (1981).
- [132] D. Hegarty and M. A. Robb, *Molecular Physics*, **37**, 1455-1468 (1979).
- [133] G. R. Hutchison, M. A. Ratner, and T. J. Marks, *Journal of Physical Chemistry A*, **106**, 10596-10605 (2002).
- [134] W. R. Rocha, V. M. Martins, K. Coutinho, and S. Canuto, *Theoretical Chemistry Accounts*, **108**, 31-37 (2002).
- [135] T. Malaspina, K. Coutinho, and S. Canuto, *Journal of Chemical Physics*, **117**, 1692-1699 (2002).
- [136] W. R. Rocha, K. J. de Almeida, K. Coutinho, and S. Canuto, *Chemical Physics Letters*, **345**, 171-178 (2001).
- [137] K. J. de Almeida, K. Coutinho, W. B. de Almeida, W. R. Rocha, and S. Canuto, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **3**, 1583-1587 (2001).
- [138] K. Coutinho, N. Saavedra, A. Serrano, and S. Canuto, *Journal of Molecular Structure-theochem*, **539**, 171-179 (2001).
- [139] W. R. Rocha, K. Coutinho, W. B. de Almeida, and S. Canuto, *Chemical Physics Letters*, **335**, 127-133 (2001).
- [140] K. Coutinho and S. Canuto, *Journal of Chemical Physics*, **113**, 9132-9139 (2000).

- [141] K. Coutinho, S. Canuto, and M. Zerner, *Journal of Chemical Physics*, **112**, 9874–9880 (2000).
- [142] S. Canuto and K. Coutinho, *International Journal of Quantum Chemistry*, **77**, 192–198 (2000).
- [143] K. Coutinho, D. Oliveira, M. Canuto, and S, *International Journal of Quantum Chemistry*, **66**, 249–253 (1998).
- [144] K. Coutinho, S. Canuto, and M. Zerner, *International Journal of Quantum Chemistry*, **65**, 885–891 (1997).
- [145] S. Urahata, K. Coutinho, and S. Canuto, *Chemical Physics Letters*, **274**, 269–274 (1997).
- [146] M. L. P. Price, D. Ostrovsky, and W. L. Jorgensen, *Journal of Computational Chemistry*, **22**, 1340–1352 (2001).
- [147] E. K. Watkins and W. L. Jorgensen, *Journal of Physical Chemistry A*, **105**, 4118–4125 (2001).
- [148] R. C. Rizzo and W. L. Jorgensen, *Journal of The American Chemical Society*, **121**, 4827–4836 (1999).
- [149] N. A. McDonald and W. L. Jorgensen, *Journal of Physical Chemistry B*, **102**, 8049–8059 (1998).
- [150] W. L. Jorgensen, D. S. Maxwell, and J. Tiradorives, *Journal of The American Chemical Society*, **118**, 11225–11236 (1996).
- [151] N. A. McDonald, E. M. Duffy, and W. L. Jorgensen, *Journal of The American Chemical Society*, **120**, 5104–5111 (1998).
- [152] R. W. J. Zijlstra, F. C. Grozema, M. Swart, B. L. Feringa, and P. T. Van Duijnen, *Journal of Physical Chemistry A*, **105**, 3583–3590 (2001).

Electronic Structure of 9-anthryl-oligothiophenes

M.C. dos Santos
D. A. da Silva Filho



Electronic structure of 9-anthryl-oligothiophenes

M. C. dos Santos*, D. A. Silva-Filho

Universidade Estadual de Campinas - IFGW - DFESCM Cx. Postal 6165
13083-970 Campinas SP Brazil

Abstract

In this paper we report on electronic and geometrical structures of ground and first excited states of 9-Anthryl-oligothiophenes. Geometrical parameters and potential energy curves were obtained from *ab initio* calculations. The Hartree-Fock theory using a 3-21G* basis set was employed to determine ground state conformations whereas CI-Singles methodology, with the same basis set, was used to obtain first excited state geometries. The effect of the anthracene end-substituent in the geometrical and spectroscopical properties of oligothiophenes is examined. A ZINDO/S analysis performed on the optimized structures for the ground and excited states is also reported.

Keywords: Ab initio quantum chemical methods and calculations, semi-empirical models and models calculations, Polythiophene derivatives.

1. Introduction

Oligothiophenes have attracted much attention as model compounds for π -conjugated systems of variable chain length due to their higher stability in comparison with polyenes, for example. More recently, possible applications of end-substituted oligothiophenes in future molecular electronic devices have been discussed and some devices (e. g. luminescence diodes [1] and transistor circuits [2]) have been described. The possibility of transferring electronic excitation energy within molecules was reported to occur in a push-pull like system composed of a quinuethiophene bridge linked to a porphyrin at one end and an anthracene group at the other end [3].

In this work we investigate the properties of 9-Anthryl-oligothiophenes, hereafter referred to as 9A-T_n. These systems have been shown to present a temperature dependent dual fluorescence for $n \leq 3$ [4]. From the pronounced temperature dependence of the relative quantum yields of the higher (blue) and the lower (red) energy components of the emission spectra, Meyer et al. concluded that an intramolecular conformation change, presumably a torsional motion between anthracene and oligothiophene, must be involved. We carried out *ab initio* calculations, using the methods HF/3-21G* for the ground state and CIS/3-21G* for the first excited state, to obtain the torsional potential curves of 9A-T_n ($n \leq 5$) relative to

the dihedral angle D_1 , shown in Fig. 1. Simulated absorption spectra from ground and first excited state conformations were carried out within Hyperchem package [5] using a ZINDO/S-CI scheme that included up to 2800 singles.

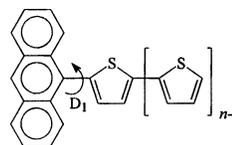


Fig. 1. Sketch of the molecules 9A-T_n showing the dihedral angle D_1 .

2. Results and discussion

Geometrical parameters obtained in the geometry optimizations are in general agreement with more accurate *ab initio* results at HF/6-31G*, MP2/6-31G* and DFT levels of calculations reported for small chain, end-substituted oligothiophenes [6-8]. Torsional barriers for the ground state present the same shape for all molecules investigated. The minimum energy structures correspond to $D_1 = 90^\circ$, with thiophene rings coupled in the *anti*-like conformation and an inter-ring angle of $\sim 30^\circ$. Sterical hindrance increases as D_1 angle decreases to 0° . The

* Corresponding author. Tel: +55-19-788-5478; fax: +55-19-289-3137; E-mail: cristina@ifi.unicamp.br

excited states present different structures, as shown in Table 1, which lists the angle D_1 corresponding to the minimum energy. In all molecules the oligothiophene fragment is planar due to the shortening of inter-ring bonds and the reversal of the single-double bond pattern along the chain, compared to the ground state bond alternation.

Table 1. Dihedral angle D_1 for minimum energy conformation of the first excited states.

molecule	9A-T ₁	9A-T ₂	9A-T ₃	9A-T ₄	9A-T ₅
D_1	70.7°	40.6°	67.7°	90.0°	90.0°

When angle D_1 is 90° there is no mixing between the π electronic states of anthracene and oligothiophene moieties. In the ground states, the π molecular orbitals are confined into these fragments. The electronic coupling in the excited states is expected to increase from 9A-T₁ to 9A-T₂, then it decreases for 9A-T₃. For $n \geq 4$ this coupling vanishes.

The above results add to the proposed mechanism in which the dihedral angle D_1 is involved in the dual fluorescence. The conformation effects on the electronic structures were evaluated through ZINDO/S calculations. The simulated absorption spectra present a common “blue” part dominated by an anthracene feature at ~260 nm and a “red” part composed of thiophene transitions, which grows in intensity and shifts from ~350 nm to ~400 nm as the oligothiophene chain is increased [9]. This “red” part is very similar to the spectra of non-substituted T_n molecules, as expected. For 9A-T₁ molecule the first allowed electronic transition is mainly due to the HOMO→LUMO transition, which involves π states belonging to the anthracene fragment. The energy level structures, obtained from ZINDO/S, are sketched in Fig. 2 for 9A-T₂ to 9A-T₄. As the oligothiophene chain grows, its corresponding energy levels spread towards the gap. In 9A-T₂ the highest occupied molecular orbital belonging to T₂ is nearly resonant with the HOMO state, which is localized into anthracene. In the excited state conformation these molecular orbitals combine to form mixed electronic states since D_1 is decreased to ~41°. The same effect, though less pronounced, is obtained for 9A-T₃. The geometry of the excited state of 9A-T₄ does not allow electronic mixing and the frontier orbitals belong to the oligothiophene fragment.

The mechanism of dual fluorescence could be interpreted as follows: when anthracene part of the molecule is excited, subsequent emission might occur in two paths. One is the anthracene de-excitation and the other is the energy transfer to the oligothiophene fragment through the formation of an excited state with $D_1 < 90^\circ$. The conjugation of the system serves as a path for the transmission of the anthracene excitation to the oligothiophene. The second path is not always possible.

Moreover, this mechanism should be temperature dependent since it involves the intermolecular twisting.

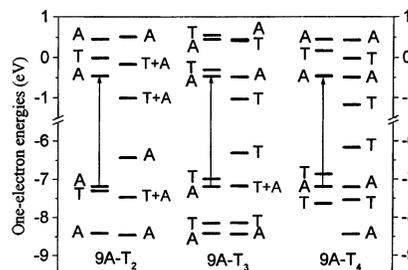


Fig.2 One-electron energy levels for ground (first column) and first excited (second column) states of 9A-T₂ to 9A-T₄. The break in the energy axis separates occupied (lower) and unoccupied states. The labels A and T denote molecular orbitals localized in the anthracene and oligothiophene fragments, respectively.

In summary, the torsional potentials, electronic structure and the ZINDO/S spectra for the 9A-T_n molecules were calculated. The ground states present a common structure in which the dihedral angle between anthracene and oligothiophene is 90°. The frontier molecular orbitals are thus localized in the corresponding fragments. Increasing the oligothiophene chain brings its topmost π states into resonance with the anthracene levels for $n \leq 3$. Above this chain length, the states are out of resonance. This resonance enhances conjugation and diminishes the torsion angle between the molecules. A molecular path for excitation transfer is then obtained. Once excitation is transferred, the molecule can emit in the red. However, this is only possible when the intermolecular angle is below 90°. For $n \geq 4$ the red component is blocked.

This work has been supported in part by the Brazilian Agency Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP).

References

- [1] F. Geiger, M. Stoldt, H. Schwizer, P. Bäuerle and E. Umbach, *Adv. Mater.* 5 (1993) 922.
- [2] F. Garnier, G. Horowitz, X. Peng and D. Fichou, *Adv. Mater.* 2 (1990) 592.
- [3] M. S. Vollmer, F. Würthner, F. Effenberger, P. Emele, D. U. Meyer, T. Stümpfig, H. Port and H. C. Wolf, *Chem. Eur. J.* 4 (1998) 260.
- [4] D. U. Meyer, H. Port and H. C. Wolf, *Chem. Phys.* 208 (1996) 149.
- [5] Hyperchem version 5
- [6] V. Hernandez, J. T. Lopez-Navarrete, *J. Chem. Phys.* 101 (1994) 1369.
- [7] C. Alemán, L. Julia, *J. Phys. Chem.* 100 (1994) 1524.
- [8] P. M. Viruela, R. Viruela, E. Orti, J.-L. Brédas, *J. Am. Chem. Soc.* 119 (1997) 1360.
- [9] D.A. Silva-Filho and M.C. dos Santos, to be published.

Quantitative Treatment of Surface Potentials
in Langmuir Films From Aromatic
Amphiphiles

Patrycja Dynarowicz-latka

Ailton Cavalli

Demétrio A. Silva Filho

Piotr Milart

M. Cristina dos Santos

Oswaldo N. Oliveira



ELSEVIER

30 March 2001

Chemical Physics Letters 337 (2001) 11–17

**CHEMICAL
PHYSICS
LETTERS**

www.elsevier.nl/locate/cplett

Quantitative treatment of surface potentials in Langmuir films from aromatic amphiphiles

Patrycja Dynarowicz-Łątka^{a,*}, Ailton Cavalli^b, Demétrio A. Silva Filho^c,
Piotr Milart^a, M. Cristina dos Santos^c, Osvaldo N. Oliveira^d

^a Jagiellonian University, Faculty of Chemistry, Ingardena 3, 30-060 Kraków, Poland

^b Universidade Estadual do Norte Fluminense, Campos dos Goytacazes, 21949 Rio de Janeiro, RJ, Brazil

^c Universidade Estadual de Campinas – Instituto de Física Gleb Wataghin, Campinas, SP, Brazil

^d Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, CP 369, CEP 13560-970, São Carlos, SP, Brazil

Received 9 November 2000; in final form 10 January 2001

Abstract

It is shown that the surface potentials of Langmuir monolayers from aromatic compounds can be interpreted using the three-layer capacitor model of Demchak and Fort, with the same local dielectric constants employed for aliphatic compounds. Based on new data for monolayers from an acid, amine and ester compounds with an aromatic hydrophobic part, we show that the dielectric constant for the monolayer/water interface region is 6 ± 1 . Good agreement between experiment and theory was obtained by taking the dielectric constant of the monolayer/interface as 3.0 ± 0.6 , which are essentially the same as those obtained for long tail aliphatic compounds. © 2001 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The surface potential technique has been used in the characterization of Langmuir monolayers for several decades, but progress in the quantitative interpretation of measured values has been rather slow. A turning point was the publication in 1974 of the Demchak and Fort (DF) three-layer capacitor model [1], in which the surface potential, ΔV , was assumed to arise from the dipole moments in distinct parts of the monolayer and with such parts possessing distinct local dielectric constants, according to Eq. (1):

$$\Delta V = (1/A\varepsilon_0)[\mu_1/\varepsilon_1 + \mu_2/\varepsilon_2 + \mu_3/\varepsilon_3], \quad (1)$$

where A is the area per molecule, ε_0 is the vacuum permittivity, μ_1 is the vertical component of the effective dipole moment due to reorientation of water dipoles caused by the introduction of film-forming molecules at the water interface, and μ_2 and μ_3 are the vertical components of group dipole moments in the hydrophilic and hydrophobic parts of the molecule, respectively. Each of such dipoles is embedded in a medium with a local dielectric permittivity, ε_i .

Using experimental data for non-ionised Langmuir monolayers of *p*-terphenyls, Demchak and Fort obtained quantitative agreement between theory and experiment by assuming that the dielectric constants were $\varepsilon_3 = 5.3$ for the air/monolayer interface, $\varepsilon_2 = 7.6$ for the monolayer/water

* Corresponding author. Fax: +48-12-340515.

E-mail address: ucdynaro@cyf-kr.edu.pl (P. Dynarowicz-Łątka).

12

P. Dynarowicz-Lqtka et al. / Chemical Physics Letters 337 (2001) 11–17

interface and that $\mu_1/\epsilon_1 = +0.04$ D [1]. This approach was later applied to adsorbed (Gibbs) monolayers formed by small, water-soluble amphiphilic molecules [2–6] as well as for Langmuir films from insoluble amphiphiles [7,8], while a similar 2-layer model was used by Vogel and Möbius [9]. Oliveira et al. [7], in particular, demonstrated that for aliphatic compounds the value of $\epsilon_3 = 5.3$ suggested by Demchak and Fort was far too high to explain experimental data from halogenated compounds. It was then shown [7] that for aliphatic compounds, agreement with the experiments required the following parameters: $\mu_1/\epsilon_1 = -0.065$ D, $\epsilon_2 = 6.4$, $\epsilon_3 = 2.8$. It is worth mentioning that the latter value for ϵ_3 is corroborated by a theoretical treatment by Taylor and Bayes [10]. Progress has also been made in the interpretation of the double-layer contribution to the surface potential in ionized monolayers, for it has been shown [11] that at least for weakly ionized monolayers spread on aqueous subphases with monovalent ions, the simple Gouy–Chapman theory may provide good agreement with experimental results.

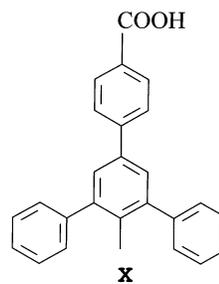
In summary, the monolayer surface potentials of simple aliphatic compounds could be explained quantitatively, but the question of whether different parameters should be employed for aromatic compounds remained. Testing the DF approach for the latter compounds was not possible for a number of years because surface potential data were not available for simple, purely aromatic compounds for which the contributions from the group dipole moments could be estimated. Recently, however, we have succeeded in synthesising a series of aromatic homologues of polyphenyl carboxylic acids from which stable Langmuir monolayers could be obtained [12]. Comparing the effective dipole moments of such acids differing in their hydrophobic parts, we were able to show [13] that the local dielectric constant at the monolayer/air interface, ϵ_3 , is 3.0 ± 0.6 , i.e. essentially the same as for aliphatic molecules (2.8 [7]). Important for such an achievement was the possibility of estimating the dipole moment components for relatively large molecules, which is now possible using semi-empirical quantum chemistry methods [14]. In this Letter, we present results for aromatic

compounds with head groups other than the carboxylic acid, thus allowing us to also estimate the dielectric constant at the monolayer/water interface, ϵ_2 . This is done with monolayer results from 5'-phenyl-1,1':3',1''-terphenyl tail attached to the amino ($-\text{NH}_2$) or methyl ester ($-\text{COOCH}_3$) head group, which were synthesised with this purpose. Both compounds are capable of stable film formation at the free water surface. The analysis of such experimental data provided a complete picture for the interpretation of surface potentials for aromatic as well as aliphatic compounds. The implications of this achievement are discussed along with the limitations in the application of the DF approach.

2. Experimental

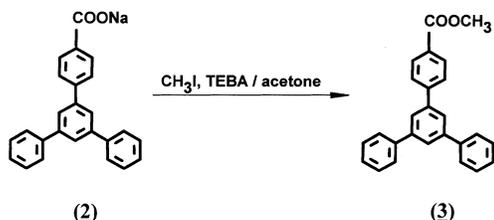
2.1. Synthesis

5'-phenyl-1,1':3',1''-terphenyl-4-carboxylic acid, abbreviated as PTCA (compound **1**, Scheme 1) was synthesised according to the procedure described in [15]. Methyl 5'-phenyl-1,1':3',1''-terphenyl-4-carboxylate (**3**) was readily obtained by alkylation of the sodium salt of the parent carboxylic acid [15] under phase transfer catalysis (Scheme 2). 5'-phenyl-1,1':3',1''-terphenyl-4-amine (**5**) was prepared by reduction of the appropriate nitro compound, which was synthesised applying



Compound (**1**) – PTCA : X = -H

Scheme 1. Chemical structure of 5'-phenyl-1,1':3',1''-terphenyl-4-carboxylic acid, in short PTCA (compound **1**).



Scheme 2. Synthetic path to methyl 5'-phenyl-1,1':3',1''-terphenyl-4-carboxylate (compound 3).

the Zimmermann and Fischer method [16] (Scheme 3).

2.1.1. Methyl 5'-phenyl-1,1':3',1''-terphenyl-4-carboxylate (3)

A mixture of sodium 5'-phenyl-1,1':3',1''-terphenyl-4-carboxylate (**2**) (0.37 g, 1 mmol), methyl iodide (0.70 g, 5 mmol), TEBA (0.1 g) and dry acetone (10 ml) was stirred and refluxed for 4 h. After cooling to room temperature, a small amount of colorless material was separated by filtration and washed with acetone. The solvent was removed at reduced pressure. The crude product was treated with water, filtered off, washed with water and cold methanol (5 ml). It was purified by recrystallization from methanol and dried in air. Yield: 0.26 g (72%). M. p. 132.3°C. Anal. Calc. for $C_{26}H_{20}O_2$: %C 85.67; H 5.54. Found: %C 85.87; H 5.63. IR (KBr) ν [cm^{-1}] 3061, 2998, 2954, 2841 (CH); 1718 (C=O); 1608, 1594 (aromatic rings); 1276 (C—O). 1H NMR ($CDCl_3$) δ [ppm] 3.95 (s, 3H, OCH_3); 7.40 (t, 2H, $J_{ortho} = 7.3$ Hz, protons *para* of rings at 3' and 5'); 7.49 (t, 4H, $J_{ortho} = 7.3$ Hz, protons *meta* of rings at 3' and 5'); 7.69 (d, 4H, $J_{ortho} = 7.3$ Hz, protons

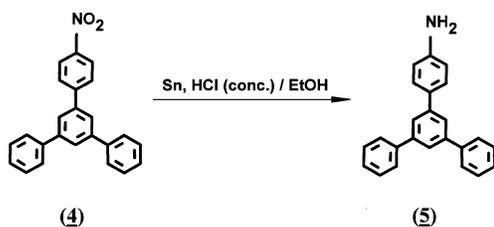
ortho of rings at 3' and 5'); 7.76 and 8.14 (2d, 4H, AA'BB', $J_{ortho} = 8.3$ Hz, protons of the ring with $COOCH_3$ group); 7.80 (s, 2H, protons 2' and 6'); 7.82 (s, 1H, proton 4').

2.1.2. 5'-Phenyl-1,1':3',1''-terphenyl-4-amine (5)

A vigorously stirred suspension of 4'-nitro-5'-phenyl-1,1':3',1''-terphenyl (**4**) (0.35 g, 1 mmol) and tin powder (0.5 g) in ethanol (10 ml) was heated to 80°C. Concentrated hydrochloric acid (5 ml) was slowly added during 2.5 h. The mixture became almost clear. Then it was cooled to room temperature and filtered. The filtrate was poured into stirred 10% sodium hydroxide solution (ca. 50 ml). The separated amine was filtered off, washed with water and a small amount of cold ethanol. For further purification, the crude product was suspended in ethanol (20 ml) and refluxed for 30 min. The colorless solid was separated and dried in vacuum at 80°C. An analytical sample was obtained by vacuum sublimation at ca. 1 mm Hg. Yield: 0.28 g (87%). M. p. 152.3°C. Anal. Calc. for $C_{24}H_{19}N$: %C 89.67; H 5.97; N 4.36. Found: %C 89.94; H 6.05; N 4.46. IR (KBr) ν [cm^{-1}] 3444, 3369 (NH); 3029 (CH); 1618 (NH); 1590, 1517 (aromatic rings); 1291 (NH). 1H NMR ($DMSO-d_6$) δ [ppm] 5.30 (s, 2H, NH_2); 6.69 and 7.56 (2d, 4H, AA'BB', $J_{AB} = 8.5$ Hz, protons of the ring with $-NH_2$ group); 7.40 (t, 2H, $J_{ortho} = 7.3$ Hz, protons *para* of rings at 3' and 5'); 7.50 (t, 4H, $J_{ortho} = 7.3$ Hz, protons *meta* of rings at 3' and 5'); 7.73 (t, 1H, $J_{meta} = 1.4$ Hz, proton 4'); 7.76 (d, 2H, $J_{meta} = 1.4$ Hz, protons 2' and 6'); 7.84 (d, 4H, $J_{ortho} = 7.3$ Hz, protons *ortho* of rings at 3' and 5').

2.2. Langmuir monolayers

Spreading solutions were prepared by dissolving the investigated compound (~ 0.5 mg/ml) in freshly distilled, spectroscopic grade chloroform. Ultrapure water from a Nanopure (infinity) coupled to a Milli-Q water purification system (resistivity = 18.2 M Ω cm) was used as a sub-phase. To obtain non-ionised films, PTCA methyl ester was spread on pure water, while the carboxylic acid (PTCA) and amine were spread on aqueous acidic (10^{-3} M. HCl) and basic (10^{-3} M. NaOH) solutions, respectively. Monolayers were



Scheme 3. phenyl-1,1':3',1''-terphenyl-4-amine (compound 5).

spread on a KSV-5000 LB trough (total area = 730.5 cm²) placed on an anti-vibration table in a class 10 000 clean room. The surface pressure of the monolayer was measured to an accuracy of 0.1 m N m⁻¹ with a Wilhelmy plate (made of chromatography paper, ash-less Whatman Chr 1) connected to an electrobalance. Simultaneously, the surface potential was monitored using a vibrating plate located ca. 2 mm above the water surface. The reference electrode, made from platinum foil, was placed in the water subphase. The surface potential measurements were reproducible to ± 10 mV. Monolayers were usually compressed with a barrier speed of 25 mm/min (equivalent to a compression rate of 7.5×10^{17} Å²/min) at 20°C.

2.3. Characterization methods

IR spectra were recorded on a Bruker IFS48 spectrometer as KBr pellets. ¹H NMR spectra were taken at 500.13 MHz with a Bruker AMX500 spectrometer using DMSO-d₆ or CDCl₃ as solvents and TMS as an internal standard. Elemental analyses were carried out in the Regional Laboratory of Physicochemical Analyses, Kraków,

Poland. Melting points were determined with Mel-Temp II melting point apparatus in open capillaries and are uncorrected.

3. Results and discussion

Fig. 1 presents surface pressure (π), electric surface potential (ΔV) and effective dipole moment (μ_{\perp})-area isotherms of the non-ionised films of PTCA (**1**), its methyl ester (**3**) and amine (**5**). The data for PTCA (Fig. 1a) have already been reported and are reproduced from a previous Letter [13]. The potential (solid line) and effective dipole moment (dotted line) already start to increase at ca. 60 Å²/molecule, when the surface pressure (dashed-dotted line) is still zero. Upon further compression, the surface potential and effective dipole moment increase steeply, reach a maximum and then decrease when the surface pressure is already non-zero. For a detailed description and interpretation of the isotherms, the readers are referred to [12]. The maximum in surface potential/effective dipole moment appears at the same molecular area (36 ± 3 Å²/molecule), regardless of the kind of hydrophilic head group of

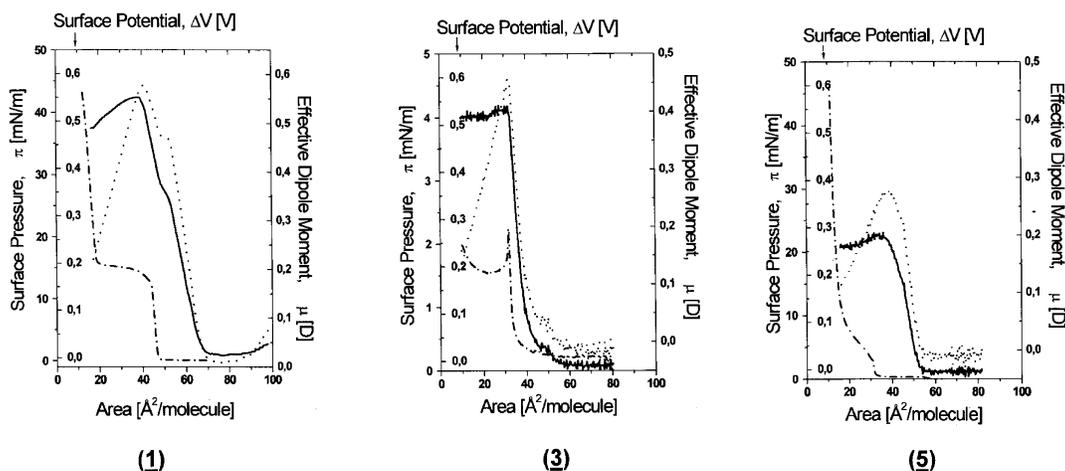


Fig. 1. Surface pressure (π) (dashed-dotted), surface potential (ΔV) (solid) and effective dipole moment (μ_{\perp}^{exp}) area (A) isotherms of PTCA (compound **1**), its methyl ester (compound **3**) and amine (compound **5**) spread on 10^{-3} M HCl aq. (compound **1**), water (compound **3**) and 10^{-3} M NaOH aq. (compound **5**) at 20°C; compression speed 25 mm/min.

Table 1
Comparison of experimental and calculated dipole moments of investigated aromatic amphiphiles

Compound	Polar group (P)	Effective dipole moment, μ_{\perp} [D]		Dipole moments in vacuum, μ [D] ^a		
		$\mu_{\perp}^{\text{calc}}$	$\mu_{\perp}^{\text{expb}}$	μ_z^{c}	μ_{x-y}^{d}	μ_{total}
	–COOH	0.54	0.53	2.675	1.127	2.903
	–COOCH ₃	0.44	0.45	2.10	1.40	2.50
	–NH ₂	0.29	0.27	1.20	1.25	1.73

^a Calculated with HyperChem.

^b The values are given within an experimental error of ± 0.03 .

^c Component of the dipole moment normal to the interface.

^d Component of the dipole moment parallel to the interface.

the molecule. At this area, the molecules are assumed to take nearly vertical (to the surface) orientation as the effective (normal) dipole moment has its maximum value. Using the Demchak and Fort model and assuming that the contributions from the hydrophobic group (μ_3/ϵ_3) and of the oriented water dipoles (μ_1/ϵ_1) are independent of the head group, the difference in the total, experimentally measured dipole moment (μ_{\perp}^{exp}) can be ascribed to differences in the contribution from the head group of the molecule (μ_2/ϵ_2). In order to determine ϵ_2 , pairs of Eq. (1) have to be solved for monolayers of molecules with identical hydrophobic group and different hydrophilic heads. Assuming the same contribution from hydrated water, the resulting equation has the following form:

$$(\mu_2^{\text{a}} - \mu_2^{\text{b}})/\epsilon_2 = \mu_{\perp}^{\text{exp a}} - \mu_{\perp}^{\text{exp b}} \quad (2)$$

In the above formula, the superscripts a and b refer to two distinct compounds in the pair used for comparison, and μ_{\perp}^{exp} is the product ($\Delta VA\epsilon_0$). The maximum values of the experimental effective dipole moments for the investigated compounds (μ_{\perp}^{exp}) are compiled in Table 1, which also includes the calculated values, as discussed later. One also need to estimate the dipole moment from the hydrophilic groups, μ_2 . Because the interactions with the neighbouring dipoles and with the medium as a whole are incorporated in the dielectric constant, μ_2 is the vertical component of the dipole moment in vacuum. These values may be obtained by subtracting the C[–]H⁺ dipole moment (0.4 D [17]) from the normal component of the dipole moment of the free molecule (μ_z) for benzoic acid, methyl benzoate and aniline, respectively, calculated with HyperChem¹ in the semi-empirical AM1 (Austin

Model 1) parameterization [18–20]. The normal components depend on whether a *cis* or *trans* configuration is assumed for the carboxylic and ester head group. Table 2 contains the values of μ_2 obtained using the above-mentioned procedure.

Solving equations of type (2) for all three combinations of pairs, the mean local dielectric constant ϵ_2 was found to be 6.0 ± 1.0 , if the *cis* configuration is assumed for both acid and ester head groups. For *trans* conformation, a reasonable value (6.6) is obtained only when ester and acid are solved in pairs; in the other cases ϵ_2 is very high (14.3 and 17.7 when the acid and ester are solved in pair with the amine, respectively). It is worth pointing out that $\epsilon_2 = 6.0 \pm 1.0$ for the aromatic compounds matches very well with the value of 6.4 found by Oliveira et al. [7] for aliphatic amphiphiles. Using the average value of $\epsilon_3 = 3.0$, as obtained for a series of PTCA derivatives [13], and obtaining μ_3 theoretically using HyperChem, the remaining parameter, μ_1/ϵ_1 , was found to be -0.065 ± 0.015 D for good agreement to be obtained with the experimental results. Similarly to [13], μ_3 was calculated by subtracting the normal component of the dipole moment of the respective hydrophilic group (μ_2) from the normal counterpart of the dipole moment of the free molecule of PTCA, its methyl ester and amine (μ_z). Table 1 shows the comparison with experimental data, when the three average parameters were employed, viz. $\epsilon_2 = 6.0$, $\epsilon_3 = 3.0$ and $\mu_1/\epsilon_1 = 0.065$ D.

¹ HyperChem Professional Release 5.1, A Molecular Visualization and Simulation Software Package, Hypercube, Gainesville, Florida, 1998.

Table 2

Calculated values of dipole moments of free molecules of benzoic acid, methyl benzoate and aniline

Compound		Dipole moments in vacuum, μ [D] ^a		
		μ_z^b	μ_{x-y}^c	μ_{total}
Benzoic acid	C ₆ H ₅ –COOH	<i>cis</i> 2.13	1.10	2.42
		<i>trans</i> 4.42		
Methyl benzoate	C ₆ H ₅ –COOCH ₃	<i>cis</i> 1.60	1.30	2.11
		<i>trans</i> 3.89		
Aniline	C ₆ H ₅ –NH ₂	0.70	1.40	1.54

^a Calculated with HyperChem.^b Component of the dipole moment normal to the interface.^c Component of the dipole moment parallel to the interface. Values presented in the table are for the *cis* configuration of the hydrophilic group.

Thus it is evident that the electrical parameters for monolayers of aliphatic and aromatic amphiphiles are practically the same. This generality may imply that any type of material can be analyzed, provided that one can estimate the group dipole moments with some degree of accuracy. In this context, the use of semi-empirical methods, as in this work, may allow extension of the analysis to larger molecules, such as the phospholipids that are widely investigated, and whose surface potential data have not been explained quantitatively in an unequivocal way. There is one important limitation, however, in the cases where the assumptions inherent in the DF approach are not valid. For instance, as emphasised in [13], when highly polar groups are incorporated into the hydrophobic part, one can no longer assume that the dielectric constant of a given medium is independent of the molecular group. Neither can one assume that a contribution from one layer does not affect the other one, which is an important tenet of the DF model. The revised Taylor and Bayes model [21] clearly shows that the value of ϵ_2 depends on the dipole species incorporated in the molecule. They had shown earlier [10] that the layers can be considered as non-interacting and thus treated independently (which is the basic assumption of the DF model) only for long-chain molecules where headgroup and tailgroup dipoles are more than about 10 methylene units apart. Since it is known that the hydrophobicity of a phenylene group is comparable to that of an aliphatic fragment with 4 ± 0.5 methylene groups [22], the polyphenyl compounds investigated here,

whose hydrophobic part contains four benzene rings, can be treated as analogues of alkanolic amphiphiles with 16 methylene groups. Therefore, PTCA, its methyl ester and amine are suitable materials for the DF model, which justifies the good agreement between theory and experiment reported here.

Iwamoto and co-workers [23–25] have also developed theoretical models for monolayer films, where it is found that the dielectric constant depends on the alignment and dipole density of the array of dipoles assumed to represent the monolayer [23]. They did not distinguish between the contributions from the hydrophilic and hydrophobic groups, but rather treated the molecular moments as point dipoles associated with tilted rod-like molecules arranged on a hexagonal lattice [23,24]. Considering the randomizing effect of thermal energy on molecular orientation and conformation, the relative permittivity of a simple long-chain alkanolic acid monolayer was found to be 1 in the expanded region and ca. 2 in the condensed state, which confirms earlier findings by Taylor and Bayes [10]. Moreover, they also found that for the estimation of the local dielectric constant account should be taken of the dielectric anisotropy inherent in the monolayers owing to the symmetry breaking at the air/water interface [25].

It should be stressed that the parameters obtained here to input in the DF model are only average values. It is clear that small changes in such values still lead to good agreement between theory and experiment, provided that the other parameters are also altered. Nevertheless, one may

be sure that the dielectric constants are within certain ranges, which are between 5 and 8 for ϵ_2 and between 2 and 4 for ϵ_3 , and these figures could be used as first input in a more refined analysis, where the assumptions of the DF models are relaxed. This can be done using models such as those of [21,23–25], by allowing the dielectric constant to vary with the molecular group, in addition to investigating the influence of a polar group in the hydrophobic tail on the dipole contributions of the other layers. From the experimental point of view, surface potential data will be required of compounds where the hydrophilic and hydrophobic parts are altered in a systematic way.

Acknowledgements

The authors acknowledge the financial support from FAPESP and CNPq (Brazil).

References

- [1] R.J. Demchak, T.J. Fort Jr., *J. Colloid Interface Sci.* 46 (1974) 191.
- [2] P. Dynarowicz, M. Paluch, *J. Colloid Interface Sci.* 107 (1985) 75.
- [3] P. Dynarowicz, M. Paluch, *J. Colloid Interface Sci.* 129 (1989) 379.
- [4] P. Dynarowicz, *Coll. Surf.* 42 (1989) 39.
- [5] P. Dynarowicz, *Coll. Polym. Sci.* 267 (1989) 941.
- [6] M. Paluch, P. Dynarowicz, *J. Colloid Interface Sci.* 115 (1987) 307.
- [7] O.N. Oliveira Jr., D.M. Taylor, T.J. Lewis, S. Salvagno, C.J.M. Stirling, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* 85 (1989) 1009.
- [8] J.G. Petrov, E.E. Polymeropoulos, H. Möhwald, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 9860.
- [9] V. Vogel, D. Möbius, *J. Colloid Interface Sci.* 126 (1988) 408.
- [10] D.M. Taylor, G.F. Bayes, *Phys. Rev. E* 49 (1994) 1439.
- [11] D.M. Taylor, O.N. Oliveira Jr., H. Morgan, *Chem. Phys. Lett.* 161 (1989) 147.
- [12] P. Dynarowicz-Lątka, A. Dhanabalan, A. Cavalli, O.N. Oliveira Jr., *J. Phys. Chem B* 104 (2000) 1701.
- [13] P. Dynarowicz-Lątka, A. Cavalli, D.A. Silva Filho, M.C. dos Santos, O.N. Oliveira Jr., *Chem. Phys. Lett.* 326 (2000) 39.
- [14] M.J.S. Dewar, *The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry*, McGraw-Hill, New York, 1969.
- [15] J. Czapkiewicz, P. Dynarowicz, P. Milart, *Langmuir* 12 (1996) 4966.
- [16] T. Zimmermann, G.W. Fischer, *J. Prakt. Chem* 329 (1987) 975.
- [17] J.W. Smith, *Electric Dipole Moments*, Butterworth, London, 1955, p. 98.
- [18] M.J.S. Dewar, E.G. Zoebisch, E.F. Healy, J.J.P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 3902.
- [19] M.J.S. Dewar, K.M. Dieter, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 8075.
- [20] J.P. Stewart, *J. Comp. Aided Mol. Design* 4 (1990) 1.
- [21] D.M. Taylor, G.F. Bayes, *Material Sci and Engineering C-Biomimetic and Supramolecular Systems* 8–9 (1999) 67.
- [22] N.M. van Oss, P. Kok, T.A.B.M. Bolsman, *Tenside Surf. Det.* 3 (1992) 175.
- [23] M. Iwamoto, Y. Mizutani, A. Sugimura, *Phys. Rev. B.* 54 (1996) 8186.
- [24] C.-X. Wu, M. Iwamoto, *Phys. Rev. B.* 55 (1997) 10922.
- [25] C. Wu, W. Zhao, M. Iwamoto, *J. Chem. Phys.* 112 (2000) 10548.

Dipole Moments in Langmuir Monolayers from Aromatic Carboxylic Acids

Patrycja Dynarowicz-latka

Ailton Cavalli

Demétrio A. Silva Filho

M. Cristina dos Santos

Oswaldo N. Oliveira



11 August 2000

Chemical Physics Letters 326 (2000) 39–44

**CHEMICAL
PHYSICS
LETTERS**

www.elsevier.nl/locate/cplett

Dipole moments in Langmuir monolayers from aromatic carboxylic acids

Patrycja Dynarowicz-Łątka^{a,1}, Ailton Cavalli^b, Demétrio A. Silva Filho^c,
M.C. dos Santos^c, Osvaldo N. Oliveira Jr.^{a,*}

^a Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, CP 369, CEP 13560-970, São Carlos, SP, Brazil

^b Instituto de Biociências, Letras e Ciência Exatas, UNESP, São José do Rio Preto, SP, Brazil

^c Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física Gleb Wataghin, Campinas, SP, Brazil

Received 4 October 1999; in final form 6 June 2000

Abstract

The three-layer capacitor model proposed by Demchak and Fort [J. Colloid Interface Sci. 46 (1974) 191] is employed to relate measured surface potentials of Langmuir monolayers from a series of polyphenyl carboxylic acids to molecular dipole moments calculated using semiempirical quantum methods. The effective dielectric constant at the air/monolayer interface is 3.0 ± 0.6 , very close to that estimated for aliphatic compounds. Good agreement between theory and experiment is obtained by adopting a dielectric constant of 6.4 for the monolayer/water interface and a contribution from the water reorientation of -0.064 ± 0.006 D, which shows that the parameters in the DF model are essentially the same as for aliphatic amphiphiles, such as esters, acids, alcohols and ethers. © 2000 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

1. Introduction

In the late 1980s considerable progress was achieved in the interpretation of electric surface potentials of Langmuir monolayers [1], with theoretical models being able to quantitatively relate measured potentials to molecular dipole moments in traditional amphiphilic compounds [2]. Such models treated the monolayer as a 2- [3] or 3-layer capacitor [4], with a distinct effective dielectric constant for each layer. These developments were inspired on earlier works by Davies [5] and Demchak and Fort [6]; they were

initially devoted to condensed monolayers, but were later extended to explain surface potential–area isotherms [7,8]. More recent analysis of surface potential models may be found in [9–11]. In one of such studies, Oliveira et al. [4] employed the 3-layer Demchak–Fort model, originally developed for *p*-terphenyl (aromatic) compounds, to a series of aliphatic amphiphiles, but employing dielectric constants that differed from those proposed by Demchak and Fort. It was then suggested [4] that while the new parameters gave more consistent results to data in the literature for the aliphatic compounds, it remained to be tested whether different parameters would have to be employed for analyzing further data on aromatic compounds.

We have now put the latter hypothesis to test, by investigating a series of aromatic carboxylic acids

* Corresponding author. Fax: +55-16-271-3616; e-mail: chu@ifsc.sc.usp.br

¹ Present address: Jagiellonian University, Faculty of Chemistry, Kraków, Poland.

especially synthesized for this purpose. The compounds differ by introduction of a substituent at the 4' position, which can be hydrophobic or hydrophilic, thus allowing a variety of conditions to be probed. The measured surface potentials for the various compounds are related to group dipole moments obtained from the literature or calculated theoretically in AM1 parameterization [12] with semi-empirical quantum chemistry programs (HyperChem², MOPAC [13] and Gamess [14]). It is shown clearly that the dielectric constant of the hydrophobic moiety in the aromatic compounds, at the air/monolayer interface, must be close to that of the aliphatic analogues, in contrast to the results of Demchak–Fort [6].

Following Oliveira et al. [4], we employ the Demchak–Fort model, in which the surface potential of a Langmuir monolayer is written as:

$$\Delta V = \mu_{\perp} / (A \varepsilon_0) \quad (1)$$

where A is the area per molecule, ε_0 is the vacuum permittivity and μ_{\perp} is the so-called effective dipole moment, which is expressed as

$$\mu_{\perp} = \mu_1 / \varepsilon_1 + \mu_2 / \varepsilon_2 + \mu_3 / \varepsilon_3 \quad (2)$$

In Eq. (2), μ_1 is the normal (to the water surface) component of dipole moment originating from reorientation of water molecules in the subphase due to the presence of the monolayer, μ_2 is the normal dipole moment of the head groups, and μ_3 is the normal dipole moment of the hydrophobic part of the molecule. Each of such dipoles is embedded in a medium with effective dielectric constant, ε_i . The double-layer contribution [15] will not be considered since we shall analyze only non-ionized monolayers.

2. Experimental

5'-phenyl-*m*-terphenyl carboxylic acid (PTCA) and its 4'-derivatives (4'-methyl, phenyl, *p*-biphenyl, *p*-tolyl, nitro and cyano) were synthesized according to the method already described in Ref. [16], following the general procedure described by Zimmerman and

Fischer [17]. The spreading solution for the Langmuir experiments was prepared by dissolving any given compound in spectroscopic grade chloroform with a typical concentration of ca. 0.4 mg/mL. The subphase contained ultrapure water produced by a Nanopure (Infinity) water purification system coupled to a Milli-Q water purification system (resistivity = 18.2 M Ω cm) and adjusted to pH 3 by adding appropriate amounts from a 1 M HCl stock solution. Experiments were carried out with a KSV-5000 LB system (total area = 730.5 cm²) placed on an anti-vibration table in a class 10 000 clean room. Surface pressure was measured with accuracy of ± 0.1 mN/m using a Wilhelmy plate (made from chromatography paper – Whatman Chr1) as a pressure sensor. Surface potentials were measured using the vibrating plate method to an accuracy of ± 10 mV. After spreading, the monolayers were left for 5 min for the solvent to evaporate, after which compression was initiated with a barrier speed of 25 mm/min (equivalent to 7.5×10^{17} Å²/min). Experiments were performed at $20 \pm 0.2^\circ\text{C}$.

3. Results and discussion

The π/A isotherms of PTCA and 4'-methyl (MPTCA), phenyl (PPTCA), *p*-tolyl (TPTCA) and nitro (NPTCA) derivatives exhibit a broad plateau which has been attributed to the gradual inclination of molecules upon compression, which may finally lead to the formation of 3-D multilayer structures at the termination of the plateau [18]. For 4'-cyano derivative (CPTCA), the plateau is hardly visible as it occurs at a very low surface pressure region (ca. 0.5 mN/m) while for *p*-biphenyl PTCA (BPTCA) a 'kink' at a surface pressure of 10 mN/m appears. Fig. 1, reproduced from Ref. [18], presents a typical surface pressure, electric surface potential and effective dipole moment–area isotherms for the parent compound, PTCA, which is representative for the substances studied here. A detailed description of the isotherms is given in [18,19]. The effective dipole moment along with the surface potential increases upon compression until reaching maximum values just before the start of the plateau in the π/A isotherm. On further compression, both surface potential and effective dipole moment decrease. Fig. 2 shows the effective dipole moment behavior under

² HyperChem 5.0, Professional version, A Molecular Visualization and Simulation Software Package, Hypercube, Gainesville, FL, 1996.

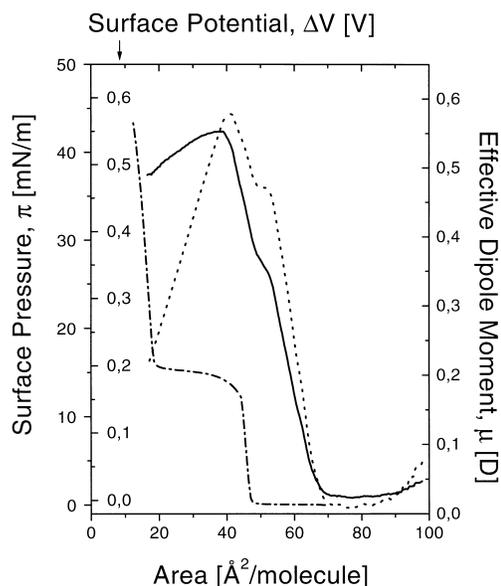


Fig. 1. Surface pressure–area (dashed-dotted), surface potential–area (solid) and effective dipole moment–area (dotted) isotherms of PTCA monolayer spread on 10^{-3} M HCl aqueous subphase at 20°C ; speed of compression: 25 mm/min.

film compression for all compounds investigated. In this paper, we have restricted ourselves only to

compounds spread on the surface of the acidic subphase i.e., to non-ionized neutral molecules, in order to eliminate the double layer potential that would have appeared for subphases with higher pHs. The experimental values of effective dipole moments, μ_{\perp}^{exp} , are compiled in Table 1. They were obtained using Eq. (1) with an area per molecule in the interval of $48 \pm 5 \text{ \AA}^2$, which corresponds to the termination of the pre-plateau region. The only exception was CPTCA, for which an area of 20 \AA^2 was adopted, since the isotherm is shifted toward smaller areas in comparison to the other compounds.

If one assumes in Eq. (2) that the contributions from the oriented water molecules, (μ_1/ϵ_1) , and from the head $-\text{COOH}$ group, (μ_2/ϵ_2) , are the same for PTCA and its derivatives, any difference in the measured effective dipole moments should be ascribed to differences in the contribution from the hydrophobic portion of the molecule (μ_3/ϵ_3) . Obviously, a further assumption is that the head group orientation is the same for all compounds which is reasonable for the termination of the pre-plateau region. The contributions from the groups comprising the aromatic hydrophobic part can be calculated by comparing the dipole moment data of the various compounds. Interestingly, the introduction of a further phenyl ring to 5'-phenyl-*m*-terphenyl core causes μ_{\perp}^{exp} to be increased by approximately 0.07 D, since

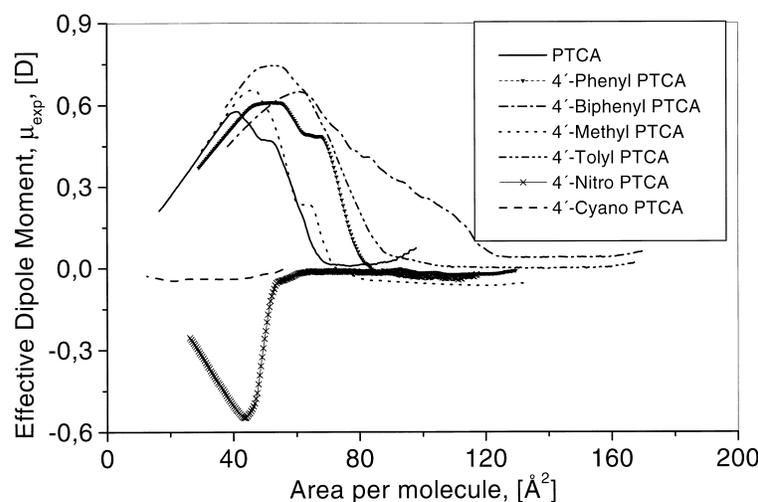
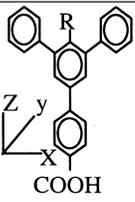


Fig. 2. Effective dipole moment–area isotherms for the compounds investigated.

Table 1
Comparison of experimental and calculated dipole moments of polyphenyl carboxylic acids

Compound	Abbreviation	Effective dipole moment, μ_{\perp} [D]		Dipole moments in vacuum, μ [D] ^b			
		$\mu_{\perp}^{\text{calc}}$	$\mu_{\perp}^{\text{exp a}}$	μ_z^c	μ_{x-y}^d	μ_{total}	
	Radical (R)						
	–H	PTCA	0.52	0.53	2.675	1.127	2.903
	–CH ₃	MPTCA	0.63	0.63	2.998	1.119	3.200
	–C ₆ H ₅	PPTCA	0.59	0.59	2.895	1.103	3.098
	–p–C ₆ H ₄ –CH ₃	TPTCA	0.70	0.70	3.216	1.075	3.391
	–p–C ₆ H ₄ –C ₆ H ₅	BPTCA	0.60	0.60	2.905	1.108	3.109
	–NO ₂	NPTCA	–	–0.37	–1.796	1.445	2.305
	–CN	CPTCA	–	–0.04	–0.487	1.293	1.382

^aThe values are given within an experimental error of ± 0.03 . ^bCalculated with HyperChem. ^cComponent of the dipole moment normal to the interface. ^dComponent of the dipole moment parallel to the interface.

μ_{\perp}^{exp} of 4'-phenyl PTCA is higher than for PTCA, with the same applying to 4'-p-tolyl PTCA and 4'-methyl PTCA. While this contribution was certainly unexpected, it is consistent with semiempirical dipole moment computations in the AM1 parameterization for the free molecules in vacuum (μ). The calculations were performed using the three methods already mentioned (HyperChem, MOPAC and GAMESS) and gave consistent results. The geometry was optimized on a Digital work station using the GAMESS program at the semiempirical AM1 level, without any symmetry restrictions. The gradient convergence tolerance was 0.000001 Hartree/Bohr. We also did the same calculations at the HF level with the 3-21G* basis set using the AM1 geometry and got similar results. We did not try HF/3-21G* optimization since the size of the molecules makes the calculation prohibitive. As shown in Table 1, there is an increase in the theoretically calculated vertical component (μ_z) of dipole moment when an additional phenyl group is introduced, which amounts to ca. 0.2 D. This is also consistent with earlier reports on the small increase in surface potentials, and consequently effective dipole moments, with the length of the alkyl chain in fatty acid monolayers [20], with a 15 mV increment for each additional pair of carbon atoms in the chain [21,22]. However, when a subsequent phenyl group is introduced into the molecule (see the results for PPTCA and BPTCA), there is practically no difference both in the measured effective

dipole moments and theoretical ones. In fact, a similar phenomenon occurs in a homologous series of some straight-chain compounds where the dipole moment tends to a constant value with increasing number of methylene groups in the chain [23].

According to the Demchak and Fort model [6], in order to calculate ε_3 , one has to use pairs of Eq. (2) for molecules with different hydrophobic part and identical hydrophilic groups. Assuming that the contribution of μ_1/ε_1 is the same, one may write:

$$(\mu_3 - \mu'_3)/\varepsilon_3 = \mu_{\perp}^{\text{exp}} - \mu_{\perp}^{\text{exp}'} \quad (3)$$

where the prime denotes the second compound in the pair used for comparison. Applying this method to Ω -haloderivatives of fatty acids, Oliveira et al. [4] found ε_3 to lie within the range 2.13–3.88, with a mean value of 2.8. A similar value was obtained by Dynarowicz and Paluch [24] for adsorbed Gibbs monolayers ($\varepsilon_3 = 2.4$). It should be noted that these ε_3 are close to the dielectric permittivity of paraffin (ca. 2.0) [25]. In order to determine ε_3 for the polyphenyl carboxylic acids investigated here, only compounds which are supposed to have similar local dielectric permittivity, i.e. those with hydrophobic part composed by pure hydrocarbon (aliphatic or aromatic) were considered (i.e. PTCA, MPTCA, PPTCA, TPTCA and BPTCA). The remaining compounds will be discussed later. The dipole moment contributions of the hydrophobic part of the molecule

(μ_3) was calculated by subtracting the normal component of dipole moment of the carboxylic group from the normal counterpart of the dipole moment of the free molecule (μ_z), where the latter was calculated using a molecular modeling computer program (Table 1). Assuming that the configuration of the carboxylic group for the investigated molecules is the same, the difference ($\mu_3 - \mu'_3$) corresponds to ($\mu_z - \mu'_z$). Solving equations of type (3) for all possible combinations of pairs of molecules, the dielectric permittivity in the vicinity of the hydrophobic groups, ϵ_3 , was thus found to be 3.0 ± 0.6 . The mean value is close to the dielectric permittivity for aromatic hydrocarbons like benzene ($\epsilon = 2.28$) or alkylbenzenes (for example toluene; $\epsilon_3 = 2.4$) [23,26] and is practically the same as for monolayers of aliphatic compounds (2.8 according to [4]).

For determination of the local dielectric permittivity in the vicinity of the hydrophilic groups, ϵ_2 , experimental values would be required of effective dipole moments of molecules with the same hydrophobic part and different hydrophilic groups [6]. However, previous attempts [16] were not successful in forming stable monolayers with head groups other than the carboxylic group introduced either in the 4 or 4'-position into the 5'-phenyl-*m*-terphenyl core. For example, aromatic compounds with the $-\text{NO}_2$ group in the 4 position or $-\text{NO}_2$, $-\text{CN}$ or $-\text{CONH}_2$ groups in the 4' position did not form Langmuir monolayers. One may nevertheless resort to previously quoted values for ϵ_2 , i.e. 7.6 [6] or 6.4 [4,7]; since ϵ_3 was close to that in [7] we adopted 6.4 for estimating the theoretical dipole moment using Eq. (2). The group dipole moment for the hydrophilic group (μ_2) is the same for all compounds, but depends on whether the carboxylic group adopts the *cis* or *trans* configuration of the hydrogen atom. The normal component of the carboxylic group, as calculated using HyperChem for benzoic acid and then subtracting the $\text{C}^- \text{H}^+$ dipole moment (assumed to be 0.4 D) [27] is 1.733 D and 4.024 D, for the *cis* and *trans* configurations, respectively. We have tested both possibilities. The contribution from reorientation of water molecules (μ_1/ϵ_1) was used as an adjusting parameter, as is usually done [6,7,24]. Considering the two possible conformations for the COOH group, we found that best agreement between theory and experiment is found for the *cis* conforma-

tion, with a mean value of $\mu_1/\epsilon_1 = -0.064 \pm 0.006$ D, which is very close to the -0.065 D employed in Refs. [4,7]. If we adopted the *trans* configuration, good agreement between theory and experiment would only be obtained if the contribution due to reorientation of water molecules were very high (above 0.330 D), which is physically unacceptable. The calculated μ_{calc} are shown in Table 1 together with the experimental values. Because the parameters employed here are similar to those suggested by Oliveira et al. [4], they can also reproduce (within the dispersion) the values quoted by Demchak and Fort [6] for aliphatic compounds, with the added advantage that ϵ_3 is consistent with data on halogenated acids, similar to Oliveira et al. [4].

We now return to the compounds with an additional hydrophilic group in the hydrophobic aromatic part, e.g. $-\text{CN}$ and $-\text{NO}_2$. These groups have dipole moments pointing to the aqueous subphase, thus yielding negative contributions to the effective dipole moment, which ultimately cause the measured surface potential to be negative. Taking the experimental dipole moments for pairs of compounds including CPTCA or NPTCA and PTCA (for which $\epsilon_3 = 3.0 \pm 0.6$), good agreement with experiments would be obtained if a mean value of 7.2 for ϵ_3 was adopted for CPTCA and NPTCA, which is difficult to justify for it would be larger than ϵ_2 . Worse still is the fact that no agreement with experimental data is obtained using a single adjusting parameter μ_1/ϵ_1 , i.e. the DF model could not be applied to these compounds.

Because the Demchak–Fort model requires use of several parameters, any ‘agreement’ with experimental results is only meaningful if the hypotheses may be justified on physical grounds (see for instance the critique by Demchak and Fort of their own approach [6]). Let us therefore analyze the limitations of the approach and also comment upon the parameters employed. The first point to be justified is the selection of the surface potential values for estimating μ_{\perp}^{exp} . We selected a potential close to the maximum value since we have evidence from elsewhere [18,19] that just before the plateau transition in the surface pressure isotherm the molecules are aligned almost perpendicularly to the water surface. The subsequent decrease in dipole moment upon compression is attributed to a gradual inclination of film molecules [19]. We can therefore assume that the normal com-

ponent of the molecular dipole moment will be μ_z , as assumed in the HyperChem calculations. As for the parameters employed in the calculation, they must be considered as averages and one should pay attention to trends and significant differences. We used $\varepsilon_2 = 6.4$, but reasonable agreement would also be obtained if 7.6, the value quoted by Demchak–Fort [6], was used with a different adjusting parameter μ_1/ε_1 . This is immaterial because one can only guarantee that ε_2 ranges say from 6 to 8. As for ε_3 , the estimated value of 3.0 ± 0.6 is very close to that of aliphatic compounds [7], and with such similar dielectric constants we might expect the adjusting parameter, μ_1/ε_1 , to be the same as in Ref. [7], which actually happened.

Inherent in the Demchak and Fort approach [6] is the assumption that the local dielectric constants should not depend on the film-forming molecular groups, the same applying to the contribution from the water reorientation. The failure in explaining results for CPTCA and NPTCA shows the need to modify parameters, especially if large differences in polarizability are involved as already suggested by Oliveira et al. [8]. This entirely justifies the reservations expressed in a recent paper by Taylor [11] as to the appropriateness of the DF approach. It is clear, however, that the nature of the film-forming molecules must be taken into account. Nevertheless we consider the approach as useful because it provides information that could not otherwise be obtained. For considering the data analyzed in Ref. [4,8] and the present data, we arrive at several unequivocal conclusions: (1) The local dielectric constant, ε_2 , for several groups in aliphatic compounds and for the carboxylic group in aromatic compounds lies between 6 and 8. (2) For the hydrophobic part, at the monolayer/air interface, the dielectric constant is 2 to 3, for aliphatic as well as aromatic compounds. (3) If the hydrophobic part contains a highly polar group, the DF model fails because a higher dielectric constant would have to be employed for ε_3 while the other parameters (from the headgroup and water reorientation) would also be affected.

Acknowledgements

The authors are grateful to FAPESP and CNPq (Brazil) for financial support.

References

- [1] G.L. Gaines Jr., *Insoluble Monolayers at the Liquid-Gas Interface*, Interscience, New York, 1966.
- [2] D.M. Taylor, O.N. Oliveira Jr., H. Morgan, *J. Colloid Interface Sci.* 139 (1990) 508.
- [3] V. Vogel, D. Möbius, *J. Colloid Interface Sci.* 126 (1988) 408.
- [4] O.N. Oliveira Jr., D.M. Taylor, T.J. Lewis, S. Salvagno, C.J.M. Stirling, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* 85 (1989) 1009.
- [5] J.T. Davies, E.K. Rideal, *Can. J. Chem.* 33 (1955) 947.
- [6] R.J. Demchak, T.J. Fort Jr., *J. Colloid Interface Sci.* 46 (1974) 191.
- [7] O.N. Oliveira Jr., D.M. Taylor, H. Morgan, *Thin Solid Films* 210/211 (1992) 76.
- [8] O.N. Oliveira Jr., A. Riul Jr., G.F. Leal Ferreira, *Thin Solid Films* 242 (1994) 239.
- [9] O.N. Oliveira Jr., C. Bonardi, *Langmuir* 13 (1997) 5920.
- [10] J.G. Petrov, E.E. Polymeropoulos, H. Möhwald, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 9860.
- [11] D.M. Taylor, G.F. Bayes, *Mat. Sci. Eng. C – Biomimetic Supramol. Syst.* 8/9 (1999) 65.
- [12] M.J.S. Dewar, E.G. Zoebish, E.G. Healy, J.J.P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 3902.
- [13] J.J.P. Stewart, *Quantum Chemistry Programme Exchange #* 455.
- [14] M.W. Schmidt, K.K. Baldrige, J.A. Boatz, S.T. Elbert, M.S. Gordon, J.H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K.A. Nguyen, S.J. Su, T.L. Windus, M. Dupuis, J.A. Montgomery, *J. Comput. Chem.* 14 (1993) 1347.
- [15] J.T. Davies, *J. Colloid Sci.* 11 (1956) 377.
- [16] J. Czapkiewicz, P. Dynarowicz, G. Janicka, P. Milart, *Coll. Surf. A* 135 (1988) 149.
- [17] T. Zimmermann, G.W. Fischer, *J. Prakt. Chem.* 329 (1987) 499.
- [18] P. Dynarowicz-Latka, A. Dhanabalan, O.N. Oliveira Jr., *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 5992.
- [19] P. Dynarowicz-Latka, A. Dhanabalan, A. Cavalli, O.N. Oliveira Jr., *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 1701.
- [20] Y.K. Kuchhal, S.S. Katti, A.B. Biswas, *J. Colloid Interface Sci.* 49 (1974) 48.
- [21] W.D. Harkins, E.K. Fisher, *J. Chem. Phys.* 1 (1933) 852.
- [22] N.K. Adam, J.B. Harding, *Proc. R. Soc. (London) A* 138 (1932) 411.
- [23] N.E. Hill, W.E. Vaughan, A.H. Price, M. Davies, *Dielectric Properties and Molecular Behaviour*, Van Nostrand Reinhold, London, 1969, pp. 245, 310.
- [24] P. Dynarowicz, M. Paluch, *J. Colloid Interface Sci.* 107 (1985) 75.
- [25] R.C. Weast (Ed.), *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 57th edn., CRC Press, Cleveland, OH, 1976, p. E-56.
- [26] C.P. Smyth, *Dielectric Behavior and Structure*, McGraw-Hill, New York, 1955, p. 243.
- [27] J.W. Smith, *Electric Dipole Moments*, Butterworth, London, 1955, p. 98.

Organic Semiconductors: A theoretical
Characterization of the Basic Parameters
Governing Charge Transport

J. L. Brédas
J. P. Calbert
D. A. da Silva Filho
J. Cornil

Organic semiconductors: A theoretical characterization of the basic parameters governing charge transport

J. L. Brédas^{*†}, J. P. Calbert^{*†}, D. A. da Silva Filho^{*}, and J. Cornil^{*†}

^{*}Department of Chemistry, University of Arizona, Tucson, AZ 85721-0041; and [†]Laboratory for Chemistry of Novel Materials, Center for Research on Molecular Electronics and Photonics, University of Mons-Hainaut, Place du Parc 20, B-7000 Mons, Belgium

Communicated by Alan J. Heeger, University of California, Santa Barbara, CA, March 12, 2002 (received for review December 11, 2001)

Organic semiconductors based on π -conjugated oligomers and polymers constitute the active elements in new generations of plastic (opto)electronic devices. The performance of these devices depends largely on the efficiency of the charge-transport processes; at the microscopic level, one of the major parameters governing the transport properties is the amplitude of the electronic transfer integrals between adjacent oligomer or polymer chains. Here, quantum-chemical calculations are performed on model systems to address the way transfer integrals between adjacent chains are affected by the nature and relative positions of the interacting units. Compounds under investigation include oligothiénylenes, hexabenzocoronene, oligoacenes, and perylene. It is shown that the amplitude of the transfer integrals is extremely sensitive to the molecular packing. Interestingly, in contrast to conventional wisdom, specific arrangements can lead to electron mobilities that are larger than hole mobilities, which is, for instance, the case of perylene.

Organic π -conjugated materials offer remarkable potential as active elements in (opto)electronic devices that exploit their semiconducting properties, such as field-effect transistors (FETs; refs. 1–8), light-emitting diodes (LEDs; refs. 9–13), or photovoltaic and solar cells (14–17). Such devices are expected to be ultimately incorporated, for instance, into all-plastic integrated circuits for low-end and cheap electronics (7, 8, 18) and all-plastic light-emitting displays, where each pixel consists of an organic LED driven by an organic FET (19, 20). In all of these applications, the efficiency of charge transport within the organic layer(s) plays a key role. In light-emitting diodes, it is desirable that the injected holes and electrons have large and similar mobilities to prevent electroluminescence quenching that can occur when charges recombine close to a metallic interface (21); high-charge mobilities favor recombination processes in the bulk (where charges can be confined further by means of organic–organic interfaces; ref. 22). In solar cells, the charges created upon photoexcitation of the active material have to be transported efficiently to be collected at the metallic contacts and stored under the form of electrical energy. Another challenge is to develop materials displaying high electron and hole mobilities in field-effect architectures to design complex organic circuits.

The charge-transport properties critically depend on the degree of ordering of the chains in the solid state as well as on the density of chemical and/or structural defects (23–25). This dependence explains why, over the last decades, the experimental characterization of the transport properties in organic thin films or crystals has led to results that vary with sample quality. Recently, the synthesis of ultra-pure single crystals of organic semiconductors such as oligoacenes has allowed Batlogg and coworkers (28) to demonstrate remarkable features that in many instances had been thought to be restricted to inorganic materials; for example, (i) the appearance of very high hole and electron mobilities in the 10^4 – 10^5 $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ range at low temperature (26–30); (ii) the observation of superconductivity

(29); (iii) the observation of integer or fractional quantum-Hall effect (27); or (iv) the possibility of fabricating a solid-state injection laser. Because charge transport is intrinsic in high-purity compounds, a direct comparison between experimental data and the results of quantum-chemical calculations becomes possible (31, 32).

At the microscopic level, one of the key parameters for transport in organic conjugated materials is the interchain transfer integral t , that expresses the ease of transfer of a charge between two interacting chains. The transfer integral associated with a given electronic level is related to the energetic splitting of that level when going from an isolated chain to a system of interacting chains, as sketched in Fig. 1. In organic semiconductors, the splitting of the highest occupied molecular orbital (HOMO) lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) level resulting from the interaction of adjacent chains along given directions yields the transfer integral to be used for the description of hole (electron) transport in these directions. For simple cosine-shaped bands, the higher the HOMO (LUMO) bandwidth, the higher the expected hole (electron) mobility.

It turns out that, at low temperature, the charge transport in a number of organic crystals and highly organized thin films can be described in a band-like regime similar to that in inorganic semiconductors (33). In that case, the total widths and shapes of the valence and conduction bands formed by the interaction of the HOMO and LUMO levels of the π -conjugated chains, respectively, determine the hole and electron mobilities. In a tight-binding model, the total bandwidth of a one-dimensional infinite stack is simply equal to four times the transfer integral between neighbors (34); by extension, the total width can be expressed for any molecular packing from the amplitude of the transfer integrals between the various interacting units. When temperature increases, the effective bandwidths are progressively reduced by phonon-scattering processes; this result translates into a decrease in charge mobilities leading to a high-temperature regime where the charge carriers get localized over single chains and transport operates by a thermally activated hopping mechanism (33, 35). At the microscopic level, the charge transport mechanism can then be described as involving an electron transfer from a charged oligomer to an adjacent neutral oligomer. In the context of semiclassical electron-transfer theory (36–38), the electron-transfer (hopping) rate, k_{ET} , can be described to a good approximation as

$$k_{\text{ET}} = \frac{4\pi^2}{h} \frac{1}{\sqrt{4\pi k_{\text{B}}T}} t^2 \exp\left(-\frac{\lambda}{4k_{\text{B}}T}\right), \quad [1]$$

Abbreviations: HOMO, highest occupied molecular orbital; LUMO, lowest unoccupied molecular orbital; INDO, intermediate neglect of differential overlap.

[†]To whom reprint requests should be addressed at: University of Arizona, Department of Chemistry, P.O. Box 210041, Tucson, AZ 85721. E-mail: jlbredas@u.arizona.edu.

The publication costs of this article were defrayed in part by page charge payment. This article must therefore be hereby marked "advertisement" in accordance with 18 U.S.C. §1734 solely to indicate this fact.

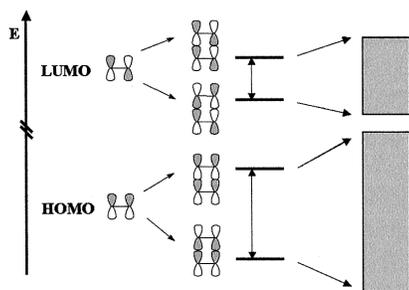


Fig. 1. Illustration of the bonding–antibonding interactions between the HOMO/LUMO levels of two ethylene molecules in a cofacial configuration; we also illustrate the formation of the valence and conduction bands when a large number of stacked molecules interact.

where T is the temperature, λ is the reorganization energy, t is the transfer integral, and h and k_B are the Planck and Boltzmann constants. The transfer integrals reflect the strength of the interaction between the two oligomers; the reorganization energy term describes the strength of the electron-phonon (vibration) and can be reliably estimated as twice the relaxation energy of a polaron localized over a single unit. Eq. 1 shows that fast charge transfer processes within a hopping regime require large transfer integrals and a weak coupling of the charges to the (vibrations of the) conjugated backbones. We also note that the presence of t in Eq. 1 applies to situations where the charge transfer between the initial and final states involved in the hopping process can be described from the simple consideration of molecular orbital levels, i.e., within a one-electron picture.

Recent *ab initio* calculations describing hole transfer between two benzene molecules have shown that, when the intermolecular distance is reduced, the electronic couplings calculated at the one-electron level progressively deviate from those obtained by considering the full electronic wave functions of the initial and final states (39). However, the electronic couplings are underestimated only by a factor of 2–3 at the one-electron level in a cofacial dimer made of two benzene molecules separated by 3.5 Å, where the interactions are maximized because of the very small size of the interacting units. The discrepancies between the two theoretical approaches will be significantly smaller for the much bigger molecules involved in our study, thus making the one-electron approach a very efficient and simple way to estimate interchain transfer integrals.

Also, it is useful to recall that the carrier residency time, τ , on a given unit goes as

$$\tau \approx \frac{h}{W} \approx \frac{2}{3} \cdot \frac{10^{-15}}{W(\text{eV})} \text{ s},$$

where W is the full effective bandwidth. This means, as a general rule of thumb, that an effective bandwidth on the order of about 0.1–0.2 eV or more is needed to ensure that the carrier residency time is smaller than the typical phonon/vibration times (then, the molecules do not have the time to geometrically relax and trap the charge). These vibrations introduce a loss of coherence among the interacting units, leading to effective bandwidths (transfer integrals) smaller than the total values provided by our calculations; our results have thus to be considered as upper limits.

Thus, the transfer integrals are seen to play a central role in the understanding of transport properties in both the band and hopping regimes. In this contribution, we seek to establish

structure-transport properties relationships by analyzing how these integrals are affected at the molecular level by the nature, size, and relative positions of the interacting units. This analysis is done by carrying out semiempirical intermediate neglect of differential overlap (INDO) calculations on model systems. We first focus on oligothiophenes as prototypical compounds for organic semiconductors; the reason is that these oligomers as well as the parent polymer have well characterized transport properties and are considered as excellent candidates for the fabrication of high performance FETs (3, 5, 40, 41). The following sections are devoted to hexabenzocoronene, oligoacenes (from naphthalene to pentacene), and to perylene.

Theoretical Methodology. As detailed in previous works, the first step in our approach consists of optimizing the geometry of an isolated oligomer molecule with the semiempirical Hartree-Fock Austin Model 1 (AM1) Hamiltonian, which has been parameterized to reproduce the ground-state geometry of organic molecules (42). Then, we use the semiempirical Hartree-Fock INDO method (as developed by Zerner and coworkers for spectroscopic purposes, refs. 43 and 44) to compute the electronic structure of isolated molecules and of supermolecular systems made of dimers or larger molecular clusters; the latter are built in various ways that will be described as we proceed (note that the intramolecular geometries are not reoptimized when performing the supermolecular dimer or cluster calculations). The choice of the INDO/S Hamiltonian is driven by the fact that INDO calculations have been shown to provide descriptions of the one-electron structure of isolated and interacting conjugated molecules in excellent agreement with corresponding experimental data (31, 32) and theoretical data obtained at the *ab initio* level (45).

The amplitudes of the calculated transfer integrals are rationalized by an analysis of (i) the shape of the frontier orbitals of the isolated units (visualized here by means of a home-made program (ZOA v.2.0, available at <http://zoa.freesevers.com/download.htm>) and (ii) the bonding–antibonding overlap pattern of the HOMO and LUMO wave functions in the clusters, which is determined by the relative positions of the interacting units.

We apply this methodology to various model systems to assess the influence on the transfer integral values of the following aspects: (i) we investigate the influence of *intermolecular separation* by considering a perfectly cofacial dimer of sexithienyl (6T) molecules and varying the distance between the molecular planes in the range 3.2–5.0 Å; (ii) setting the intermolecular distance in the sexithienyl dimer at 4.0 Å, we examine the impact of *lateral displacements* of one of the oligomers, along both the long and short molecular axes; (iii) the role of *chain length* is addressed by looking at dimers of oligothiophenes ranging in size from thiophene to octathiophene; (iv) finally, we evaluate the evolution of the transfer integral values as a function of the number of oligomers constituting a one-dimensional cofacial π -stack, i.e., as a function of *cluster size*. In the following sections, we apply our approach to clusters of hexabenzocoronene, oligoacene, and perylene molecules, either in the form of a cofacial π -stack or in the configuration found in the crystalline structure.

Results and Discussion

As an introduction to the issues discussed below, it is useful to consider the simple example of a dimer made of two perfectly superimposed ethylene molecules. In the isolated ethylene molecule, the HOMO level corresponds to the bonding situation where the lobes of the same sign of the two π -atomic orbitals interact (thus leading to the absence of node in the electronic wave function), whereas the LUMO level corresponds to the antibonding situation where lobes of opposite sign interact (thus introducing a node in the electronic wave function; see Fig. 1).

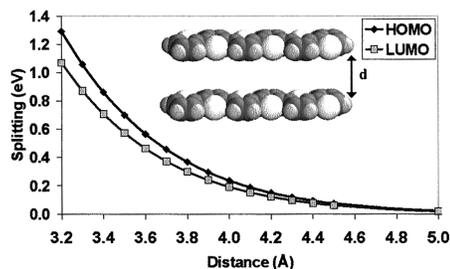


Fig. 2. Evolution of the INDO-calculated electronic splittings of the HOMO and LUMO levels in a cofacial dimer made of two sexithienyl molecules as a function of the intermolecular separation.

In a cofacial dimer, the interaction between the two molecules leads to a splitting of the HOMO level and a splitting of the LUMO level, as illustrated in Fig. 1. The HOMO splitting is very large, 0.539 eV (for an intermolecular distance of 4 Å); the reason is that the interaction between the HOMO wave functions of the two molecules is either fully bonding (which leads to the much stabilized HOMO-1 level of the dimer) or fully antibonding (leading to the much destabilized dimer HOMO level). For the LUMO level, the splitting is found to be much smaller, 0.148 eV, because either direct bonding interactions are compensated for by diagonal antibonding interactions in the dimer LUMO wave function or direct antibonding interactions are compensated for by diagonal bonding interactions in the LUMO+1 level, see Fig. 1.

Thus, in the case of perfectly cofacial configurations, one can state that, as a qualitative rule, the lower the number of nodes in the wave function of a given frontier level of an isolated chain, the larger the splitting of that level in a dimer (or larger clusters). Because in isolated π -conjugated chains, the LUMO wave function has usually one more node than the HOMO wave function, the LUMO splitting is expected to be smaller than the HOMO splitting. Qualitatively, for large clusters, this difference will translate into larger HOMO bandwidths, as will be discussed below. This feature is what has given rise to the conventional wisdom that in crystals or crystalline films of π -conjugated chains, the hole mobility is expected to be higher than the electron mobility.

Cofacial Configurations of Sexithienyl Clusters. Influence of intermolecular separation. We first consider perfectly cofacial dimers made of two sexithienyl molecules and examine the evolution of the electronic splittings of the HOMO and LUMO levels as a function of the distance between the molecular planes. Although fully cofacial configurations are rarely encountered in actual crystal structures, it is of interest to study such geometries because they provide a highly symmetric reference point and lead to the largest electronic splittings (here, for instance, 0.236 and 0.191 eV for the HOMO and LUMO levels, respectively, for an interchain distance of 4 Å).

The results are illustrated in Fig. 2. Consistent with our previous discussion, the HOMO splitting is calculated to be larger than the LUMO splitting whatever the interchain separation. The amplitudes of the electronic splittings are observed to decay exponentially when the interchain distance is increased; this simply translates the exponential decay in intermolecular overlap of the π -atomic orbitals when the two oligomers are pulled apart. An important result is that the electronic splittings vary by as much as a factor of three to four between 3.4 and 4.0

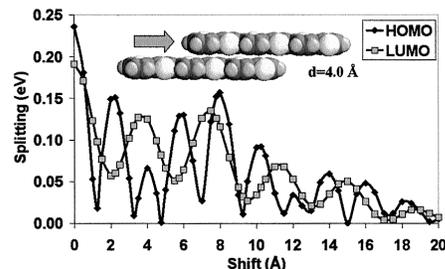


Fig. 3. Evolution of the INDO-calculated electronic splittings of the HOMO and LUMO levels in a dimer formed by two sexithienyl molecules separated by 4.0 Å as a function of the degree of translation of one molecule along its main chain axis.

Å, a range that corresponds to the typical intermolecular distances found in organic conjugated crystals and films (46, 47).

Influence of relative displacements. In many instances, cofacial packing involves the displacements of adjacent molecules along their long and/or short molecular axes. Fig. 3 describes the evolution of the HOMO and LUMO splittings in dimers where the top 6T molecule is translated along its main chain axis (while keeping the interchain distance fixed at 4 Å). The most interesting result is the appearance of strong oscillations in the values of the splitting, with a periodicity that is *different* for the HOMO and LUMO splittings; it is about twice as small for the HOMO as for the LUMO. The important consequence of this difference in oscillation period is that small translations can lead to situations where the electronic splitting is larger for the LUMO than for the HOMO and, hence, where electrons can be expected to be more mobile than holes. For instance, for a shift of about 1.5 Å, the reversal in the relative amplitude of the splittings is very significant: we calculate a LUMO splitting of 0.12 eV and a HOMO splitting of 0.02 eV.

The calculated evolutions can be rationalized from the shape of the HOMO and LUMO orbitals of a single 6T molecule. In the HOMO level, the distribution of the positive and negative linear combination of atomic orbital (LCAO) coefficients shows a change in the sign of the wave function every half monomer unit (see Fig. 4). This pattern leads to extrema in the calculated electronic splittings for degrees of translation corresponding to multiples of half the monomer unit size. Large electronic splittings are dominated by full bonding or antibonding interactions between the π -atomic orbitals localized over the carbon-carbon double bonds within the thiophene rings. In contrast, the minima are calculated for geometries where the double bonds of

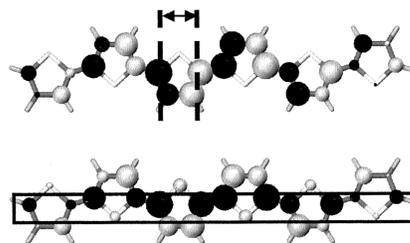


Fig. 4. Illustration of the LCAO bonding-antibonding pattern of the HOMO (Upper) and LUMO (Lower) levels in the sexithienyl molecule. The color and size of the circles are representative of the sign and amplitude of the LCAO coefficients, respectively; the dashed lines delimit half a monomer unit.

one oligomer are superimposed over the center of the thiophene rings or the inter-ring bonds of the other chain; in such configurations, the global overlap (and hence the HOMO splitting) is considerably reduced by the compensation of bonding and antibonding interactions between the double bonds of one chain and the two adjacent double bonds of the other chain.

The evolution of the LUMO splitting also displays maxima and minima; however, for small degrees of translation, these do not reach values as low as in the situation observed with the HOMO level. This finding is explained once again by considering the shape of the LUMO orbital. In this case, there is no sign change along the translation axis (see Fig. 4). This pattern systematically leads to dominant bonding (antibonding) overlaps in the LUMO (LUMO+1) level of the dimer, and hence to significant electronic splittings. Maxima (minima) are observed when the thiophene rings of one chain overlap the thiophene rings (the inter-ring bonds) of the second chain; the oscillation period of the curve is, thus, twice as large as that calculated for the HOMO splitting.

Note that there occurs an overall decrease in the HOMO and LUMO splittings for increasing translational shifts. This evolution simply results from the progressive reduction in the overall extent of spatial overlap between the two oligomers.

We now turn to the impact of translating the top oligomer along its *short* axis. As expected, the HOMO splitting is found to decay progressively when the molecule is shifted by up to 3.5 Å, whereas the LUMO splitting exhibits two minima for the same lateral displacement. Again, these evolutions can be rationalized by looking at the wave functions. The HOMO wave function does not change sign along the short axis; thus, the translation preserves dominant bonding (antibonding) interactions in the HOMO-1 (HOMO) level of the dimer; these interactions attenuate as the translational shift increases. In contrast, the antibonding character over the double bonds found in the LUMO level leads to the appearance of a minimum in the course of the translation.

Influence of ring orientation. In addition to the perfectly cofacial dimer situation where any two superimposed rings point to the same direction, we have also examined the dimer configuration where one oligomer is rotated by 180° along the long-chain axis. In this case, the molecular planes are still fully parallel, but superimposed rings point in opposite directions.

Taking an interchain distance of 4 Å, we calculate for the rotated geometry splittings of 0.078 and 0.142 eV for the HOMO and LUMO levels, respectively, to be compared with 0.236 and 0.190 eV for the cofacial dimer. The LUMO splitting has a similar order of magnitude in the two dimers because of the fact that the interactions between the β carbon atoms in the cofacial dimer are compensated for by the interaction between the sulfur atoms and the C-C single bonds in the rotated geometry. In contrast, the absence of electronic density on the sulfur atoms in the HOMO level prevents a similar compensation from occurring and leads to a significant reduction in splitting when going from cofacial to rotated geometry. Thus, this indicates another type of configuration for which electron mobilities can be favored over hole mobilities.

Influence of oligomer length. To make the discussion easy, it is useful to refer back to the case of the ethylene dimer that we described at the beginning of this section and then to consider an extension of the size of the molecule to go to longer polyenes. We find that the HOMO splittings decrease with chain length and saturate; the LUMO splittings increase and tend to a saturated value only slightly lower than that for the HOMO splittings.

These evolutions can be rationalized by the fact that, as chain length increases, the HOMO level gains an increasing number of nodes (in the polyene with n double bonds, the HOMO has $n - 1$ nodes); this contributes to decreasing the HOMO splitting,

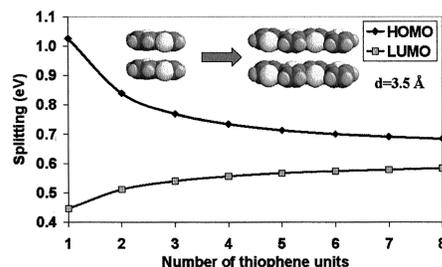


Fig. 5. Evolution of the INDO-calculated HOMO and LUMO splittings in cofacial dimers formed by two oligothiophenes separated by 3.5 Å as a function of the number of thiophene rings in the chains.

because of the appearance of an increasing number of antibonding interactions between the top and bottom molecules of the dimer. The situation is opposite for the LUMO level, for which there appears, with chain length, an increasing number ($n - 1$) of bonds over which the LUMO wave function is bonding. At the limit of long chains, the relative difference in the number of nodes between the HOMO and LUMO levels becomes increasingly smaller, hence the HOMO/LUMO splitting differences also become smaller.

The evolutions of the HOMO and LUMO splittings for oligothiophene dimers with chain lengths going from thiophene to octathiophene are given in Fig. 5 (interchain distance fixed here at 3.5 Å). The results are qualitatively similar to those in the polyene dimers and have the same explanation.

Influence of cluster size. We now discuss the evolution of the total HOMO and LUMO bandwidths formed by the interaction of the HOMO and LUMO levels in clusters containing from one to six sexithienyls stacked in a perfectly cofacial configuration, with interchain separations of 4 Å. The INDO-calculated splittings rapidly saturate with the size of the cluster. Most interestingly, the splittings follow a linear relationship when plotted as a function of $\cos[\pi/(n + 1)]$, with n the number of oligomers in the stack, see Fig. 6. Such a linear evolution is the one expected in the framework of tight-binding models, for which the total bandwidth for a one-dimensional stack is expressed as $4t \times \cos[\pi/(n + 1)]$. The excellent linear match indicates that the splittings calculated for large clusters at the INDO level are dominated by interactions between adjacent neighbors. Thus, in this context, the total valence and conduction bandwidths of an infinite one-dimensional stack can be estimated from a simple dimer calculation ($4t$ being then simply twice the total dimer splitting).

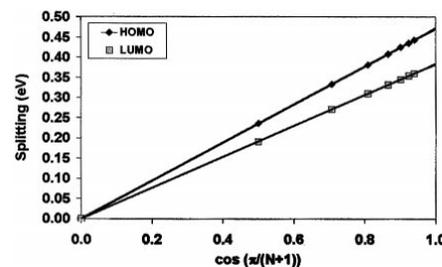


Fig. 6. Evolution of the INDO-calculated HOMO and LUMO splittings in cofacial stacks made of sexithienyl chains separated by 4.0 Å as a function of $\cos[\pi/(n + 1)]$, with n = the number of molecules in the stack.

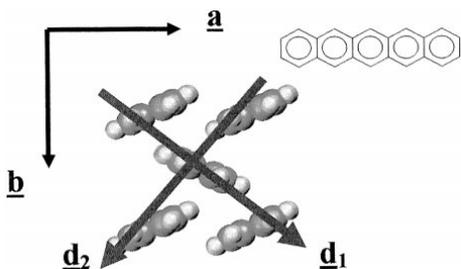


Fig. 7. Illustration of the herringbone packing of pentacene molecules (from ref. 55).

Hexabenzocorene. Hexabenzocoronene (HBC), $C_{42}H_{18}$, has recently received much attention because it displays a wide range of interesting structural and electrical properties (48–51). It is a discotic molecule made of 13 fused benzene rings and it possesses D_{6h} symmetry; HBC molecules substituted by saturated chains can be arranged into one-dimensional stacks in liquid crystalline phases, for which remarkable room temperature mobilities approaching $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ have been reported recently (52). The HBC crystal structure presents a columnar arrangement in which the molecules are tilted by 40° with respect to the column axis (47). Within a column, the distance between two molecular planes is 3.5 \AA ; this stacking is likely to induce strong interactions between the molecules and thus good transport properties along the columns; because the interactions between columns are very weak, we focus here on a single column.

The HOMO and LUMO levels of a single HBC molecule are doubly degenerate because of the D_{6h} symmetry. For comparison purposes, we first consider a perfectly cofacial dimer (in this case, the degenerate levels split in the same way). For the distance of 3.5 \AA between the molecular planes, the HOMO and LUMO splittings calculated for stacks of increasing size extrapolate to valence (HOMO) and conduction (LUMO) bandwidths that are extremely high: 1.93 and 1.13 eV , respectively.

We now turn to a dimer adopting the same configuration as in a column of the single crystal structure (47). With respect to the perfectly cofacial dimer, this configuration corresponds to sliding slightly the top molecule over the bottom one. In the displaced case, the degenerate HOMO levels lead to markedly different intermolecular interactions; the same is true for the degenerate LUMO levels. Considering the splittings for clusters of increasing size leads to valence and conduction bandwidths of 1.04 and 0.69 eV , respectively, as estimated by extrapolation from the evolution of the calculated bandwidths as a function of $\cos[\pi/(n+1)]$. Thus, going away from a perfectly cofacial stack leads to bandwidth reductions on the order of $40\text{--}45\%$. Despite this result, the valence and conduction bandwidths remain remarkably large; such a large valence bandwidth in the crystal is qualitatively consistent with the large one-dimensional mobilities reported for the discotic liquid crystal phases (52).

Oligoacenes. The crystal structures of oligoacenes containing 2, 3, and 5 rings (i.e., naphthalene, anthracene, and pentacene) are characterized by a layered herringbone packing (53–55), as illustrated in Fig. 7 for pentacene. Interestingly, significant HOMO and LUMO splittings are calculated not only along the a axis but also along the diagonal axes ($d1$ and $d2$ in Fig. 7), although the molecular planes of adjacent molecules along the latter form an angle of $\approx 50^\circ$ (55). Vanishingly small splittings are obtained from interactions among molecules located in adjacent layers (along c); this confirms that transport in oligoacene single

crystals is mostly two-dimensional (26). The total widths of the valence and conduction bands can be expressed from the transfer integrals calculated along the a , $d1$, and $d2$ directions (31).

The results show that, for each compound, the total widths of the valence and conduction bands, and hence to a first approximation, the electron and hole mobilities, are similar. They reach values higher than 0.6 eV in pentacene; these are consistent with recent experimental estimates on the order of 0.5 eV deduced from mobility measurements (26). Interestingly, in these herringbone-packed systems, both the valence and conduction bandwidths increase with chain length. This result contrasts with the trends obtained when considering cofacial stacks where the valence bandwidth decreases with chain length. These results demonstrate the subtle interplay between crystal packing and electronic splittings and emphasize that the latter cannot be assessed simply at the mere view of the crystalline structure.

Also, it is most important to realize that a simple comparison of the overall valence and conduction bandwidths can only provide a qualitative picture of the respective hole and electron mobilities. To determine the latter on a more quantitative basis, it is required to evaluate the three-dimensional band structures of the crystals under investigation; the curvatures (effective masses) at the top of the valence band and at the bottom of the conduction band directly impact the hole and electron mobilities. The three-dimensional band structures and mobilities of oligoacenes need to be evaluated. [We note that preliminary results for pentacene indicate a stronger curvature at the top of the valence band than at the bottom of the conduction band, thus pointing to a lower effective mass and higher mobility for holes than electrons (Y. C. Chen, R. Silbey, D.A.d.S.F., J.P.C., J.C., J.L.B., unpublished work); this is in agreement with the experimental data at low temperature; ref. 26].

Perylene. Perylene possesses a particular crystal structure in the sense that the molecules pack as displaced dimers that arrange themselves in a herringbone fashion (56). We have considered a perfect cofacial dimer of perylene as well as the dimer configuration present in the crystal structure. In the former case, the HOMO and LUMO splittings are both large (0.811 and 0.564 eV , respectively), even if, as expected for such a configuration, the LUMO splitting is lesser. In the crystal dimer configuration, the molecular planes remain parallel, but there occur displacements along both the long and short axes. These displacements result in a marked reduction of the LUMO splitting and, to an even larger extent, of the HOMO splitting; they become 0.188 and 0.067 eV , respectively, with the HOMO splitting nearly three times as small as the LUMO splitting. Thus, as described earlier, lateral displacements of one dimer partner over the other can lead to the reversal of the relative HOMO/LUMO splitting ratio. When taking into account the herringbone packing of the dimers (details of these calculations will be presented elsewhere), we found that the conduction band is 0.55 eV wide, and the valence band is 0.40 eV wide.

Field-effect mobility data have been recently reported by Batlogg and coworkers (57) for ultra-pure perylene crystals. At low temperature, the electron mobility is on the order of $10^2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, whereas the hole mobility is about 25 times lower. At room temperature, the electron transport seems to remain band-like and large, $\approx 5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$; the hole transport switches to a hopping regime around 250 K . Batlogg and coworkers (58) concluded that their experimental results “overthrow the dogma that electron field-effect mobilities in organic semiconductors are much smaller than hole mobilities.” The theoretical results described in the present work are qualitatively consistent with the experimental data and provide an explanation of why this dogma has indeed no reason to be valid.

Conclusion

In this work, we have illustrated how the amplitude of the transfer integrals that govern charge transport in organic conjugated materials is highly sensitive to various aspects of molecular packing. In the fully π -conjugated systems investigated here, the largest splittings for the HOMO and LUMO levels are found consistently calculated for perfectly cofacial configurations; in this case, hole mobilities are expected to be higher than electron mobilities.

However, from a detailed examination of molecular orbital shapes and interactions, it is observed that specific arrangements can promote higher mobilities for electrons than for holes. This is, for instance, the case in perylene, which confirms that one can abandon the “dogma” according to which organic semiconductors necessarily have smaller electron mobilities than hole mobilities.

Thus, quantum-chemical calculations seem to be a useful tool to characterize the *intrinsic* transport properties of organic semiconductors and to design materials with enhanced electron and hole mobilities.

We thank B. Batlogg, J. H. Schön, and R. Silbey for stimulating discussions. The work at Arizona is partly supported by the Office of Naval Research, National Science Foundation Grant CHE-0078819, the Petroleum Research Fund, the Department of Energy, and the IBM Shared University Research program. The work in Mons is partly supported by Belgian Federal Government Grant PAI 4/11, the European Commission Training and Mobility of Researchers project LAMINATE, and Fonds National de la Recherche Scientifique (FNRS/FRFC). J.C. is an FNRS Research Associate; J.Ph.C. holds a scholarship from the Fonds pour la Formation et la Recherche pour l'Industrie et l'Agriculture (FRIA). D.A.d.S.F. is supported by the Brazilian agency Comissao de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior.

- Garnier, F., Hajlaoui, R., Yassar, A. & Srivastava, P. (1994) *Science* **265**, 1684–1686.
- Katz, H. E. (1997) *J. Mater. Chem.* **7**, 369–376.
- Horowitz, G. (1998) *Adv. Mater.* **10**, 365–377.
- Nelson, S. F., Lin, Y. Y., Gundlach, D. J. & Jackson, T. N. (1998) *Appl. Phys. Lett.* **72**, 1854–1856.
- Sirringhaus, H., Brown, P. J., Friend, R. H., Nielsen, M. N., Bechgaard, K., Langeveld-Voss, B. M. W., Spiering, A. J. H., Janssen, R. A. J., Meijer, E. W., Herwig, P. & de Leeuw, D. M. (1999) *Nature (London)* **401**, 685–688.
- Katz, H. E., Lovinger, A. J., Johnson, J., Kloc, C., Siegrist, T., Li, W., Lin, Y. Y. & Dodabalapur, A. (2000) *Nature (London)* **404**, 478–480.
- Bao, Z. (2000) *Adv. Mater.* **12**, 227–230.
- Gelinck, G. H., Geuns, T. C. T. & de Leeuw, D. M. (2000) *Appl. Phys. Lett* **77**, 1487–1489.
- Tang, C. W. & Van Slyke, S. A. (1987) *Appl. Phys. Lett.* **51**, 913–915.
- Burroughes, J. H., Bradley, D. D. C., Brown, A. R., Marks, R. N., Friend, R. H., Burn, P. L. & Holmes, A. B. (1990) *Nature (London)* **347**, 539–541.
- Sheats, J. R., Antoniadis, H., Hueschen, M., Leonard, W., Miller, J., Moon, R. & Roitman, D. & Stocking, A. (1996) *Science* **273**, 884–888.
- Friend, R. H., Burroughes, J. & Shimoda, T. (1999) *Physics World* **June**, 35–40.
- Friend, R. H., Gymer, R. W., Holmes, A. B., Burroughes, J. H., Marks, R. N., Taliani, C., Bradley, D. D. C., dos Santos, D. A., Brédas, J. L., Lögdlund, M. & Salaneck, W. R. (1999) *Nature (London)* **397**, 121–128.
- Sariciftci, N. S., Smilowitz, L., Heeger, A. J. & Wudl, F. (1992) *Science* **258**, 1474–1476.
- Halls, J. J. M., Walsh, C. A., Greenham, N. C., Marseglia, E. A., Friend, R. H., Moratti, S. C. & Holmes, A. B. (1995) *Nature (London)* **376**, 498–500.
- Yu, G., Wang, J., McElvain, J. & Heeger, A. J. (1998) *Adv. Mater.* **17**, 1431–1434.
- Brabec, C. J., Sariciftci, N. S. & Hummelen, J. C. (2001) *Adv. Funct. Mater.* **11**, 15–26.
- Sirringhaus, H., Kawase, T., Friend, R. H. & Shimoda, T. (2000) *Science* **290**, 2123–2126.
- Dodabalapur, A., Bao, Z., Makhija, A., Laquindam, J. G., Raju, V. R., Feng, Y., Katz, H. E. & Rogers, J. (1998) *Appl. Phys. Lett.* **73**, 142–144.
- Sirringhaus, H., Tessler, N. & Friend, R. H. (1998) *Science* **280**, 1741–1744.
- Schön, J. H., Dodabalapur, A., Kloc, C. & Batlogg, B. (2000) *Science* **290**, 963–965.
- Greenham, N. C., Moratti, S. C., Bradley, D. D. C., Friend, R. H. & Holmes, A. B. (1993) *Nature (London)* **365**, 628–630.
- Laquindam, J. G., Katz, H. E., Lovinger, A. J. & Dodabalapur, A. (1996) *Chem. Mater.* **8**, 2542–2544.
- Gundlach, D. J., Lin, Y. Y., Jackson, T. N., Nelson, S. F. & Schlom, D. G. (1997) *IEEE Electron. Device Lett.* **18**, 87–89.
- Fichou, D. (2000) *J. Mat. Chem.* **10**, 571–588.
- Schön, J. H., Kloc, C. & Batlogg, B. (2000) *Science* **288**, 2338–2340.
- Schön, J. H., Berg, S., Kloc, C. & Batlogg, B. (2000) *Science* **287**, 1022–1023.
- Schön, J. H., Kloc, C., Dodabalapur, A. & Batlogg, B. (2000) *Science* **289**, 599–601.
- Schön, J. H., Kloc, C. & Batlogg, B. (2000) *Science* **406**, 702–704.
- Schön, J. H. (2001) *Synt. Met.* **122**, 157–160.
- Cornil, J., Calbert, J. P. & Brédas, J. L. (2001) *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 1250–1251.
- Cornil, J., Beljonne, D., Calbert, J. P. & Brédas, J. L. (2001) *Adv. Mater.* **13**, 1053–1067.
- Schön, J. H., Kloc, C. & Batlogg, B. (2001) *Phys. Rev. Lett.* **86**, 3843–3846.
- Haddon, R. C., Siegrist, T., Fleming, R. M., Bridenbaugh, P. M. & Laudise, R. A. (1995) *J. Mater. Chem.* **5**, 1719–1724.
- Horowitz, G., Hajlaoui, R., Bourguiga, R. & Hajlaoui, M. (1999) *Synt. Met.* **101**, 401–404.
- Marcus, R. A. (1993) *Rev. Mod. Phys.* **65**, 599–610.
- Sakanoue, K., Motoda, M., Sugimoto, M. & Sakaki, S. (1999) *J. Phys. Chem.* **103**, 5551–5556.
- Malagoli, M. & Brédas, J. L. (2000) *Chem. Phys. Lett.* **327**, 13–17.
- Li, X. Y., Tang, X. S. & He, F. C. (1999) *Chem. Phys.* **248**, 137–146.
- Horowitz, G. & Hajlaoui, M. E. (2000) *Adv. Mater.* **12**, 1046–1050.
- Torsi, L., Dodabalapur, A., Rothberg, L. J., Fung, A. W. P. & Katz, H. E. (1998) *Phys. Rev. B Condens. Matter* **57**, 2271–2275.
- Dewar, M. J. S., Zoebisch, E. G., Healy, E. F. & Stewart, J. J. P. (1985) *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 3902–3909.
- Ridley, J. & Zerner, M. C. (1973) *Theor. Chim. Acta* **32**, 111–134.
- Zerner, M. C., Loew, G. H., Kichner, R. F. & Mueller-Westerhoff, U. T. (1980) *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 589–599.
- Newton, M. D. (2000) *Int. J. Quant. Chem.* **77**, 255–263.
- Li, X. C., Sirringhaus, H., Garnier, F., Holmes, A. B., Moratti, S. C., Feeder, N., Clegg, W., Teat, S. J. & Friend, R. H. (1998) *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 2206–2207.
- Goddard, R., Haenel, M. W., Herndon, W. C., Krüger, C. & Zander, M. (1995) *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 30–41.
- Müller, M., Kübel, C. & Müllen, K. (1998) *Chem. Eur. J.* **4**, 2099–2109.
- Herwig, P., Kayser, C. W., Müllen, K. & Spiess, H. W. (1996) *Adv. Mater.* **8**, 510–513.
- van de Craats, A. M., Warman, J. M., Müllen, K., Geerts, Y. & Brand, J. D. (1998) *Adv. Mater.* **10**, 36–38.
- Keil, M., Samori, P., dos Santos, D. A., Kugler, T., Stafström, S., Brand, J. D., Müllen, K., Brédas, J. L., Rabe, J. B. & Salaneck, W. R. (2000) *J. Phys. Chem. B* **104**, 3967–3975.
- van de Craats, A. M., Warman, J. M., Fechtenkötter, A., Brand, J. D., Harbison, M. A. & Müllen, K. (1999) *Adv. Mater.* **11**, 1469–1472.
- Ponomarev, V. I., Filipenko, O. S. & Atovmyan, L. O. (1976) *Kristallografiya* **21**, 392–394.
- Brock, C. P. & Dunitz, J. D. (1990) *Acta Crystallogr. B* **46**, 795–806.
- Holmes, D., Kumaraswamy, S., Matzger, A. J. & Vollhardt, K. P. C. (1999) *Chem. Eur. J.* **5**, 3399–3412.
- Camerman, A. & Trotter, J. (1964) *Proc. R. Soc. London* **279**, 129–146.
- Schön, J. H., Kloc, C. & Batlogg, B. (2000) *Appl. Phys. Lett.* **77**, 3776–3778.

The Vibrational Reorganization Energy in Pentacene: Molecular Influences on Charge Transport

Nadine E. Gruhn
Demetrio A. da Silva Filho
Tonja G. Bill
Massimo Malagoli
Veaceslav Coropceanu
Antoine Kahn
Jean-Luc Brédas

The Vibrational Reorganization Energy in Pentacene: Molecular Influences on Charge Transport

Nadine E. Gruhn¹, Demetrio A. da Silva Filho¹, Tonja G. Bill¹, Massimo Malagoli¹, Veaceslav Coropceanu¹, Antoine Kahn², and Jean-Luc Brédas^{1*}

¹Department of Chemistry, The University of Arizona, Tucson, Arizona 85721

²Department of Electrical Engineering, Princeton University, Princeton, New Jersey 08544

RECEIVED DATE (will be automatically inserted after manuscript is accepted)

Oligoacenes in general and pentacene in particular (see structure in Figure 1) are currently the object of much interest following a number of recent important discoveries by Batlogg and co-workers¹⁻³. In this Communication, our focus is on elucidating the origins of the large intrinsic carrier mobilities found in pentacene single crystals¹.

In π -conjugated systems, a strong coupling exists between the geometric and electronic structures which control transport properties.⁴ Charge injection or electronic excitation processes lead to geometry relaxations, which in turn modify the electronic structure.⁵ In a transport regime corresponding to hopping, such as that often operational around room temperature in π -conjugated systems,⁶ this coupling leads to a localization of the charge carriers on individual molecules for a sufficient time that the nuclei can relax to the optimal geometry of the charged state.⁷ At the microscopic level, the charge transport mechanism can then be described as involving a self-exchange electron transfer from a charged oligomer to an adjacent neutral oligomer.

In the context of semiclassical electron transfer theory and extensions thereof,⁸ there are two major parameters that determine self-exchange electron transfer rates and ultimately charge mobility: (i) the electronic coupling (transfer integral) between adjacent molecules, which needs to be maximized; we have recently shown the electronic couplings to be large for pentacene, leading to electron and hole bandwidths on the order of 0.5 eV;⁹ and (ii) the reorganization energy λ , which needs to be small for efficient transport. The reorganization energy for self exchange essentially corresponds to the sum of geometry relaxation energies upon going from the neutral-state geometry to the charged-state geometry and vice-versa. These two portions of λ are typically nearly identical to one another.¹⁰ We note that there have been recent attempts to design functionalized pentacenes to influence the solid-state order and electronic coupling.^{11,12}

Here, we discuss the reorganization energy in pentacene on the basis of a joint experimental and theoretical study of pentacene ionization. We have carried out high-resolution gas-phase photoelectron spectroscopy (PES) measurements,¹³ semi-empirical INDO (Intermediate Neglect of Differential Overlap) calculations, and first-principles correlated quantum-mechanical calculations^{14,15} at MP2 and Density Functional Theory levels.

The vibrational (or inner-sphere) reorganization energy λ_v of a *single* molecule (with self-exchange $\lambda \approx 2\lambda_v$) can be determined by analysis of its gas-phase photoelectron spectrum.¹⁶ Vibrational structure present in an ionization band can be analyzed to provide values of a distortion parameter (the Huang-Rhys factor, S) that is related to λ_v by:¹⁶

$$\lambda_v = \sum_k S_k h \nu_k \quad (1)$$

where h is Planck's constant and ν_k is the vibrational frequency of the k th vibrational mode. The results of this type of analysis have recently been reported for other organic molecules¹⁷ and for the ionization from a very localized metal-hydride σ bond.¹⁸ λ_v can also be derived from other types of spectroscopy,¹⁹⁻²¹ particularly resonance Raman,^{22,23} or from the temperature dependence of electron transfer rate constants.^{24,25} Compared to these methods, PES has the benefit that separating λ_v from solvent reorganization energy is not necessary.

The gas-phase photoelectron spectrum of pentacene is shown in Figure 1 with the INDO simulated spectrum; the agreement between theory and experiment is remarkable; it provides for a detailed interpretation of the experimental peaks and lends support for our previous use of INDO to study oligoacenes.⁹

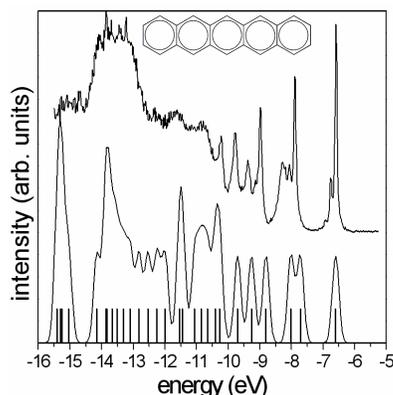


Figure 1. Gas-phase photoelectron spectrum of pentacene (top); INDO energy levels and corresponding simulated spectrum (bottom); the vertical bars refer to the calculated energies of the molecular orbitals.

The first ionization corresponds to removal of an electron from the highest occupied ($3b_{2g}$) orbital. It is measured to have a vertical and adiabatic ionization energy of 6.589 ± 0.001 eV and is well separated from the other ionizations of the molecule. The first ionization energy of pentacene has previously been reported as 6.64²⁶ and 6.74 eV.²⁷ Several ionizations contain partially resolved vibrational fine structure. A close-up of the first ionization that shows this structure in more detail is shown in Figure 2.

*To whom correspondence should be addressed. E-mail: jlbredas@u.arizona.edu

The data of Figure 2 has been deconvoluted using a series of asymmetric Gaussians²⁸ to allow quantitative analysis of this structure. The first ionization band clearly exhibits a high frequency progression (ν_2) of $1347 \pm 33 \text{ cm}^{-1}$. The frequency of ν_2 is in the region of the C-C stretching modes observed in the Raman spectrum of neutral pentacene.²⁹ The intensities of this progression resembles a Poisson distribution:

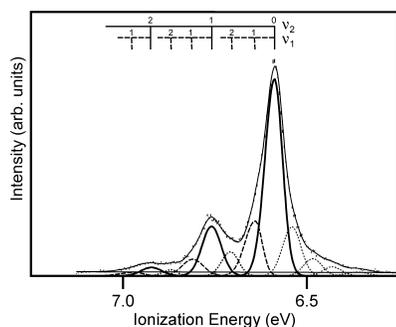


Figure 2. High resolution close-up of the first ionization of pentacene.

$$I_n = \frac{S^n}{n!} e^{-S} \quad (2)$$

where I_n is the intensity of the n^{th} vibrational band. The best fit yields $S_2 = 0.251$. There is also contribution from one or more lower frequency vibrations that accounts for about 30% of the integral intensity. This contribution can be modeled to fit the experimental data with a frequency progression (ν_1) of $483 \pm 61 \text{ cm}^{-1}$. All the Gaussian peaks shown with light dotted line in Figure 2 that are at lower ionization energy than the vertical ionization follow a Boltzmann distribution of intensities; they are attributed to hot bands resulting from the population of excited vibrational levels in the ground state of the molecule at the temperatures at which the data were collected ($505 \pm 5 \text{ K}$). The best fit to the harmonic model (Eq.2) yields S_1 for ν_1 of 0.279, but the agreement is not as good as for the high frequency progression. This value is most likely an upper limit estimate, since non-adiabatic contributions are also possible. The structure of the ionization manifold at higher energy than the vertical ionization is somewhat complicated by the fact that the vibrational progressions and hot bands of neighboring components partially overlap.

Analysis using equation 1 and the frequencies and S values listed above gives a contribution to λ_v from ν_2 of $0.042 \pm 0.002 \text{ eV}$, and the structure modeled with ν_1 contributes $0.017 \pm 0.002 \text{ eV}$. The total experimentally derived λ_v value for pentacene is then $0.059 \pm 0.002 \text{ eV}$. For comparison, λ_v for other organic molecules measured in the same way¹⁷ range from $0.158 \pm 0.004 \text{ eV}$ for dibenzo[a,c]anthracene (which also contains five fused rings similar to pentacene) to $0.180 \pm 0.005 \text{ eV}$ for 1,10-phenanthroline (which contains three fused rings). The higher symmetry and resultant more delocalized nature of the orbital from which an electron is being removed from pentacene will lead to a lower λ_v .

The quantum-mechanical geometry optimizations at the B3LYP, BHandHLYP, and MP2 level (with 6-31G** or equivalent basis sets) provide consistent results. They indicate that the bond-length modifications on going from neutral to

positively charged pentacene are on the order of 0.01 \AA with maximum changes of at most 0.02 \AA . The three methods provide λ_v energies of 0.049, 0.089, and 0.023 eV (both for relaxation of the cation state and for relaxation of the neutral state); these results bracket the experimental value, with the closest match obtained at the B3LYP level. We can compare the B3LYP reorganization energy calculated for pentacene to that calculated for an extensively exploited hole-transport material, TPD¹⁰. The pentacene result, $\lambda = (2 \times 0.049 =) 0.098 \text{ eV}$, is three times as small as that for TPD, 0.29 eV ¹⁰. Interestingly, the B3LYP λ values for the substituted pentacenes of Refs. 11-12 are about 50% higher than in pentacene itself.

Thus, the reorganization energy upon positive ionization of pentacene is determined both experimentally and theoretically to be remarkably low. This is an important element that, together with the large electronic couplings, allows one to rationalize the extremely high hole mobilities recently measured in pentacene.

Acknowledgements. This work has been partly supported by NSF (CHE-0078819 and DMR-0097133), ONR, NREL, PRF, and the IBM-SUR program. D.A.F. is supported by the Brazilian agency CAPES. We thank R. Silbey, J. Cornil, J.Ph. Calbert, and X. Amashukeli for stimulating discussions.

Supporting Information Available. Experimental details (PDF). This material is available free of charge via the internet at <http://pubs.acs.org>.

- (1) Schön, J.H.; Berg, S.; Kloc, Ch.; Batlogg, B. *Science*, **2000**, *287*, 1022.
- (2) Schön, J.H.; Kloc, Ch.; Batlogg, B. *Nature*, **2000**, *406*, 702.
- (3) Schön, J.H. Kloc, Ch.; Dodabalapur, A.; Batlogg, B. *Science*, **2000**, *289*, 599.
- (4) Su, W.P.; Schrieffer, J.R.; Heeger, A.J. *Phys. Rev. Lett.* **1979**, *42*, 1698; Brédas, J.L.; Street, G.B. *Acc. Chem. Res.* **1985**, *18*, 209.
- (5) Brédas, J.L.; Cornil, J.; Beljonne, D.; dos Santos, D.A.; Shuai, Z. *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 267.
- (6) Schön, J.H.; Kloc, Ch.; Batlogg, B. *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *86*, 3843.
- (7) Duke, C.B.; Schein, L. *Physics Today* **1980**, February, p. 42.
- (8) Marcus, R.A. *Rev. Mod. Phys.* **1993**, *65*, 599; Silbey, R.; Jortner, J.; Rice, S.A.; Vala, M.T. *J. Chem. Phys.* **1965**, *42*, 733.
- (9) Cornil, J.; Calbert, J.Ph.; Brédas, J.L. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1250; Brédas, J.L.; Calbert, J.P.; da Silva Filho, D.A.; Cornil, J.; *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2002**, *99*, 5804.
- (10) Malagoli, M.; Brédas, J.L. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *327*, 13.
- (11) Anthony, J.E.; Brooks, J.S.; Eaton, D.L.; Parkin, S.R. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9482.
- (12) Anthony, J.E.; Eaton, D.L.; Parkin, S.R. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 15.
- (13) See Supporting Information for experimental details.
- (14) The UPS spectrum is simulated on the basis of INDO calculations according to the procedure detailed in Cornil, J. et al. *Chem. Mat.* **1999**, *11*, 2436; the theoretical energy scale is here compressed by a factor of 1.2. To estimate the reorganization energy, we have followed the methodology of Ref. 10.
- (15) *Gaussian 98* (Revision A.7), Frisch, M.J. et al. Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **1998**.
- (16) Closs, G.L.; Miller, J.R. *Science* **1988**, *240*, 440.
- (17) Amashukeli, X.; Winkler, J.; Gray, H.; Gruhn, N.E.; Lichtenberger, D.L. *J. Phys. Chem. B* **2002**, in press.
- (18) Lichtenberger, D.L.; Gruhn, N.E.; Rai-Chaudhuri, A.; Renshaw, S.K.; Gladysz, J.A.; Jiao, H.; Seyler, J.; Igau, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1417.
- (19) Cornil, J.; Deljonne, D.; Heller, C.M.; Campbell, I.H.; Laurich, B.K.; Smith, D.L.; Bradler, D.D.C.; Mullen, K.; Brédas, J.L. *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *278*, 139.
- (20) Gamelin, D.R.; Randall, D.W.; Hay, M.T.; Houser, R.P.; Mulder, T.C.; Canters, G.W.; de Vries, S.; Tolman, W.B.; Lu, Y.; Solomon, E.I. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5246.
- (21) Nelsen, S.F.; Trieber, D.A., II; Ismagilov, R.F.; Teki, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5684.
- (22) Kelley, A.M. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 6891.
- (23) Hupp, J. T.; Williams, R.D. *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 808.
- (24) Di Bilio, A.J.; Hill, M.G.; Bonander, N.; Karlsson, B.G.; Villahermosa, R.M.; Malmstrom, B.G.; Winkler, J.R.; Gray, H.B. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 9921.
- (25) Kobori, Y.; Yago, T.; Akiyama, K.; Tero-Kubota, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9722.
- (26) Clark, P.A.; Brogli, F.; Heilbronner, E. *Helv. Chim. Acta* **1972**, *55*, 1415.
- (27) Boschi, R.; Murrell, J.N.; Schmidt, W. *Discuss. Faraday Soc.* **1972**, *54*.
- (28) Lichtenberger, D.L.; Copenhaver, A.S. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1990**, *50*, 335.(29) Colangi, L.; Mennella, V.; Baratta, G.A.; Bussoletti, E.; Strazzulla, G. *Astrophys. J.* **1992**, *396*, 369.
- (29) Colangi, L.; Mennella, V.; Baratta, G.A.; Bussoletti, E.; Strazzulla, G. *Astrophys. J.* **1992**, *396*, 369.

Hole- and Electron-Vibrational Couplings in Oligoacene Crystals: Intramolecular Contributions

V. Coropceanu
Massimo Malagoli
D. A. da Silva Filho
Tonja G. Bill
Nadine E. Gruhn
Jean-Luc Brédas

Hole- and Electron-Vibrational Couplings in Oligoacene Crystals: Intramolecular Contributions

V. Coropceanu, M. Malagoli, D. A. da Silva Filho, N. E. Gruhn, T. G. Bill, and J. L. Brédas

Department of Chemistry, The University of Arizona, Tucson, Arizona, 85721-0041

(Received 7 June 2002; published 20 December 2002)

The hole-vibrational coupling is reported for anthracene, tetracene, and pentacene on the basis of a joint experimental and theoretical study of ionization spectra using high-resolution gas-phase photoelectron spectroscopy and first-principles correlated quantum-mechanical calculations. The hole-vibrational coupling is found to be significantly smaller than the electron-vibrational coupling in the case of these oligomers; however, both quantities are predicted to converge to the same value when increasing the chain length.

DOI: 10.1103/PhysRevLett.89.275503

PACS numbers: 63.20.Kr, 31.15.Ar, 33.60.Cv

Molecular organic semiconductors in general and oligoacenes, in particular, are currently the object of much interest because of their potential applications in (opto)electronic devices [1,2]. Understanding the charge transport mechanism of these materials is a key point for device design and performance.

The experimental data point towards the necessity of applying polaronic concepts in order to rationalize the electrical properties of organic semiconductors [3,4]. The observed crossover from coherent bandlike charge transport at low temperatures to incoherent hopping motion at high temperatures [3,5] is in line with general predictions of the small polaron theory [6–8]. The electron-phonon mechanism has also been invoked to explain the electric field dependence of the charge-carrier mobilities [3,9]. Interactions with both inter- and intramolecular vibrations, which act separately or simultaneously, have been considered in the construction of polaron models. However, a detailed knowledge of the carrier-phonon coupling constants, needed for the complete understanding of the charge transport in oligoacenes, is still lacking.

In the case of organic molecular crystals with weak van der Waals intermolecular interactions, the contribution of intramolecular vibrations to the dimensionless carrier-phonon coupling constant can be estimated from [10]:

$$\lambda_{e-v} = N(E_F) \sum_i \frac{1}{4\pi^2 M_i \nu_i^2} \left(\frac{\partial h_{kk}}{\partial Q_i} \right)^2. \quad (1)$$

Here, $N(E_F)$ is the density of states at the Fermi level (per molecule and per spin) that is determined by the *intermolecular* electronic coupling between π levels [10]. The second term represents a summation over *intramolecular* vibrations; ν_i and M_i are the frequency and the reduced mass of the vibrational mode Q_i , respectively; $\partial h_{kk}/\partial Q_i$ is the diagonal vibronic matrix element for the electron (hole) state k , which can be approximated as the lowest unoccupied molecular orbital (highest occupied molecular orbital).

At the microscopic level, the charge transport mechanism can be described as a self-exchange electron transfer process from a charged oligomer to an adjacent neutral oligomer. In the context of electron transfer theory, the second term in Eq. (1) represents Marcus intramolecular reorganization energy λ_{reorg} [11]. The reorganization energy essentially corresponds to the sum of the geometry relaxation energies when going from the neutral-state geometry to the charged-state geometry ($\lambda_{\text{rel}}^{(1)}$) and vice-versa ($\lambda_{\text{rel}}^{(2)}$) [4]. These two contributions to λ_{reorg} are typically nearly identical [12]. Thus, λ_{reorg} is a measure of the strength of the hole-phonon or electron-phonon interaction and provides a direct link between the geometric and electronic structure and the transport properties of the material.

In this Letter, we discuss the strength of the hole-phonon interaction in anthracene, tetracene, and pentacene on the basis of a joint experimental and theoretical study of the fine structure of the ionization spectrum. We have carried out high-resolution gas-phase ultraviolet photoelectron spectroscopy (UPS) measurements and performed first-principles correlated quantum-mechanical calculations at the density functional theory (DFT) level [13].

The relaxation energy λ_{rel} of an isolated molecule (with $\lambda_{\text{rel}} \approx \lambda_{\text{reorg}}/2$) can be determined by analysis of its gas-phase UPS spectrum [14]. The vibrational structure present in an ionization band can be analyzed to provide the values of the Huang-Rhys factors, S , which in the framework of the harmonic oscillator model are related to λ_{rel} by:

$$\lambda_{\text{rel}} = \sum S_k h \nu_k, \quad (2)$$

where h is Planck's constant.

The He I gas-phase UPS spectra were recorded on an instrument built around a 36 cm radius hemispherical analyzer (McPherson, 10 cm gap) with photon sources, counter interface, and collection methods that have been described elsewhere [15]. The argon $^2P_{3/2}$ ionization at

15.759 eV was used as an internal calibration lock of the energy, and the $\text{CH}_3\text{I}^2E_{1/2}$ ionization at 9.538 eV provided an external calibration of the energy scale. The instrument resolution (measured as the FWHM of the argon $^2P_{3/2}$ ionization) was 0.018–0.028 eV during data collection. The sample cell temperature was monitored with a K -type thermocouple passed through a vacuum feed through and attached directly to the ionization cell. The pentacene sample was provided by Kahn (Princeton) and used with no additional purification. Samples of anthracene (99 + %) and tetracene (98%) were purchased from Aldrich and used as received. There was no evidence of decomposition or contamination either in the gas phase or as a solid residue for any of the samples. The data were collected at $100 \pm 10^\circ\text{C}$ for anthracene, $180 \pm 10^\circ\text{C}$ for tetracene, and $235 \pm 5^\circ\text{C}$ for pentacene. The spectra are intensity corrected according to the analyzer intensity function.

The gas-phase photoelectron spectra of anthracene, tetracene, and pentacene are shown in Fig. 1. The spectra are, in general, similar to those previously reported [16,17] although the reported first ionization energies can differ from those measured here by up to 0.2 eV.

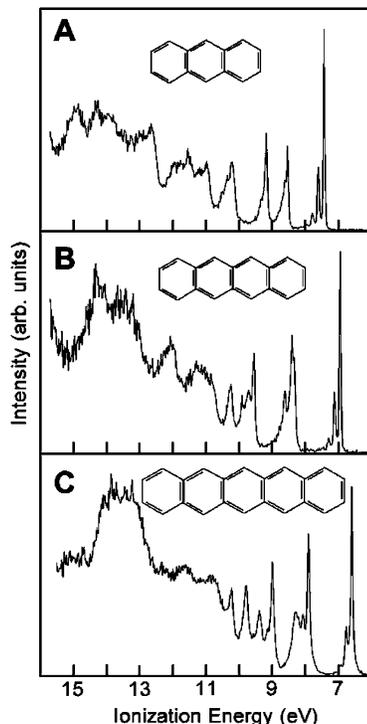


FIG. 1. Gas-phase He I UPS spectra of anthracene (A), tetracene (B), and pentacene (C).

275503-2

The first ionizations are measured to have vertical energies of 7.421 eV for anthracene, 6.939 eV for tetracene, and 6.589 eV for pentacene (all vertical ionization energies are ± 0.001 eV). For each molecule, several ionizations, including the first ionization, contain partially resolved vibrational fine structure. Closeups of the first ionizations that show this structure in more detail are given in Fig. 2. The data shown in this figure have been deconvoluted using a series of asymmetric Gaussians to allow a quantitative analysis of the vibrational structures [18]; the information coming from these fits is given in Table I.

The first ionization of each molecule clearly exhibits a high-frequency progression of about 0.17 eV ($\approx 1400\text{ cm}^{-1}$) which lies in the region expected for C–C stretching modes. The intensities of this progression resembles a Poisson distribution:

$$I_n = \frac{S^n}{n!} e^{-S}, \quad (3)$$

where I_n is the intensity of the n th vibrational band. There

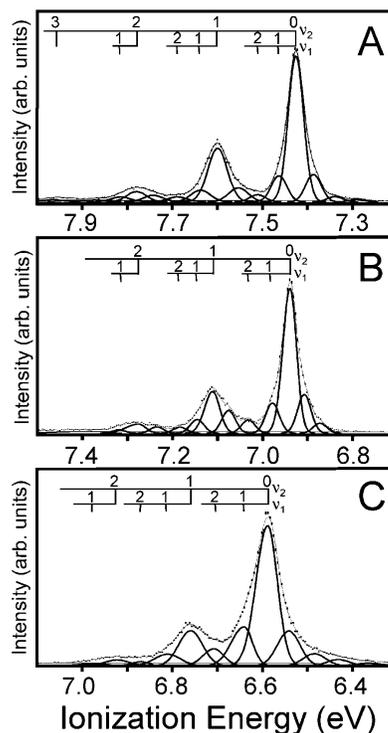


FIG. 2. High resolution closeups of the first ionizations of anthracene (A), tetracene (B), and pentacene (C). The Gaussians used for the deconvolution are shown with a thick solid line. The thin solid lines represent the overall fit, while the dots correspond to the experimental data.

275503-2

TABLE I. Vibrational energies, ν (meV), Huang-Rhys factors, S , and relaxation energies, λ_{rel} (meV), obtained from the analysis of the UPS spectra of anthracene, tetracene, and pentacene. The λ_{rel} values between parentheses for pentacene are explained in the text.

	Anthracene			Tetracene			Pentacene		
	ν (meV)	S	λ_{rel} (meV)	ν (meV)	S	λ_{rel} (meV)	ν (meV)	S	λ_{rel} (meV)
Mode 1	42.3	0.182	7.7	40.9	0.184	7.6	59.9	0.279	16.7 (7.7)
Mode 2	173.3	0.358	62.0	174.1	0.294	51.2	167.1	0.251	41.9
Total			69.7			58.8			58.6 (49.6)

is also a contribution from one or more lower frequency vibrations. The spectral fits shown in Fig. 2 with the numerical values given in Table I were performed using one additional lower frequency vibrational mode to model the additional vibrational structure and hot bands of the first ionizations [19]. For all three molecules, the largest contribution to λ_{rel} is from the higher energy vibrational frequency. The contribution of the second mode is equal for anthracene and tetracene and accounts for about 11%–13% of the total intensity; in pentacene, this contribution rises up to 30%. However, in the case of pentacene, the fit to the harmonic model for the lower frequency is not as good as for the high-frequency progression; this suggests that other contributions, for instance, from nonadiabatic interactions, are also present. Therefore, the reorganization energy for pentacene has been corrected (values given in parentheses in Table I) by assuming the same contribution for the lower frequency mode as in anthracene and tetracene (the corrected values for pentacene will be used in the remainder of this work as they provide very consistent results).

The quantum-mechanical geometry optimizations have been performed at the DFT-B3LYP level using the 6-31G** basis sets. The bond-length modifications on going from the neutral to the electron- and hole-doped oligomers show a consistent trend along the series. Anthracene shows the largest geometry relaxations, with changes in C–C bond lengths on the order of 0.020 Å. This value is reduced to 0.015 and 0.010 Å in tetracene and pentacene, respectively. The geometry distortions, as well as the changes in Mulliken population, are sizeable over the whole oligomers, indicating that even for the larger oligomer, pentacene, the molecular size is still smaller than the molecular polaron extension. The theoretical estimates of the relaxation energies of the cation state and of the neutral state as obtained from the calculations of the adiabatic potential surfaces are collected in Table II. A second estimate, which provides as well the partition of the total relaxation (reorganization) energy into the contributions from each vibrational mode, has been obtained on the basis of a normal-mode analysis:

$$\lambda_{\text{rel}} = \sum 2\pi^2 \nu_i^2 M_i (\Delta Q_i)^2. \quad (4)$$

Here, ΔQ_i is the change in normal coordinate between the neutral and ionized molecules. As seen from Table II, the results obtained from both methods are in excellent mu-

tual agreement. The normal-mode calculations further confirm the experimental finding that a major contribution to the reorganization energy is provided by high-frequency modes. In the case of anthracene, for instance, five modes in the range 150–200 meV account for 99% of the total relaxation energy.

We now turn to an estimate of the dimensionless hole-vibrational coupling $\lambda_{\text{h-v}}$. Assuming the same density of states at the Fermi level for the three systems, estimated as $N(E_F) \approx 2 \text{ (eV)}^{-1}$ [10], and taking the reorganization energy as twice the experimental value of λ_{rel} , Eq. (1) yields values of 0.279, 0.235, and 0.198 for $\lambda_{\text{h-v}}$ in anthracene, tetracene, and pentacene crystals, respectively. Figure 3 shows that the hole-vibrational coupling, as predicted in Ref. [10], is inversely proportional to the number of atoms along the π -conjugated backbone.

In Table II, we also present the estimates of electron-vibrational couplings considering an electron transfer process from a radical anion to a neutral molecule. As for the hole-phonon coupling, both DFT methods, B3LYP(AP) and B3LYP(NM), provide similar results that are in very good agreement with previous calculations [10,20]. It is important to note, however, that in this

TABLE II. Theoretical estimates of relaxation energies, λ_{rel} (meV), and reorganization energies, λ_{reorg} (meV), related to the hole- and electron-vibrational couplings for anthracene, tetracene, and pentacene.

	Anthracene			Tetracene			Pentacene		
	$\lambda_{\text{rel}}^{(1)}$	$\lambda_{\text{rel}}^{(2)}$	λ_{reorg}	$\lambda_{\text{rel}}^{(1)}$	$\lambda_{\text{rel}}^{(2)}$	λ_{reorg}	$\lambda_{\text{rel}}^{(1)}$	$\lambda_{\text{rel}}^{(2)}$	λ_{reorg}
Hole									
B3LYP (AP) ^a	68	69	137	56	57	113	48	49	97
B3LYP (NM) ^b	66	70	136	57	56	113	51	49	100
Electron									
B3LYP (AP) ^a	100	96	196	81	79	160	66	66	132
B3LYP (NM) ^b	102	100	202	77	80	157	60	65	125
LDA ^c			166			130			
B3LYP ^d			186			154			127

^aThis work. Values computed from analysis of the adiabatic potential (AP) surfaces of the neutral and charged states [12].

^bThis work. Values computed from normal-mode (NM) calculations.

^cObtained in Ref. [10] by computing vibronic and force constants at the local density approximation level.

^dB3LYP estimates from Ref. [20] using the same approach as in Ref. [10].

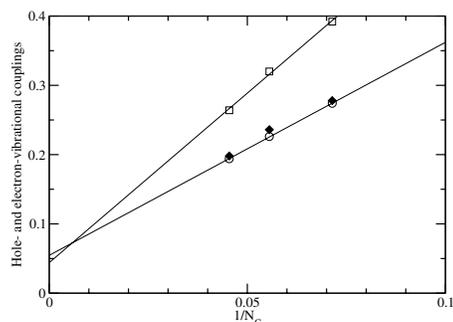


FIG. 3. Hole-vibrational coupling [\blacklozenge -Exp, \circ -B3LYP(AP)] and electron-vibrational coupling [\square -B3LYP(AP)] vs the inverse of the number of carbon atoms in anthracene, tetracene, and pentacene.

case, in addition to high-frequency modes, there is as well a strong interaction with a low-frequency mode around 30–50 meV. Assuming the same $N(E_F)$ as in the case of hole transport, the calculations based on normal-mode analysis yield 0.404, 0.314, and 0.250 for the dimensionless electron-vibrational parameter λ_{e-v} in anthracene, tetracene, and pentacene, respectively. As seen from Fig. 3, the electron-vibrational and hole-vibrational couplings exhibit similar trends as a function of conjugation length. However, the electron-vibrational coupling is significantly stronger than the hole-vibrational coupling for the smaller oligomers and evolves more sharply from one molecule to the next. In the limit of infinite conjugation length, both quantities converge to the same limiting value around 0.05.

To summarize, we have obtained an experimental estimate of the strength of the interaction between holes and intramolecular vibrations in anthracene, tetracene, and pentacene. Our results suggest that this interaction is significant and should be considered for the understanding of the general picture of charge transport in

oligoacene systems. In particular, the interactions with intramolecular modes might be partially responsible for the observed high-field effects such as velocity saturation. The coupling with intramolecular vibration could also be important in rationalizing the difference in temperature dependence of hole and electron mobilities due to the fact that only electrons interact with low-frequency intramolecular vibrations.

This work was partly supported by NSF (CHE-0078819), ONR, PRF, and the IBM Shared University Research program.

- [1] C.W. Tang and S. A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.* **51**, 913 (1987).
- [2] S. F. Nelson *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 1854 (1998).
- [3] M. Pope and C. E. Swenberg, *Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers* (Oxford University, New York, 1999), 2nd ed.
- [4] E. A. Silinsh *et al.*, *Chem. Phys.* **198**, 311 (1995).
- [5] L. B. Schein *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **40**, 197 (1978).
- [6] T. Holstein, *Ann. Phys. (N.Y.)* **8**, 343 (1959).
- [7] M.W. Wu and E. M. Conwell, *Chem. Phys. Lett.* **266**, 363 (1997).
- [8] V. M. Kenkre *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **62**, 1165 (1989).
- [9] W. Warta and N. Karl, *Phys. Rev. B* **32**, 1172 (1985).
- [10] A. Devos and M. Lannoo, *Phys. Rev. B* **58**, 8236 (1998).
- [11] R. A. Marcus, *Rev. Mod. Phys.* **65**, 599 (1993).
- [12] M. Malagoli and J. L. Brédas, *Chem. Phys. Lett.* **327**, 13 (2000).
- [13] M. J. Frisch *et al.*, *Gaussian 98 (Revision A.7)* (Gaussian, Inc., Pittsburgh, 1998).
- [14] G. L. Closs and J. R. Miller, *Science* **240**, 440 (1988).
- [15] J. Cornil *et al.*, *J. Phys. Chem. A* **105**, 5206 (2001).
- [16] P. A. Clark *et al.*, *Helv. Chim. Acta* **55**, 1415 (1972).
- [17] R. Boschi *et al.*, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **54**, 116 (1972).
- [18] D. L. Lichtenberger and A. S. Copenhaver, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **50**, 335 (1990).
- [19] N. E. Gruhn *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 7918 (2002).
- [20] T. Kato *et al.*, *J. Chem. Phys.* **116**, 3420 (2002).

Three-dimensional Band Structure and Bandlike Mobility in Oligoacene Single Crystals: A Theoretical Investigation

Y. C. Cheng

R. J. Silbey

D. A. da Silva Filho

J. P. Calbert

J. Cornil

J. L. Brédas

Three-dimensional band structure and bandlike mobility in oligoacene single crystals: A theoretical investigation

Y. C. Cheng^{a)} and R. J. Silbey^{b)}

Department of Chemistry and Center for Materials Science and Engineering, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Massachusetts 02139

D. A. da Silva Filho, J. P. Calbert,^{c)} J. Cornil,^{c)} and J. L. Brédas

Department of Chemistry, The University of Arizona, Tucson, Arizona 85721-0041

(Received 30 August 2002; accepted 25 November 2002)

Quantum-chemical calculations coupled with a tight binding band model are used to study the charge carrier mobilities in oligoacene crystals. The transfer integrals for all nonzero interactions in four crystalline oligoacenes (naphthalene, anthracene, tetracene, and pentacene) were calculated, and then used to construct the excess electron and hole band structures of all four oligoacene crystals in the tight binding approximation. From these band structures, thermal-averaged velocity–velocity tensors in the constant-free-time and the constant-free-path approximations for all four materials were calculated at temperatures ranging from 2 to 500 K. The bandwidths for these oligoacenes were found to be of the order of 0.1–0.5 eV. Furthermore, comparison of the thermal-averaged velocity–velocity tensors with the experimental mobility data indicates that the simple band model is applicable for temperatures only up to about 150 K. A small-polaron band model is also considered, but the exponential band narrowing effect is found to be incompatible to experimental power law results. © 2003 American Institute of Physics.

[DOI: 10.1063/1.1539090]

I. INTRODUCTION

The study of charge-carrier mobilities in organic molecular crystals has continued for more than 30 years,^{1,2} but the problem of the best way to describe the motion of charge carriers in the crystal has still not been fully resolved.^{3,4} Recently, the realization of electronic devices based on crystalline organic materials has renewed the interest in developing new theoretical models to better understand this problem,^{5–7} and new techniques developed for preparing ultrapure single crystals of these organic materials have enabled the study of intrinsic charge transport mechanisms.^{8–11} Because the mobility is an important factor for potential electronic applications, it is of importance that we develop a theoretical model capable of describing the charge transport mechanism in organic molecular crystals.

The measured intrinsic mobilities of oligoacene single crystals show a band to hopping transition occurs at about room temperature,^{4,12,13} which enables us to characterize the charge-transport mechanism in two different regimes, bandlike mechanism at low temperature, and hopping mechanism at high temperature. Although that this transition occurs because of the effect of electron–phonon coupling is widely accepted, a quantitative theory that can describe the charge-carrier behavior in both regimes is still missing, especially for the wider band materials, tetracene and pentacene. The polaron model has been applied to earlier studies on naphthalene with some success.^{12,14–16}

The charge transport in the bandlike regime of oligoacene crystals is of particular interest, because relatively high charge carrier mobilities, ranging from 1 to 10 cm²/V s at room temperature to more than 10² cm²/V s at low temperature, have been achieved in well ordered materials.^{6,8,10,17} In addition, the measured mobilities follow the power law temperature dependence $\mu \sim T^{-n}$ with $n \approx 1.5–3.0$ in the bandlike regime. This power law dependence suggests a wide-band theory may be applicable in highly purified aromatic molecular single crystals, but so far all theoretical calculations have failed to provide the correct magnitudes and temperature dependences of the charge-carrier mobilities in organic molecular crystal systems.^{4,18,19} Karl *et al.* have used a standard wide-band theory to describe the high, field-dependent hole mobilities observed in naphthalene at low temperature, and obtained a reasonable fit to their field-dependent results.⁸ They concluded that a classical band-type transport model with combined acoustic- and optical-phonon scattering in nonparabolic bands is suitable for describing the mobilities in naphthalene at low temperature. However, because of the lack of reliable information on the band structure of the system, an important problem about the consistency of the band picture was left unanswered in their paper. Due to the advances of modern quantum-chemical techniques, it is now possible to compute the band structure and examine the wide-band model theoretically. Therefore, an investigation based on purely theoretical parameters and modeling is essential to interpret new experimental developments and better understand the underlying transport mechanism.

In this paper, a band model coupled with quantum-chemistry calculations is used to study the charge carrier

^{a)}Electronic mail: yccheng@mit.edu

^{b)}Electronic mail: silbey@mit.edu

^{c)}Permanent address: Center for Research in Molecular Electronics and Photonics, University of Mons-Hainaut, B-7000 Mons, Belgium.

mobilities in oligoacene crystals. Recently, Cornil *et al.* have developed a semiempirical Hartree–Fock intermediate neglect of differential overlap (INDO) method which can be used to obtain good estimates of the transfer integrals in van der Waals bonded crystals.^{20–22} Here we adopt this method to calculate transfer integrals for all nonzero interactions in naphthalene, anthracene, tetracene, and pentacene crystals, and then use these parameters to obtain the band structures and the mobility tensors for these crystals. A tight binding method first proposed by LeBlanc² and then extended by Katz *et al.*²³ in the early 1960s is used to construct the band structure, and the velocity–velocity tensor products are averaged over the Boltzmann distribution among the energy bands. In addition, in order to account for the effect of electron–phonon coupling under the framework of a basic band model, we discuss the polaron band theory and its applicability. Throughout this work, we focus on the behavior of charge carriers in the low temperature bandlike regime, and neglect the hopping regime. The goal of this investigation is to re-examine the standard wide-band description of the mobility in oligoacene compounds based on the new parameters, and provide information about the applicability of the simple wide-band model.

II. METHOD

A. Theoretical background

The model adopted here for calculating the band structure and the mobility tensors for organic molecular crystals was first proposed by LeBlanc² and then extended by Katz *et al.*²³ in the early 1960s. Note that since all the compounds investigated here have a crystal structure containing two molecules (say, type α and type β) in a unit cell, there are two bands arising from the symmetric and antisymmetric combinations of molecular wave functions in a cell for both excess-electron and excess-hole. Assuming the concentration of charge carriers is very small so that one-particle formalism is applicable, and the excess electron or hole does not significantly change the wave function of the molecule, the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) of a molecule can be used as a basis for crystal electron wave functions, and the highest occupied orbital (HOMO) can be used for hole wave functions. In the tight binding approximation, the energies of the two excess-electron (excess-hole) bands, $E_+(\mathbf{k})$ and $E_-(\mathbf{k})$, can be expressed in terms of the transfer integrals between molecular LUMOs (HOMOs),²³

$$E_{\pm}(\mathbf{k}) = \left(\frac{T_{\alpha} + T_{\beta}}{2} \right) \pm \sqrt{\left(\frac{T_{\alpha} - T_{\beta}}{2} \right)^2 + V(\mathbf{k})^2}. \quad (1)$$

For crystals with inversion symmetry,

$$T_{\alpha} = E_{\alpha} - 2 \cdot \sum_i t_i^{\alpha} \cdot \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i^{\alpha}), \quad (2)$$

$$T_{\beta} = E_{\beta} - 2 \cdot \sum_i t_i^{\beta} \cdot \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i^{\beta}), \quad (3)$$

$$V(\mathbf{k}) = -2 \cdot \sum_i t_i^{\alpha\beta} \cdot \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i^{\alpha\beta}), \quad (4)$$

where \mathbf{k} is the wave vector; T_{α} and T_{β} represent the interactions between *translationally equivalent* molecules, E_{α} and E_{β} are the corresponding molecular orbital energy on monomer-type α and β , respectively; the summation in T_{α} (T_{β}) is taken over all interacting *translationally equivalent* molecules; t_i^{α} (t_i^{β}) is the intermolecular transfer integral between the central type α (β) molecule and the type α (β) molecule at the i th unit cell. For crystals with a unit cell containing two equivalent molecules, $E_{\alpha} = E_{\beta}$ and $t_i^{\alpha} = t_i^{\beta}$; \mathbf{r}_i^{α} (\mathbf{r}_i^{β}) is the vector from the center type α (β) molecule to the type α (β) molecule at the i th unit cell; $V(\mathbf{k})$ represents the interaction between type α and β molecules, and the summation is over all interacting *translationally inequivalent* molecules; $t_i^{\alpha\beta}$ is the intermolecular transfer integral between the central molecule and the *translationally inequivalent* molecule at the i th unit cell, and $\mathbf{r}_i^{\alpha\beta}$ is the vector connecting these two molecules.

Equations (1)–(4) are the necessary analytical equations for constructing the energy band structure for an excess electron or an excess hole in a crystal with two molecules in a unit cell, regardless of the details of crystal structure and intermolecular interactions. In addition, the velocity of charge carriers can be calculated from the band structure. In a standard band-theory model, the group velocity $\mathbf{v}(\mathbf{k})$ of the delocalized electron waves or hole waves is given by the gradient of the band energy in k -space,

$$\mathbf{v}(\mathbf{k}) = (1/\hbar) \cdot \nabla_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k}). \quad (5)$$

Although it is not possible to directly calculate the value of the mobility tensor using a band model, we can use two simplified models for the relaxation time to evaluate important parameters related to the mobility tensors.^{2,23,24} Given a constant isotropic relaxation time τ_0 (constant-free-time approximation) or a constant isotropic free path λ (constant-free-path) for the motion of the charge carriers in the crystal, the components of the mobility tensor are

$$\mu_{ij} = e \tau_0 \langle v_i v_j \rangle / kT, \quad (6)$$

and

$$\mu_{ij} = (e\lambda/kT) \langle v_i v_j / |\mathbf{v}(\mathbf{k})| \rangle, \quad (7)$$

in the constant-free-time and constant-free-path approximations, respectively. Here v_i is the i th component of the group velocity, $\mathbf{v}(\mathbf{k})$, and the bracket in the equation means an average over the Boltzmann distribution of a charge carrier in the energy bands,

$$\langle v_i v_j \rangle = \frac{\int \left\{ \frac{\partial E_+}{\partial k_i} \frac{\partial E_+}{\partial k_j} e^{-\beta E_+(\mathbf{k})} + \frac{\partial E_-}{\partial k_i} \frac{\partial E_-}{\partial k_j} e^{-\beta E_-(\mathbf{k})} \right\} d\mathbf{k}}{\hbar^2 \int \{ e^{-\beta E_+(\mathbf{k})} + e^{-\beta E_-(\mathbf{k})} \} d\mathbf{k}}, \quad (8)$$

where $E_+(\mathbf{k})$ is the energy of the upper band, and $E_-(\mathbf{k})$ is the energy of the lower band, as described in Eq. (1). Integrals in Eq. (8) can be evaluated numerically to obtain the values of thermal-averaged velocity–velocity tensor products $\langle v_i v_j \rangle$ and $\langle v_i v_j / |\mathbf{v}(\mathbf{k})| \rangle$. The two terms, $\langle v_i v_j \rangle$ and $\langle v_i v_j / |\mathbf{v}(\mathbf{k})| \rangle$, are the main quantities of concern here, for

TABLE I. Crystal constants and structures of oligoacenes.

Crystal constants	Naphthalene	Anthracene	Tetracene	Pentacene
	Monoclinic	Monoclinic	Triclinic	Triclinic
a^a	8.0980	8.4144	6.057	6.275
b	5.9530	5.9903	7.838	7.714
c	8.6520	11.0953	13.010	14.442
α^b	90.000	90.000	77.13	76.75
β	124.400	125.293	72.12	88.01
γ	90.000	90.000	85.79	84.52

^aUnits in Å.^bUnits in deg.

they can serve as estimates of the values of the real mobility tensors under the constant-free-time or constant-free-path approximations.

B. Numerical calculations

Values of important parameters in the band equations [Eqs. (1)–(4)] can be evaluated using numerical methods. In this investigation, the values of site energy and transfer integrals were calculated using the INDO semiempirical quantum-chemical method.^{21,22,25} Using crystal structures taken from the Cambridge database, parameters for four crystalline oligoacenes (naphthalene,²⁶ anthracene,²⁷ tetracene, and pentacene)²⁸ were calculated by performing ZINDO (Refs. 20 and 29) calculations on all molecular dimers within the third nearest-neighbor shells for each crystal. The crystal data used in our calculations are listed in Table I. Because it is highly unlikely that molecules located outside the third shell will interact with the central molecule, we expect that all nonzero interactions are included in our calculations. Note that special attention needs to be paid to the phase of the macromolecule wave functions to determine

the correct signs of the transfer integrals. Once we have the site energy and transfer integrals, analytical expressions of the energy bands as a function of the wave vector, k , can be obtained using Eqs. (1)–(4). In addition, the 3D total density of states (DOS) can be calculated by performing a primitive histogram calculation inside the first Brillouin zone.

Because the unit cell vectors \mathbf{a} , \mathbf{b} , and \mathbf{c} are not orthogonal to each other for the crystals investigated here, a new Cartesian coordinate system was used to perform the group velocity calculations. The new coordinate system is chosen as follows: the new x -axis is parallel to the \mathbf{a} direction, the y -axis is on the \mathbf{ab} plane and points to the positive \mathbf{b} direction, and the new z -axis is parallel to the interlayer \mathbf{c}' direction which is perpendicular to the \mathbf{ab} plane. The group velocity of charge carriers in the energy band was calculated according to Eq. (5) in the new coordinate system, and projected back to each unit cell direction to evaluate the velocity vector in the real space. The thermal-averaged integral [Eq. (8)] was evaluated by applying an adaptive Gaussian integration method using a 51-point Gauss–Kronrod rule over the first Brillouin zone with more than $102 \times 102 \times 102$ points. The estimated absolute error is $< 10^{-6}$ in all numerical integrations performed. Values of the thermal-averaged velocity–velocity tensor products were calculated at temperatures ranging from 1.7 K to 500 K.

III. RESULTS AND DISCUSSION

A. Transfer integrals

The calculated site energies and transfer integrals for all four oligoacenes are listed in Table II. The calculated site energies for type α and type β molecules in naphthalene and anthracene crystals are the same because of their monoclinic

TABLE II. Calculated site energy and transfer integrals (units: meV).

				Naphthalene		Anthracene		Tetracene		Pentacene	
				HOMO	LUMO	HOMO	LUMO	HOMO	LUMO	HOMO	LUMO
	ΔE^a	b	c	0	0	0	0	48	-52	0.0	-2
a^b											
1	0	0	0.00	0.00	0.00	0.00	-29.25	33.33	49.93	48.30	
0	1	0	38.50	11.15	48.30	29.93	0.00	0.00	0.00	0.00	
-1/2	1/2	0	36.59	-41.49	-47.89	-56.05	-68.88	-70.80	-97.82	-81.08	
1/2	1/2	0	36.59	-41.49	-47.89	-56.05	-61.92	-47.42	-72.65	-81.62	
-3/2	1/2	0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	15.88	-4.61	-5.74	
3/2	1/2	0	0.00	0.00	0.00	0.00	-14.56	0.0	-4.75	-3.22	
-1/2	3/2	0	-2.99	-2.99	-3.40	-3.26	0.00	0.00	0.00	0.00	
1/2	3/2	0	-2.99	-2.99	-3.40	-3.26	0.00	0.00	0.00	0.00	
0	-1	1	-1.49	-4.08	0.0	-2.31	1.08	-3.53	3.12	0.0	
1/2	1/2	1	-13.60	-4.21	-13.87	-3.80	0.00	0.00	0.00	0.00	
1/2	-1/2	1	-13.60	-4.21	-13.74	-3.80	6.82	0.00	-2.43	0.00	
-1/2	-1/2	1	0.00	0.00	0.00	0.00	-12.63	0.0	-2.29	-5.33	
-1/2	-3/2	1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-7.58	0.00	-1.21	
1/2	-3/2	1	-1.22	1.08	1.22	-1.22	0.00	0.00	0.00	-2.04	
1/2	3/2	1	-1.22	1.08	1.22	-1.22	0.00	0.00	0.00	0.00	
-3/2	-1/2	1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-9.33	0.0	-1.72	
3/2	-1/2	1	1.63	1.63	1.63	1.49	0.00	0.00	0.00	0.00	
3/2	3/2	1	1.63	1.63	1.63	1.49	0.00	0.00	0.00	0.00	
-3/2	-3/2	1	0.00	0.00	0.00	0.00	-5.13	0.00	0.00	0.00	

^aRelative on-site energy, $E_\beta - E_\alpha$.^bUnit vectors being the lattice vectors.

$P2_1/a$ symmetry. However, in tetracene and pentacene crystals, which have a triclinic $P\bar{1}$ symmetry, an energy difference is found between type α and type β molecules. This energy difference is due to a slight geometry difference between type α and type β molecules, and leads to a significant difference in the band structures, as we will see in the next section.

For all compounds investigated here, calculated intralayer interactions are significantly larger than interlayer interactions. The important in-plane interactions found are those along the nearest-neighbor directions, d_1 (1/2, 1/2, and 0 along the a , b , and c directions) and d_2 (-1/2, 1/2, and 0 along the a , b , and c directions), and short crystal axis (b for naphthalene and anthracene, a for tetracene and pentacene); these results are in agreement with previous calculations for oligoacene crystals^{22,24,30} and mobility measurements pointing to two-dimensional transport in oligoacene crystals.^{11,31,32}

The evolution of the size of transfer integrals with respect to the size of oligoacene molecules, from two rings in naphthalene to five rings in pentacene, indicates that the size of the conjugated π system and the structure of the crystal are both important factors determining the strength of the interactions.³³ We find that as the size of the molecule increases, the calculated interactions for both holes and electrons along d_1 and d_2 increase; this contrasts with the situation observed in cofacial dimers (where the HOMO splitting decrease with increasing chain size), thus pointing to the subtle interplay between crystal packing and calculated transfer integrals.³³ Interestingly, interactions between molecules located in adjacent layers (along the c direction) decrease as the size of the molecule increases. This result can be attributed to the longer distance between layers in larger molecules. As the distances between the adjacent layers increase, the weak π - π interactions along the c direction decrease.

B. Band structure and density of states

The DOS spectra and band structures along different unit cell vectors are displayed in Figs. 1–4 for naphthalene, anthracene, tetracene, and pentacene, respectively. Shapes of LUMO and HOMO bands along the k_a , k_b , k_c , k_{d1} , and k_{d2} directions are plotted. Note that the values of the k vectors are scaled such that the value at the first Brillouin zone edge is unity. The band structures of tetracene and pentacene are slightly different from those of naphthalene and anthracene, which can be ascribed to the different crystal structures and the significant energy differences between type α and type β molecules in the tetracene crystal. For monoclinic naphthalene and anthracene crystals, the degeneracy at the Brillouin zone edge on the ab plane due to the crystal glide plane symmetry can be clearly seen in the graph, as well as the Van Hove singularities around the band edges. Because no such symmetry exists in triclinic crystals, there is no degeneracy at the zone edge in the results for tetracene and pentacene crystals. The largest contribution to the energy splitting at the zone edge is from the difference between α - β site energies, so that the size of the splitting is approximately

twice the size of the site energy difference. In all cases, the dispersion along the c direction is much smaller than those along the other directions, and a large gap is found between upper and lower bands along the c direction. This is clearly due to smaller interactions between molecules located in adjacent layers, and is a well known result for this kind of herringbone packing material.^{22–24} As a result, we expect the charge carrier mobilities along the c direction to be smaller than those along other directions.

The bandwidth values for all oligoacenes are summarized in Table III. Bandwidths along the a , b , c , d_1 , d_2 directions and the 3D total bandwidths calculated from the widths of the continuous region in the DOS spectrum are listed in Table III, as well as values of the gaps between the upper and lower bands in each direction. All four compounds investigated here have a continuous band with widths from 400 meV to 700 meV, in agreement with recent experimental and theoretical results.^{8,11,22,34} In addition, comparing the total bandwidth for different oligoacenes, we find that the bandwidth increases when the size of the molecule increases, as we expect for herringbone structures.³³

When the thermal populations of the charge carriers are taken into account, a parameter other than total bandwidth should be adopted for comparing intrinsic transport properties. For all the compounds investigated here, the bandwidths are significantly larger than the thermal energy, i.e., $W \gg kT$. This result implies that a wide band limit can be used to describe the transport of excess holes or excess electrons, and at normal temperatures, only the states around the energy minima of the band are populated. Note that due to the nature of the excess charge carriers, the energy of an excess electron is measured upward from the bottom of the lower band, while the energy of an excess hole is measured downward from the top of the upper band. That is, within this two-band model, the motion of the excess electrons in the crystal are governed by the lower LUMO band, while the motion of the excess holes are governed by the upper HOMO band.

Previous theoretical investigations have often used total bandwidths as criteria for comparing intrinsic excess electron and excess hole mobilities, but comparing values of total bandwidths can be misleading. For example, in a pentacene crystal, the total bandwidths of HOMO and LUMO bands along the d_1 direction (which is the direction with the strongest interaction) are approximately the same (738 meV and 728 meV, respectively); this could easily lead to the conclusion that the electrons can be as mobile as holes in pentacene crystals. However, if we consider the thermal population and compare mobilities according to the width of the upper HOMO band for excess hole and the lower LUMO band for excess electron (523 meV and 183 meV, respectively), the intrinsic excess hole mobility is predicted to be significantly larger than the intrinsic excess electron mobility in a pentacene crystal. Therefore, the width of the upper HOMO band appears to be a better parameter for estimating excess hole mobility, and the width of the lower LUMO band is a better parameter for estimating excess electron mobility. According to these two criteria, we predict all oligoacenes investigated

3768 J. Chem. Phys., Vol. 118, No. 8, 22 February 2003

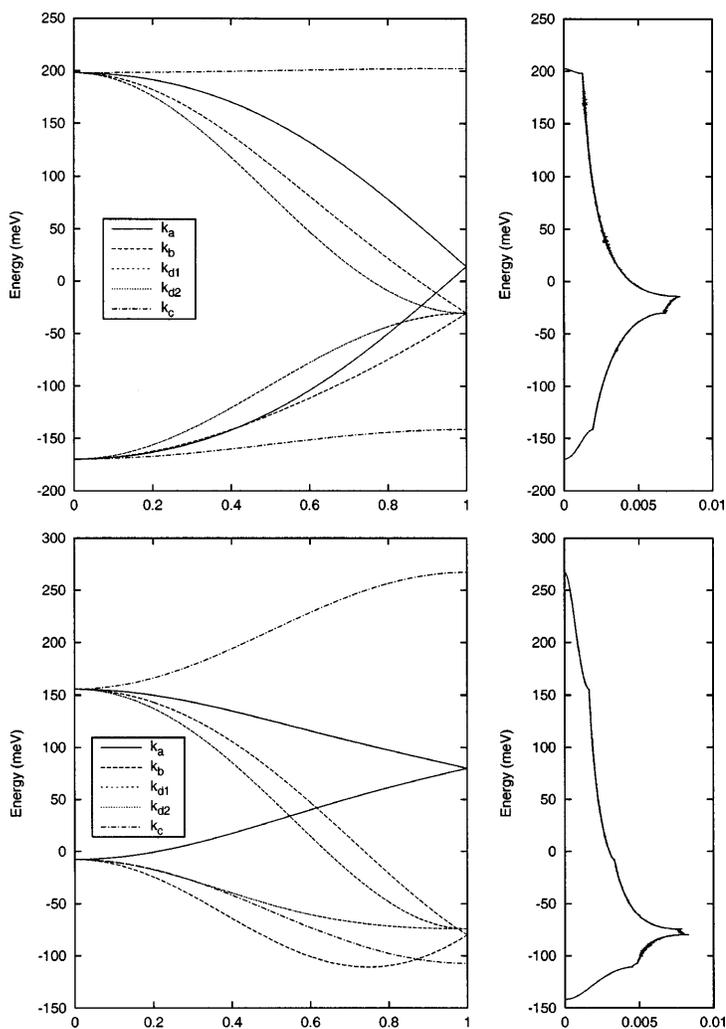
Cheng *et al.*

FIG. 1. Shape of the LUMO band (upper panel) and the HOMO band (lower panel) of naphthalene in the major crystal directions; the right panel is the corresponding density of states.

here to have higher excess hole mobilities, in agreement with experimental results.^{11,31}

C. Thermal averaged velocity–velocity tensor

The calculated thermal-averaged velocity–velocity tensor products in constant-free-time and constant-free-path approximations for naphthalene in the temperature range from 1.7 K to 300 K are presented in Fig. 5. Data for all other oligoacene crystals have a similar temperature dependence and are therefore not presented here. For all four crystals studied here, the components $\langle V_a V_a \rangle$ and $\langle V_b V_b \rangle$ show a linear temperature dependence at temperatures higher than 10 K, which can be ascribed to the increasing thermal population of higher energy states. The component $\langle V_{c'} V_{c'} \rangle$ be-

haves differently and saturates quickly at about 100 K, which can be easily understood by considering the small bandwidth (~ 30 meV) and the band gap along the c' direction. Because of the small bandwidth along this direction, charge carriers quickly populate the nonparabolic part of the band as temperature increases, resulting in the saturation of the group velocity of charge carriers. To test the result, we calculated values of the other two diagonal components at higher temperatures, no saturation behavior can be observed in $\langle V_a V_a \rangle$ and $\langle V_b V_b \rangle$ up to 1000 K, in agreement with the larger values of bandwidths along these directions.

The amplitude of $\langle V_{c'} V_{c'} \rangle$ at low temperatures is comparable to or even larger than the components along the **a** and **b** directions. This result seems to be contrary to the

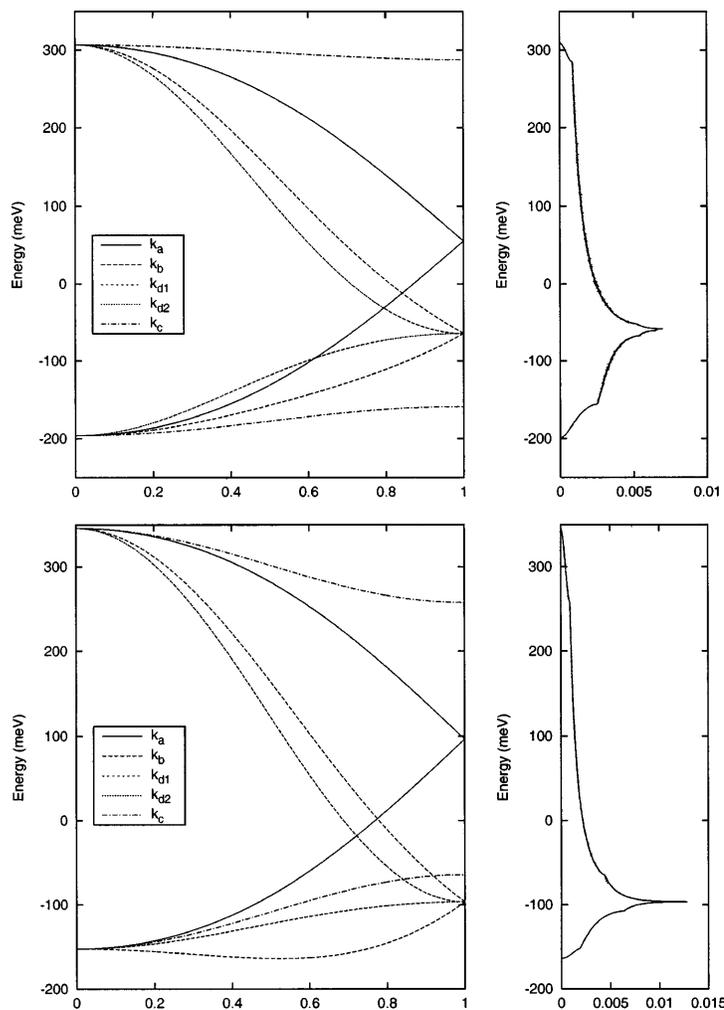


FIG. 2. Shape of the LUMO band (upper panel) and the HOMO band (lower panel) of anthracene in the major crystal directions; the right panel is the corresponding density of states.

general belief that the in-plane mobilities are significant higher than the perpendicular ones in oligoacene single crystals, and the result that the transfer integral along the c' direction is much smaller than transfer integrals on the plane. However, on closer inspection, the unexpected large value of $\langle V_{c'} V_{c'} \rangle$ can be explained by considering the thermal population of the electronic states. The states at the bottom of the band have zero velocities. Therefore, in order to obtain any nonzero velocity, states with higher energy have to be populated. If the band is narrow, states with higher velocity can be populated at lower temperature; if the band is broad, then only states with low velocity are populated at low temperature. As a result, the value of $\langle V^2 \rangle$ is a trade-off between the width of the band and the population of states with higher velocity (which is easier to achieve for narrower bands).

Table IV lists values of six tensor components for all four oligoacene crystals at 50 K. Note that for crystals with monoclinic unit cells, such as naphthalene and anthracene, the \mathbf{b} direction is one of the three principal axes, so that there are only four nonzero mobility components. However, the orientations of the three principal axes for the triclinic unit cells are not unique, and in general all six mobility tensor components for tetracene and pentacene crystals are nonzero. Given the approximations in our model, these velocity-velocity tensor products contain the contribution to the charge carrier mobility from the potential energy field applied to the charge carrier. Therefore, diagonal components of these products can be seen as the theoretical upper bound of the charge carrier mobilities when scattering processes are omitted. Values of these tensor components again suggest

3770 J. Chem. Phys., Vol. 118, No. 8, 22 February 2003

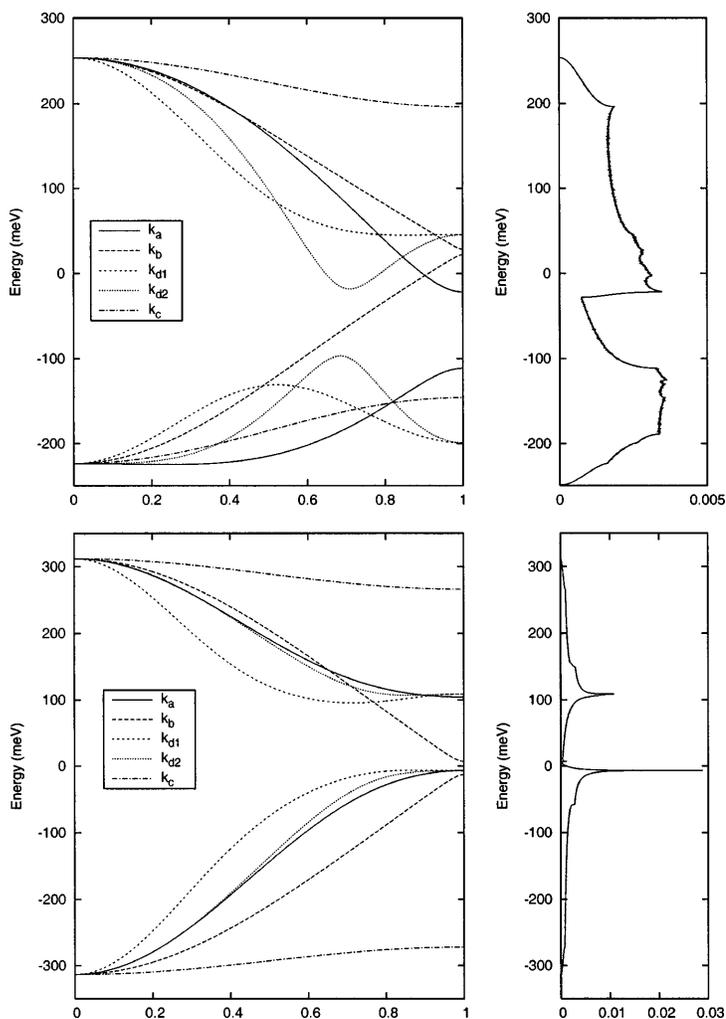
Cheng *et al.*

FIG. 3. Shape of the LUMO band (upper panel) and the HOMO band (lower panel) of tetracene in the major crystal directions; the right panel is the corresponding density of states.

that the excess hole mobility is higher than the excess electron mobility in oligoacene crystals, and that the mobilities increase with chain length in agreement with the previous considerations. Furthermore, great variations between values of components along different directions indicate highly anisotropic crystal environments in these crystals.

D. Self-consistency check on the band model

The use of a band representation to describe the motion of the charge carriers in the crystal can be justified only when both the mean free path exceeds many intermolecular distances and the uncertainty in the energy of the scattered carriers does not exceed the bandwidth,

$$\lambda \gg a_0,$$

$$W \gg \hbar/\tau_0.$$

For the crystals studied here $a_0 \approx 5 \text{ \AA}$ and $W \approx 0.5 \text{ eV}$, therefore the criteria for band theory to be applicable are λ longer than 5 \AA and τ_0 larger than 10^{-15} s . To examine the applicability of the band model used in our calculations, the temperature dependent mean free time and mean free path were calculated by fitting the available experimental mobility data^{11,18} to our theoretical thermal-averaged velocity-velocity tensor products using Eqs. (6) and (7). The results in the temperature range from 30 K to 300 K for excess hole in naphthalene crystal are presented in Fig. 6.

From Fig. 6, it can be clearly seen that the above criteria are fulfilled only at a temperature lower than 150 K, and any application of this simple band model to temperatures higher

J. Chem. Phys., Vol. 118, No. 8, 22 February 2003

Mobility in oligoacene single crystals 3771

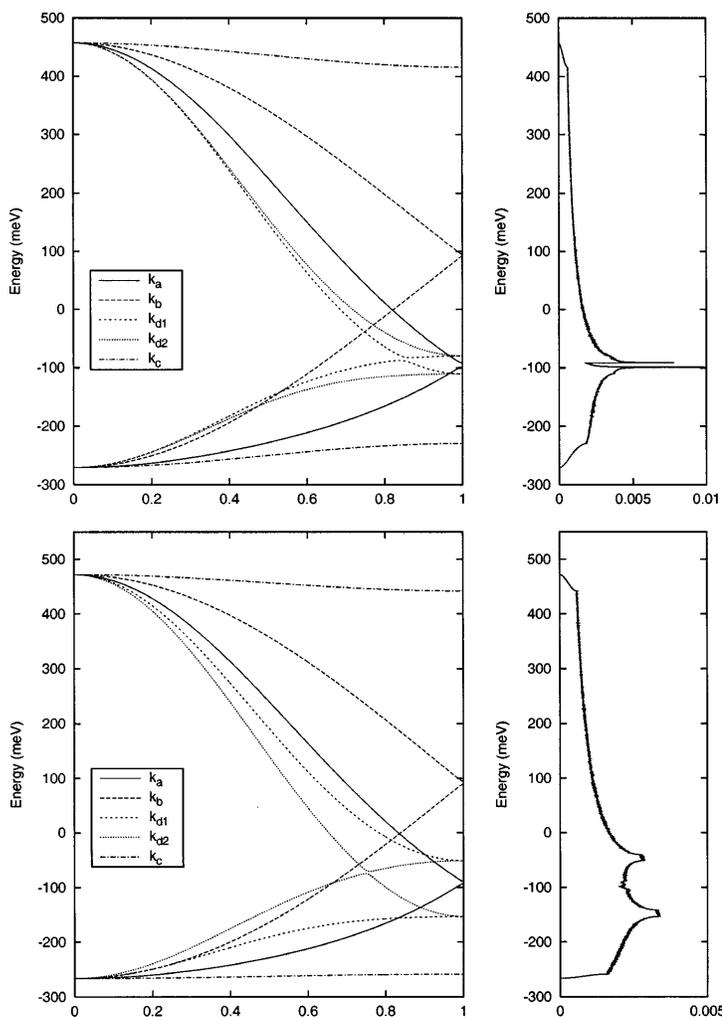


FIG. 4. Shape of the LUMO band (upper panel) and the HOMO band (lower panel) of pentacene in the major crystal directions; the right panel is the corresponding density of states.

than 150 K is open to criticism. In addition, the calculated results along different directions are significantly different, which implies that the scattering processes are highly anisotropic.

Because of possible highly anisotropic scattering processes, the use of constant-free-path or constant-free-time approximations should be treated with care, and a better approach would be to consider the free time or free path as a temperature dependent tensor property of the crystal. Basically, the present model keeps the mobility anisotropy originating from the energy band structure in the averaged velocity–velocity tensor, and puts dynamic effects related to the scattering processes into the constant-free-path or constant-free-time terms. Using only averaged free time or free path to describe the scattering processes can only be

justified when the following conditions are all fulfilled: (i) The scattering processes along the three different crystal directions are the same; (ii) coupling between charge carriers and crystal phonons is small; (iii) molecular motions have only a small effect on the electronic structure of the crystal. Note that the constant-free-time and constant-free-path approximations are very crude especially for organic molecular crystal systems, because the highly anisotropic crystal environments and somewhat small (compared to traditional inorganic semiconductors) intermolecular interactions contradict the basic assumptions behind these approximations. Early investigations related to bandlike mobility calculations tried to compare the predicted mobility anisotropy to the experimental data in order to verify the theory;^{2,23,24} this should be taken with much caution because of the possible differences

Downloaded 06 Feb 2003 to 143.106.128.205. Redistribution subject to AIP license or copyright, see <http://ojps.aip.org/jcpo/jcpcr.jsp>

TABLE III. Widths of excess electron and hole bands (units: meV).

Direction	Naphthalene		Anthracene		Tetracene		Pentacene	
	HOMO	LUMO	HOMO	LUMO	HOMO	LUMO	HOMO	LUMO
a^{+a}	75.65	183.95	249.26	251.44	207.71	275.22	560.89	548.77
a^{-b}	87.62	183.95	249.26	251.44	306.76	113.59	173.40	172.16
a^{gapc}	0.00	0.00	0.00	0.00	111.02	89.53	4.08	7.08
a_{width}^d	163.27	367.90	498.52	502.87	625.49	478.34	738.37	728.00
b^+	235.65	228.58	442.46	371.17	305.13	225.15	377.76	362.64
b^-	103.11	139.32	67.43	131.70	300.77	245.83	355.44	362.64
b_{gap}	0.00	0.00	0.00	0.00	19.59	6.26	5.17	2.72
b_{width}	266.38	367.90	509.89	502.87	625.49	477.24	738.37	728.00
c^+	111.57	4.35	88.17	19.05	45.89	57.38	30.09	41.27
c^-	99.59	28.30	88.17	37.55	41.54	78.06	7.78	41.27
c_{gap}	163.27	339.60	322.19	446.27	538.06	341.80	700.50	645.47
c_{width}	374.43	372.25	498.52	502.87	625.49	477.24	738.37	728.00
d_1^+	229.67	228.58	442.46	371.17	216.50	208.50	523.09	539.88
d_1^-	66.40	139.32	56.06	131.70	307.19	93.08	113.28	183.12
d_1^{gap}	0.00	0.00	0.00	0.00	101.79	175.66	102.00	5.00
d_1_{width}	229.67	367.90	498.52	502.87	625.49	477.24	738.37	728.00
d_2^+	229.67	228.58	442.46	371.17	205.12	271.79	542.88	536.89
d_2^-	66.40	139.32	56.06	131.70	306.43	93.08	191.58	160.28
d_2^{gap}	0.00	0.00	0.00	0.00	101.79	175.66	3.91	30.82
d_2_{width}	229.67	367.90	498.52	502.87	625.49	477.24	738.37	728.00
Total ^e	409.00	372.30	509.40	508.30	625.50	502.70	738.40	728.00

^aWidths of the upper bands.^bWidths of the lower bands.^cWidths of the gaps between the upper and lower bands.^dTotal bandwidth along this direction.^e3D total bandwidths are calculated from the widths of the continuous region in the DOS spectrum.

of scattering processes along different crystal directions, and considering the band structure effect alone is unlikely to account for the real anisotropy in mobilities.

IV. POLARONIC EFFECTS

In order to understand the temperature dependence of the mobilities, one should include the possibility of the formation of polaron bands.¹⁶ Especially in the case of the oligoacene crystals where low frequency optical modes exist, excitation of these optical modes can change the transfer matrix elements significantly since the transfer matrix elements are strongly dependent on orbital overlap in these systems.³³ In the oligoacene crystals, there are in fact low lying librational modes that will be moderately to strongly coupled to the transfer matrix elements.³⁵ A theoretical description of the effect of a strongly coupled optical mode on the diffusion or mobility of an electron or hole in a molecular crystal was first given by Holstein³⁶ and discussed further by many other authors.^{16,37–39} Here we will only use the results of these theoretical investigations.

We assume that at least one optical mode is coupled moderately strongly to the transfer matrix elements and that the bandwidth of this mode is much smaller than its frequency, so that we can approximate the optical mode as a local mode. We also assume that the coupling constant of that local mode to the transfer matrix elements is approximately independent of the sites involved in the transfer matrix element. Finally we assume that the coupling is not strong enough to localize the electron or hole, so that the correct description of the transport is that of a polaron band model (i.e., that hopping transport, although described by the

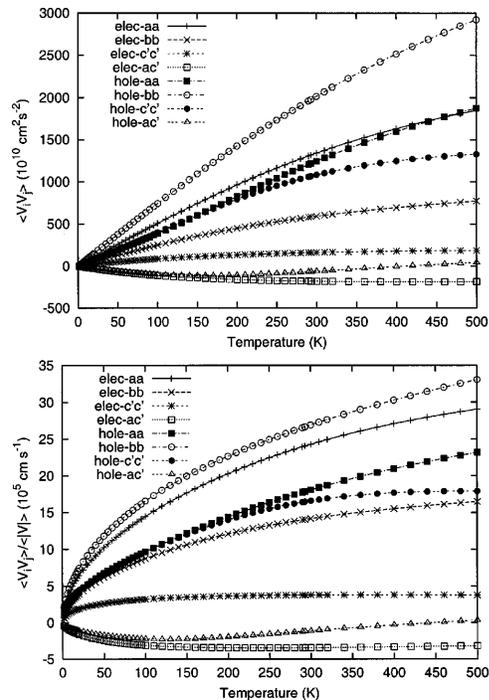


FIG. 5. Temperature dependence of naphthalene velocity–velocity tensor under constant-free-time approximation (upper panel) and constant-free-path approximation (lower panel).

TABLE IV. Components of thermal averaged velocity–velocity tensor product in constant-free-time and constant-free-path approximations at 50 K.

	Naphthalene		Anthracene		Tetracene		Pentacene	
	Hole	Elec.	Hole	Elec.	Hole	Elec.	Hole	Elec.
$\langle V_a^2 \rangle^a$	191.19	261.19	376.12	435.62	358.76	556.63	852.48	137.47
$\langle V_b^2 \rangle^a$	380.04	131.95	618.32	122.26	537.92	365.56	532.15	528.47
$\langle V_c^2 \rangle^a$	199.08	52.88	351.97	158.08	312.27	416.25	251.48	355.19
$\langle V_a V_c \rangle^a$	-57.40	-64.92	-111.80	-58.62	-140.79	-95.96	0.98	-75.27
$\langle V_a V_b \rangle^a$	0	0	0	0	197.94	-48.06	72.68	46.81
$\langle V_b V_c \rangle^a$	0	0	0	0	-134.86	-160.37	-32.92	79.35
$\langle V_a^2 / V \rangle^b$	6.75	10.21	9.85	13.32	9.56	13.12	17.82	4.72
$\langle V_b^2 / V \rangle^b$	11.81	6.20	14.57	4.96	13.49	9.54	12.30	13.99
$\langle V_c^2 / V \rangle^b$	6.72	2.61	9.38	6.25	8.82	10.76	6.93	10.60
$\langle V_a V_c / V \rangle^b$	-1.74	-2.46	-2.31	-1.46	-3.22	-2.07	0.01	-1.99
$\langle V_a V_b / V \rangle^b$	0	0	0	0	4.29	-0.80	1.55	1.18
$\langle V_b V_c / V \rangle^b$	0	0	0	0	-2.81	-3.53	-0.69	-1.79

^aConstant free-time approximation; units: $10^{10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-2}$.

^bConstant free-path approximation; units: 10^5 cm s^{-1} .

same Hamiltonian, is a small term in the temperature range of interest). Under these circumstances, the effect of the electron–optical phonon coupling is to make the effective bandwidth temperature dependent. As the temperature increases, the effective bandwidth decreases.

In the small polaron theory, the standard form to describe the temperature dependence of the effective transfer matrix elements is

$$t_{\text{eff}} = \bar{t} \exp(-g^2 \coth(\beta\omega/2)), \quad (9)$$

where g is the electron–optical phonon coupling constant, ω is the optical phonon frequency, and β is $1/k_b T$. As a simple test, we use Eq. (9) to calculate the effective transfer matrix elements at different temperatures, and then use the results to construct the polaron band structure and calculate velocity–velocity tensors according to the procedure described in Sec. II. Several different values of both g and ω are used to perform the calculation, and we found that only a large ω and small g can produce a reasonable fit to the experimental power law results. However, the exponential band-narrowing effect described in Eq. (9) results in an exponential decrease of mobility when $k_b T > \omega$, contradicting the power law results observed in experiments. Therefore, a full-dressed small polaron band theory is inadequate for describing the charge-carrier mobilities in oligoacene single crystals. Similar results appear to have been obtained by Giuggioli *et al.* independently to the present work.⁴⁰ Given that in organic crystals, the electron–phonon coupling constant is believed to be small to intermediate in value and the bare bandwidth is large, it is possible that the polaron band narrowing effect does not obey a simple exponential form as in Eq. (9). A polaron-band theory that includes the correct band narrowing effect is necessary to adequately describe charge-carrier mobilities in the bandlike regime.

The complicated anisotropic environment as well as the subtle interplay between crystal packing and transfer integrals make the charge-carrier transport in molecular crystals a complicated phenomena. The phonon modes in molecular crystals have different frequency and bandwidth, and also couple to the electronic states with different mechanism and strength. Hence, treating the transport problem with only a single phonon band is unlikely to be adequate. Kenkre *et al.* have used a band model with both acoustic and optical phonon scattering to obtain a reasonable fit to the pentacene experimental data in the band-transportation regime.⁴¹ Here,

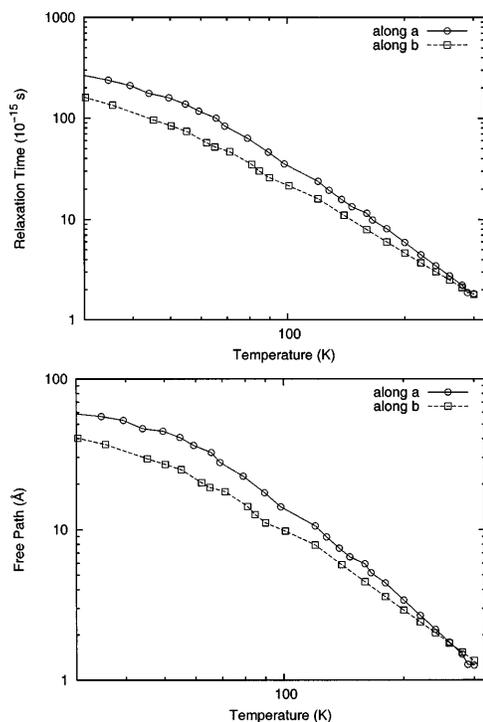


FIG. 6. Temperature dependence of calculated hole relaxation time (upper panel) and hole free path (lower panel) for naphthalene crystal. Results along the crystal **a** direction (open circle) and **b** direction (open square) are presented.

we suggest that at least a two-phonon band model, one moderately to strongly coupled and the other weakly coupled, is necessary. The strongly coupled mode (most likely an intermolecular optical mode) dresses the carrier and produces a polaron band, and the weakly coupled mode (most likely an acoustic mode) does the scattering among the polaron band states. As a result, the temperature dependence of mobilities is due to both the temperature dependent polaron bandwidth and the temperature dependent scattering rate. The key issue in the success of this model is to obtain the correct form of the polaron band narrowing effect.

V. CONCLUSION

In this paper, transfer integrals for four oligoacene single crystals are calculated using the INDO semiempirical method, and then used to construct the excess electron and hole band structures in the tight-binding approximation. The band structure results suggest that a two-band model is necessary to understand the trend of mobilities in different oligoacene crystals, and the width of the upper HOMO band or the width of the lower LUMO band is a better parameter for estimating the mobility for excess holes or electrons, respectively. Our theoretical model can be used to explain the experimental results that the hole mobility is higher than the electron mobility in oligoacene single crystals and that compounds with a longer conjugation length tend to have higher mobility values.

From these band structures, thermal-averaged velocity-velocity tensors are evaluated using a standard semiconductor band theory. We have compared these tensors to recent experimental data. We conclude that a simple band model is unable to explain the temperature dependence of the charge carrier mobility in oligoacene crystal systems for temperatures higher than 150 K and that the approximations that constant-free-time and constant-free-path are isotropic are open to criticism. In conclusion, a simple wide-band theory is insufficient for describing charge-carrier mobilities of oligoacene single crystals even in the bandlike regime.

A closer study of the polaron effect using the standard small polaron narrowing model shows that a fully-dressed small polaron band theory is also inadequate for describing the charge-carrier mobilities in oligoacene single crystals. This result suggests that the next step beyond the simple band model will be to develop a model that can explicitly include the polaronic effects, i.e., scattering processes between charge carriers and crystal phonons, and further understand the mechanisms of electron-phonon interactions.

ACKNOWLEDGMENTS

The work at MIT has been partly supported by the National Science Foundation (DMR-9808941). The work at Arizona has been partly supported by the National Science Foundation (CHE-0078819), the IBM Shared University Research Program, the Office of Naval Research, and the Petroleum Research Fund. J.C. is a Research Associate of the Belgian National Fund for Scientific Research, FNRS. J.P.C.

holds a scholarship from the Belgian FRIA and thanks FNRS for financial support that made his stay at Arizona possible. D.A.F. is supported by the Brazilian agency CAPES.

- ¹R. G. Kepler, *Phys. Rev.* **119**, 1226 (1960).
- ²O. H. LeBlanc, *J. Chem. Phys.* **35**, 1275 (1961).
- ³M. Pope and C. E. Swenberg, *Electronic Processes in Organic Crystals* (Oxford University Press, New York, 1982).
- ⁴E. A. Silinsh and V. Čápek, *Organic Molecular Crystals: Interaction, Localization, and Transport Phenomena* (AIP, New York, 1994).
- ⁵*Organic Electronic Materials: Conjugated Polymers and Low Molecular Weight Organic Solids*, edited by R. Farchioni and G. Grosso (Springer, New York, 2001).
- ⁶C. D. Dimitrakopoulos and D. J. Mascaro, *IBM J. Res. Dev.* **45**, 11 (2001).
- ⁷H. Klauk, D. J. Gundlach, J. A. Nichols, and T. N. Jackson, *IEEE Trans. Electron Devices* **46**, 1258 (1999).
- ⁸W. Warta and N. Karl, *Phys. Rev. B* **32**, 1172 (1985).
- ⁹D. Gundlach, Y. Lin, T. Jackson, S. Nelson, and D. Schlom, *IEEE Electron Device Lett.* **18**, 87 (1997).
- ¹⁰N. Karl, *J. Vac. Sci. Technol. A* **17**, 2318 (1999).
- ¹¹N. Karl and J. Marktanner, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **355**, 149 (2001).
- ¹²L. B. Schein, C. B. Duke, and A. R. McGhie, *Phys. Rev. Lett.* **40**, 197 (1978).
- ¹³L. Schein, W. Warta, A. R. McGhie, and N. Karl, *Chem. Phys. Lett.* **100**, 34 (1983).
- ¹⁴C. B. Duke, A. Paton, W. R. Salaneck, H. R. Thomas, E. W. Plummer, A. J. Heeger, and A. G. MacDiarmid, *Chem. Phys. Lett.* **59**, 146 (1978).
- ¹⁵J. D. Andersen, C. B. Duke, and V. M. Kenkre, *Phys. Rev. Lett.* **51**, 2202 (1983).
- ¹⁶V. M. Kenkre, J. D. Andersen, D. H. Dunlap, and C. B. Duke, *Phys. Rev. Lett.* **62**, 1165 (1989).
- ¹⁷S. Nelson, Y. Lin, D. Gundlach, and T. Jackson, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 1854 (1998).
- ¹⁸N. Karl, *Organic Semiconductors*, Vol. 17 in *Landolt Börnstein/New Series Group III* (Springer, Berlin, 1985), Subvol. 17i, pp. 106–218.
- ¹⁹N. Karl, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **171**, 31 (1989).
- ²⁰J. Ridley and M. C. Zerner, *Theor. Chim. Acta* **32**, 111 (1973).
- ²¹J. Cornil, J. P. Calbert, D. Beljonne, R. Silbey, and J. L. Brédas, *Adv. Mater.* **12**, 978 (2000).
- ²²J. Cornil, J. P. Calbert, and J. L. Brédas, *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 1250 (2001).
- ²³J. I. Katz, S. A. Rice, S. il Choi, and J. Jortner, *J. Chem. Phys.* **39**, 1683 (1963).
- ²⁴R. Silbey, J. Jortner, S. A. Rice, and M. T. Vala, *J. Chem. Phys.* **42**, 733 (1965).
- ²⁵D. Beljonne, J. Cornil, R. Silbey, P. Millie, and J. L. Brédas, *J. Chem. Phys.* **112**, 4749 (2000).
- ²⁶V. I. Ponomarev, O. S. Filipenko, and L. O. Atovmyan, *Kristallografiya* **21**, 392 (1976).
- ²⁷C. P. Brock and J. D. Dunitz, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **46**, 795 (1990).
- ²⁸D. Holmes, S. Kumaraswamy, A. J. Matzger, and K. P. C. Vollhardt, *Chem.-Eur. J.* **5**, 3399 (1999).
- ²⁹M. C. Zerner, G. H. Loew, R. F. Kichner, and U. T. Mueller-Westerhoff, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 3902 (1980).
- ³⁰R. M. Glaeser and R. S. Berry, *J. Chem. Phys.* **44**, 3797 (1966).
- ³¹W. Warta, R. Stehle, and N. Karl, *Appl. Phys. A: Solids Surf.* **36**, 163 (1985).
- ³²N. Karl, *J. Cryst. Growth* **99**, 1009 (1990).
- ³³J. L. Brédas, J. P. Calbert, D. A. da Silva, and J. Cornil, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **99**, 5804 (2002).
- ³⁴R. Haddon, X. Chi, M. Itkis, J. Anthony, D. Eaton, T. Siegrist, C. Mattheus, and T. Palstra, *J. Phys. Chem. B* **106**, 8288 (2002).
- ³⁵H. Sumi, *J. Chem. Phys.* **70**, 3775 (1979).
- ³⁶T. Holstein, *Ann. Phys. (N.Y.)* **8**, 325 (1959).
- ³⁷R. Silbey and R. W. Munn, *J. Chem. Phys.* **72**, 2763 (1980).
- ³⁸D. R. Yarkony and R. Silbey, *J. Chem. Phys.* **67**, 5818 (1977).
- ³⁹D. Emin, *Adv. Phys.* **22**, 57 (1973).
- ⁴⁰L. Giuggioli, J. D. Andersen, and V. M. Kenkre (preprint).
- ⁴¹V. M. Kenkre (private communication).

Unidades Atômicas

Nesta seção vamos apresentar as unidades atômicas que são as geralmente adotadas quando lidamos com problemas da Química Quântica. Essas unidades surgem naturalmente da própria equação de Schrödinger. Consideremos a equação de Schrödinger para o átomo de hidrogênio nas unidades do Sistema Internacional (SI):

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right] \phi = \mathcal{E} \phi \quad (\text{H.1})$$

onde \hbar é a constante de Planck dividida por 2π , m_e é a massa do elétron, e $-e$ é a carga do elétron. Para colocarmos esta equação em uma forma adimensional, vamos fazer $x, y, z \rightarrow \lambda x', \lambda y', \lambda z'$, obtendo assim:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e \lambda^2} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \lambda r} \right] \phi = \mathcal{E} \phi \quad (\text{H.2})$$

As constantes na frente dos operadores energia cinética e energia potencial podem agora ser fatoradas, desde que nós possamos escolher λ tal que:

$$\frac{\hbar^2}{2m_e \lambda^2} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \lambda r} = \mathcal{E}_a \quad (\text{H.3})$$

onde \mathcal{E}_a é a unidade atômica da energia, chamada o *Hartree*. Resolvendo a Eq. (H.3), encontramos que λ vale:

$$\lambda = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2} = a_0 \quad (\text{H.4})$$

Portanto, λ é simplesmente o raio de Bohr, a_0 , que é a unidade atômica de comprimento chamada *Bohr*. Finalmente, como:

$$\mathcal{E}_a \left[-\frac{1}{2} \nabla'^2 - \frac{1}{r'} \right] \phi' = \mathcal{E} \phi' \quad (\text{H.5})$$

se nós fizermos $\mathcal{E}' = \mathcal{E}/\mathcal{E}_a$, nós obteremos a seguinte equação adimensional:

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla'^2 - \frac{1}{r'} \right) \phi' = \mathcal{E}' \phi' \quad (\text{H.6})$$

que é a equação de Schrödinger em unidades atômicas. A solução desta equação para o estado fundamental do átomo de hidrogênio resulta numa energia igual a -0,5 unidades atômicas \equiv -0,5 Hartrees. A Tabela (H.1) fornece alguns fatores de conversão entre as unidades atômicas e as unidades do SI.

Tabela H.1: Fatores de conversão das unidades atômicas para as unidades no SI.		
Quantidade Física	Fator de Conversão	Valor no (SI)
Comprimento	$a_0=1$ (bohr) (Raio de Bohr)	$5,2318 \times 10^{-11} \text{m}$
Massa	$m_e=1$ (massa do elétron)	$9,1095 \times 10^{-31} \text{kg}$
Carga	$ e =1$ carga do elétron	$1,6022 \times 10^{-19} \text{C}$
Energia	$= e^2/a_0 = 1$ (hartree)(duas vezes a energia de ionização do átomo de hidrogênio)	$4,3595 \times 10^{-18} \text{J}$
Mom. Ang.	$\hbar=1$	$1,0546 \times 10^{-34} \text{Js}$
Mom. de Dip. El.	ea_0	$8,4784 \times 10^{-30} \text{Cm}$
Polariz. El.	$e^2 a_0^2 \mathcal{E}_a^{-1}$	$1,6488 \times 10^{-41} \text{C}^2 \text{m}^2 \text{J}^{-1}$
Campo Elétrico	$\mathcal{E}_a e^{-1} a_0^{-1}$	$5,1423 \times 10^{11} \text{V/m}^{-1}$
Função de Onda	$a_0^{-3/2}$	$2,5978 \times 10^{15} \text{m}^{-3/2}$
Tempo	$\hbar^3/m_e^4 = 1$ (período de um elétron na primeira órbita de Bohr)	$2,4189 \times 10^{-17} \text{s}$
Velocidade	$e^2/\hbar = 1$ (velocidade de um elétron na primeira órbita de Bohr)	$2,1876 \times 10^6 \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$

Os fatores de conversão para algumas outras unidades que não estão relacionadas ao SI mas que são necessários para lermos a literatura existente são os seguintes:

- 1 u.a. de comprimento é igual a 0,52918 Angströms (Å).
- 1 u.a. de momento de dipolo (duas cargas separadas por uma distância de a_0) é igual a 2,5418 Debyes (D).

- 1 u.a. de energia é igual a 27,211 elétrons volt (eV), ou 627,51 kcal/mol.

Finalmente, uma tabela com os fatores de conversão para algumas unidades de energia.

Tabela H.2: Fatores de conversão para unidades de energia.

	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	eV	au	cm^{-1}	Hz
$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	1	$1,036\times 10^{-2}$	$3,089\times 10^{-4}$	83,60	$2,506\times 10^{12}$
eV	96,48	1	$3,675\times 10^{-2}$	8065,5410	$2,418\times 10^{14}$
au	2625	27,21	1	$2,195\times 10^5$	$6,580\times 10^{10}$
cm^{-1}	$1,196\times 10^{-2}$	$1,240\times 10^{-4}$	$4,556\times 10^{-6}$	1	$2,998\times 10^{10}$
Hz	$3,990\times 10^{-13}$	$4,136\times 10^{-15}$	$1,520\times 10^{-16}$	$3,336\times 10^{-11}$	1

Símbolos

Spin-orbital 28
 canônico 33
 restrito 49

A

Afinidade eletrônica 40
 Aproximação
 de Born-Oppenheimer 25
 de moléculas rígidas 8
 adiabática 25
 de campo médio 33
 de pares 7

B

Base, função de 44
 Born-Oppenheimer, Aproximação 25
 Buraco de
 Coulomb 60
 Fermi 60

C

Cadeia Markoviana 17

CI

configuração 61

 função de configuração 61
 Condições periódicas de contorno 14
 Condon, aproximação de 78
 Configurações adaptadas de *spin* 49
 Consistência com o tamanho 62
 Contaminação de *spin* 54, 55
 Coordenada
 generalizada 4
 retangular 5
 Correção em segunda ordem na energia .. 66
 Coulomb
 operador de 34
 potencial de 34
 termo de 34

D

Deslocamento para
 o azul 71
 o vermelho 72
 Determinante
 de camada aberta 50
 de camada fechada 49
 de Slater 29
 não-restrito 52

Orbitais moleculares de fronteira....	126	Forças	
Estado fundamental do 9A-T ₄		de dispersão.....	10
Comparação com o espectro de absorção		de London.....	10
do A, T ₄ e A+T ₄	132	Intramoleculares.....	8
Comparação com o espectro experimen-		Intrermoleculares.....	8
tal.....	133	Fosforescência.....	80
Comprimentos de ligação.....	104, 107	Funções de onda de ordem zero.....	65
Energia dos orbitais moleculares de fron-		Funções de spin $\alpha(\omega)$ e $\beta(\omega)$	27
teira.....	132	H	
Espectro de absorção.....	129	Hamilton, equações de.....	6
Orbitais moleculares de fronteira....	131	Hamiltoniana.....	6
Estado fundamental do 9A-T ₅		Hamiltoniano	
Comprimentos de ligação.....	104, 107	completo.....	24
Estado fundamental do Antraceno		eletrônico.....	25
Comprimentos de ligação.....	108	nuclear.....	26
Estado fundamental dos 9A-T _n		Hamiltoniano eletrônico.....	25
Comprimentos de ligação.....	101	Hartree	
Ângulos diédricos.....	110	problema de.....	29
Estado fundamental dos T _n		produto de.....	29
Ângulos diédricos.....	110	Hartree-Fock	
Estados de Rydberg.....	26	aproximação de.....	30
F		HOMO	
Fluorescência.....	80	orbital ocupado de mais alta energia..	70
relaxada.....	159	I	
ressonante.....	159	Interação	
Fluorescência dupla		de configuração.....	60
no biantril.....	90	eletrostática.....	9
Fock, operador de.....	33	molecular.....	9
forma mesomérica.....	88	potencial de.....	7
aromática.....	88	K	
quinóide.....	88	Koopmans, teorema de.....	41
Força			
de oscilador.....	78		

L	
Lagrange	
equações de.....	4
formulação de	4
multiplicadores de.....	31
Lagrangeano.....	4
London, forças de	10
LUMO	
orbital desocupado de mais baixa energia	
70	
M	
Matriz	
de Fock	46
de recobrimento.....	46
de transição	18
Modelo	
de partícula independente.....	58
Moléculas rígidas, aproximação de.....	8
Monte Carlo	
passo de	13
simulação de	13
Método	
<i>semi-empíricos</i>	48
das imagens	14
das Réplicas	14
de Monte Carlo	4
Método de Monte Carlo	
a termalização.....	15
N	
Newton, equações de	4
O	
Oligotiofenos	
	em dispositivos ópticos não-lineares..
	89
	como diodos emissores de luz
	89
	como fio molecular.....
	88
	como sensor de gás
	88
	estabilidade à degradação
	88
	transporte de carga
	88
	versatilidade estrutural
	88
Operador	
de Coulomb	32
de Fock	33
de troca.....	32
Hamiltoniano de caroço.....	34
momento angular	76
momento de dipolo	76
momento de quadrupolo	76
não local.....	35
Orbitais do tipo	
gaussiano	45
gaussiano contraído.....	45
Slater.....	45
Orbital molecular, definição.....	28
P	
Parametrização	
de um campo de força.....	10
paramétrica, dependência.....	25
Pares	
aproximação de.....	7
potencial de.....	7
Partícula de <i>spin</i> semi-inteiro	27
Parâmetro empírico	
ϵ	11
σ	11
Pauli, princípio de exclusão de.....	28

PIA, potencial de ionização adiabático	42
PIK, potencial de ionização usando a aproximação de Koopmans	42
PIV, potencial de ionização vertical.....	42
Polaridade do solvente	71
Polieterociclos	87
Polímero orgânico	87
Potenciais de Ionização	40
Potencial	
de Coulomb	12
de curto alcance	10
de Interação.....	7
de Lennard-Jones.....	11
de longo alcance	10
de pares.....	7
efetivo de dois corpos.....	7
Intermolecular	8
Intramolecular	8
Potencial de curto alcance	
termo e^{-Cr}	10
Potencial de ionização.....	39
Potencial de Lennard-Jones	
cauda atrativa.....	12
parâmetros empíricos σ e ϵ	12
poço de profundidade ϵ	12
Potencial de longo alcance	
termo $1/r^6$	10
termo $1/r^8$	10
termo $1/r^{10}$	10
Primeiro estado excitado do 9A-T ₁	
Barreira de torção.....	164
Comparação com o experimento.....	160
Energias do orbitais de fronteira.....	163
Espectro de emissão.....	160
Orbitais moleculares.....	162
Primeiro estado excitado do 9A-T ₂	
Barreira de torção.....	172
Comparação com o experimento.....	167
Energias do orbitais de fronteira.....	171
Espectro de emissão	166
Orbitais moleculares.....	170
Primeiro estado excitado do 9A-T ₃	
Barreira de torção.....	179
Comparação com o experimento.....	177
Energias do orbitais de fronteira.....	177
Espectro de emissão	174
Orbitais moleculares.....	176
Primeiro estado excitado do 9A-T ₄	
Barreira de torção.....	184
Comparação com o experimento.....	180
Energias do orbitais de fronteira.....	183
Espectro de emissão	183
Orbitais moleculares.....	182
Princípio	
de anti-simetria	28
de exclusão de Pauli	10, 28
Processo	
determinístico	4
ergódico	21
estocástico	4
iterativo.....	35
radiativo	79
Processo de dopagem	87
R	
Raio de Corte	14
Roothaan, equações de.....	44
Réplicas, método das.....	14

S	
Schrödinger, equação de	23
Seleção, regras de.....	76
Simulação	
<i>finitas e longas</i>	22
caixa de.....	13
Singleto	52
Sistema	
conservativo	5
Sistema π conjugado.....	87
Slater	
determinante de.....	29
orbitais do tipo.....	45
Slater-Condon, regras de	67
T	
Teoria não relativística.....	27
Termalização	15
Termo	
de van der Walls.....	10
eletrostático	10
Transição eletrônica	
tipo E1	76
tipo E2	76
tipo M1	76
Transição Vertical.....	159
Tripleto	51
Troca	
operador de	35
termo de.....	35
Técnica	
de amostragem.....	14
V	
van der Walls	
equação de	10
atração de	10
Varição harmônica da energia.....	8