UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

***“ESTUDO QUÍMICO-QUÂNTICO AB INITIO E SEMI-EMPÍRICO
DE COMPOSTOS INORGÂNICOS E ORGÂNICOS COM POSSÍVEIS
APLICAÇÕES TECNOLÓGICAS”***

ADEMIR JOÃO CAMARGO

Tese apresentada ao Instituto de
Química de São Carlos, da Univer-
sidade de São Paulo para obtenção
do título de Doutor em Ciências
(Físico-Química).

Orientador: Prof. Dr. Milan Trsic

São Carlos
2001

AGRADECIMENTOS

Existem muitas pessoas, as quais gostaria de agradecer pelo suporte e incentivo, sem os quais por uma ou outra razão meu doutorado no Instituto de Química de São Carlos não teria sido possível.

Em primeiro lugar gostaria de agradecer ao prof. Dr. Milan Trsic pela orientação, paciência e contagioso entusiasmo. Especial agradecimento endereço ao prof. Dr. Ricardo Aroca e ao Dr. Ricardo Mercadante pelas muitas contribuições feita a este trabalho e a agência financiadora CNPq pelo suporte financeiro, sem a qual este trabalho não teria sido possível.

Calorosamente estendo meus agradecimentos ao grupo de Química Quântica de São Carlos: R. C. Barbosa, A . B. F. da Silva, L. G. Macedo, K. M. T. de Oliveira, C. B. de Oliveira, R. Santos, M. T. Gabardela, F. A . Molfetta, K. M. Honório, F. P. Rosseli, A. Arroio, C. N. Alves, M. Comar, R. Barbosa, A . M. D. Silva.

Em particular, agradeço à minha esposa E. P. S. Camargo e aos meus filhos Antônio e Jéssica.

CONTEÚDO

RESUMO CURRICULAR.....	vi
LISTA DE FIGURAS.....	x
LISTA DE TABELAS.....	xiv
RESUMO.....	xx
ABSTRACT.....	xxii

CAPÍTULO I

I-1. INTRODUÇÃO.....	01
I-2. BATERIAS DE LÍTIO.....	03
I-3. FTALOCIANINAS.....	07

CAPÍTULO II

II-1. Introdução.....	10
II-2. A equação de Schrödinger para sistemas de muitos corpos.....	11
II-3. Aproximação de Born-Oppenheimer.....	12
II-4. Aproximação de Hartree.....	13
II-5. Aproximação Hartree-Fock.....	14
II-6. As equações de Roothaan.....	17
II-7. Aproximações do método Hartree-Fock.....	19
II-8. Interações de configuração (CI).....	20
II-9. Teoria do funcional da densidade.....	22
II-9.1. O modelo de Thomas-Fermi.....	23
II-9.2. Formalismo básico da moderna teoria do funcional da densidade.....	26
II-9.2.1. Os teoremas de Hohenberg e Kohn.....	26
II-9.2.2. O método de Kohn-Sham.....	30
II-9.3. Energias de troca e correlação.....	34

II.9.4. Aproximação LDA (Local-Density Approximation).....	35
II.9.5. Aproximação X_α	38
II.9.6. Aproximação LSDA (Local-Spin-Density Approximation).....	38
II.9.7. Aproximação GGA (Generalized-Gradiente Approximation).....	39
II.9.8. Aproximação híbrida.....	41
II.10 O cálculo supermolecular.....	42

CAPÍTULO III

III-1. INTRODUÇÃO.....	45
III-2. ÂNION HEXAFLUOROFOSFATO (PF_6^-).....	46
III-2.1 Geometria e análise populacional.....	46
III-2.2 Espectros vibracionais de infravermelho (IV) e Raman (R) para o PF_6^-	50
III-3. FORMAÇÃO DO PAR IÔNICO LiPF_6	55
III-3.1 Análise populacional.....	64
III-3.2 Espectros de infravermelho (IV) e Raman (R).....	66
III-4. SOLVATAÇÃO DO CÁTION Li^+ COM O MEC.....	69
III-4.1. Introdução.....	69
III-4.2. Metiletilcarbonato (MEC).....	72
III-4.2.1 Geometria e análise populacional.....	72
III-4.2.2 Frequências vibracionais de infravermelho (IV) e Raman (R).....	74
III-4.3. Monocoordenação do cátion lítio com o metiletilcarbonato.....	77
III-4.4 Coordenação do cátion lítio com dois MEC.....	88
III-4.5. Número máximo de coordenação do cátion Li^+ com o MEC.....	94
III-5. COORDENAÇÃO COMPETITIVA DO CÁTION Li^+	100

CAPÍTULO IV

IV-1. INTRODUÇÃO.....	107
IV-2. FTALOCIANINA DE ALUMÍNIO (AlPc^+) E SEUS DERIVADOS HALO- GENADOS.....	109
IV-2.1. Geometrias das ftalocianinas de alumínio.....	110

IV-2.2. Análise populacional das ftalocianinas de alumínio.....	116
IV-2.3. Energias relativas de interação da $AlPc^+$ com os halogêneos.....	121
IV-2.4. Energias de interação da $AlPc^+$ com os gases CO e N_2	124
IV-2.5. Espectros UV/visível da ftalocianinas de alumínio.....	126
IV-2.6. Espectros de IV das ftalocianinas de alumínio e seus derivados.....	134
IV-3. FTALOCIANINAS DE SILÍCIO ($SiPc^+$).....	139
IV-3.1. Geometrias.....	139
IV-3.2. Energias relativas de ligação da $SiPc^{+2}$ com os ânions F^- e Cl^-	143
IV-3.3. Coordenação da ftalocianina de silício com o gás CO.....	144
IV-3.4. Espectros de UV/visível das ftalocianinas de silício e seus derivados.....	145
IV-3.5. Espectros de infravermelho (IV).....	150
IV-4. TETRABENZOPORFIRINA DE COBRE (CuTBP) E FTALOCIANINA DE COBRE (CuPc).....	154
IV-4.1. Análise populacional.....	156
IV-4.2. Espectros UV/visível dos compostos CuPc e CuTBP.....	158
IV-4.3. Espectros de infravermelho.....	160
IV-5. FTALOCIANINAS DE Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Sc, TiO, VO.....	163
IV-5.1. Geometrias.....	164
IV-5.2. Análise populacional.....	170
IV-5.3. Espectros de absorção UV/visível das metal-ftalocianinas.....	180

CAPÍTULO V

CONCLUSÕES.....	185
REFERÊNCIAS.....	190

RESUMO CURRICULAR

Ademir João Camargo
Aluno de pós-graduação – doutorado
Instituto de Química de São Carlos
Universidade de São Paulo

Formação Escolar:

1. Doutorado: Físico-Química/Química Quântica

Instituição: Instituto de Química de São Carlos – USP.

Período: 08/1998 – 09/2001.

Orientador: Prof. Dr. Milan Trsic.

Título da tese: “*Estudo químico-quântico ab initio e semi-empírico de compostos orgânicos e inorgânicos com possíveis aplicações tecnológicas*”.

2. Mestrado: Físico-Química/Química Quântica

Instituição: Instituto de Química de São Carlos – USP.

Período: 08/1996 – 07/1998.

Orientador: Prof. Dr. Milan Trsic.

Título da dissertação: “*Estudo químico-quântico da relação estrutura atividade de compostos neolignânicos e derivados análogos contra *Escherichia coli* e *Paracoccidioides Brasiliensis**”.

3. Graduação: Bacharelado em Matemática PURA
Instituição: Universidade Federal de São Carlos – SP (UFScar).
Período: Janeiro/1998 – Janeiro/2001.
4. Graduação: Licenciatura Plena em Química
Instituição: Universidade Federal de Goiás – Go (UFG).
Período: Janeiro/1984 – Dezembro/1987.
5. Graduação: Bacharelado em Ciências Biológicas
Instituição: Universidade Federal de Goiás – Go (UFG).
Período: Janeiro/1982 – Incompleto (três anos e meio cursados).

Mini-Cursos:

1. Surface Enhanced vibrational spectroscopy.
Instituição: Universidade Federal de São Carlos – Departamento de Química.
Duração: 30 horas aulas no período de 15 a 21 de fevereiro de 2001.
2. Montagem-Manutenção e Configuração de Microcomputadores.
Instituição: Star Computer
Duração: 20 horas aulas em dois meses.
Término: 10/04/2000.
3. Marine Natural Products: Structure, Bioactivity and Biosynthesis.
Instituição: Instituto de Química de São Carlos – USP.
Duração: 24 horas aulas no período de 19 a 23 de julho de 1999.
4. Computational Chemistry: From Gas Phase Calculations to The New Hybrid QM/MM Methods.
Instituição: Universidade Federal de São Carlos – Departamento de Química.
Duração: 30 horas aulas no período de 15 a 21 de agosto de 1999.
5. Workshop em quimiometria.
Instituição: Instituto de química de São Carlos – USP.
Duração: 21 a 23 de outubro de 1996.
6. Programação em linguagem C/C⁺⁺, Windows, Word, Excel, PowerPoint.
Instituição: People computação.
Duração: 80 horas aulas no período de 20/08/1996 a 23/01/97.

PUBLICAÇÕES INTERNACIONAIS

1. M. M. T. Moreno, R. H. A. Santos, M. T. P. Gambardella, **A. J. Camargo**, A. B. F. da Silva, M. Trsic. Cristal, molecular and electronic structure of 1-acetilindoline and derivatives, *Structural Chemistry*, **9** (1998) 365.
2. C. N. Alves, J. C. Pinheiro, **A. J. Camargo**, A. J. de Souza, R. B. Carvalho and A.B. F. da Silva. A quantum chemical and statistical study of flavonoid compounds with anti-HIV activity. *J. Molecular Structure (Theochem)*, **491** (1999) 123.
3. C. N. Alves, **A. J. Camargo**, J. C. Pinheiro, A.B.F. da Silva, "A quantum chemical and statistical study of HEPT compounds with anti-HIV activity". *J. Molecular Structure (Theochem)*, **530** (2000) 39.
4. R. Aroca, M. Nazri, G. A. Nazri, **A. J. Camargo** & M. Trsic, "Vibrational Spectra and Ion-Pair Properties of Lithium Hexafluorophosphate in Ethylene Carbonate Based mixed solvent systems for lithium batteries". *Journal of Solution Chemistry*, **29** (2000) 1047.
5. **A. J. Camargo**, J. H. H. L. Oliveira, M. Trsic & R. G. S. Berlinck, "Molecular Orbital Calculations, Experimental and Theoretical UV Spectra of Granulatimides and Didemnimides, Biologically Active Polycyclic Heteroaromatic Alkaloids from the Ascidian *Didemnum granulatum*", *Journal of Molecular structure*, **559** (2001) 67.
6. C. N. Alves, J. C. Pinheiro, **A. J. Camargo**, M. M. C. Ferreira, R. A. F. Romero, A. B. F. da Silva "A multiple linear regression and partial least squares study of flavonoids with anti- HIV activity", *J. Molecular Structure (Theochem)*, **541** (2001) 81.
7. A. J. Camargo, L.G. Macedo, H.P.M. Oliveira and A.B.F. da Silva, M. H. GEHLEN, *Synthesis, vibrational spectra and structure of N-(9-diethylamino-9H-benzo[a]phenoxazin-5-yl) isobutyramide*, *Journal of vibrational spectroscopic*. For publication.
8. A. J. Camargo, M. Trsic, R. Aroca, "The solvation structure of cation lithium by methylethylcarbonate", submitted for publication.

PARTICIPAÇÕES EM CONGRESSOS

1. A.J. Camargo, R.G.S. Berlinck & M. Trsic, "Cálculos teóricos de alcalóides polihetero-aromáticos da ascídia *Didemnum granulatum* com atividades inibidoras do ponto de checagem G2 do ciclo celular". *X Simpósio Brasileiro de Química Teórica*, Caxambu, MG, 1999.
2. A.J. Camargo, L.C. Moraes, M.M.C. Ferreira & M. Trsic, "Pesquisa de conformações moleculares usando análise de componentes principais (PCA)". In: *Simpósio Brasileiro de Química Teórica*, 10., Caxambu, MG, 1999. Livros de resumos. Caxambu, 1999. ref.P-161.
3. C N ALVES, J C PINHEIRO, A J CAMARGO, R B CARVALHO, A B F SILVA. A quantum chemical and statistical study of flavonoid compounds with anti-HIV activity. In: *SIMPOSIO BRASILEIRO DE QUIMICA TEORICA*, 10., Caxambu, 1999. Livro de resumos. Caxambu, 1999. ref.P-379.
4. A.J. Camargo, M. Trsic, R.G.S. Berlinck, J.H.H.L. Oliveira de, "Cálculos de orbitais moleculares e de transições eletrônicas dos alcalóides biologicamente ativos de *Didemnum granulatum*". In: *23a. Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química*, Poços de Caldas, MG, 2000.
5. A. J. Camargo, M. Trsic, "Ab initio study of the solvation structure of the cation Li^+ by ethylmethylcarbonate and the competitive coordination using a binary mixture". In: *Simpósio Brasileiro de Química Teórica*, Caxambu, MG, 2001. Trabalho inscrito.
6. A. J. Camargo, M. Trsic, "Estudo teórico das estruturas geométricas, espectros vibracionais e espectros de UV/visível das ftalocianinas de alumínio". In: *Simpósio Brasileiro de Química Teórica*, Caxambu, MG, 2001. Trabalho inscrito.
7. M. T. P. Garbadela, A. J. Camargo. "Ab initio calculation on (R,S)DICHLOOROBIS SEC-BUTYLCYCLOPENTADIENYL)TITANIUM(IV)". In: *Simpósio Brasileiro de Química Teórica*, Caxambu, MG, 2001. Trabalho inscrito.

LISTA DE FIGURAS

Figura I-2.1. Esquema simplificado mostrando o funcionamento básico de uma bateria de íon de lítio.....	04
Figura I-2.2. Gráfico mostrando a densidade energética para vários tipos de baterias secundárias. A área preta representa a situação atual, enquanto que a área verde representa as perspectivas futuras.....	06
Figura I-3.1. Ftalocianina base livre.....	08
Figura I-3.2a. Tetraazoporfirina base livre.....	09
Figura I-3.2b. Macrocielo usado por R. Celeste nos estudos dos dímeros tipo sanduíche.....	09
Figura III-2.1- Ânion hexafluorofosfato (PF_6^-).....	46
Figura III-2.2. Gráfico mostrando o efeito das funções de base na energia vibracional do ponto zero (ZPVE). As energias ZPVE são dadas em Kcal/mol.....	48
Figura III-2.3. Influência das funções de base no cálculo da energia total do ânion hexafluorofosfato incluindo a energia ZPVE usando os métodos HF, DFT/B3LYP e MP2.....	49
Figura III-2.4. Cargas atômicas derivadas do potencial eletrostático segundo o esquema de pontos ChelpG (HF/6-31G*) e ordens de ligação obtidas a partir da análise populacional de Mülliken para o ânion hexafluorofosfato usando o nível de teoria HF/6-31G*	50
Figura III-2.5. Gráfico comparativo mostrando os valores das frequências de infravermelho previstos pelos métodos HF, MP2 e B3LYP com o conjunto de base 6-311+G* para o ânion hexafluorofosfato.....	52
Figura III-2.6. Espectros de infravermelho e Raman calculados usando o método B3LYP/6-311+G* para o ânion hexafluorofosfato.....	53
Figura III-2.7. Gráfico mostrando as intensidades de infravermelho e Raman calculadas pelos métodos <i>ab initio</i> HF, MP2 e B3LYP, com o conjunto de base 6-311+G*.....	53
Figura III-2.8. Espectros Raman e de FT-IR (infravermelho) para o sal de LiPF_6 no estado sólido	54
Figura III-3.1. Restrições simétricas adotadas durante os cálculos para o par iônico hexafluorofosfato de lítio: monodentada (C_{4v}), bidentada (C_{2v}) e tridentada (C_{3v}).....	55
Figura III-3.2. Curva de energia potencial obtida com o método B3LYP/6-311+G* para a interação do cátion lítio com o ânion hexafluorofosfato.....	63

Figura III-3.3. Cargas atômicas derivadas do potencial eletrostático e ordens de ligação obtidas para os pares iônicos nas formas monodentada, bidentada e tridentada. Todos os cálculos foram feitos usando o nível de teoria HF/6-31G*.....	65
Figura III-3.4. Espectros de IV e Raman para o hexafluorofosfato de lítio na forma monodentada, calculados usando o método B3LYP/6-311+G*.....	67
Figura III-3.5. Espectros teóricos de IV e Raman para o LiPF_6 na forma bidentada. Estes espectros foram obtidos com o método B3LYP/6-311+G*.....	67
Figura III-3.6. Representação gráfica dos dados contidos na tabela III-3.11 para o método B3LYP/6-311+G*.....	69
Figura III-4.1. Metiletilcarbonato (MEC).....	73
Figura III-4.2. Cargas atômicas derivadas do potencial eletrostático e ordens de ligação calculadas usando o conjunto de base 6-31G**.....	74
Figura III-4.3. Comparação gráfica dos espectros de IV e Raman para o MEC calculados usando o método B3LYP/6-311+G*.....	75
Figura III-4.4. Os dois possíveis arranjos para a coordenação do cátion lítio com o MEC.	77
Figura III-4.5. Curva de energia potencial para a interação Li^+ com o oxigênio do MEC na forma monodentada. A curva foi obtida ao nível B3LYP/6-311+G*.....	81
Figura III-4.6. Cargas atômicas derivadas do potencial eletrostático e ordens de ligação derivadas da análise populacional de Mülliken para o complexo Li^+MEC nas formas monodentada e bidentada, e para o complexo Li^+MEC_2 na forma Monomonodentada. Estes valores foram obtidos usando o método HF/6-31G**.....	83
Figura III-4.7 Comparação gráfica entre os espectros de IV para as estruturas monodentada e bidentada do complexo Li^+MEC , calculados com o nível de teoria B3LYP/6-311+G*	87
Figure III-4.8. Espectros teóricos Raman calculados usando o método B3LYP/6-311+G(d) para o complexo Li^+MEC mostrando as diferenças espectrais entre as estruturas monodentada e bidentada.....	87
Figura III-4.9. Os três arranjos possíveis para a coordenação do cátion lítio com duas moléculas do MEC.....	89
Figura III-4.10 Comparação gráfica entre os espectros de IV e Raman para o arranjo monomonodentado Li^+MEC_2 (figura III-4.9a).....	91

Figura III-4.11. Estrutura geométrica para o complexo trimonodentado $\text{Li}^+(\text{MEC})_3$	94
Figura III-4.12. Estrutura geométrica para o complexo tetramonodentado $\text{Li}^+(\text{MEC})_4$..	95
Figura III-4.13. Arranjo para o complexo $\text{Li}^+(\text{MEC})_5$ com quatro MEC na primeira esfera de solvatação e uma molécula de MEC na segunda esfera.....	95
Figura III-4.14. Comparação gráfica dos valores das distâncias da tabela III-4.21 para as ligações C=O e Li^+-O	99
Figura IV-2.1. Geometria $\mathbf{D}_{4h}$ encontrada para a AlPc^{+1} usando o método B3LYP/6-31G*.....	109
Figura IV-2.2. Comparação gráfica das distâncias interatômicas $\text{Al}\cdots\text{X}$ e $\text{Al}\cdots\text{plano}$, onde $\text{X}=\text{O}, \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$	111
Figura IV-2.3. Geometrias das ftalocianinas de alumínio otimizadas com o método B3LYP/6-31G*	112
Figura IV-2.4. Comparação gráfica das energias dos orbitais HOMO e LUMO da ftalocianina de alumínio e seus derivados.....	120
Figura IV-2.5. Espectros de UV/visível obtidos com o programa ZINDO/s.....	127
Figura IV-2.6. Espectros de UV/visível obtidos com o programa ZINDO/s sobre as geometrias obtidas para o nível de teoria B3LYP/6-31G*.....	128
Figura IV-2.7. Influência da substituição axial no deslocamento da banda Q em relação a AlPc^{+1} . O zero da escala corresponde a posição do pico da banda Q para o composto de referência (AlPc^{+1}), a qual é calculada em 711,34nm.....	134
Figura IV-2.8. Espectros de infravermelho calculados com o método B3LYP/6-31G.	137
Figura IV-2.9. Espectros de infravermelho obtidos com o nível de teoria B3LYP/6-31G para os derivados da ftalocianina de alumínio.....	138
Figura IV-3.1. Representação gráfica das energias dos orbitais HOMO e LUMO obtidas com o programa ZINDO/s sobre as geometrias otimizadas com o método B3LYP/6-31G*.....	142
Figura IV-3.2. Representações gráficas dos espectros UV/visível.....	148
Figura IV-3.3. Representação gráfica do espectro de UV/visível do complexo $(\text{CO})\text{SiPc}^{+2}$	149
Figura IV-3.4 Representação gráfica do deslocamento da banda Q das ftalocianinas de silício devido à substituição axial. O zero da escala corresponde à posição do pico para o composto SiPc^{+2} , e ocorre a 751,47nm ($13307,3\text{cm}^{-1}$).....	150
Figura IV-3.5. Espectros de infravermelho dos derivados da ftalocianina de silício calculados com o método B3LYP/6-31G usando o programa Gaussian 98.....	153

Figura IV-3.6. Espectro teórico não escalado calculado com o método B3LYP/6-31G para o complexo COSiPc ⁺² . O estiramento C=O ocorre como um pico isolado em 2153 cm ⁻¹	154
Figura IV-4.1. Representação gráfica dos compostos (a) CuPc e (b) CuTBP otimizados com o programa Gaussian 98 usando o método B3LYP/6-31G*.....	155
Figura IV-4.2. Representação gráfica dos espectros de UV/visível dos compostos CuPc e CuTBP obtidos com o programa ZINDO/s.....	159
Figura IV-4.3. Comparação gráfica entre os espectros de IV dos compostos CuTBP e CuPc.....	161
Figura IV-5.1 Nomenclatura adotada para os átomos das metal-ftalocianinas.....	165
Figura IV-5.2. Representação gráfica dos erros absolutos médios obtidos com vários níveis de teoria.....	167
Figura IV-5.3. Comparação gráfica para as distâncias M...N ^α para as várias metal-ftalocianinas.....	168
Figura IV-5.4. Comparação gráfica das diferenças das distâncias calculadas para as MPc's e as MTAP's.....	169
Figura IV-5.5. Comparação gráfica entre as cargas atômicas e entre as ordens de ligação.....	172
Figura IV-3.6. Comparação gráfica das energias dos orbitais de fronteira para as metal-ftalocianinas.....	173
Figura IV-5.7. Diagrama dos níveis de energia dos compostos VOPc e CrPc.....	175
Figura IV-5.8. Diagrama dos níveis de energia dos compostos ScPc ⁺¹ e TiOPc.....	176
Figura IV-5.9. Diagrama dos níveis de energia dos compostos MnPc e CoPc.....	177
Figura IV-5.10. Diagrama dos níveis de energia dos compostos NiPc e CuPc.....	178
Figura IV-5.11. Diagrama dos níveis de energia dos compostos ZnPc e FePc.....	179
Figura IV-5.12. Comparação gráfica das posições da banda Q das metaloftalocianinas.	182
Figura IV-5.13. Espectros eletrônicos das metaloftalocianinas calculados com o programa ZINDO/s.....	183
Figura IV-5.14. Espectros eletrônicos das metalftalocianinas.....	184

LISTA DE TABELAS

Tabela III-2.1. Energia total (em hartree), comprimento de ligação e ângulos otimizados para o ânion PF_6^- usando vários níveis de teoria.....	47
Tabela III-2.2. Frequências calculadas para o ânion hexafluorofosfato usando a teoria B3LYP/6-31+G com suas respectivas intensidades. Os assinalamentos dos modos vibracionais também foram incluídos.....	51
Tabela III-2.3. Espectros de infravermelho (IV) e Raman (R) calculados, usando três níveis diferentes de teoria para o ânion hexafluorofosfato. As frequências são dadas em cm^{-1} , as intensidades de infravermelho são dadas em KM/Mole e as intensidades de Raman são dadas em $\text{\AA}^4/\text{AMU}$	52
Tabela III-3.1. Valores das energias (em Hartrees) calculadas para os três possíveis arranjos do par iônico LiPF_6	56
Tabela III-3.2. Energias de ligação do par iônico LiPF_6 obtidas usando a fórmula $\Delta E = E_{\text{LiPF}_6} - (E_{\text{Li}^+} + E_{\text{PF}_6^-})$ para as simetrias C_{4v} , C_{2v} e C_{3v} . Todas as energias são dadas em Kcal/mol	57
Tabela III-3.3. Energias (em Kcal/mol) das estruturas monodentadas (C_{4v}) e bidentadas (C_{2v}) relativas à estrutura tridentada para o par iônico LiPF_6 . Nota-se que a simetria C_{3v} é energeticamente mais favorável.....	58
Tabela III-3.4. Energia do ânion PF_6^- no estado fundamental e variação da energia devido à correção de BSSE pela presença dos orbitais ghost do lítio posicionados na simetria C_{4v}	59
Tabela III-3.5. Energia do ânion PF_6^- na simetria C_{2v} (Bidentado) no estado fundamental e variação da energia devido à correção de BSSE.....	59
Tabela III-3.6. Energia do ânion PF_6^- na simetria C_{3v} no estado fundamental e variação da energia devido ao efeito de BSSE.	60
Tabela III-3.7. Energia do cátion lítio no estado fundamental sem a presença dos orbitais ghost do PF_6^- e com a presença dos orbitais ghost do ânion PF_6^- posicionado nas simetrias C_{4v} , C_{2v} e C_{3v}	60
Tabela III-3.8. Variação da energia do cátion lítio devido à correção do efeito de BSSE nas simetrias C_{4v} , C_{2v} e C_{3v}	60
Tabela III-3.9. Energia do estado fundamental incluindo a correção ZPVE para o ânion PF_6^- e para o par iônico LiPF_6 nas simetrias C_{4v} , C_{2v} e C_{3v} . Todas as energias são dadas em hartree.....	61
Tabela III-3.10. Energia de ligação (interação) calculada para o par iônico LiPF_6 incluindo as correções ZPVE e BSSE usando 6 níveis diferentes de teoria.....	61
Tabela III-3.11. Energia de ligação (interação) calculada para o par iônico LiPF_6 incluindo as correções ZPVE e BSSE usando 6 níveis diferentes de teoria.....	62

Tabela III-3.12. Parâmetros geométricos selecionados das três simetrias do par iônico LiPF_6 calculados usando três níveis diferentes de teoria. As distâncias são dadas em Å e os ângulos interatômicos são dados em graus. F' refere-se ao átomo de flúor coordenado com o Li^+	64
Tabela III-3.13. Espectros vibracionais da estrutura tridentada (C_{3v}) usando a teoria do funcional da densidade (DFT). As intensidades de IV e Raman são dadas em KM/Mole e $\text{Å}^4/\text{AMU}$	68
Tabela III-4.1. Parâmetros geométricos otimizados para o MEC usando as teorias HF e DFT(B3LYP) para vários conjuntos de base.....	73
Tabela III-4.2. Frequências e intensidades calculadas para os espectros de IV e Raman para o MEC usando o método B3LYP/6-311+G (d). Os assinamentos também estão incluídos	76
Tabela III-4.3. Energias (E) calculadas em hartree para as estruturas monodentada e bidentada. As energias do ponto zero de vibração (ZPVE) também foram incluídas.....	78
Tabela III-4.4. Diferenças das energias de ligação entre as estruturas monodentada e bidentada calculadas usando os vários níveis de teoria.....	78
Tabela III-4.5 Energia do MEC no estado fundamental sem a correção devido ao efeito da presença dos orbitais ghost do Li e com correção de BSSE para forma monodentada.....	79
Tabela III-4.6 Energia do MEC no estado fundamental sem a correção de BSSE e com correção de BSSE para a estrutura bidentada.....	79
Tabela III-4.7 Energia do cátion lítio no estado fundamental sem correção e com correção, devido ao efeito da presença dos orbitais ghost do lítio posicionados nas posições monodentada e bidentada. Todos os valores são dados em hartree.....	79
Tabela III-4.8 Energia de ligação (interação) do complexo Li^+MEC nas formas monodentada e bidentada sem nenhuma correção, com correção BSSE e com correção ZPVE. Todos os valores são dados em Kcal/mol.....	80
Tabela III-4.9 Diferença das energias de ligação (ΔE) entre as formas: monodentada (ΔE_{Mon}) e bidentada (ΔE_{Bi}). Todos os valores são dados em Kcal/mol...	80
Tabela III-4.10. Parâmetros geométricos do complexo Li^+MEC computados para as estruturas monodentada e bidentada usando vários níveis de teoria...	82
Tabela III-4.11. Espectros de IV e Raman calculados usando o método B3LYP/6-311+G* para o complexo Li^+MEC na forma monodentada. As frequências não escaladas são dadas em cm^{-1} e as intensidades de IV e Raman são dadas em KM/Mole e $\text{Å}^4/\text{AMU}$ respectivamente.....	84
Tabela III-4.12a. Espectros de IV e Raman do complexo Li^+MEC na forma bidentada calculados para o nível B3LYP/6-311+G*	85

Tabela III-4.12b. Continuação da tabela III-4.12a.....	86
Tabela III-4.13. Energias (E) em hartree para os arranjos Monomonodentado, Bibidentado, e Monobidentado (figuras III-25a, III-25b e III-25c). A energia do ponto zero de vibração(ZPVE) também foi incluída.....	88
Tabela III-4.14. Diferenças entre as energias totais (ΔE_t) para os arranjos monomonodentado e monobidentate, e entre monomonodentate e o bibidentate (figura III-4.9) calculadas usando vários níveis de teoria. Todos os valores são dados em Kcal/mol.....	90
Tabela III-4.15a. Espectros teóricos de IV e Raman calculados usando o método B3LYP/6-31G* para o complexo monomonodentado Li^+MEC_2 (figura III-4.9a).....	92
Tabela III-4.15b. Continuação da tabela III-4.15a.....	93
Tabela III-4.16. Energia total, correção do ponto zero (ZPVE) e entalpia (H) calculados para os vários complexos com o nível de teoria B3LYP/6-31G*.....	97
Tabela III.17. Energias de formação dos complexos obtidas usando a eq. III-4.1 sem nenhuma correção (ΔE), com correção ZPVE sem escalamento (ΔE_{ZPVE}), com escalamento ($\Delta E'_{\text{ZPVE}}$), com correção de BSSE para o MEC (ΔE^{cc}) e entalpias de formação (ΔH) sem correção. Todos as energias são dadas em kcal/mol.....	97
Tabela III-4.18. Energia de interação do cátion lítio com o MEC incluindo a correção de BSSE pelo método de counterpoise na formação de complexos Li^+MEC_n	97
Tabela III-4.19. Energias de ligação dos complexos normalizadas por ligante. ΔE^a representa a normalização por ligante da energia de interação da tabela III-4.18 e $-\Delta E^b$ representa a normalização da energia por ligante da tabela III-4.17 sem nenhuma correção. Todos os valores são dados em Kcal/mol.....	98
Tabela III.4.20. Variação da energia do MEC (ΔE^{MEC}) e do cátion Li^+ (ΔE^{Li}) devido à presença dos orbitais ghost nos compostos Li^+MEC , Li^+MEC_2 , Li^+MEC_3 e Li^+MEC_4	98
Tabela III-4.21. Parâmetros geométricos comparativos para o cátion lítio coordenado com o MEC. Estes valores foram obtidos usando o método B3LYP/6-31G(d). As distâncias são dadas em ângstrons e os ângulos são dados em graus.....	100
Tabela III-4.22. Energias (E), entalpias (H), energias livre (G) calculadas para as estruturas de solvatação do cátion lítio usando o método B3LYP/6-31G**. Todos os valores estão em hartree.....	102

Tabela III-4.23. Energias (E), entalpias (H) e energias livre (G) de vários complexos de coordenação obtidos usando o método B3LYP/6-31+G ^{**} . Todos os valores são dados em hartree.....	102
Tabela III-4.24. Energias (ΔE_r), calor (ΔH_r) e energia livre (ΔG_r) de formação para a reação de coordenação do cátion lítio com EC e o MEC usando o método B3LYP/6-31G ^{**} . Os valores são dados em Kcal/mol.....	103
Tabela III-4.25. Energias (ΔE), calor (ΔH) e energia livre (ΔG) de formação para a reação de coordenação do cátion lítio com EC e o MEC usando o método B3LYP/6-31+G(d,p). Os valores são dados em Kcal/mol.....	103
Tabela III-4.26. Energias do MEC, EC e Li ⁺ com correção de BSSE devido à presença dos orbitais ghost, indicados entre parênteses.....	104
Tabela III-4.27. Energias de formações dos complexos com correção BSSE obtidas usando dois conjuntos de base: 6-31G ^{**} e 6-31+G ^{**}	104
Tabela IV-2.1. Distâncias interatômicas calculadas para AlPc ⁺¹ e XPc (X=F, Cl, Br,I,O) usando o método B3LYP/6-31G [*]	110
Tabela IV-2.2. Distâncias interatômicas e ângulos calculados para X ₂ Pc (X=F,Cl) usando o nível de teoria B3LYP/6-31G [*]	114
Tabela IV-2.2. Parâmetros geométricos calculados para XAlPc e X ₂ Pc (X=NO,CO) usando o nível de teoria B3LYP/6-31G [*]	115
Tabela IV-2.3. Cargas atômicas derivadas da análise populacional de Mülliken usando o nível de teoria B3LYP/6-31G [*] para XAlPc e X ₂ AlPc ⁻¹ (X=F,Cl,Br,I,O).....	117
Tabela IV-2.4. Ordens de ligação derivadas da análise populacional de Mülliken para XAlPc e X ₂ AlPc (X=F,Cl,Br,I,O) obtidas, usando o nível de teoria ZINDO/s//B3LYP/6-31G [*]	118
Tabela IV-2.5. Cargas atômicas derivadas da análise populacional de Mülliken para XAlPc e X ₂ AlPc (X=NO,CO) obtidas, usando o nível de teoria B3LYP/6-31G [*]	119
Tabela IV-2.6. Ordens de ligação derivadas da análise populacional de Mülliken para XAlPc e X ₂ AlPc (X=NO,CO) obtidas, usando o nível de teoria ZINDO/s//B3LYP/6-31G [*]	120
Tabela IV-2.7. Energias dos orbitais de fronteira calculados usando o programa ZINDO/s sobre as geometrias otimizadas usando o método B3LYP/6-31G [*] . Os valores das energias são dados em eV.....	121
Tabela IV-2.8. Energias calculadas em hartree usando o método B3LYP com os conjuntos de bases 6-31G e 6-31G [*] . Para os átomos de Br e I usou-se a base sadlej pVTZ.....	123

Tabela IV-2.9. Energias das reações de formação em Kcal/mol usando a teoria do funcional da densidade.....	124
Tabela IV-2.10. Energias calculadas a B3LYP/6-31G* com correção de BSSE para a interação da $AlPc^{+1}$ com os gases CO e N_2 . Os átomos entre parênteses foram substituídos por átomos ghost, i.e., são colocados apenas os orbitais dos respectivos átomos. O efeito da correção de BSSE está listado na última coluna.....	125
Tabela IV-2.11. Energias das reações de coordenação da $AlPc^{+}$ com os gases CO e N_2 . Todos os valores são dados em Kcal/mol.....	126
Tabela IV-2.12. Orbitais excitados, energias e natureza das transições monoelétrônicas calculadas para a ftalocianina de alumínio e seus derivados.....	129
Tabela IV-2.13. Continuação.....	130
Tabela IV-2.14. Continuação.....	131
Tabela IV-2.15. Continuação.....	132
Tabela IV-2.16. Continuação.....	133
Tabela IV-2.17. Frequências e assinalamentos dos modos vibracionais da ftalocianina $AlPc^{+1}$ calculados usando o nível de teoria B3LYP/6-31G. As frequências são dadas em cm^{-1} e as intensidades são dadas em Km/mol.....	136
Tabela IV-3.1. Distâncias e ângulos interatômicos calculados para $SiPc^{+2}$, $XSiPc^{+1}$ e X_2SiPc onde X=F,Cl,O com o nível de teoria B3LYP/6-31G*.....	140
Tabela IV-3.2. Cargas atômicas derivadas da análise populacional de Mülliken usando o nível de teoria B3LYP/6-31G* para a ftalocianina de silício e seus derivados.....	141
Tabela IV-3.3. Ordens de ligação derivadas da análise populacional de Mülliken para a ftalocianina de alumínio e seus derivados.....	141
Tabela IV-3.4. Energias dos orbitais de fronteira calculados usando o programa ZINDO/s sobre as geometrias otimizadas usando o método B3LYP/6-31G*. Os valores das energias são dados em eV.....	142
Tabela IV-3.5. Energias, entalpias e energias livres calculadas em hartree usando o método B3LYP com os conjuntos de bases 6-31G e 6-31G*. Todos os valores são dados em hartree.....	143
Tabela IV-3.6. Energias das reações de formação em Kcal/mol usando a teoria do funcional da densidade.....	144
Tabela IV-3.7. Energias do gás CO e da $SiPc^{+2}$ incluindo o efeito de BSSE obtidos a nível B3LYP/6-31G*.....	144
Tabela IV-3.8. Energia de coordenação sem correção ZPVE (ΔE), com correção ZPVE (ΔE^{ZPVE}), entalpia de formação (ΔH) e energia incluindo a correção de BSSE (ΔE^{cc}). Todos os valores são dados em Kcal/mol.....	145
Tabela IV-3.8. Energias e assinalamentos das transições eletrônica da $SiPc^{+2}$ e seus derivados.....	146
Tabela IV-3.9. Energias e assinalamentos das transições eletrônicas.....	147

Tabela IV-3.10. Frequências não escaladas e intensidades de infravermelho calculadas com o método B3LYP/6-31G. As frequências são dadas em cm^{-1} e as intensidades em Km/mol	152
Tabela IV-4.1. Parâmetros geométricos calculados para a CuPc e CuTBP usando o nível de teoria B3LYP/6-31G*. Na tabela, X=N no composto CuPc e X=C no composto CuTBP. As distâncias são dadas em angström e os ângulos em graus.....	156
Tabela IV-4.2. Distâncias da ligação $\text{M}\cdots\text{N}^\alpha$ (M= Si, Al e Cu) calculadas usando o método B3LYP/6-31G*.....	156
Tabela IV-4.3. Energia dos orbitais de fronteira e população dos orbitais d's do cobre calculadas como o programa ZINDO/s sobre as geometrias obtidas com o método B3LYP/6-31G*.....	157
Tabela IV-4.2. Cargas atômicas derivadas da análise populacional natural (NPA) usando o nível de teoria HF/6-31G dos compostos CuTBP e CuPc....	157
Tabela IV-4.3. Ordens de ligação dos compostos CuPc e CuTBP derivadas da análise populacional de Mülliken obtidas com o programa ZINDO/s. Na tabela X=C no compostos CuTBP e X=N no composto CuPc.....	158
Tabela IV-4.4. Atribuições e energias das transições monoelétrônicas obtidas usando a rotina CI do programa ZINDO com o método INDO/s sobre as geometrias calculadas com o método B3LYP/6-31G*.	159
Tabela IV-4.5. Modos vibracionais, frequências e intensidades de infravermelho calculados usando o método B3LYP/6-31G para os compostos CuPc e CuTBP.....	162
Tabela IV-5.1. Estado de oxidação, simetria e multiplicidade. As multiplicidades usadas nos cálculos são aquelas sublinhadas na tabela.....	164
Tabela IV-5.2. Parâmetros geométricos calculados para CuPc usando vários níveis de teoria.....	166
Tabela IV-3.3. Parâmetros geométricos calculados para as metal-ftalocianinas com o programa ZINDO.....	167
Tabela IV-5.4 Comparação dos parâmetros geométricos entre as metal-ftalocianinas (MPc) e as metal-tetraazoporfirinas (MTAP).....	168
Tabela IV-5.5. Cargas atômicas derivadas da análise populacional de Mülliken para as metal-ftalocianinas.....	170
Tabela IV-5.6. Ordens de ligação derivadas da análise populacional de Mülliken.....	171
Tabela IV-3.7. Energias dos orbitais moleculares de fronteira (HOMO e LUMO).....	172
Tabela IV-5.8. Populações dos orbitais d dos metais segundo indicação do programa ZINDO.....	174
Tabela IV-5.9. Assinalamento das transições eletrônicas calculadas com o programa ZINDO/s para as ftalocianinas metálicas.....	181

RESUMO

Longa vida útil, alta densidade de energia, segurança ambiental, baixo custo, portabilidade e confiabilidade são requisitos exigidos pela moderna sociedade na produção das baterias. As baterias recarregáveis de lítio usando soluções eletrolíticas com solventes apróticos atendem, em princípio, estes requisitos. Ao se usar uma solução eletrolítica formada por LiPF_6 , etilenocarbonato (EC) e dietilcarbonato (DEC) a separação de fase começa em cerca de -22°C . Se o DEC for substituído pelo metiletilcarbonato (MEC) o início da separação de fase cai para -40°C . Este é um bom resultado para aplicações tecnológicas, especialmente em baterias de lítio.

A presente tese relata, do ponto de vista teórico, a formação do par iônico LiPF_6 , a estrutura de solvatação do cátion lítio pelo MEC e a coordenação competitiva do cátion lítio em uma mistura formada pelos solventes EC e MEC. Todos os cálculos foram feitos a nível MP2, Hartree-Fock e DFT usando o programa Gaussian 98. As estruturas geométricas dos complexos Li^+MEC , $\text{Li}^+(\text{MEC})_2$, $\text{Li}^+(\text{MEC})_3$, $\text{Li}^+(\text{MEC})_4$, e $\text{Li}^+(\text{MEC})_5$ foram obtidas usando vários níveis de teoria. Os espectros de infravermelho e Raman e seus respectivos assinalamentos foram obtidos para os compostos PF_6^- , LiPF_6 (nas simetrias C_{4v} , C_{3v} e C_{2v}), MEC, Li^+MEC , $\text{Li}^+(\text{MEC})_2$. O número máximo de coordenação do cátion lítio pelo MEC obtidos nos cálculos de DFT situa-se entre 3 e 4. Os resultados dos cálculos mecânico-quânticos apontam para uma coordenação seletiva do Li^+ em uma mistura de EC e MEC. Na formação do par iônico, a estrutura energeticamente mais favorável encontrada nos cálculos foi a C_{3v} (tridentada).

As ftalocianinas (Pc) constituem outro grupo de moléculas com grandes possibilidades para aplicações tecnológicas. Algumas ftalocianinas exibem fotossensibilidade no infravermelho próximo e podem ser usadas em conjunto com os diodos de laser nas impressoras de alta velocidade. Outras ftalocianinas estão sendo testadas para aplicações em terapia fotodinâmica contra alguns tipos de câncer.

A segunda parte da presente tese relata os resultados realizados sobre as propriedades geométricas e eletrônicas das ftalocianinas de alumínio (AlPc^{+1} , OAlPc^{-1} , FAlPc ,

ClAlPc, BrAlPc, IAlPc, F₂AlPc, Cl₂AlPc, (CO)AlPc⁺¹, (CO)₂AlPc⁺¹, N₂AlPc⁺¹, (N₂)₂AlPc⁺¹), ftalocianinas de silício (SiPc⁺², OSiPc, FSiPc⁺¹, ClSiPc⁺¹, F₂SiPc, Cl₂SiPc, COSiPc⁺²) e as metal-ftalocianinas, com o metal pertencente à primeira fila dos elementos de transição. Os espectros vibracionais de infravermelho para as ftalocianinas acima mencionadas também foram investigados. O ligante axial apresenta influência na posição da banda Q (banda de mais baixa energia) no espectro de UV/visível dos derivados ftalocianínicos. As geometrias e os espectros de infravermelho foram obtidos usando a teoria do funcional da densidade com o método híbrido B3LYP. Os espectros das transições eletrônicas foram obtidos usando o programa ZINDO/S.

ABSTRACT

Lithium ion secondary batteries are currently the best portable energy storage device for the consumer electronic market. In this type of battery, the anode is commonly made up of carbonaceous material and the candidates for make up cathode are transition metal, chalcogenides, or 3-D spinel LiMn_2O_4 . Electrolytes are composed of a lithium salt (LiClO_4 , LiPF_6 , LiCF_3SO_3 , etc) dissolved in an organic solvent or more commonly a mixture of solvent. In a binary mixture of ethylene carbonate (EC) and diethyl-methyl-carbonate (DEC) the phase separation of electrolyte starts about -22°C . However, by adding methyl-ethyl-carbonate (MEC) rather than DEC, which is an asymmetric acyclic carbonate, the melting point drops to about -40°C . This result is convenient for technological applications.

In this thesis we studied from the theoretical point of view the formation of the ionic pair LiPF_6 , the structure of lithium ion solvated by MEC and the competitive coordination of lithium ion in a blend of EC and MEC. All calculations were carried out at the MP2, Hartree-Fock, and DFT levels of theory using the gaussian 98 package. The theoretical geometry structures of the complexes Li^+MEC , $\text{Li}^+(\text{MEC})_2$, $\text{Li}^+(\text{MEC})_3$, $\text{Li}^+(\text{MEC})_4$, and $\text{Li}^+(\text{MEC})_5$ were calculated using several levels of theory. The wave numbers, infrared, and Raman intensities, as well as their respective assignments were obtained for PF_6^- , ion pair LiPF_6 (with symmetries C_{4v} , C_{3v} , and C_{2v}), MEC, Li^+MEC , $\text{Li}^+(\text{MEC})_2$. The maximum coordination number for MEC coordinated to lithium ion in gas phase was found to be between 3 and 4. A selective lithium ion solvation in a blend of EC and MEC was observed from the quantum chemical calculations. The most stable structure for the ionic pair LiPF_6 observed in the calculations is the C_{3v} (tridentate).

With the same importance from the point of view for technological application are the phthalocyanines. Phthalocyanines (Pc) are an important class of electroactive and photoactive organic materials with a wide range of applications. Some of them exhibit near-IR photosensitivity and could be used in conjunction with laser diodes in high-speed printers. Others phthalocyanine compound are being tested for applications in photodynamic therapy (PDT) against some type of cancer.

The second part of the present thesis report the calculation results carried out about the geometry, energy, and electronic properties for aluminum phthalocyanines (AlPc^{+1} , OAlPc^{-1} , FAlPc , ClAlPc , BrAlPc , IAlPc , F_2AlPc , Cl_2AlPc , $(\text{CO})\text{AlPc}^{+1}$, $(\text{CO})_2\text{AlPc}^{+1}$, $\text{N}_2\text{AlPc}^{+1}$, $(\text{N}_2)_2\text{AlPc}^{+1}$), silicon phthalocyanines (SiPc^{+2} , OSiPc , FSiPc^{+1} , ClSiPc^{+1} , F_2SiPc , Cl_2SiPc , COSiPc^{+2}), and for metal-phthalocyanines with the metal belong the first row of the transition elements. The infrared vibrational spectra were also investigated for all above phthalocyanines. The axial ligand can be to shift the position of the Q band (band of the lowest energy) on the UV/visible spectra of the phthalocyanine derivatives. The geometry and infrared spectra were obtained using the density functional theory with basis set 6-31G and 6-31G* with gaussian 98 program. The electronic transition spectra were performed using the ZINDO/s program.

CAPÍTULO I

I-1. Introdução

Nos últimos vinte ou trinta anos houve um enorme avanço na tecnologia dos computadores, particularmente nas áreas responsáveis pelo aumento da velocidade dos cálculos e memórias mais eficientes e com maiores capacidades de armazenagens de dados. Os avanços de hardware e, mais especificamente, as melhorias ocorridas nos algoritmos computacionais fizeram com que os computadores se tornassem uma importante ferramenta de investigação dos problemas científicos. Pode-se categorizar a pesquisa científica em três grandes áreas: ciência observacional, experimental e teórica.

Uma quarta e nova área de pesquisa científica emergida nos últimos vinte ou trinta anos está revolucionando o jeito dos cientistas trabalharem. Trata-se da *ciência computacional*. Ciência computacional é a aplicação dos métodos numéricos e técnicas computacionais para resolver os grandes e complexos problemas científicos. A ciência computacional foi beneficiada nas últimas décadas não somente pelo avanço de hardware dos computadores, mas, provavelmente, muito mais importantes foram as melhorias ocorridas nos algoritmos computacionais e nas técnicas matemáticas. A ciência computacional permite ao cientista fazer coisas que anteriormente eram impossíveis devido à complexidade matemática ou ao grande número de cálculos envolvidos, ou possivelmente a combinação de ambos os fatores. A ciência computacional também permite aos cientistas construir modelos, os quais capacita-os a fazerem previsões sobre o que pode ocorrer no laboratório, ou talvez capacitá-los melhor para fazerem boas observações ou entender mais rapidamente o que estão observando. Pode-se usar as técnicas computacionais para simular experimentos que sejam muito caros ou que sejam perigosos para serem feitos. Por exemplo, pode-se simular o comportamento de uma droga no corpo e, assim, reduzir, mas não eliminar, o número de animais usados nos testes de novos produtos farmacológicos. Enquanto os modelos computacionais não podem substituir os laboratórios, certamente eles já se tornaram parte integrante no processo científico para produção de conhecimento.

Existem muitas definições para a ciência computacional. A maioria delas a descreve como sendo uma área interdisciplinar que usa os conceitos das disciplinas da ciência, ciência dos computadores e matemática. É importante entender que ciência computacional não é a ciência dos computadores. Ciência computacional é uma metodologia que permite o estudo de vários fenômenos; é um quarto método de se fazer pesquisa, em adição aos métodos observacionais, experimentais e teóricos. Pode-se definir a ciência como sendo o estudo do comportamento da natureza. Existe uma clara relação simbiótica entre as ciências teórica, experimental e computacional: os conhecimentos teóricos orientam os experimentalistas; os dados experimentais são usados para construir e validar pesquisas computacionais e a pesquisa computacional provê aos teóricos novas direções e idéias. Tem-se argumentado que desde de 1928 o conhecimento matemático teórico para resolver todos os problemas da química é conhecido. Mas somente a partir da década de 50 com o avanço da tecnologia dos computadores é que se tornou possível a solução computacional das complexas equações matemáticas propostas pelos teóricos.

O problema central em qualquer ciência computacional é a ciência em si, i.e., qual é o evento ou problema científico de interesse? Quais são suas fronteiras? Quais são os componentes ou fatores que fazem parte do sistema? Quais as suposições que podem ser feitas sobre seu comportamento? O que sabemos sobre o comportamento de outros sistemas que são similares ao sistema sob estudo? Quando estas decisões forem tomadas, então podemos começar a pesquisa escolhendo um algoritmo adequado: um modelo matemático que pode ser criado para representar o comportamento descrito pelos parâmetros do problema sob investigação. Frequentemente, necessita-se de alguns métodos numéricos para iniciar a solução do modelo matemático gerado na modelagem do problema. Muitos destes métodos numéricos são bastante complexos para serem calculados à mão e/ou requer cálculos repetitivos (iterações) para se chegar a um valor aproximado desejado. É nesse ponto que se usa a tecnologia da ciência dos computadores para implementar o algoritmo ou modelo matemático usando um computador de tamanho adequado e alguns softwares computacionais.

Neste contexto, os químicos tornaram-se os mais ativos e inovadores participantes na rápida expansão da ciência computacional. Química computacional é simplesmente a aplicação dos conhecimentos químicos, matemáticos e da computação à solução dos problemas de interesse químico. Alguns dos mais comuns softwares utilizados pelos químicos

computacionais são: Gaussian 98 (atual versão), GAMESS, AMPAC, MOPAC, Spartan, ZINDO, etc. Na presente tese utilizou-se principalmente o programa Gaussian 98 rev. A. 6 e o programa semi-empírico ZINDO.

I-2. Baterias de lítio

As baterias representam, nos dias atuais, um grande negócio. As vendas anuais chegam a casa dos \$10 bilhões de dólares e este número cresce anualmente. Na década de 40 o principal uso das baterias eram em flash fotográficos, alguns brinquedos, veículos (ignição, faróis, etc.) e rádios [1]. Nos últimos 50 anos a aplicação doméstica das baterias de pequeno porte expandiu de modo fenomenal. Pequenas baterias primárias e baterias recarregáveis são empregadas atualmente em um grande número de aparelhos. Como exemplos pode-se citar: os telefones, rádiorelógios, alarmes, detectores de fumaça, ferramentas portáteis, rádios, televisores, relógios, câmaras, marca-passos cardíacos, defesa militar (míssil, detonadores, etc.), computadores, etc. Em adição às aplicações anteriores um grande futuro se projeta na utilização em veículos elétricos, os quais são ecologicamente menos agressivos. Estima-se que nesta última aplicação o comércio com baterias pode chegar à marca de 1 trilhão de dólares/ano.

Logicamente, longa vida útil, alta densidade de energia, ambientalmente seguro, baixo custo, portabilidade e confiabilidade são requisitos exigidos pela moderna sociedade [2]. As baterias formadas pela combinação do metal lítio (ou um material carbonáceo intercalado com lítio) como ânodo e um cátodo intercalado com lítio satisfaz, em princípio, estes requerimentos [3]. As baterias recarregáveis de lítio podem armazenar duas vezes mais energia por unidade de peso e volume do que as baterias de níquel - cádmio [4]. O primeiro sucesso comercial das baterias de lítio recarregáveis foi introduzido no mercado pela fabricante Sony em 1990 [4]; esta bateria consiste de um eletrodo negativo (ânodo) formado de material carbonáceo e um eletrodo positivo (cátodo) formado por LiCoO_2 e uma solução eletrolítica aprótica. Na verdade, as baterias de lítio que usam o conceito “*Rocking chair*” [5] são, atualmente, um sucesso comercial. Tais baterias são produzidas aos milhares por mês. Os materiais de escolha para a confecção do ânodo nas baterias de lítio são os com-

$\text{Li} + 6\text{C} \rightleftharpoons \text{LiC}_6$

Solução eletrolítica

O material de uso mais comum na confecção do cátodo nas baterias de íon de lítio é o óxido de cobalto e lítio (LiCoO_2) com estrutura em camadas. Apesar da facilidade de preparo proporcionar uma capacidade média de 140 mAh/g, o LiCoO_2 apresenta várias desvantagens como alto custo e risco ambiental. Algumas alternativas têm sido propostas nos últimos anos. O LiNiO_2 oferece, potencialmente, alta capacidade, *i.e.*, da ordem de 200 mAh/g. No entanto, existem algumas dificuldades no preparo deste material como por exemplo, estequiometria não bem definida o que afeta a capacidade cíclica. Além disso, o LiNiO_2 sofre de instabilidade térmica em seu alto estado de oxidação. A substituição parcial do Ni por outros metais tais como Mg, Mn ou Al [6] tem sido apresentada na tentativa de

corrigir as deficiências do uso do LiNiO_2 . Mas os resultados destes esforços ainda não produziram nenhum impacto na confecção das baterias de íon de lítio.

A escolha do eletrólito apropriado é uma tarefa importante na tecnologia das baterias de íon de lítio. Os requisitos básicos desejáveis na seleção de um eletrólito são: alta condutividade iônica, baixo ponto de fusão, alto ponto de ebulição, estabilidade química e estabilidade eletroquímica [7]. Em adição às características anteriores, um bom eletrólito deve ser de tal modo a induzir morfologicamente uma melhor proteção sobre o ânodo (carbono) e sustentar uma alta voltagem operacional no cátodo (óxido de metal e lítio). Os eletrólitos são compostos de um sal de lítio (LiClO_4 , LiPF_6 , LiCF_3SO_3 , etc.) e um solvente orgânico ou mais comumente uma mistura de solventes orgânicos tais como carbonato de etileno (EC), carbonato de propileno (PC), 2-metiltetrahidrofurano (THF), metiletilcarbonato (MEC), dietil carbonato (DEC), dimetilcarbonato (DMC), etc. Existem também exemplos de misturas ternárias de solventes na tentativa de melhorar o desempenho das baterias a baixas temperaturas [7]. Entre os primeiros eletrólitos a serem usados nas baterias de íon de lítio destacam-se as misturas de PC e DEC [8]. Apesar da alta solubilidade do LiCO_4 em PC e boas propriedades físicas tais como alta constante dielétrica (64,9 a 25°C), baixa temperatura de congelamento (-49,2°C) e alto ponto de ebulição (241,7°C) [9], as pesquisas mais recentes tendem a excluir o uso do PC devido ao fato deste solvente induzir esfoliações no ânodo carbonáceo por causa da intercalação de lítio solvatado entre as camadas de grafite, produzindo a liberação de gases e larga irreversibilidade da capacidade da bateria. A alta constante dielétrica do EC (89,8 a 313K) é uma propriedade desejável para um solvente. Contudo, o EC é sólido à temperatura de 36°C. Para aumentar o intervalo de liquidez do EC adiciona-se um segundo solvente que pode ser DEC, DMC, THF ou MEC. Geralmente, soluções de LiPF_6 , EC e DMC são usadas na fabricação comercial das baterias de íon de lítio. Estas soluções apresentam alta condutividade iônica, boa estabilidade eletroquímica e, além disso, tem a seu favor a formação de um filme denso e uniforme sobre o eletrodo de grafite [8]. A morfologia da superfície deste filme tem sido muito bem estudada por várias técnicas, i.e., FT-IR [9], STM [10] e AFM [8]. Todas essas técnicas mostram que os eletrólitos líquidos mais adequados para as baterias de lítio são as soluções de sais de lítio com uma mistura de aquil carbonatos cíclicos com alquil carbonatos acíclicos.

Como pode ser visto na figura I-2.2, as baterias de íon de lítio têm um futuro bastante promissor. Elas apresentam cerca de 1,5 vezes menos volume e são de 1,5 ~ 2,0 vezes mais leve por unidade de densidade de energia (capacidade) do que as baterias de NiCd. Além disso, sua voltagem ($\sim 3,6V$) é cerca de 3 vezes maior do que as baterias de NiCd ($1,2V$) [12].

Figura I-2.2. Gráfico mostrando a densidade energética para vários tipos de baterias secundárias. A área preta representa a situação atual, enquanto que a área verde representa as perspectivas futuras.

Nas soluções eletrolíticas formadas por sais de lítio, EC e DEC (molécula simétrica) a separação de fase ocorre a $-22^{\circ}C$ [13]. A substituição da cadeia simétrica de DEC pela cadeia assimétrica de MEC na formação das soluções eletrolíticas faz com que a separação de fase caia para $-40^{\circ}C$ [13]. Esta observação é de interesse prático no desenho de novas baterias de lítio, pois aumenta seu intervalo de liquidez.

O presente trabalho tem por objetivo, em sua primeira parte, investigar teoricamente, usando os métodos da química computacional, a formação do par iônico hexafluorofosfato de lítio ($LiPF_6$) [33] e estudar as propriedades da estrutura de solvatação do cátion lítio pelo solvente aprótico MEC e a coordenação competitiva do Li^+ com o EC e MEC.

I-3. FTALOCIANINAS

A segunda parte da presente tese tem por objetivo investigar computacionalmente as propriedades geométricas, energéticas e eletrônicas das ftalocianinas(Pc) de alumínio (AlPc^{+1} , OAlPc^{-1} , FAlPc , ClAlPc , BrAlPc , IAlPc , F_2AlPc , Cl_2AlPc , $(\text{CO})\text{AlPc}^{+1}$, $(\text{CO})_2\text{AlPc}^{+1}$, $\text{N}_2\text{AlPc}^{+1}$, $(\text{N}_2)_2\text{AlPc}^{+1}$), ftalocianinas de silício (SiPc^{+2} , OSiPc , FSiPc^{+1} , Cl-SiPc^{+1} , F_2SiPc , Cl_2SiPc , COSiPc^{+2}) e das metal-ftalocianinas, com o metal pertencente à primeira fila dos elementos de transição.

As ftalocianinas são compostos que apresentam uma grande variedade de aplicações. Algumas ftalocianinas exibem fotossensibilidade no infravermelho próximo e podem ser usadas em conjunção com diodo de laser em impressoras de alta velocidade. Um fotoreceptor típico consiste de um substrato condutor, uma camada geradora de carga e uma camada transportadora de carga. As ftalocianinas podem ser usadas como parte integrante da camada geradora de cargas e estão, normalmente, dispersas em uma faixa polimérica. Os tipos de ftalocianinas consideradas para este tipo de aplicação são: ftalocianinas base livre [13,14,15]; ftalocianinas de metais trivalentes, tais como a cloro-alumínio-ftalocianina (ClAlPc) [16] e cloro-índio-ftalocianina (ClInPc) [17,18]; as ftalocianinas dos metais tetravalentes tais como a vaníldil ftalocianina (VOPc) [19] e titanil ftalocianina (TiOPc) [20].

As ftalocianinas também estão sendo intensivamente investigadas quanto as suas potencialidades como agentes em terapia fotodinâmica (PDT), como uma nova modalidade no tratamento do câncer [21,22,23,24]. Nestes casos as ftalocianinas são absorvidas pelos tecidos e posteriormente são fotossensibilizadas (excitadas) usando laser, gerando radicais livres citotóxicos e oxigênio singlete ($^1\text{O}_2$) matando seletivamente as células cancerosas.

As ftalocianinas são largamente utilizadas como corantes em plásticos para os mais diversos usos e também em tecidos. Outras aplicações tecnológicas das ftalocianinas de grande interesse atual incluem: semicondutores, fotocondutores e catalisadores [27]; além de sensores de gases [28,29]. Atualmente são produzidas dezenas de toneladas/ano destes compostos em todo o mundo.

As ftalocianinas, as quais não são encontradas na natureza, foram descobertas acidentalmente em 1907, por Brun e Tcherniac [21] na South Metropolitan Gas Company em

Londres como subproduto na preparação da o-cianobenzamida partindo da ftalamida e anidrido acético.

Figura I-3.1. Ftalocianina base livre

Em 1927, Diesbach e von der Weid [22] obtiveram cobre-ftalocianina reagindo o-dibromo-benzeno e cianeto de cobre em piridina como solvente. Entretanto, somente algum tempo após a descoberta é que foi feita a investigação sistemática desses complexos. Nos laboratórios de Reginald P. Linstead no Imperial College of London, as ftalocianinas não somente ganharam seu nome, mas também os métodos básicos de síntese e caracterização foram intensamente investigados. Linstead e colaboradores determinaram corretamente a estrutura molecular da ftalocianina base livre (figura I-3.1) usando somente métodos químicos [23].

Linstead e colaboradores ficaram impressionados com a alta estabilidade térmica e química destes complexos. Eles cresceram os primeiros cristais pela sublimação a baixa pressão em corrente de CO_2 acima de 500°C [24]. Estes cristais foram enviados a J. Monteath Robertson do laboratório de pesquisa Davy Faraday do Royal Institution, que resolveu a estrutura cristalina de três desses complexos [24,25,26]. Esta foi a primeira vez que a estrutura de um complexo desse tipo pôde ser resolvida usando somente métodos diretos. Desde então, muitas outras estruturas cristalográficas de ftalocianinas foram publicadas.

A alta simetria molecular, o elevado número de elétrons π e as propriedades físicas e químicas que estes compostos apresentam em função do seu empacotamento no estado

sólido despertaram, desde os anos 60, o interesse pelo seu estudo teórico. O grupo de Química Quântica do Instituto de Química de São Carlos, USP, já realizou outros trabalhos similares. Em 1995 L. A. Soares Neto estudou as metal-tetraazoporfirinas (figura I-3.2a) em sua tese de doutorado usando o programa ZINDO [30,34]. As tetraazoporfirinas são uma simplificação das ftalocianinas, onde os quatro núcleos benzênicos não estão presentes, diminuindo consideravelmente o número de átomos no sistema. Em 1997, R. Celeste defendeu sua tese de doutorado sobre os estudos teóricos dos dímeros de ftalocianinas com ponte metálica [31]. Entretanto, as limitações computacionais daquela época impuseram severas restrições geométricas nos cálculos, i.e., foram considerados nos cálculos somente o anel do macrociclo (figura I-3.2b). As porfirinas foram intensamente investigadas do ponto de vista teórico por K. M. T. Oliveira em sua tese de doutoramento [32,35,36]. A presente tese descreve o estudo teórico das ftalocianinas sem fazer nenhuma simplificação geométrica. A teoria do funcional da densidade com o método híbrido B3LYP é usada para estudar os derivados das ftalocianinas de alumínio e silício. O programa semi-empírico ZINDO é empregado na investigação teórica das metal-ftalocianinas. Este trabalho foi feito em colaboração com o Grupo de Ciências de Materiais e Superfícies do Departamento de Química e Bioquímica da Universidade de Windsor, Windsor, Ontário, Canadá.

a) Tetraazoporfirina base livre

b) Macrociclo usado por R. Celeste nos estudos dos dímeros tipo sanduíche

Figura I-3.2

CAPÍTULO II

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

“The man who makes no mistakes does not usually make anything.”

Edward John Phelps (1822-1900)

II-1. Introdução

Simulações precisas das propriedades dos sólidos e moléculas reais a um nível em que as predições possam ser feitas com razoável nível de confiança requerem uma excelente representação do comportamento dos componentes de tais sistemas. As aproximações clássicas usando modelos simples parametrizados, tais como potencial interatômico [37] ou os modelos de carga – ligação [38], foram empregadas no passado para estudar problemas envolvendo coleções de átomos com algum sucesso. Atualmente, sistemas consistindo de milhares de átomos são simulados usando estes métodos clássicos [39]. Nas últimas décadas, os métodos da mecânica quântica tornaram-se bem estabelecidos para o estudo de sistemas contendo dezenas de átomos.

Simulações não relativísticas das propriedades eletrônicas e estruturais de sistemas contendo até cerca de mil átomos [40] tornaram-se rotina nos últimos anos em vários laboratórios. Tais sistemas requerem uma solução precisa da equação de *Schrödinger*. A equação de *Schrödinger* em si é facilmente construída para um sistema de muitos corpos. Entretanto, é impossível resolvê-la diretamente além dos sistemas mais simples sem fazer algumas aproximações. Algumas destas aproximações desenvolvidas ao longo dos anos por vários pesquisadores são brevemente discutidas neste capítulo.

II-2. A equação de Schrödinger para sistemas de muitos corpos

A equação de *Schrödinger* não relativística e independente do tempo para uma distribuição de elétrons e núcleos pode ser escrita de forma geral como

$$\{H - E\}\Psi(r, R) = \{T + V_{e-e} + V_{e-n} + V_{n-n} - E\}\Psi(r, R) = 0, \quad (\text{II.1})$$

com o Hamiltoniano H dado por

$$H = T + V_{e-e} + V_{e-n} + V_{n-n}.$$

Na equação (II.1), E representa a energia total do sistema, T representa a energia cinética dos elétrons e dos núcleos, V_{e-e} é a energia potencial devido à interação elétron-elétron, V_{e-n} representa a energia potencial de interação elétron - núcleo e V_{n-n} representa a interação núcleo - núcleo. A função de onda $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ depende, portanto, das posições e coordenadas de *spin* de todos os N núcleos e n elétrons no sistema.

Ignorando os efeitos de acoplamento *spin-orbita* e as interações *spin-spin*, é possível escrever explicitamente todos os potenciais da equação (II.1). Em unidades atômicas, $\hbar = e = m_e = 4\pi\epsilon_0 = 1$, para uma distribuição normalizada dos elétrons com um conjunto de coordenadas $\mathbf{r}_i$ e núcleos com cargas Z_a nas coordenadas $\mathbf{R}_a$, os termos da equação (II.1) podem ser escritos como:

$$T = -\frac{1}{2} \left\{ \sum_{\mu} \nabla_{\mu}^2 + \sum_a \frac{1}{M_a} \nabla_a^2 \right\},$$

$$V_{e-e} = +\frac{1}{2} \sum_{\mu, \nu (\neq \mu)} \frac{1}{|\mathbf{r}_{\mu} - \mathbf{r}_{\nu}|},$$

$$V_{e-n} = -\sum_{\mu, a} \frac{Z_a}{|\mathbf{r}_{\mu} - \mathbf{R}_a|},$$

$$V_{n-n} = +\frac{1}{2} \sum_{a, b (\neq a)} \frac{Z_a Z_b}{|\mathbf{R}_a - \mathbf{R}_b|}.$$

Nesta tese adotaremos o hábito de escrever em negrito as grandezas vetoriais. A energia cinética (T) é somada sobre todos os elétrons ($\mu = 1 \rightarrow n$) e núcleos ($a = 1 \rightarrow N$). Os potenciais elétron–elétron e núcleo–núcleo são somados sobre todas combinações de pares distintos. Para evitar que cada par seja contado duas vezes, multiplica-se o potencial por $\frac{1}{2}$.

II-3. Aproximação de Born-Oppenheimer

Como foi escrita, a equação de *Schrödinger* é intratável. Entretanto, uma simplificação devido a Born e Oppenheimer [41] é usada em quase todos os métodos para se resolver a equação de *Schrödinger*. A idéia central desta aproximação consiste no fato de que os núcleos são muito mais pesados do que os elétrons e, portanto, os elétrons se movem muito mais rapidamente do que os núcleos. Assim, como uma boa aproximação pode-se considerar os elétrons em uma molécula movendo em um campo fixo formado pelos núcleos. Desse modo, o termo correspondente à energia cinética dos núcleos pode ser desprezado e a energia potencial de repulsão núcleo-núcleo pode ser considerada como constante [63]. Assim, o desacoplamento dos movimentos eletrônicos e nucleares pode ser usado para escrever a equação de *Schrödinger* de forma aproximada para o movimento eletrônico dos sólidos e moléculas.

Desse modo, $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ pode ser escrita como um produto:

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) \cdot \chi(\mathbf{R}), \quad (\text{II.2})$$

onde $\psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})$ é a função de distribuição dos elétrons para um arranjo nuclear fixo e $\chi(\mathbf{R})$ é a função de onda dependente das posições nucleares. A função $\psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})$ satisfaz a equação de onda da seguinte forma:

$$\left\{ -\frac{1}{2} \sum_{\mu} \nabla_{\mu}^2 + V_{e-e} + V_{e-n} + V_{n-n} \right\} \psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) = U(\mathbf{R}) \psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}). \quad (\text{II.3})$$

Assim, para cada distribuição nuclear, $U(\mathbf{R})$ é parte de um conjunto de autovalores para diferentes estados eletrônicos. $\psi_{\mathbf{R}}$ e U devem ser funções contínuas de $\mathbf{R}$. Substituindo a equação (II.2) na equação de *Schrödinger* e considerando a equação (II.3) tem-se:

$$\left\{ -\frac{1}{2} \sum_n \frac{1}{M_n} \nabla_n^2 + U(\mathbf{R}) \right\} \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}), \quad (\text{II.4})$$

a qual pode ser escrita como

$$\begin{aligned} \Psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) \left\{ -\frac{1}{2} \sum_n \frac{1}{M_n} \nabla_n^2 + U(\mathbf{R}) - E \right\} \chi(\mathbf{R}) = \\ \sum_n \frac{1}{2M_n} \left\{ \chi(\mathbf{R}) \nabla_n^2 \Psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) + 2 \nabla_n \chi(\mathbf{R}) \cdot \nabla_n \Psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) \right\} \end{aligned} \quad (\text{II.5})$$

onde o lado direito da equação (II.5) é zero se $\Psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})$ depende somente parametricamente de $\mathbf{R}$. Este resultado leva a aproximação da equação de *Schrödinger* para o movimento nuclear, a qual é desacoplada do movimento eletrônico, na forma

$$\left\{ -\sum_n \frac{1}{2M_n} \nabla_n^2 + U(\mathbf{R}) \right\} \chi(\mathbf{R}) = E \chi(\mathbf{R}). \quad (\text{II.6})$$

Considerando esta equação juntamente com a equação (II.3), a descrição dos movimentos nucleares e eletrônicos pode ser feita separadamente.

II-4. Aproximação de Hartree

Com a simplificação do hamiltoniano (H), escrevendo-o como uma função da distribuição fixa dos núcleos, a equação de *Schrödinger* simplifica bastante. Entretanto ela ainda continua intratável devido à presença do potencial V_{e-e} . Claramente, alguma aproximação simplificadora é necessária para este termo. Em 1927, Hartree [42] propôs que a função de onda eletrônica poderia ser escrita como um produto de funções de onda monoelétrica e ortogonais de tal modo que cada elétron interage com o potencial médio formado pelos núcleos fixos e por todos os outros elétrons do sistema.

Esta aproximação é equivalente a escrever a função de onda de muitos corpos como

$$\Psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) = \prod_i \phi_i(\mathbf{r}_i), \quad (\text{II.7})$$

onde $\phi_i(\mathbf{r}_i)$'s representam as funções de onda monoelétrônicas e independentes, as quais são funções das coordenadas espaciais e de *spin* dos n elétrons. Para um conjunto de funções de onda normalizadas, o Hamiltoniano relacionado com a energia de estado ϕ_i é:

$$\left\{ -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_n \frac{Z_n}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_n|} + \sum_{j(\neq i)} \int |\phi_j(\mathbf{r}_j)|^2 \frac{d\mathbf{r}_j}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right\} \phi_i(\mathbf{r}_i) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}_i). \quad (\text{II.8})$$

Este procedimento fornece um conjunto de n equações simultâneas integro-diferenciais, as quais devem ser resolvidas autoconsistentemente para o conjunto de n ϕ_i estados. A solução deste tipo de problema é, geralmente, feita de modo iterativo, no qual um potencial inicial é usado para calcular as funções de onda monoelétrônicas. Com este conjunto de funções de onda monoelétrica calcula-se um novo potencial a partir da nova distribuição total de cargas. Com o novo potencial obtém-se um novo conjunto de funções monoelétrônicas. Este processo é repetido até que as funções de onda monoelétrônicas permaneçam inalteradas entre dois ciclos iterativos consecutivos (ou que se atinja um certo limite de tolerância).

Não é difícil mostrar que a função de onda de Hartree corresponde à solução de mais baixa energia possível do Hamiltoniano, usando o princípio variacional de Raleigh-Ritz [43], o qual afirma que para uma função de onda com energia dada por

$$E = \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}, \quad (\text{II.9})$$

a energia mais baixa possível é obtida quando

$$\begin{aligned} \frac{\delta E}{\delta \psi} &= 0 \\ \frac{\delta^2 E}{\delta^2 \psi} &> 0 \end{aligned} \quad (\text{II.10})$$

As soluções das equações de Hartree apresentam uma falha muito óbvia, elas não são anti-simétricas com relação à permutação dos elétrons. Assim, essas soluções não podem representar sistemas fermiônicos sem alguns ajustes.

II-5. Aproximação Hartree-Fock

Para sistemas fermiônicos, a função de onda de Hartree, equação (II.7), carece de um importante princípio físico, *i.e.*, o princípio da exclusão de *Pauli*. Tanto Fock [44]

quanto Slater [43] sugeriram um método para incluir este princípio escrevendo a função de onda eletrônica total como um conjunto de funções monoelétrônicas que são explicitamente anti-simétricas com respeito à permutação dos elétrons.

Para um conjunto de n elétrons, a função de onda pode ser escrita como um determinante de *Slater* normalizado [43] na forma

$$\Psi(\mathbf{r}_1 \cdots \mathbf{r}_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \det |\phi_a(\mathbf{r}_1) \phi_b(\mathbf{r}_2) \cdots \phi_z(\mathbf{r}_n)|, \quad (\text{II.11})$$

onde $\phi_a(\mathbf{r}_i)$ é o a -ésimo spin-orbital monoelétrônico e ortonormal nas coordenadas espaciais e de spin, $\mathbf{r}_i$. Este determinante garante que a função de onda total é anti-simétrica em relação às permutações dos elétrons.

As funções de onda monoelétrônicas são construídas para serem ortogonais com relação às coordenadas espaciais (i, j) e de spin (α, β), *i.e.*,

$$\langle \phi_i^\alpha | \phi_j^\beta \rangle = \delta_{ij} \delta_{\alpha\beta}. \quad (\text{II.12})$$

Aplicando o princípio variacional à função de onda Ψ é possível derivar um Hamiltoniano apropriado para a aproximação Hartree – Fock.

Começando com

$$E = \left\langle \Psi \left| \sum_i h_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j(\neq i)} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right| \Psi \right\rangle \quad (\text{II.13})$$

onde

$$h_i = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_n \frac{Z_n}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_n|}, \quad (\text{II.14})$$

e usando o fato de que os elétrons são indistinguíveis, esta energia pode ser escrita como

$$\left\langle \Psi \left| \sum_i^n h_i \right| \Psi \right\rangle + \frac{1}{2} n(n-1) \left\langle \Psi \left| \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \right| \Psi \right\rangle. \quad (\text{II.15})$$

Expandindo o segundo termo na equação (II.15) como um conjunto de spin-orbitais a partir do determinante HF, temos:

$$\frac{1}{2} \sum_{i,j(\neq i)} \left\langle \phi_i(1) \phi_j(2) \left| \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \right| \{ \phi_i(1) \phi_j(2) - \phi_j(1) \phi_i(2) \} \right\rangle. \quad (\text{II.16})$$

Esta expressão pode ser escrita como

$$\sum_i \langle \phi_i(1) | h_i | \phi_i(1) \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i,j(\neq i)} \left\{ \left\langle \phi_i(1)^* \phi_i(1) \left| \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right| \phi_j(2)^* \phi_j(2) \right\rangle - \left\langle \phi_i(1)^* \phi_j(1) \left| \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right| \phi_j(2)^* \phi_i(2) \right\rangle \right\}. \quad (\text{II.17})$$

Se a energia for minimizada sujeita as condições de ortonormalidade das funções de onda monoelétrônicas e com a introdução dos multiplicadores indeterminados de Lagrange, tem-se:

$$\delta E - \sum_{i,j} \lambda_{ij} \left\{ \langle \delta \phi_i | \phi_j \rangle + \langle \phi_i | \delta \phi_j \rangle \right\} = 0. \quad (\text{II.18})$$

Esta condição é satisfeita quando

$$\left[h_1 + \sum_j \{ J_j(1) - K_j(1) \} \right] \phi_i(1) = \sum_j \lambda_{ji} \phi_j(1) \quad (\text{II.19})$$

onde os operadores de Coulomb, J_u , e de troca, K_u , são definidos como

$$J_u(1) \phi_a(1) = \left\langle \phi_u(2) \left| \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \right| \phi_u(2) \right\rangle \phi_a(1) \quad (\text{II.20})$$

$$K_u(1) \phi_a(1) = \left\langle \phi_u(2) \left| \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \right| \phi_a(2) \right\rangle \phi_u(1). \quad (\text{II.21})$$

Se o operador de Fock for definido como

$$\mathfrak{S}_1 = h_1 + \sum_u \{ J_u(1) - K_u(1) \}, \quad (\text{II.22})$$

então

$$\mathfrak{S}_1 \phi_i(1) = \sum_j \lambda_{ji} \phi_j(1). \quad (\text{II.23})$$

Se esta equação for transformada pela introdução de um novo conjunto de orbitais canônicos $\phi'_i(n)$, de tal modo que a forma do $\mathfrak{S}_1$ permaneça inalterada e λ_{ji} se transforme em uma matriz diagonal, então resulta na forma familiar da equação de Hartree – Fock:

$$\mathfrak{S}_1 \phi'_i(1) = \varepsilon'_i \phi'_i(1). \quad (\text{II.24})$$

Retirando as “linhas” tem-se:

$$\mathfrak{I}_1 \phi_i(1) = \varepsilon_i \phi_i(1), \quad (\text{II.25})$$

que é a sua forma convencional.

O conjunto dos n spin-orbitais é avaliado autoconsistentemente, de modo similar ao feito para a função de onda de Hartree. Da definição do operador de Fock (equação II.22), a solução para um spin-orbital particular é dependente dos outros $n-1$ spin-orbitais ocupados do sistema. O termo de troca resultante da anti-simetrização da função de onda leva a um “*buraco de troca*” de carga unitária ao redor de cada elétron no sistema, onde todos os outros elétrons de spins paralelos são repelidos. O potencial de troca para o a -ésimo elétron no sistema é da forma

$$V_x^a(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{-1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \sum_{b(\neq a)} \langle \phi_b(\mathbf{r}_1) | \phi_b(\mathbf{r}_2) \rangle \quad (\text{II.26})$$

onde a soma é sobre todos os outros elétrons de spins paralelos. É este termo de troca que produz a energia coesiva total no jellium (gás uniforme de elétrons). A energia de troca E_x pode ser definida para um gás uniforme de elétrons com uma média de spin em função da densidade de carga como

$$E_x = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_x[\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r}, \quad (\text{II.27})$$

com

$$\varepsilon_x(\rho) = -\frac{3}{2} \left(\frac{3\rho}{8\pi} \right)^{\frac{1}{3}}. \quad (\text{II.28})$$

II-6. As equações de Roothaan

Quando aplicadas a moléculas ou a sólidos, em contraste a átomos isolados, soluções numéricas das equações de Hartree-Fock tornam-se impraticáveis. Roothaan e Hall sugeriram uma reformulação das equações de HF usando um conjunto de funções de base para expandir a parte espacial dos spin-orbitais. Desse modo, o problema pode ser resolvido numericamente por diagonalização matricial [45].

A parte espacial dos orbitais é representada como uma soma de M funções de base, *i.e.*,

$$\phi_i = \sum_j^M c_{ji} \theta_j, \quad (\text{II.30})$$

onde θ_j é uma das M funções com coeficiente c_{ji} . Este procedimento permite expressar a parte espacial da função de onda como uma combinação linearmente independente das M funções do conjunto de base. Substituindo esta definição na equação (II.25) tem-se:

$$\mathfrak{S}_1 \sum_j^M c_{ji} \theta_j(1) = \varepsilon_a \sum_j^M c_{ji} \theta_j(1), \quad (\text{II.31})$$

a qual pode ser transformada em

$$\sum_j^M c_{ji} \langle \theta_i(1) | \mathfrak{S}_1 | \theta_j(1) \rangle = \varepsilon_a \sum_j^M c_{ji} \langle \theta_i(1) | \theta_j(1) \rangle. \quad (\text{II.32})$$

Se a matriz de sobreposição (S) e a matriz de Fock (F) da forma

$$S_{ji} = \langle \theta_i(1) | \theta_j(1) \rangle \quad (\text{II.33})$$

$$F_{ji} = \langle \theta_i(1) | \mathfrak{S}_1 | \theta_j(1) \rangle \quad (\text{II.34})$$

forem introduzidas, então a equação de Roothaan na forma matricial pode escrita como

$$\mathbf{Fc} = \mathbf{\varepsilon Sc}, \quad (\text{II.35})$$

onde $\mathbf{c}$ é uma matriz $M \times M$, e $\mathbf{\varepsilon}$ é uma matriz diagonal $M \times M$ das energias dos orbitais. Esta equação possui solução não trivial somente no caso em que

$$\det | \mathbf{F} - \mathbf{\varepsilon_a S} | = 0. \quad (\text{II.36})$$

Novamente, a solução desta equação é obtida autoconsistentemente, em termos dos coeficientes ajustáveis c_{ji} . O conjunto das soluções da equação (II.35) resulta em n orbitais ocupados e $(M - n)$ orbitais virtuais.

Se os elementos da forma F_{ji} forem escritos explicitamente, então:

$$F_{ji} = h_{ji} + \sum_{l,m} b_{lm} \{ 2(ij|lm) - (im|lj) \}, \quad (\text{II.37})$$

onde os elementos da matriz de densidade são definidos como

$$b_{lm} = \sum_u c_{lu}^* c_{mu}, \quad (\text{II.38})$$

e os termos da forma $(ab|cd)$ são as integrais de dois elétrons e quatro centros sobre as funções de base, *i.e.*,

$$(ab|cd) = \int \theta_a^*(1) \theta_b(1) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \theta_c^*(2) \theta_d(2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \quad (\text{II.39})$$

Estas equações foram estendidas para o caso de sistemas de camada aberta por Pople e Nesbet [46], onde os spins dos n elétrons são considerados explicitamente.

Os cálculos das integrais da forma $(ab|cd)$, combinados com os requerimentos para a reavaliação dos elementos da matriz de densidade $\mathbf{b}$, constituem o principal gargalho computacional para este procedimento metodológico, no qual os cálculos são da ordem $O(n^4)$

II-7. Aproximações do método Hartree-Fock

Devido ao grande esforço computacional nos cálculos de grandes sistemas químicos, os pesquisadores teóricos são incentivados a buscar algumas simplificações nos cálculos HF. Um grande número de aproximações foi sugerido por vários autores na tentativa de simplificar os cálculos de alguma maneira.

Quando os *spins* dos n elétrons são considerados explicitamente, o cálculo é referido como **Unrestricted-Hartree-Fock** (UHF). No caso de sistemas contendo somente “*camadas fechadas*”, onde os orbitais ocupados são duplamente preenchidos e assumindo que os dois elétrons compartilham a mesma distribuição espacial, os cálculos podem ser simplificados considerando um sistema contendo apenas metade do número de partículas, onde cada partícula possui carga -2 . Este tipo de aproximação é conhecido como **Restricted Hartree-Fock** (RHF). Alternativamente, pode-se considerar um procedimento híbrido entre os dois métodos, isto é, **Restricted Open-shell Hartree-Fock** (ROHF), em que as camadas fechadas são tratadas com o método RHF e as camadas abertas são tratadas com o método UHF.

Muitos dos métodos alternativos usados para simplificar as equações HF baseiam-se em alguma forma de parametrização das integrais de quatro centros e de sobreposição. Estes métodos são conhecidos como *semi-empíricos*. A mais simples forma de parametrização é a **Zero Differential Overlap** approximation (ZDO) [47] ou **Complete Neglect of Differential Overlap** (CNDO), onde as integrais de sobreposição de quatro centros $(ab|cd)$ são con-

sideradas como sendo diferente de zero somente no caso em que $a = b$ e $c = d$. A integral $(aa|cc)$ é geralmente ajustada empiricamente para concordar com um conjunto de cálculos HF.

Uma versão um pouco mais sofisticada deste tipo de aproximação é a **I**ntermediate **N**eglect of **D**ifferential **D**iatomic **O**verlap (INDO). Neste tipo de aproximação, as integrais de troca de quatro centros só são retidas se elas estiverem centradas sobre o mesmo átomo e com a forma $(ij|ij)$ (a qual é igual a $(ij|ji)$ para funções de base reais). Pople [48] desenvolveu uma forma melhorada do INDO, conhecido como **N**eglect of **D**iatomic **D**ifferential **O**verlap (NDDO). Com o NDDO, as funções da forma $(im|li)$ são retidas quando elas estão centradas sobre o mesmo átomo, e as funções de dois centros são retidas no caso $(ab|cd)$, onde a e b estão centradas sobre um átomo e c e d sobre o outro átomo.

Variações da aproximação NDDO foram desenvolvidas por Dewar, levando à aproximação **M**odified **I**ntermediate **N**eglect of **D**ifferential **D**iatomic **O**verlap (MINDO), com crescente aumento em sofisticação que vai do MINDO/1 ao MINDO/3 [49]. Uma aproximação alternativa é a **P**artial of **D**ifferential **D**iatomic **O**verlap (PRDDO), onde a maioria das integrais de sobreposição são removidas pelo uso cuidadoso da ortogonalidade entre as funções de onda [50].

II-8. Interação de configurações (CI)

Se o determinante do estado fundamental das equações HF for tomado como referência, adotando a notação

$$\Psi_0 = |\phi_1 \phi_2 \cdots \phi_x \cdots \phi_{n-1} \phi_n| \quad (\text{II.40})$$

para o estado fundamental e

$$\Psi_x^e = |\phi_1 \phi_2 \cdots \phi_x^e \cdots \phi_{n-1} \phi_n| \quad (\text{II.41})$$

para o determinante no qual a x -ésimo spin-orbital foi excitado para o e -ésimo nível, então se pode escrever os determinantes excitados como

$$\Psi_{xyz\dots}^{efg\dots}, \quad (\text{II.42})$$

onde os x -ésimo, y -ésimo e z -ésimo spin-orbitais foram excitados para os seus respectivos e -ésimo, f -ésimo e g -ésimo spin-orbitais.

Seguindo a discussão revisada na referência [51], desde que cada função de onda antissimétrica e normalizada pode ser representada como uma combinação de determinantes de *Slater* construídos a partir de um conjunto completo de funções monoelétrônicas, então o estado fundamental pode ser encontrado pela otimização do conjunto de todos os determinantes de *Slater*. Se a função de onda total é escrita como uma combinação dos elementos de um conjunto formado pelo determinante do estado fundamental e por todos os determinantes excitados possíveis, *i.e.*,

$$\Psi_{CI} = C_0 \Psi_0 + \sum_{a,i} C_a^i \Psi_a^i \dots + \sum_{ab,ij} C_{ab}^{ij} \Psi_{ab}^{ij} \dots + \dots \quad (\text{II.43})$$

então, pela otimização dos coeficientes C dos determinantes é possível encontrar a energia “*exata*” não relativística do sistema. A diferença entre a energia “*exata*” e a energia do determinante HF do estado fundamental é a energia de correlação eletrônica do sistema. Na prática, a inclusão de um conjunto infinito de determinantes formados a partir de um conjunto infinito de funções de base é impossível. O número de determinantes a serem incluídos pode ser um pouco diminuído, desde de que somente as funções com a mesma simetria do estado fundamental deverão fazer parte da função do estado fundamental, *i.e.*, para a molécula de H_2 , por exemplo, somente os determinantes de simetria $^1\Sigma_g^+$ precisam ser incluídos. Isto é devido a um resultado bem conhecido de que as integrais da forma

$$\langle \Psi_i | \Psi_j \rangle \quad (\text{II.44})$$

são diferentes de zero somente no caso em que o produto das simetrias irredutíveis das funções de onda contiver uma representação totalmente simétrica, e desde de que o Hamiltoniano possui sempre simetria Γ_1 , para que a integral seja diferente de zero é necessário que $\Gamma_{\Psi_i} = \Gamma_{\Psi_j}$. Na prática, isto ainda deixa um conjunto infinito de funções a se considerar.

Alternativamente, para tornar possíveis os cálculos, trunca se o CI considerando somente um subconjunto dos possíveis determinantes para um dado conjunto de base. Os tipos mais comuns de CI truncado são: excitações simples e duplas (SDCI), excitações du-

plas (DCI), excitações simples, duplas e triplas (SDTCI), etc. O CI truncado sofre de uma imperfeição, pois ele não é consistente com o tamanho (size consistent), *i.e.*, a energia das moléculas A e B são diferentes quando calculadas separadamente e quando são calculadas juntas, porém com uma separação infinita entre elas.

II-9. Teoria do funcional da densidade

Nas seções anteriores foram descritas algumas aproximações que permitiram resolver a equação de *Schrödinger*, desacoplando o movimento eletrônico do movimento nuclear e reduzindo o problema de muitos corpos a um problema de partícula independente. Entretanto, soluções analíticas só são possíveis para um número limitado de sistemas simples, e soluções numericamente exatas somente podem ser encontradas para um número pequeno de moléculas ou átomos. Grandes sistemas, como sólidos, ainda estão fora de alcance.

O atraente quadro resultante da aproximação Hartree-Fock é tão familiar que às vezes se negligência que as aproximações que se encontram por trás de tal esquema não seja boa. A interação de configuração, a princípio, leva à solução da função de onda exata, com a qual se pode calcular a maioria das propriedades de interesse. Infelizmente, devido ao fato de que o número de configurações explode com o número de elétrons considerados, somente sistemas com pequeno número de elétrons podem ser estudados com alta precisão. Além do mais, a complexidade da solução resultante deste método dificulta a interpretação dos resultados.

Thomas em 1927 [52] e Fermi em 1928 [53] propuseram um novo esquema baseado na densidade eletrônica do sistema, $\rho(\mathbf{r})$. Esta idéia original é notável no sentido em que se substitui a complicada função de onda de N elétrons e a equação de *Schrödinger* pela densidade eletrônica muito mais simples. Este modelo assume que as propriedades eletrônicas dos sistemas reais são similares àsquelas dos *gases de fermions*, *i.e.*, um ensemble clássico de partículas não interagentes. Apesar desta aproximação ter tido limitado sucesso em reproduzir as propriedades dos sistemas reais, ela foi o protótipo da teoria do funcional da densidade que focaliza a densidade eletrônica como variável fundamental.

II-9.1. O modelo de Thomas-Fermi

Estamos interessados em encontrar as propriedades eletrônicas do sistema descrito pelo seguinte Hamiltoniano:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + v(\mathbf{r}_i), \quad (\text{II.45})$$

onde

$$v(\mathbf{r}_i) = - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_{\alpha}|} \quad (\text{II.46})$$

é o potencial externo resultante da interação entre os elétrons e a distribuição nuclear. Na aproximação de Thomas e Fermi (TF), a energia total de interação elétron-elétron, incluindo o termo não clássico, é devido somente à interação colombiana entre as partículas com distribuição clássica de cargas. A quantidade

$$U_H(\rho) = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, \quad (\text{II.47})$$

representa a repulsão eletrostática de Hartree entre as densidades eletrônicas, substituindo a interação total elétron-elétron (segundo termo na equação (II.45)), a qual inclui o termo não clássico. O termo referente à energia cinética na equação (II.45) é dado por

$$T[\rho] = \int t[\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r}, \quad (\text{II.48})$$

onde $t[\rho]$ é a densidade de energia cinética para um sistema eletrônico *não interagente* com densidade eletrônica ρ . Assume-se que $\rho(\mathbf{r})$ varia tão lentamente no espaço que um elétron no ponto $\mathbf{r}$ sente, essencialmente, um meio homogêneo com densidade $\rho(\mathbf{r})$. A densidade de energia cinética é derivada do correspondente funcional do gás homogêneo de elétrons. Assim,

$$t[\rho] = \frac{2}{(2\pi)^3} \int_{|\mathbf{k}| < k_F} \frac{1}{2} k^2 d\mathbf{k}, \quad (\text{II.49})$$

onde k_F é o momentum de Fermi e

$$\rho = \frac{1}{(3\pi)^2} k_F^3 = \frac{3}{4\pi r_s^3}, \quad (\text{II.50})$$

onde r_s é o raio de *Wigner-Seitz* definido como sendo o raio de uma esfera cujo volume é o volume efetivo de um elétron. Isto fornece

$$T_0[\rho] = C_F \int \rho(\mathbf{r})^{\frac{5}{3}} d\mathbf{r}, \quad (\text{II.51})$$

onde C_F é $\frac{3}{10}(3\pi^2)^{\frac{2}{3}} = 2,871$. Esta equação mostra que nesta teoria a energia cinética é determinada explicitamente pela densidade $\rho(\mathbf{r})$. A equação (II.51) é o famoso funcional da energia cinética de TF, o qual Thomas e Fermi ousaram aplicá-lo em sistemas eletrônicos de átomos e moléculas. Aqui se encontra uma das idéias mais importante da moderna teoria do funcional da densidade: *local density approximation* (LDA), a qual será discutida mais adiante. Nesta aproximação, as propriedades eletrônicas são determinadas aplicando o funcional da densidade eletrônica localmente, relação apropriada para um sistema eletrônico homogêneo.

A energia eletrônica total, $E_{TF}[\rho, v]$, pode ser escrita como:

$$E_{TF}[\rho, v] = \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + U_H[\rho(\mathbf{r})] + C_F \int \rho(\mathbf{r})^{\frac{5}{3}} d\mathbf{r}. \quad (\text{II.52})$$

É importante notar que E_{TF} é um funcional do $v(\mathbf{r})$, energia potencial resultante dos núcleos (potencial externo), bem como da densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$. Note que a expressão da energia E_{TF} não contém nenhum termo de troca ou correlação.

Impondo a restrição de que o número de elétrons deve manter-se constante, a densidade $\rho(\mathbf{r})$ do estado fundamental é determinada minimizando a equação (II.52). Analiticamente, a equação de Euler-Lagrange correspondente é:

$$\delta\{E_{TF}[\rho, v] - \mu \int \rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}\} = 0, \quad (\text{II.53})$$

onde μ é o multiplicador de Lagrange, o qual desempenha o papel de potencial químico na teoria do funcional da densidade. Isto é evidente a partir da equação variacional na forma

$$\delta(E_{TF} - \mu N) = 0 \Rightarrow \mu = \frac{\delta E_{TF}}{\delta N}, \quad (\text{II.54})$$

assumindo a constância de μ .

Se a equação (II.52) for usada, a solução do problema variacional pode ser expressa como

$$\mu = \frac{5}{3} C_F \rho(\mathbf{r})^{\frac{2}{3}} + v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}', \quad (\text{II.55})$$

a qual é a relação básica entre a densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$ e a energia potencial $v(\mathbf{r})$ da teoria de Thomas-Fermi. Substituindo o valor de C_F na equação acima e denotando v_i como potencial eletrostático ou interno produzido pela densidade eletrônica como

$$v_i(\mathbf{r}) = \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}', \quad (\text{II.56})$$

a densidade eletrônica pode ser escrita como

$$\rho(r) = \frac{1}{3\pi^2} \{2[\mu - v(r) - v_i(r)]\}^{\frac{3}{2}}, \quad (\text{II.57})$$

para $\mu \geq v(\mathbf{r}) + v_i(\mathbf{r})$. Uma maneira de determinar a forma de $v_i(\mathbf{r})$ é relacionar esta quantidade com a densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$ (II.57), através da equação de Poisson

$$\nabla^2 v_i(\mathbf{r}) = -4\pi\rho(\mathbf{r}). \quad (\text{II.58})$$

Da equação (II.57) e (II.58) pode-se eliminar $\rho(\mathbf{r})$ e chegar à equação de Thomas-Fermi

$$\nabla^2 v_i(\mathbf{r}) = -\frac{2^{\frac{7}{2}}}{3\pi} [\mu - v(\mathbf{r}) - v_i(\mathbf{r})]^{\frac{3}{2}}. \quad (\text{II.59})$$

A forma da equação acima mostra a atratividade do modelo de Thomas-Fermi. A determinação da densidade $\rho(\mathbf{r})$ pode ser feita diretamente a partir do potencial $v(\mathbf{r})$, sem passar pela função de onda. Esta é a principal realização desta teoria. Entretanto, a escolha do $v(\mathbf{r})$ é uma questão problemática.

Apesar do método de Thomas-Fermi tratar de modo grosseiro a energia cinética e negligenciar a energia de troca, ela contém todos os ingredientes importantes da moderna teoria do funcional da densidade. O esquema de Thomas-Fermi foi bastante usado no passado e pode prover uma estimativa grosseira da densidade de carga e do potencial eletrostático. Adicionalmente, a densidade de carga é infinita nos núcleos e ela não decai exponencialmente a grandes distâncias do núcleo, mas com r^{-6} (Gross & Dreizler, 1979). Um outro ponto fraco do método de TF é a falta de estrutura de camadas, o que significa que a variação periódica observada quando se muda o número atômico não pode ser reproduzida. De

fato, os átomos encolhem com o aumento do número atômico Z (Jones & Gunnarsson, 1989).

Em adição aos fatos anteriores, o modelo de TF apresenta duas grandes falhas: a primeira é que não existe uma justificativa física para se considerar a densidade de carga como variável fundamental; e a segunda é que esta teoria não apresenta resultados com precisão suficiente para prever corretamente as estruturas moleculares [54].

II-9.2. Formalismo básico da moderna teoria do funcional da densidade

Um sistema eletrônico descrito pelo Hamiltoniano

$$\hat{H} \equiv -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + v(\mathbf{r}_i), \quad (\text{II.60})$$

onde $v(\mathbf{r})$ representa algum potencial externo, ambos energia do estado fundamental e a função de onda do estado fundamental pode ser determinado minimizando o funcional da energia. A partir da forma do operador do Hamiltoniano total fica óbvio que duas quantidades fixam completamente o referido Hamiltoniano. Estas quantidades são: o número N de elétrons do sistema e o potencial externo v . Em outras palavras, N e v determinam todas as propriedades do sistema no estado fundamental. Isto não é uma surpresa, desde de que v define a distribuição nuclear e juntamente com o número de elétrons as propriedades eletrônicas do sistema sob estudo podem ser determinadas.

Hohenberg e Kohn em 1964 [55] mostraram que se pode usar a densidade eletrônica ρ como variável básica ao invés de N e v .

II-9.2.1 Os teoremas de Hohenberg e Kohn

Teorema 1. *A densidade eletrônica como variável básica:*

o potencial externo v é univocamente determinado, a menos de uma constante física aditiva irrelevante, pela densidade eletrônica ρ :

$$\rho(\mathbf{r}) \rightarrow v(\mathbf{r}). \quad (\text{II.61})$$

Esta afirmação possui conseqüências de grandes alcances. Desde de que $\rho(\mathbf{r})$ determina v , e trivialmente N , conseqüentemente $\rho(\mathbf{r})$ determina o Hamiltoniano $\hat{H}$; daí, implicitamente, todas propriedades deriváveis do $\hat{H}$.

A prova do teorema de Hohenberg e Kohn é consideravelmente simples. A prova é feita reduzindo-se ao absurdo (*reductio ad absurdum*), tendo como premissa o fato de que dois potenciais externos diferentes, v e v' , levam a mesma densidade de carga ρ .

Prova. Seja v o potencial externo de um sistema com N partículas, definido como $\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$, associado a um estado fundamental de densidade $\rho(\mathbf{r})$, Hamiltoniano $\hat{H}$, com função de onda e energia do estado fundamental, Ψ e E , respectivamente. Esquemáticamente,

$$v : \hat{H}, N, \rho, \Psi, E. \quad (\text{II.62})$$

Um segundo sistema, com N partículas, é caracterizado por:

$$v' : \hat{H}', N, \rho', \Psi', E' \quad (\text{II.63})$$

onde $v' \neq v + C$, e conseqüentemente $\Psi' \neq \Psi$.

Pelo princípio variacional de Rayleigh-Ritz,

$$\begin{aligned} E &= \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle < \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle = \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | \hat{H} - \hat{H}' | \Psi' \rangle \\ &= \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle + \int [v(\mathbf{r}) - v'(\mathbf{r})] \rho'(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \end{aligned} \quad (\text{II.64})$$

ou

$$E < E' + \int [v(\mathbf{r}) - v'(\mathbf{r})] \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (\text{II.65})$$

A desigualdade acima segue do fato de que $\Psi' \neq \Psi$. De modo similar,

$$E' < E + \int [v'(\mathbf{r}) - v(\mathbf{r})] \rho'(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (\text{II.66})$$

Adicionando as equações (II.65) e (II.66), obtém-se:

$$(E + E') < (E + E') + \int [v'(\mathbf{r}) - v(\mathbf{r})] [\rho'(\mathbf{r}) - \rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad (\text{II.67})$$

A possibilidade $\rho' \equiv \rho$ tem que ser excluída, pois do contrário tem-se $(E + E') < (E + E')$. Assim, qualquer potencial v' , exceto $v' = v + C$, leva a $\rho' \neq \rho$. A energia do estado fundamental do sistema pode ser escrita como

$$E = \langle \Psi | \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle + \langle \Psi | (\hat{T} + \hat{V}_{ee}) | \Psi \rangle, \quad (\text{II.68})$$

onde os termos do lado direito são os valores esperados dos operadores do potencial externo, energia cinética e energia de interação (incluindo a parte clássica e a não clássica). Obviamente,

$$\begin{aligned}\langle \Psi | \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle &= \left\langle \Psi \left| \sum_{i=1}^N v(\mathbf{r}_i) \right| \Psi \right\rangle \\ &= \int v(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}\end{aligned}\quad (\text{II.69})$$

$$F_{HF}[\rho] \equiv \langle \Psi | (\hat{T} + \hat{V}_{ee}) | \Psi \rangle, \quad (\text{II.70})$$

são funcionais de ρ . F_{HK} é universal no sentido em que realmente não depende do potencial externo v , *i.e.*, depende somente de ρ , via Ψ , definido para qualquer sistema físico com ρ correspondendo à algum v (tal densidade é chamada de v - representativo). Explicitamente,

$$\begin{aligned}F_{HK}[\rho] &= T[\rho(\mathbf{r})] + V_{ee}[\rho(\mathbf{r})] \\ &= T[\rho(\mathbf{r})] + (U_H[\rho(\mathbf{r})] + \text{termos não clássicos}),\end{aligned}\quad (\text{II.71})$$

onde $V_{ee}[\rho]$ representa todos os efeitos de interação elétron-elétron, incluindo a repulsão clássica $U_H(\rho)$ e os termos não clássicos. $T[\rho]$ é a contribuição devido à energia cinética. Usando as equações (II.69) e (II.70), pode-se escrever explicitamente o funcional da energia total do sistema como

$$E \equiv E_v[\rho(\mathbf{r})] = \int v(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + F_{HK}[\rho(\mathbf{r})]. \quad (\text{II.72})$$

O segundo teorema de Hohenberg-Kohn (HK) provê o princípio variacional.

Teorema 2. *O princípio variacional da densidade:*

Para uma densidade tentativa $\rho'(\mathbf{r})$, tal que $\rho'(\mathbf{r}) \geq 0$ e $\int \rho'(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N$, tem-se que

$$E_v[\rho'(\mathbf{r})] \geq E_0 \quad (\text{II.73})$$

onde $E_v[\rho'(\mathbf{r})]$ é o funcional da energia definido por (II.72).

Prova. Seja Ψ' uma função de onda tentativa. O teorema anterior assegura que $\rho'(\mathbf{r})$ determina seu próprio v' . Então, pelo princípio variacional de Rayleigh-Ritz (RR),

$$E[\Psi'] = \langle \Psi' | (\hat{T} + \hat{V}_{ext} + \hat{V}_{ee}) | \Psi' \rangle \geq E_0, \quad (\text{II.74})$$

ou

$$E_v[\rho'(\mathbf{r})] = \int v(r) \rho'(r) dr + F_{HK}[\rho'(r)] \geq E_0. \quad (\text{II.75})$$

$$E_v(\rho') \geq E_0(\rho)$$

A igualdade só ocorre quando $\Psi' = \Psi$. Esta prova pode ser estendida para sistemas degenerados.

Até o presente momento, o funcional $F_{HK}[\rho]$ foi definido abstratamente (equação (II.71)) e não construtivamente. O teorema de HK não fornece um meio prático para a construção deste funcional. O conhecimento da forma explícita do funcional $F_{HK}[\rho]$ permitiria aplicar este formalismo a qualquer sistema, independentemente do número de elétrons N . Isto pode ser facilmente visto se for aplicado explicitamente o princípio estacionário:

$$\delta \left\{ E_v[\rho(\mathbf{r})] - \mu \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right\} = 0, \quad (\text{II.76})$$

a qual é equivalente à equação de Euler-Lagrange

$$\mu = \frac{\delta}{\delta \rho} E_v[\rho(\mathbf{r})] = v[\rho(\mathbf{r})] + \frac{\delta F_{HK}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})}. \quad (\text{II.77})$$

Em conclusão, Hohenberg e Kohn mostraram que todos os termos na expressão da energia total podem ser avaliados como uma soma de funcionais da densidade de carga:

$$E[\rho] = T[\rho] + E_{e-i}[\rho] + U_H + E_{xc}[\rho] + E_{i-i}. \quad (\text{II.78})$$

Obviamente, $E_{e-i}[\rho]$ e $U_H[\rho]$ (termo de Hartree) são funcionais da densidade de carga:

$$E_{e-i}[\rho] = - \int \rho(\mathbf{r}) \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha}|} d\mathbf{r}, \quad (\text{II.79})$$

$$U_H[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}'. \quad (\text{II.80})$$

O termo de interação núcleo-núcleo é dado por:

$$E_{i-i} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{R}_{\beta}|}. \quad (\text{II.81})$$

Os termos da energia cinética, de troca e correlação (*exchange-correlation*) são mais difíceis de serem expressos como funcionais da densidade.

II-9.2.2. O método de Kohn-Sham

Como já comentado anteriormente, Hohenberg e Kohn não provêem um procedimento prático para a construção do funcional $F_{HK}[\rho]$. Uma importante questão ainda precisa ser respondida. As propriedades do gás homogêneo de elétrons podem ser usadas no estudo teórico de sistemas não homogêneos, tais como os sólidos? A principal falha dos funcionais nos modelos de *Thomas-Fermi*, *Thomas-Fermi-Dirac* e X_α de Slater era a deficiência em descrever a contribuição cinética $T[\rho]$. Esta situação muda drasticamente com a introdução do esquema de Kohn e Sham em 1965. O principal feito deste modelo foi a introdução da idéia dos orbitais monoelétrônicos, os quais podem ser construídos de modo rigoroso. Esta idéia leva, de uma forma bastante natural, a uma representação mais apropriada para a descrição da contribuição da energia cinética.

O esquema de Kohn-Sham (KS) tem suas raízes nos métodos de Hartree e X_α de Slater. A principal diferença entre os métodos de Hartree e X_α de Slater com o método de KS é que o método de KS inclui os efeitos da correlação eletrônica explicitamente.

Usando um sistema de referência não interagente de N partículas, Kohn e Sham introduziram o seguinte Hamiltoniano $\hat{H}_s$,

$$\hat{H}_s = \hat{T} + \hat{V}_s = \sum_i^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) + \sum_i v_s(\mathbf{r}). \quad (\text{II.82})$$

Obviamente, este Hamiltoniano não contém nenhuma contribuição do termo de interação elétron-elétron. De acordo com o primeiro teorema de HK, existe um único funcional da energia,

$$E_s[\rho] = T_s[\rho(\mathbf{r})] + \int v_s(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}, \quad (\text{II.83})$$

para o qual o princípio variacional $\delta E_s[\rho] = 0$ produz a densidade $\rho(\mathbf{r})$ exata do estado fundamental correspondente ao Hamiltoniano $\hat{H}_s$. $T_s[\rho]$ denota o funcional universal* da energia cinética para o sistema de partículas não interagente.

* É universal no sentido em que não depende do potencial externo.

A principal afirmação no esquema de KS é: *para qualquer sistema de partículas interagentes, existe um potencial monoelétrônico local $v_s(\mathbf{r})$ (potencial fictício) tal que a exata densidade do estado fundamental $\rho(\mathbf{r})$ do sistema interagente satisfaz*

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho_s(\mathbf{r}). \quad (\text{II.84})$$

Onde $\rho(\mathbf{r})$ representa a densidade de carga real do gás de elétrons não homogêneo. O determinantal da função de onda do estado fundamental do sistema não interagente é

$$\Psi_s = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det(\phi_1 \phi_2 \cdots \phi_N). \quad (\text{II.85})$$

A função de onda monoelétrica ϕ_i , assumindo ser não degenerada, define ρ_s através da equação

$$\rho_s(\mathbf{r}) = \sum_i^N |\phi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (\text{II.86})$$

onde a soma é feita sobre todos orbitais ocupados, e os N orbitais são obtidos de modo equivalente ao procedimento usado na equação de *Schrödinger* monoelétrica:

$$\hat{h}_s \phi_i(\mathbf{r}, s) \equiv \left\{ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_s(\mathbf{r}) \right\} \phi_i = \epsilon_i \phi_i, \quad i = 1, 2, \dots, N. \quad (\text{II.87})$$

Uma vez assumido a existência do potencial “fictício” v_s , o qual gera $\rho(\mathbf{r})$ através das equações (II.86) e (II.87), a sua unicidade segue-se do primeiro teorema de HK. O termo de energia cinética $T_s[\rho]$ é, de acordo com Khom e Sham, dado por:

$$\begin{aligned} T_s[\rho] &= \left\langle \Psi_s \left| \sum_i \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) \right| \Psi_s \right\rangle \\ &= \sum_i^N \left\langle \phi_i \left| \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \right| \phi_i \right\rangle. \end{aligned} \quad (\text{II.88})$$

É conveniente separar os vários componentes do funcional $F[\rho]$ da seguinte maneira:

$$F[\rho] = T_s[\rho(\mathbf{r})] + U_H[\rho(\mathbf{r})] + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})], \quad (\text{II.89})$$

onde

$$\begin{aligned} E_{xc}[\rho] &= F_{HK} - U_H[\rho(\mathbf{r})] - T_s[\rho(\mathbf{r})] \\ &= T[\rho(\mathbf{r})] - T_s[\rho(\mathbf{r})] + V_{ee}[\rho(\mathbf{r})] - U_H[\rho(\mathbf{r})]. \end{aligned} \quad (\text{II.90})$$

A quantidade $E_{xc}[\rho]$ é a energia de troca e correlação (*exchange-correlation*). Este termo contém a diferença entre T e T_s (presumivelmente pequena) e também a parte não clássica do funcional $V_{ee}[\rho]$.

Pode-se realizar uma minimização sobre todas as funções de onda de N -elétrons diretamente sobre T_s ,

$$T_s[\rho] = \inf_{\Psi} \langle \Psi_s | \hat{T}_s | \Psi_s \rangle = \langle \Phi_{\rho} | \hat{T} | \Phi_{\rho} \rangle. \quad (\text{II.91})$$

A função de onda minimizante Φ_{ρ} , para uma dada densidade, será a função de onda de um sistema não interagente para algum potencial externo v_s tal que

$$\frac{\delta T_s}{\delta \rho(\mathbf{r})} + v_s(\mathbf{r}) = \mu, \quad (\text{II.92})$$

como em (II.77). Lieb, em 1983, conjecturou que o funcional da energia de Thomas-Fermi $T_0[\rho]$ poderia ser tomado como o limite inferior do funcional $T_s[\rho]$, *i.e.*,

$$T_0[\rho] \leq T_s[\rho]. \quad (\text{II.93})$$

O potencial v_s assume a forma de um potencial *efetivo*,

$$\begin{aligned} v_s(\mathbf{r}) &= v(\mathbf{r}) + \frac{\delta U_H[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \\ &= v(\mathbf{r}) + V^H([\rho], \mathbf{r}) + V_{xc}([\rho], \mathbf{r}), \end{aligned} \quad (\text{II.94})$$

com o potencial de *exchange-correlation* dado por

$$V_{xc}([\rho], \mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}(\mathbf{r})}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \frac{\delta}{\delta \rho} (F_{HK}[\rho(\mathbf{r})] - U^H[\rho(\mathbf{r})] - T_s[\rho(\mathbf{r})]) \quad (\text{II.95})$$

e

$$V^H([\rho], \mathbf{r}) = \frac{\delta U_H[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}'. \quad (\text{II.96})$$

De acordo com o procedimento de Kohn e Sham, a equação (II.92) não é resolvida diretamente, pois ela é apenas um rearranjo da equação (II.77) e a forma explícita de $T_S[\rho]$ ainda permanece desconhecida. Ao invés disso, usa-se um tratamento alternativo como é mostrado a seguir: para um dado v_s , obtém-se ρ tal que satisfaça (II.92) simplesmente resolvendo a seguinte equação de N -elétrons:

$$\hat{h}_s \phi_i([\rho], \mathbf{r}) \equiv \left\{ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_s(\mathbf{r}) \right\} \phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \text{ com } \varepsilon_1 \leq \varepsilon_2 \leq \dots \leq \varepsilon_N, \quad (\text{II.97})$$

e

$$v_s(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + V^H([\rho], \mathbf{r}) + V_{xc}([\rho], \mathbf{r}). \quad (\text{II.98})$$

A densidade é definida como em (II.86), *i.e.*,

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^N |\phi_i([\rho], \mathbf{r})|^2. \quad (\text{II.99})$$

Obviamente, este conjunto de equações, conhecidas como equações de Kohn-Sham, somente podem ser resolvidas autoconsistentemente. Este fato já foi expresso na equação (II.99) pela representação do orbital ϕ_i como um funcional da densidade ρ , *i.e.*, $\phi_i \equiv \phi_i[\rho]$.

Uma vez obtida a solução da equação de KS autoconsistentemente, as energias moleculares,

$$\varepsilon_i = \int \phi_i^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) \phi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \int v_s(\mathbf{r}) |\phi_i(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r}, \quad (\text{II.100})$$

podem ser usadas para rescrever o funcional da energia cinética como

$$T[\rho] = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - \int v_s(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (\text{II.101})$$

A energia total pode ser expressa em função dos autovalores de KS como segue:

$$E = \sum_i^N \epsilon_i - U_H[\rho(\mathbf{r})] + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] - \int V_{xc}([\rho], \mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (\text{II.102})$$

onde

$$\begin{aligned} \sum_i^N \epsilon_i &= \sum_i^N \left\langle \phi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_s(\mathbf{r}) \right| \phi_i \right\rangle \\ &= T_s[\rho(\mathbf{r})] + \int v_s(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \end{aligned} \quad (\text{II.103})$$

II.9.3. Energias de troca e correlação

A energia de troca e correlação, $E_{xc}[\rho]$ (*exchange-correlation*), pode ser decomposta nas componentes de troca e de correlação como segue:

$$E_{xc}[\rho] = E_x[\rho] + E_c[\rho]. \quad (\text{II.104})$$

O termo de troca é:

$$E_x[\rho] = \left\langle \Phi_\rho \left| \hat{V}_{e-e} \right| \Phi_\rho \right\rangle - U_H[\rho]. \quad (\text{II.105})$$

Usando (II.89) e (II.104), a energia de correlação pode ser escrita como

$$\begin{aligned} E_c[\rho] &= F[\rho] - \{T_s[\rho] + U_H[\rho] + E_x[\rho]\} \\ &= \left\langle \Psi_\rho \left| \left(\hat{T} + \hat{V}_{e-e} \right) \right| \Psi_\rho \right\rangle - \left\langle \Phi_\rho \left| \left(\hat{T} + \hat{V}_{e-e} \right) \right| \Phi_\rho \right\rangle, \end{aligned} \quad (\text{II.106})$$

onde Ψ_ρ e Φ_ρ são as funções de onda que produzem ρ e que minimizam os valores esperados de $(\hat{T} + \hat{V}_{e-e})$ e $\hat{T}$, respectivamente. A expressão acima mostra que

$$E_c[\rho] \leq 0. \quad (\text{II.107})$$

Note que

$$\langle \Phi_p | \hat{V}_{e-e} | \Phi_p \rangle = T_s[\rho] + U_H[\rho] + E_x[\rho], \quad (\text{II.108})$$

e os termos de troca e correlação são, no limite de um elétron, *i.e.*, sistema não interagente ($\hat{V}_{e-e} = 0$), como segue:

$$E_x[\rho] = -U_H[\rho] \quad e \quad E_c[\rho] = 0 \quad \text{para } N = 1. \quad (\text{II.109})$$

Esta expressão mostra que a energia de troca e correlação para sistemas de um elétron ($N=1$) simplesmente cancela a auto interação espúria de $U_H[\rho]$. De modo similar, para o potencial de KS, obtém-se:

$$\frac{\delta E_x[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = -V^H([\rho], \mathbf{r}) \quad e \quad \frac{\delta E_c[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = 0 \quad \text{para } N = 1. \quad (\text{II.110})$$

Assim,

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = -\frac{1}{r}, \quad (\text{II.111})$$

para $N=1$.

II.9.4. Aproximação LDA (Local-Density Approximation)

Apesar das equações de KS incorporar a energia cinética $T_s[\rho]$, elas ainda deixam o termo de correlação e troca indeterminado. É necessário, portanto, encontrar uma maneira de contornar esta dificuldade. A mais simples aproximação para $T_s[\rho]$ foi apresentada por Kohn e Sham em 1965. Esta aproximação é conhecida como *aproximação local da densidade* (LDA – Local-Density Approximation) para a energia de troca e correlação. Estes autores mostraram que se ρ varia extremamente lento com a posição, então a energia $E_{xc}[\rho]$ pode ser dada por

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}(\rho) d\mathbf{r}. \quad (\text{II.112})$$

Onde a integral é sobre todo espaço e $\epsilon_{xc}(\rho)$ é a energia de troca mais a energia correlação por elétron em um gás homogêneo de elétrons com densidade ρ . Tomando a derivada do funcional $E_{xc}^{LDA}[\rho]$, obtém-se:

$$V_{xc}^{LDA} = \frac{\delta E_{xc}^{LDA}}{\delta \rho} = \epsilon_{xc}(\rho(r)) + \rho(r) \frac{\partial \epsilon_{xc}(\rho)}{\partial \rho}. \quad (\text{II.113})$$

As equações (II.112) e (II.113) são usadas para resolver as equações de KS. O funcional $\epsilon_{xc}(\rho)$ pode ser escrito como uma soma das partes de troca e correlação:

$$\epsilon_{xc}(\rho) = \epsilon_x(\rho) + \epsilon_c(\rho), \quad (\text{II.114})$$

onde

$$\epsilon_x(\rho) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} (\rho(r))^{1/3}. \quad (\text{II.115})$$

A parte referente à correlação, $\epsilon_c(\rho)$, foi calculada por Vosko, Wilk e Nusair (VWN) [58] e foi expressa em uma expressão bastante complicada em função da densidade eletrônica ρ (veja, por exemplo, o apêndice E do livro de *Parr e Yang*). Assim,

$$\epsilon_c(\rho) = \epsilon_c^{VWN}(\rho). \quad (\text{II.116})$$

Usando a relação

$$V_{xc}(\mathbf{r}) \equiv \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (\text{II.117})$$

e as regras para derivar funcionais (veja apêndice A do livro de *Parr & Yang*), tem-se:

$$V_{xc}^{LDA} = V_x^{LDA} + V_c^{LDA}, \quad V_x^{LDA} = -\left[\left(\frac{3}{\pi} \right) \rho(\mathbf{r}) \right]^{1/3}, \quad V_c^{LDA} = V_c^{VWN} \quad (\text{II.118})$$

$$E_x^{LDA} \equiv \int \rho \epsilon_x d\mathbf{r} = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \int [\rho(r)]^{4/3} d\mathbf{r}. \quad (\text{II.119})$$

Em termos práticos, os cálculos moleculares usando E_{xc}^{LDA} , ou qualquer outro funcional, procede do seguinte modo: faz-se, inicialmente, uma suposição para a densidade ρ , a qual é geralmente feita usando a densidade eletrônica dos átomos individuais em uma dada geometria molecular. A partir desta densidade inicial calcula-se o potencial $V_{xc}(\mathbf{r})$ usando as equações (II.113) e (II.114). O potencial inicial $V_{xc}(\mathbf{r})$ é usado na equação de Kohn-Sham

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_{\alpha}|} + \int \frac{\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_2 + V_{XC}^{LDA}(1) \right] \phi_i^{KS}(1) = \epsilon_i^{KS} \phi_i^{KS}(1),$$

as quais são resolvidas para obter os orbitais iniciais de KS. Na resolução das equações de KS, os orbitais ϕ_i^{KS} são, geralmente, expandidos em termos de um conjunto de funções de base χ_r ($\phi_i^{KS} = \sum_{r=1}^b c_{ri} \chi_r$) produzindo um conjunto de equações que lembram as equações de Hartree-Fock-Roothaan, exceto pelo fato de que os elementos da matriz de Fock $F_{rs} = \langle \chi_r | \mathfrak{F} | \chi_s \rangle$ (onde $\mathfrak{F}$ representa o operador de Fock) são substituídos pelos elementos da matriz de Kohn-Sham $h_{rs}^{KS} = \langle \chi_r | \hat{h}^{KS} | \chi_s \rangle$ (onde $\hat{h}^{KS}$ é o operador de KS). As equações de Kohn-Sham, com os orbitais expandidos em termos das funções do conjunto de base, são:

$$\sum_{s=1}^b c_{si} (h_{rs}^{KS} - \epsilon_i^{KS} S_{rs}) = 0, \quad r = 1, 2, \dots, b.$$

As funções de base comumente usadas nos cálculos KS/DFT são as funções Gaussianas contraídas, mas alguns programas de DFT usam STO's ou outro tipo de funções de base. As equações de KS podem ser resolvidas numericamente, sem fazer expansão dos orbitais, mas este tipo de procedimento não é frequentemente usado. As equações de KS são resolvidas iterativamente até se chegar a autoconsistência, *i.e.*, as iterações são interrompidas quando não mais existem melhorias na densidade eletrônica e nos orbitais de KS.

Uma diferença significativa entre os procedimentos de cálculo KS/DFT e HF surge do fato de que E_{XC}^{LDA} e outros funcionais mais precisos do que o LDA são funções muito complicadas. Isto faz com que as integrais $\langle \chi_r | V_{XC} | \chi_s \rangle$, as quais ocorrem no h_{rs}^{KS} , sejam muito difíceis de serem avaliadas analiticamente, portanto elas são avaliadas numericamente, escolhendo uma malha de pontos adequada.

II.9.5. Aproximação X_α

Na aproximação conhecida como X_α , a contribuição do termo de correlação (II.104) para a energia E_{XC} é omitida, por ser considerada substancialmente pequena em relação a contribuição devida ao termo de troca. Assim, a contribuição de troca é tomada como

$$E_{XC} \approx E_X^{X_\alpha} = -\frac{9}{8} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \alpha \int [\rho(\mathbf{r})]^{4/3} d\mathbf{r}, \quad (\text{II.120})$$

onde α é um parâmetro ajustável. Valores de α variando de $\frac{2}{3}$ a 1 já foram usados. Diferenciando a equação (II.120), obtém-se o potencial de troca X_α :

$$V_X^{X_\alpha} = -\left(\frac{3\alpha}{2} \right) \left(\frac{3\rho}{\pi} \right)^{1/3}. \quad (\text{II.121})$$

No caso em que $\alpha = \frac{2}{3}$ a expressão X_α , equação (II.120), para a energia E_{XC} torna-se equivalente a parte de troca da aproximação LDA, equação (II.119). O método X_α produz resultados com pouca precisão quando aplicado aos cálculos moleculares e por isso foi substituído por melhores aproximações da energia E_{XC} . Este método foi desenvolvido por *Slater* antes dos teoremas de Hohenberg, Kohn e Sham e foi visto por Slater como uma aproximação do método Hartree-Fock. O método X_α é, atualmente, visto como um caso especial da teoria do funcional da densidade.

II.9.6. Aproximação LSDA (Local-Spin-Density Approximation)

No caso em que o sistema possui número ímpar de elétrons (camada aberta) ou nas geometrias moleculares onde os átomos estão quase dissociados o método LSDA fornece melhores resultados. No caso do método LDA, os elétrons com spins opostos são emparelhados e ocupam a mesma parte espacial dos orbitais de KS. O método LSDA permite que tais elétrons possam ter diferentes partes espaciais dos orbitais de KS $\phi_{i\alpha}^{KS}$ e $\phi_{i\beta}^{KS}$. O teorema

de Hohenberg e Kohn não proíbe que se use diferentes orbitais para elétrons com diferentes spins, a menos que exista um campo magnético externo.

O funcional E_{XC}^{LSDA} no método LSDA trata separadamente as quantidades $\rho^\alpha(\mathbf{r})$ e $\rho^\beta(\mathbf{r})$:

$$E_{XC}^{LSDA} = E_{XC}[\rho^\alpha, \rho^\beta] \quad (\text{II.122})$$

e as equações de KS são manipuladas separadamente, com os potenciais de troca e correlação dados por:

$$V_{XC}^\alpha = \frac{\delta E_{XC}[\rho^\alpha, \rho^\beta]}{\delta \rho^\alpha}, \quad (\text{II.123})$$

$$V_{XC}^\beta = \frac{\delta E_{XC}[\rho^\alpha, \rho^\beta]}{\delta \rho^\beta}. \quad (\text{II.124})$$

Como no caso do método UHF, o tratamento diferenciado para os elétrons com diferentes spins produz funções de onda para o sistema de referência s que não são autofunções do operador $\hat{S}^2$. Entretanto, esta contaminação de spin é menos problemática do que no método UHF. No caso em que todos os elétrons estão emparelhados ou nas geometrias moleculares próximas do equilíbrio, a densidades de spin α é igual à densidade de spin β e a aproximação LSDA se reduz à aproximação LDA. Apesar da densidade eletrônica em moléculas não variar uniformemente, o método LSDA fornece resultados surpreendentemente bons para os cálculos das geometrias moleculares, frequências vibracionais e momentos dipolares; mesmo para compostos contendo metais de transição, onde os cálculos HF produzem resultados não muito bons.

II.9.7. Aproximação GGA (Generalized-Gradiente Approximation)

Os métodos LDA e LSDA são baseados no modelo do gás uniforme de elétrons, os quais são apropriados para os sistemas em que a variação da densidade é uniforme. A integração na equação (II.112) para o funcional E_{XC}^{LDA} é função somente de ρ ; e o integrando na expressão E_{XC}^{LSDA} é função de ρ^α e ρ^β . Os funcionais que vão além do LSDA apresentam

correções quanto à variação da densidade ρ com a posição. Isto é feito incluindo o gradiente das densidades ρ^α e ρ^β no integrando:

$$E_{XC}^{GGA}[\rho^\alpha, \rho^\beta] = \int f(\rho^\alpha(\mathbf{r}), \rho^\beta(\mathbf{r}), \nabla\rho^\alpha(\mathbf{r}), \nabla\rho^\beta(\mathbf{r})) d\mathbf{r}, \quad (\text{II.125})$$

onde f é uma função da densidade de spin e do gradiente da densidade de spin. O termo “*Gradient-Corrected Functional*” é também freqüentemente usado. Este método é referido como sendo uma aproximação não local. O funcional E_{XC}^{GGA} é usualmente dividido nas parte de correlação e troca, as quais são modeladas separadamente:

$$E_{XC}^{GGA} = E_X^{GGA} + E_C^{GGA}. \quad (\text{II.126})$$

Os funcionais da energia de troca e correlação são modelados usando considerações teóricas do comportamento da densidade em várias situações extremas, e freqüentemente algum parâmetro empírico é introduzido. Alguns funcionais de troca, com a densidade corrigida pelo gradiente, de uso comum são: os funcionais de Perdew e Wang de 1986, os quais não contêm parâmetros experimentais e são designados por PW86 ou PWx86, o funcional de Becke de 1988 denotados por B88, Bx88, Becke88, ou B e PWx91. A forma explícita do funcional de troca B88 é:

$$E_X^{B88} = E_X^{LSDA} - b \sum_{\sigma=\alpha,\beta} \int \frac{(\rho^\sigma)^{4/3} \chi_\sigma^2}{1 + 6b \chi_\sigma \sinh^{-1} \chi_\sigma} d\mathbf{r} \quad (\text{II.127})$$

onde $\chi_\sigma \equiv |\nabla\rho^\sigma|/(\rho^\sigma)^{4/3}$, $\sinh^{-1} = \ln[x + (x^2 + 1)^{1/2}]$, b é um parâmetro semi-empírico cujo valor de 0,0042 u.a. foi ajustado usando a energia de troca conhecida de cálculos HF para vários átomos e

$$E_X^{LSDA} = -\frac{3}{4} \left(\frac{6}{\pi} \right)^{1/3} \int [(\rho^\alpha)^{4/3} + (\rho^\beta)^{4/3}] d\mathbf{r}. \quad (\text{II.128})$$

Os funcionais de correlação corrigidos pelo gradiente de uso mais comum incluem o de Lee-Yang-Parr (LYP), o funcional de correlação de Perdew (P86 ou Pc86), o funcional de correlação de Perdew-Wang 1991 (PW91 ou PWc91) e os funcionais de Becke conhecidos como Bc95 ou B96.

O programa gaussian 98 possui implementado todos estes funcionais e qualquer funcional de troca pode ser combinado com qualquer funcional de correlação. Por exemplo, a notação BLYP/6-31G* denota um cálculo a nível DFT feito com o funcional de troca de

Becke 1988 combinado com o funcional de correlação de Lee-Yang-Parr com os orbitais de KS expandidos com o conjunto de base 6-31G*.

II.9.8. Aproximação híbrida

Os funcionais de troca e correlação híbridos são largamente utilizados. O termo de troca nas equações de KS pode ser definido da mesma maneira em que se define o termo de troca nas equações de HF, exceto que os orbitais HF são substituídos pelos orbitais de KS. Para sistemas de camadas fechadas, o termo de troca pode ser escrito como

$$E_x = -\frac{1}{4} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \left\langle \phi_i^{KS}(1) \phi_j^{KS}(2) \left| \frac{1}{|r_1 - r_2|} \right| \phi_j^{KS}(1) \phi_i^{KS}(2) \right\rangle. \quad (\text{II.129})$$

O valor $\frac{1}{4}$ ao invés de $\frac{1}{2}$ é devido ao fato de que nesta expressão a soma é feita sobre os elétrons. O funcional híbrido mistura as fórmulas (II.129) para o E_x com o funcional E_x corrigido pelo gradiente e as fórmulas para a energia de correlação E_c . Nesta tese, foi empregado, principalmente, o funcional híbrido B3LYP (ou Becke3LYP); uma das aproximações mais populares (o número 3 indica que este funcional possui três parâmetros). Este funcional é definido por:

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1 - a_0 - a_x) E_x^{LSDA} + a_0 E_x^{HF} + a_x E_x^{B88} + (1 - a_c) E_c^{VWN} + a_c E_c^{LYP}, \quad (\text{II.130})$$

onde o termo E_x^{HF} é dado pela equação (II.129) e o termo E_c^{VWN} denota o funcional de correlação desenvolvido por Vosko-Wilk-Nusair no procedimento LSDA. Os valores das constantes obtidos pelo ajuste com os valores experimentais das energias de atomizações moleculares são: $a_0=0,20$, $a_x = 0,72$ e $a_c=0,81$. O funcional híbrido B3PW91 substitui, na equação (II.130), o funcional E_c^{LYP} pelo funcional E_c^{PW91} , mas sem mudar as constantes de ajuste experimental. O funcional híbrido com um parâmetro de Becke conhecido como B1B96 é dado por

$$E_{xc}^{PW96} = E_x^{B88} + E_c^{B96} + a_0 (E_x^{HF} - E_x^{B88}), \quad (\text{II.131})$$

com o parâmetro empírico ($a_0 = 0,28$) ajustado pela energia de atomização. Vários outros funcionais foram propostos nos últimos anos, como por exemplo, o funcional proposto por

Becke [59,60], o qual representa uma melhoria sobre os funcionais B3LYP, B3PW91 e B1B96. Este funcional é dado por

$$E_{XC} = E_X^{GGA} + c_X E_X^{HF} + E_C^{GGA}, \quad (\text{II.132})$$

onde c_X é um parâmetro e E_X^{GGA} e E_C^{GGA} são funcionais que contêm três e seis parâmetros, respectivamente.

Os funcionais corrigidos pelo gradiente (GGA) e os funcionais híbridos produzem bons resultados não somente para otimizações moleculares, mas também para os cálculos dos momentos dipolares, frequências vibracionais e energias de atomizações; com custo computacional aproximadamente equivalente ao HF.

II.10. O cálculo supermolecular

A determinação da energia de interação entre sistemas ligados (principalmente aqueles que estão fracamente ligados) é, geralmente, estimada usando um procedimento conhecido como “*aproximação supermolecular*”. Neste tipo de cálculo a energia de interação é obtida fazendo-se a diferença entre sistema completo e as suas subunidades, *i.e.*, dados dois sistemas A e B, separados por uma distância R, a energia de interação pode ser definida como:

$$\Delta E_{\text{int}}(AB) = E_R(AB) - E(A) - E(B), \quad (\text{II.133})$$

onde $\Delta E_{\text{int}}(AB)$ representa a energia de interação entre os subsistemas A e B, $E_R(AB)$ é a energia total do sistema interagente, $E(A)$ e $E(B)$ representam as energias dos subsistemas A e B, respectivamente.

A sensibilidade nos resultados dos cálculos devido ao truncamento do conjunto de base é, geralmente, um problema nos cálculos de natureza *ab initio* para a energia de interação usando a equação (II.133). Este truncamento contribui para o abaixamento da energia de interação por causa do efeito da superposição do conjunto de base em que os subsistemas individuais são melhores descritos no complexo devido às funções de base do outro monômero associado. Se no modelo for usado um grande conjunto de base saturado para os

sistemas A, B e AB, *i.e.*, a adição de mais funções base não melhora a energia dos sistemas, então o melhor resultado possível deve ser obtido pela expressão

$$\Delta E_{\text{int}}^S(AB) = E_R^S(AB) - E^S(A) - E^S(B) \quad (\text{II.134})$$

onde a letra *S* indica que um conjunto de base saturado foi usado nos cálculos. O erro devido ao truncamento do conjunto de base pode ser estimado usando a equação

$$E_R = \Delta E_R^S(AB) - \Delta E_R^{NS}(AB), \quad (\text{II.135})$$

onde E_R é o erro na energia de interação do complexo AB na distância R devido ao uso de conjunto de base não saturado e $\Delta E_R^{NS}(AB)$ indica o cálculo da energia de interação usando um conjunto de base não saturado.

A insaturação do conjunto de base constitui na principal fonte do assim chamado BSSE (**B**asis **S**et **S**uperposition **E**rror) e a quantidade E_R da equação (II.135) serve como uma medida do grau de insaturação do conjunto de base.

Para corrigir a superestimação da energia de interação, *Boys e Bernadi* [61,62] propuseram um procedimento metodológico conhecido como “*método de counterpoise*”. Este procedimento corrige a energia pelo uso da seguinte expressão:

$$\Delta E^{CP}(AB) = E_{AB}^{AB}(AB) - E_A^{AB}(A) - E_B^{AB}(B). \quad (\text{II.136})$$

onde $E_Y^Z(X)$ representa a energia do sistema X na geometria Y com o conjunto de base Z. o termo $\Delta E^{CP}(AB)$ representa a energia de interação do complexo AB corrigida pelo método de counterpoise. No caso do uso de um conjunto de base completo, as equações (II.136) e (II.133) converge para o mesmo resultado. As funções de base de B sem o núcleo B é às vezes chamadas de “*fantasmas*” ou “*ghost*”. Esta nomenclatura será empregada na discussão dos resultados apresentados nos capítulos III e IV.

CAPÍTULO III

ESTUDO *AB INITIO* DO SAL HEXAFLUROFOSFATO DE LÍTIO E DA ESTRUTURA DE SOLVATAÇÃO DO CÁTION LÍTIO PELO METILETILCARBONATO

III-1. INTRODUÇÃO

Neste capítulo são expostos e discutidos os resultados dos estudos químico-quântico *ab initio* para o sal hexafluorofosfato de lítio, a estrutura de solvatação do cátion lítio pelo metiletilcarbonato (MEC) e a coordenação competitiva do cátion Li^+ com etilenocarbonato (EC) e o metiletilcarbonato.

Todos os cálculos de orbitais moleculares apresentados neste capítulo foram feitos usando métodos *ab initio* com a ajuda do pacote computacional *Gaussian 98* [64]. Os métodos explorados foram Hartree-Fock (HF), teoria do funcional da densidade (DFT - Density Functional Theory) e o método de perturbação de segunda ordem Møller-Pleset (MP2) [76,77,78]. Em relação aos métodos de DFT, neste trabalho foi empregado apenas o método híbrido B3LYP [65,66], por ser um método com custo computacional similar ao Hartree-Fock e com resultados situado entre o MP2 e o MP3, principalmente para o cálculo das intensidades de infravermelho e Raman [75]. Os conjuntos de funções de base explorados aqui foram: 6-31G, 6-31+G, 6-31G*, 6-31+G*, 6-311G*, 6-311+G*. A completa otimização molecular foi feita de acordo com o algoritmo de *Berny* com o uso de coordenadas internas redundantes [67]. Para diminuir o custo computacional o procedimento conhecido como “*stepping stone*” foi empregado. Este procedimento consiste em começar os cálculos com um conjunto de base de pequena dimensão, como a STO-3G ou 3-21G. Com esta base, após um cálculo de frequências harmônicas, obtém-se uma geometria inicial e a matriz constante de força, a qual é calculada analiticamente usando o mesmo nível de teoria. No cálculo seguinte (usando uma base de maior dimensão) a geometria e a matriz constante de força são lidas do nível anterior. Este procedimento é repetido até se chegar à precisão de cálculo almejado. Assim, o custo computacional torna-se bastante reduzido.

É fato bastante conhecido que o cálculo *ab initio* de frequências apresenta valores maiores do que os valores fundamentais observados. Esta superestimação é devida a negligência da correlação eletrônica, do truncamento do conjunto de base e da negligência da harmonicidade [68]. Para compensar esse valor superestimado, várias estratégias de escalamento têm sido empregadas para tornar as frequências harmônicas em melhor concordância com as frequências fundamentais medidas experimentalmente [69]. Na presente tese utilizou-se uma estratégia simples de escalamento homogêneo das frequências harmônicas determinada por Scott & Radom [70]. Por exemplo: para o ní-

vel de teoria HF/6-31G* o fator de escala empregado foi de 0,8953 e para o nível de teoria B3LYP/6-31G* o fator de escala usado foi de 0,9614. Para conjuntos de base de dimensão maior do que 6-31G* não foi utilizado neste trabalho nenhum fator de escala.

III-2. ÂNION HEXAFLUOROFOSFATO (PF_6^-)

III-2.1 Geometria e análise populacional

O ânion hexafluorofosfato é um sistema formado por seis átomos de flúor ligados a um átomo central de fósforo. O grupo pontual de simetria molecular encontrado para este ânion foi O_H , i.e., octaédrica. A numeração adotada para o mesmo durante os cálculos pode ser vista na figura III-2.1.

Figura III-2.1- Ânion hexafluorofosfato (PF_6^-).

Os resultados dos cálculos para o ânion PF_6^- relativos aos parâmetros geométricos e energia total podem ser vistos na tabela III-2.1. As energias vibracionais do ponto zero (ZPVE – Zero Point Vibration Energy) também foram incluídas nesta tabela. Os cálculos iniciais foram feitos sem restrição de simetria molecular. O ângulo formado entre os átomos de F-P-F mede exatamente 90° em todos os níveis de teoria usados nos cálculos. Os dados de raios-X da forma cristalina do sal hexafluorofosfato de lítio mostra que o ângulo F-P-F varia de $89,94^\circ$ a $90,06^\circ$ [86]. O comprimento de ligação entre o

flúor e o fósforo varia de 1,6005Å (HF/6-311G) a 1,7446Å (B3LYP/6-31+G). Para o nível de teoria B3LYP/6-311+G* o valor do comprimento da ligação P-F encontrado foi de 1,6458Å, o qual é 2,63% maior do que o obtido com o método HF/6-311+G*. As medidas de raios-X mostram que a distância P-F no cristal é de 1,6022Å [86]. Para efeito de comparação, o método de química quântica que calcula a distância da ligação P-F mais próximas dos raios-X é o HF/6-311+G*, cujos valores coincidem até a terceira casa decimal. O conjunto de base 6-31G* é o que apresenta a melhor concordância com o valor experimental para a distância P-F com o nível de teoria DFT/B3LYP com um desvio absoluto de 0,035Å. Os valores mais superestimados em relação ao experimental são encontrados para os conjuntos de base nos quais não foram incluídas funções de polarizações.

Tabela III-2.1. Energia total (em hartree), comprimento de ligação e ângulos otimizados para o ânion PF_6^- usando vários níveis de teoria.

Conjunto de Bases	Energia	Energia +ZPVE	ZPVE	P-F (Å)	F-P-F (°)
HF/3-21G	-932,6316432	-932,609714	0,021929	1,6248	90,000
HF/6-31G	-937,3176376	-937,298057	0,019581	1,6805	90,000
HF/6-31+G	-937,3518497	-937,333465	0,018385	1,6851	90,000
HF/6-31G*	-937,6027092	-937,581608	0,021101	1,6057	90,000
HF/6-31+G*	-937,6391342	-937,618327	0,020807	1,6092	90,000
HF/6-311G*	-937,7779926	-937,757003	0,020990	1,6005	90,000
HF/6-311+G*	-937,796832	-937,776031	0,020801	1,6025	90,000
B3LYP/6-31G	-940,4126812	-940,395622	0,017060	1,7208	90,000
B3LYP/6-31+G	-940,4883679	-940,473037	0,015331	1,7446	90,000
B3LYP/6-31G*	-940,6431734	-940,624040	0,019133	1,6373	90,000
B3LYP/6-31+G*	-940,7159646	-940,697642	0,018323	1,6484	90,000
B3LYP/6-311G*	-940,8657778	-940,847103	0,018675	1,6401	90,000
B3LYP/6-311+G*	-940,896614	-940,878439	0,018175	1,6458	90,000
MP2/6-31G*	-938,7668506	-938,747203	0,019647	1,6365	90,000
MP2/6-31+G*	-938,8412914	-938,822498	0,018793	1,6480	90,000
MP2/6-311G*	-939,1392923	-939,119771	0,019521	1,6285	90,000
MP2/6-311+G*	-939,180762	-939,161880	0,018882	1,6348	90,000
Experimental				1,6022	189,9 - 90

A figura III-2.2 mostra a influência da dimensão do conjunto de funções de base no cálculo das energias do ponto zero de vibração. Lembrando que a energia do ponto zero de vibração (ϵ_{zpv}) molecular é dado por

$$\epsilon_{\text{zpv}} = \frac{1}{2} \sum_k h \nu_k \quad \text{Eq. III-2.1}$$

onde h é a constante de Planck ($6,626176 \times 10^{-34}$ Js), ν_k é a frequência do modo vibracional k que nas moléculas não lineares varia de 1 a $3N-6$, e nas lineares varia de 1 a $3N-5$ (onde N representa o número de átomos na molécula). Os modos vibracionais imaginários não são considerados no cálculo da energia ZPVE. Observe que para os conjuntos de funções de base nos quais foram incluídas funções difusas (6-31+G, 6-31+G*, 6-311+G*) centradas em átomos pesados a energia ZPVE apresenta valores menores tanto para a teoria HF quanto para as teorias B3LYP e MP2. A razão deste comportamento se deve ao fato de que se trata de um ânion. Nos ânions a inclusão de funções difusa é importante para uma boa descrição da nuvem eletrônica. Os menores valores globais da energia ZPVE são observados para a teoria do funcional da densidade (DFT/B3LYP). Este comportamento é esperado, pois a energia ZPVE depende diretamente da frequência vibracional como mostra a equação III-2.1 e entre os três métodos usados, o B3LYP é o que produziu os menores valores para as frequências harmônicas nos cálculos. No nível de teoria DFT/B3LYP, o conjunto de base 6-31+G produz uma energia ZPVE cerca de 16,21% menor do que o valor médio produzido pelos outros conjuntos de base.

Figura III-2.2. Gráfico mostrando o efeito das funções de base na energia vibracional do ponto zero (ZPVE). As energias ZPVE são dadas em Kcal/mol.

Figura III-2.3. Influência das funções de base no cálculo da energia total do ânion hexafluorofosfato incluindo a energia ZPVE usando os métodos HF, DFT/B3LYP e MP2.

Como mostra a figura III-2.3 o método DFT/B3LYP apresenta as mais baixas energias totais para o ânion hexafluorofosfato, enquanto que o método Hartree-Fock produz as energias mais altas. Este fato é esperado, pois no método HF a energia de correlação eletrônica é negligenciada e esta é de considerável importância na descrição dos ânions. À medida que se aumenta a dimensão do conjunto de base, observa-se um aumento quase linear na qualidade da energia total do ânion hexafluorofosfato.

A figura III-2.4 mostra as cargas atômicas derivadas do potencial eletrostático com pontos selecionados de acordo com o esquema ChelpG [71]. Como é esperada a carga atômica sobre os átomos de flúor é negativa (-0,41), enquanto que o átomo de fósforo apresenta uma carga positiva de 1,46. A ordem de ligação de 0,78 observada na figura III-2.4b caracteriza uma ligação simples.

Figura III-2.4. Cargas atômicas derivadas do potencial eletrostático segundo o esquema de pontos ChelpG (HF/6-31G*) e ordens de ligação obtidas a partir da análise populacional de Müliken para o ânion hexafluorofosfato usando o nível de teoria HF/6-31G*.

III-2.2 Espectros vibracionais de infravermelho (IV) e Raman (R) para o PF_6^-

O ânion hexafluorofosfato possui uma representação irreduzível total formado por 15 modos vibracionais,

$$\Gamma = 1a_{1g} + 1e_g + 1t_{2g} + 2t_{1u} + 1t_{2u}.$$

Um modo vibracional totalmente simétrico (a_{1g}), um duplamente degenerado e simétrico em relação ao centro de inversão (e_g) e quatro modos triplamente degenerados: um simétrico (t_{2g}) e três anti-simétricos (t_{1u} , t_{2u}) em relação ao centro de inversão.

De todos os níveis de teoria usados para o cálculo das frequências o que produz os valores das frequências harmônicas mais altos é o HF/3-21G, o que naturalmente já era esperado devido à pequena dimensão desse conjunto de base. Os valores mais baixos são calculados com o método B3LYP/6-31+G, razão pela qual a energia ZPVE calculada com este método é mais baixa do que a obtida pelos outros conjuntos de base.

A tabela III-2.2 traz os resultados dos cálculos de frequências obtidos com o método B3LYP/6-31+G.

Como o ânion hexafluorofosfato possui centro de inversão, os modos vibracionais que são ativos no espectro de infravermelho não são ativos no Raman e vice-versa. Nesse sentido, os espectros de IV e Raman fornecem informações complementares.

Tabela III-2.2. Freqüências calculadas para o ânion hexafluorofosfato usando a teoria B3LYP/6-31+G com suas respectivas intensidades. Os assinalamentos dos modos vibracionais também foram incluídos.

Modos	Freqüências (cm ⁻¹)	Intensidades		Assinalamentos
		IV (KM/Mole)	R (A ⁴ /AMU)	
$\omega_1(t_{2u})$	206.4			δ_d (F-P-F)
$\omega_2(t_{2g})$	341.2		2.92	δ_d (F-P-F)
$\omega_3(t_{1u})$	400.5	46.43		$\rho_{\overline{\omega}}$ (PF ₂)
$\omega_4(e_g)$	498.4		5.59	v_{as} (P-F)
$\omega_5(a_1)$	582.3		34.84	v_s (P-F)
$\omega_6(t_{1u})$	768.6	379.52		v_{as} (P-F)

δ_d = deformação angular degenerada; $\rho_{\overline{\omega}}$ = abano; v_{as} , v_s estiramento assimétrico e simétrico respectivamente.

O modo vibracional $\omega_1(t_{2u})$, o qual é previsto pelo método B3LYP/6-311+G* em 288,5 cm⁻¹, é proibido por simetria tanto para a absorção no espectro de IV quanto no de Raman. Portanto, suas intensidades são iguais a zero nos dois espectros. Todos os modos vibracionais “*gerade*”, *i.e.*, simétricos em relação ao centro de inversão, são ativos no espectro Raman. Somente os modos vibracionais “*ungerade*”, *i.e.*, anti-simétrico em relação ao centro de inversão, são ativos no infravermelho. Estes modos, $\omega_3(t_{1u})$ e $\omega_5(t_{1u})$, são triplamente degenerados. A tabela III-2.3 mostra os assinalamentos destes modos vibracionais juntamente com os cálculos de freqüências e as respectivas intensidades usando três aproximações teóricas diferentes. Nos resultados experimentais da espectroscopia Raman observa-se um pico em 470 cm⁻¹, o qual pode ser associado ao modo $\omega_2(t_{2g})$ e um outro em 745 cm⁻¹ associado ao modo $\omega_4(a_{1g})$ que é um estiramento simétrico P-F [33].

A figura III-2.5 faz uma comparação gráfica para o espectro de infravermelho obtido pelos métodos HF, MP2 e B3LYP com o conjunto de base 6-311+G*. Como podem ser vistos, apenas dois modos vibracionais triplamente degenerados são ativos no infravermelho. Observe que o método B3LYP é o que prediz as freqüências mais baixas. Os métodos de perturbação predizem melhor a parte superior da curva de energia potencial, mas seu efeito na parte inferior da curva é pequeno, e portanto sua influência no cálculo das freqüências vibracionais harmônicas é menor do que os métodos de densidade funcional. Entretanto, esta característica dos métodos de perturbação é importante para melhor descrever as energias de dissociação molecular e estruturas de transição.

Tabela III-2.3. Espectros de infravermelho (IV) e Raman (R) calculados, usando três níveis diferentes de teoria para o ânion hexafluorofosfato. As frequências são dadas em cm^{-1} , as intensidades de infravermelho são dadas em KM/Mole e as intensidades de Raman são dadas em $\text{Å}^4/\text{AMU}$.

HF/6-311+G*			B3LYP/6-311+G*			MP2/6-311+G*			
Intensidade			Intensidade			Intensidade			
Freq.	I.V	R	Freq.	I.V	R	Freq.	I.V	R	Assinalamento
332.9			288.5			301.1			δ_d (F-P-F) (t_{2u})
503.9		0.89	439.6		1.28	455.9		1.25	δ_d (F-P-F) (t_{2g})
599.9	47.70		526.0	30.14		547.5	33.97		$\rho_{\overline{\omega}}$ (PF ₂) (t_{1u})
602.6		1.49	531.8		2.32	549.3		2.18	v_{as} (P-F) (e_g)
787.2		6.89	678.4		13.56	703.6		12.15	v_s (P-F) (a_{1g})
942.8	575.86		824.5	501.80		857.5	522.26		v_{as} (P-F) (t_{1u})

δ_d = deformação angular degenerada; $\rho_{\overline{\omega}}$ = abano; v_{as} , v_s estiramento assimétrico e simétrico respectivamente.

Figura III-2.5. Gráfico comparativo mostrando os valores das frequências de infravermelho previstos pelos métodos HF, MP2 e B3LYP com o conjunto de base 6-311+G* para o ânion hexafluorofosfato.

A figura III-2.6 compara, graficamente, os espectros de IV e Raman obtidos com o nível B3LYP/6-311+G*. Observa-se a complementaridade das informações, pois os modos que são ativos em um espectro não o são no outro.

Figura III-2.6. Espectros de infravermelho e Raman calculados usando o método B3LYP/6-311+G* para o ânion hexafluorofosfato.

Os trabalhos realizados por Halls e Schlegel [75] mostram que o método do funcional da densidade prediz melhor as intensidades para os espectros de Raman do que o HF e MP2 com custo computacional relativamente baixo. Para o ânion hexafluorofosfato o método B3LYP/6-311+G* fornecem intensidades maiores do que os métodos HF e MP2 (ver figura III-2.7b), enquanto que o HF/6-311+G* é o que produz os menores valores para a intensidade Raman. Nas intensidades de infravermelho observa-se um comportamento oposto, i.e., o HF apresenta maiores valores (figura III-2.7a).

Figura III-2.7. Gráfico mostrando as intensidades de infravermelho e Raman calculadas pelos métodos *ab initio* HF, MP2 e B3LYP, para o PF_6^- com o conjunto de base 6-311+G*.

Figura III-2.8. Espectros Raman e de FT-IR (infravermelho) para o sal de LiPF_6 no estado sólido [33].

Todos os métodos predizem altas intensidades para os modos vibracionais $\omega_3(t_{1u})$ e $\omega_5(t_{1u})$ com atividade no IV. Este resultado está em boa concordância com os valores de infravermelho experimentais observados, como podem ser vistos na figura III-2.8, onde uma forte banda aparece em 561 cm^{-1} e uma muito forte e larga em torno de 850 cm^{-1} [33]. Por analogia, a forte banda observada em 745 cm^{-1} no espectro Raman para o sal sólido é vista em 739 cm^{-1} em solução eletrolítica, é calculada, usando a teoria de perturbação de segunda ordem com a base 6-31G*, em 738 cm^{-1} . Se as frequências vibracionais obtidas usando o método HF forem escaladas por 0,91, os valores aproximam-se daqueles obtidos usando a teoria do funcional da densidade com o método B3LYP.

III-3. FORMAÇÃO DO PAR IÔNICO LiPF_6

No estado sólido (cristal), o cátion Li^+ encontra-se coordenado com seis ânions hexafluorofosfato, formando um ângulo $\text{P-F}\cdots\text{Li}^+$ de $152,18^\circ$ [86]. A distância $\text{F}\cdots\text{Li}^+$ obtida nas medidas de raios-X é de $2,045\text{\AA}$. O objetivo desta seção é descrever a formação do par iônico LiPF_6 , i.e., a coordenação do cátion Li^+ com um único ânion PF_6^- na fase gasosa.

Os procedimentos computacionais usados nesta seção são similares aos descritos na introdução do presente capítulo. A figura III-3.1 mostra os três possíveis arranjos para a coordenação do ânion hexafluorofosfato com o cátion lítio. As simetrias moleculares correspondentes a esses arranjos são: C_{4v} para a estrutura monodentada, C_{2v} para a bidentada e C_{3v} para a estrutura tridentada.

Figura III-3.1. Restrições simétricas adotadas durante os cálculos para o par iônico hexafluorofosfato de lítio: monodentada (C_{4v}), bidentada (C_{2v}) e tridentada (C_{3v}).

A tabela III-3.1 mostra as energias calculadas (em hartree) para os três arranjos possíveis do par iônico LiPF_6 usando vários níveis de teoria. Das três estruturas, a monodentada é a que apresenta as maiores energias em todos níveis de teoria. As estruturas bidentada e tridentada apresentam valores de energias bastante próximos, sendo que a estrutura tridentada possui valores de energia ligeiramente mais baixos do que a bidentada.

Tabela III-3.1. Valores das energias (em Hartree) calculadas para os três possíveis arranjos do par iônico LiPF_6 .

Basis set	Monodentada(C4V)	Bidentada(C2V)	Tridentada(C3V)
HF/3-21G	-940,0365085	-940,0679999	-940,0754123
HF/6-31G	-944,7436634	-944,7620204	-944,7619158
HF/6-31+G	-944,7730410	-944,7872011	-944,7855148
HF/6-31G*	-945,0335951	-945,0633897	-945,0675709
HF/6-31+G*	-945,0594351	-945,0844909	-945,0873951
HF/6-311G*	-945,2051693	-945,228290	-945,2302767
HF/6-311+G*	-945,2202540	-945,2410475	-945,2427394
B3LYP/6-31G*	-948,1368934	-948,172779	-948,1787253
B3LYP/6-31+G*	-948,1866398	-948,2130495	-948,2163672
B3LYP/6-311G*	-948,3498824	-948,3781062	-948,3816255
B3LYP/6-311+G*	-948,3712897	-948,394703	-948,3973877
MP2/6-31G*	-946,2045322	-946,2396066	-946,245893
MP2/6-31+G*	-946,2597657	-946,2865098	-946,2904476
MP2/6-311G*	-946,5713686	-946,6002202	-946,6041646
MP2/6-311+G*	-946,6043497	-946,6286892	-946,6320045

As energias de ligação (interação) do par iônico podem ser vistas na tabela III-3.2. Estas energias foram obtidas com ajuda da fórmula

$$\Delta E = E_{\text{LiPF}_6} - (E_{\text{Li}^+} + E_{\text{PF}_6^-})$$

onde E_{LiPF_6} , E_{Li^+} e $E_{\text{PF}_6^-}$ representam as energias do par iônico LiPF_6 , do cátion Li^+ e do ânion PF_6^- , respectivamente. A análise destes dados mostra que a formação do par iônico LiPF_6 é energeticamente favorável na fase gasosa.

Das três simetrias estudadas, a monodentada é a que apresenta a energia de ligação mais alta em todos os níveis de teoria, sendo portanto, a menos favorável energeticamente. Além do mais, as frequências vibracionais calculadas para essa estrutura apresenta sempre uma frequência negativa em todos os níveis de teoria abordados. Esta fre-

qüência corresponde à deformação angular P - F' - Li, onde F' é o átomo de flúor coordenado com o cátion Li^+ . Este resultado sugere que a estrutura monodentada é, na verdade, uma estrutura de transição. A simetria bidentada apresenta valores de energia de ligação entre a monodentada e a tridentada, com exceção dos valores obtidos com HF/6-31G e HF/6-31+G. Nestes dois últimos casos, a estrutura bidentada torna-se mais favorável (energia mais baixa) do que a tridentada (tabela III-3.2). Os métodos HF/3-21G, HF/6-31G*, DFT/B3LYP/6-31G*, MP2/ 6-31G* e MP2/ 6-31+G* prevêm uma frequência negativa de intensidade alta no espectro de IV e de baixa intensidade no espectro Raman para a estrutura bidentada, cujos valores são, respectivamente: **-72,7** cm^{-1} , **-16,4** cm^{-1} , **-60,9** cm^{-1} , **-68,5** cm^{-1} e **-20,2** cm^{-1} , sugerindo ser também, o arranjo bidentado, uma estrutura de transição. Haja vista que estas frequências correspondem a uma deformação “de abano” PF_2Li^+ , (onde F' corresponde ao átomo de flúor coordenado com o cátion lítio) cujo movimento leva à estrutura tridentada.

Tabela III-3.2. Energias de ligação do par iônico LiPF_6 obtidas usando a fórmula $\Delta E = E_{\text{LiPF}_6} - (E_{\text{Li}^+} + E_{\text{PF}_6})$ para as simetrias C_{4v} , C_{2v} e C_{3v} . Todas as energias são dadas em Kcal/mol.

	Monodentado C_{4v}	Bidentado C_{2v}	Tridentado C_{3v}
HF/3-21G	-136,6	-156,4	-161,1
HF/6-31G	-119,6	-131,1	-131,0
HF/6-31+G	-116,6	-125,4	-124,4
HF/6-31G*	-122,6	-141,3	-143,9
HF/6-31+G*	-115,9	-131,7	-133,5
HF/6-311G*	-120,1	-134,6	-135,8
HF/6-311+G*	-117,7	-130,8	-131,8
B3LYP/6-31G*	-131,2	-153,8	-157,5
B3LYP/6-31+G*	-116,8	-133,3	-135,4
B3LYP/6-311G*	-125,0	-142,7	-144,9
B3LYP/6-311+G*	-119,1	-133,7	-135,4
MP2/6-31G*	-126,8	-148,8	-152,8
MP2/6-31+G*	-114,8	-131,5	-134,1
MP2/6-311G*	-123,1	-141,2	-143,7
MP2/6-311+G*	-117,8	-133,1	-135,2

Entretanto, ao melhorar a descrição da camada de valência pelo uso de conjuntos de base maiores (6-311G, 6-311+G, 6-311G* e 6-311+G*) a estrutura tridentada torna-se energeticamente mais favorável do que a bidentada e a frequência negativa da simetria bidentada desaparece.

A tabela III-3.3 mostra as energias dos pares iônicos monodentado e bidentado relativo ao par iônico tridentado. Há uma considerável diferença energética entre a forma monodentada e a tridentada ($\Delta E^1 = 17,4$ Kcal/mol para o nível de teoria MP2/6-311+G* e $\Delta E^1 = 16,4$ Kcal/mol para B3LYP/6-311+G*). Entretanto, a diferença energética da forma bidentada em relação à forma tridentada é relativamente pequena ($\Delta E^2 = 2,1$ Kcal/mol para o nível de teoria MP2/6-311+G* e $\Delta E^2 = 1,7$ Kcal/mol para B3LYP/6-311+G*). Os métodos HF/6-31G e HF/6-31+G apresentam a estrutura bidentada ligeiramente mais favorável do que a tridentada. No entanto, com o aumento do conjunto de base a estrutura tridentada torna-se mais favorável.

Tabela III-3.3. Energias (em Kcal/mol) das estruturas monodentadas (C_{4v}) e bidentadas (C_{2v}) relativas à estrutura tridentada para o par iônico LiPF₆. Nota-se que a simetria C_{3v} é energeticamente mais favorável.

Basis set	$\Delta E^1 = E_{C4v} - E_{C3v}$	$\Delta E^2 = E_{C2v} - E_{C3v}$
HF/3-21G	24,4	4,6
HF/6-31G	11,4	-0,1
HF/6-31+G	7,8	-1,0
HF/6-31G*	21,3	2,6
HF/6-31+G*	17,5	1,8
HF/6-311G*	15,8	1,2
HF/6-311+G*	14,1	1,1
B3LYP/6-31G*	26,2	3,7
B3LYP/6-31+G*	18,6	2,1
B3LYP/6-311G*	19,9	2,3
B3LYP/6-311+G*	16,4	1,7
MP2/6-31G*	26,0	4,0
MP2/6-31+G*	19,2	2,5
MP2/6-311G*	20,6	2,5
MP2/6-311+G*	17,4	2,1

E_{C4v} = energia da estrutura C_{4v} ; E_{C2v} = energia da estrutura C_{2v} ; E_{C3v} = energia da estrutura C_{3v} .

Os erros devido ao truncamento do conjunto de base (BSSE – Basis Set Superposition Error) estão listados nas tabelas de III-3.4 a III-3.9. Neste trabalho a correção do efeito de BSSE foi calculada usando o método de counterpoise, cujo procedimento de cálculo foi descrito no parágrafo II-10, por exemplo, para calcular a influência dos orbitais do cátion lítio na energia do ânion hexafluorofosfato, as funções de base do cátion lítio (orbitais ghost) são centradas na posição em que o lítio ocupa no sal LiPF₆, mas o átomo de lítio é substituído por átomo ghost, *i.e.*, um átomo de número atômico zero. Para o cálculo da influência dos orbitais do ânion hexafluorofosfato sobre a ener-

gia do cátion lítio procede-se de modo similar, ou seja, os átomos de P e F são substituídos por átomos ghost. A variação da energia devido ao BSSE sobre os íons é calculada, nas tabelas que se seguem, como sendo a energia do cátion ou do ânion com a presença dos orbitais ghost menos a energia do cátion ou ânion sem a presença dos orbitais ghost.

Observa-se, nas tabelas, que o maior efeito de BSSE é calculado para o hexafluorofosfato de lítio nas simetrias C_{2v} e C_{3v} com os níveis de teoria B3LYP/6-311G* e MP2/6-311G*. Nestes níveis de teoria não são incluídas funções difusas. Funções difusas podem ter qualquer simetria e usualmente possuem expoentes menores do que um. Este tipo de função ajuda a descrever as regiões externas das moléculas e é necessária, para maior precisão, em cálculos de compostos com caráter iônico. As funções difusas possuem um importante papel na descrição das chamadas interações de longas distâncias e no poço de potencial de Van der Waals. As funções de polarização são importantes para descrever as interações de ligação e tipicamente apresentam expoentes próximos de um. Os menores erros devido à superposição de bases são obtidos usando os métodos HF/6-311+G* e B3LYP/6-311+G*. A adição de funções difusas reduz o tamanho da correção de counterpoise. Este fato é observado no trabalho de D. W. Schwenke & D. G. Truhlar [83].

Tabela III-3.4. Energia do ânion PF_6^{-1} no estado fundamental e variação da energia devido à correção de BSSE pela presença dos orbitais ghost do lítio posicionados na simetria C_{4v} .

	s/BSSE	c/BSSE	$\Delta E(\text{hartree})$	$\Delta E(\text{kcal/mol})$
HF/6-311G*	-937,7779926	-937,7823048	-0,00431	-2,71
HF/6-311+G*	-937,796832	-937,7992126	-0,00238	-1,49
B3LYP/6-311G*	-940,8657778	-940,8721681	-0,00639	-4,01
B3LYP/6-311+G*	-940,896614	-940,898654	-0,00204	-1,28
MP2/6-311G*	-939,1392923	-939,1476977	-0,00841	-5,27
MP2/6-311+G*	-939,180762	-939,185407	-0,00465	-2,91

Tabela III-3.5. Energia do ânion PF_6^{-1} na simetria C_{2v} (Bidentada) no estado fundamental e variação da energia devido à correção de BSSE.

	s/BSSE	c/BSSE	$\Delta E(\text{hartree})$	$\Delta E(\text{kcal/mol})$
HF/6-311G*	-937,7779926	-937,784244	-0,00625	-3,92
HF/6-311+G*	-937,796832	-937,7989615	-0,00213	-1,34
B3LYP/6-311G*	-940,8657778	-940,875870	-0,01009	-6,33
B3LYP/6-311+G*	-940,896614	-940,8986191	-0,00201	-1,26
MP2/6-311G*	-939,1392923	-939,153602	-0,01431	-8,98
MP2/6-311+G*	-939,180762	-939,1877410	-0,00698	-4,38

Tabela III-3.6. Energia do ânion PF_6^{-1} na simetria C_{3v} no estado fundamental e variação da energia devido ao efeito de BSSE.

	s/BSSE	c/BSSE	$\Delta E(\text{hartree})$	$\Delta E(\text{kcal/mol})$
HF/6-311G*	-937.7779926	-937.7837499	-0.00576	-3.61
HF/6-311+G*	-937.7968320	-937.7987389	-0.00191	-1.20
B3LYP/6-311G*	-940.8657778	-940.8754121	-0.00963	-6.05
B3LYP/6-311+G*	-940.8966140	-940.8983696	-0.00176	-1.10
MP2/6-311G*	-939.1392923	-939.1527317	-0.01344	-8.43
MP2/6-311+G*	-939.1807620	-939.188063	-0.00730	-4.58

As energias do cátion lítio com e sem a presença dos orbitais ghost do ânion hexafluorofosfato são mostradas nas tabelas III-3.7 e III-3.8. O efeito da correção de BSSE sobre a energia do cátion lítio é, em todos os níveis de cálculos realizados, inferior a 0,05Kcal/mol. O método que produz o menor erro de superposição é o MP2/6-311+G*. De modo geral, o efeito de BSSE sobre a energia do cátion lítio é pequena.

Tabela III-3.7. Energia do cátion lítio no estado fundamental sem a presença dos orbitais ghost do PF_6^{-1} e com a presença dos orbitais ghost do ânion PF_6^{-1} posicionado nas simetrias C_{4v} , C_{2v} e C_{3v} .

	s/ BSSE	c/BSSE (C_{4v})	c/BSSE(C_{2v})	c/BSSE(C_{3v})
HF/6-311G*	-7,2358382	-7,2358122	-7,2358130	-7,2358140
HF/6-311+G*	-7,2358387	-7,2358088	-7,2358105	-7,2358128
B3LYP/6-311G*	-7,2849026	-7,2849762	-7,2849641	-7,2849642
B3LYP/6-311+G*	-7,2849145	-7,2850700	-7,2850435	-7,2849936
MP2/6-311G*	-7,2358390	-7,2358406	-7,2358404	-7,2358402
MP2/6-311+G*	-7,2358396	-7,2358421	-7,2358416	-7,2358410

Tabela III-3.8. Variação da energia do cátion lítio devido à correção do efeito de BSSE nas simetrias C_{4v} , C_{2v} e C_{3v} .

	$E_{\text{Li}^+ (\text{PF}_6^-)} \text{C}_{4v}$	$E_{\text{Li}^+ (\text{PF}_6^-)} \text{C}_{2v}$	$E_{\text{Li}^+ (\text{PF}_6^-)} \text{C}_{3v}$
HF/6-311G*	-0,0000260	-0,0000252	-0,0000242
HF/6-311+G*	-0,0000299	-0,0000282	-0,0000259
B3LYP/6-311G*	0,0000736	0,0000615	0,0000616
B3LYP/6-311+G*	0,0001555	0,0001290	0,0000791
MP2/6-311G*	0,0000016	0,0000014	0,0000012
MP2/6-311+G*	0,0000025	0,0000020	0,0000014

Tabela III-3.9. Energia do estado fundamental incluindo a correção ZPVE para o ânion PF_6^- e para o par iônico LiPF_6 nas simetrias C_{4v} , C_{2v} e C_{3v} . Todas as energias são dadas em hartree.

	$\text{PF}_6^- (\text{O}_h)$	$\text{LiPF}_6 (\text{C}_{4v})$	$\text{LiPF}_6 (\text{C}_{2v})$	$\text{LiPF}_6 (\text{C}_{3v})$
HF/6-311G*	-937,757003	-945,182808	-945,204982	-945,206985
HF/6-311+G*	-937,776031	-945,197962	-945,217853	-945,219566
B3LYP/6-311G*	-940,847103	-948,329836	-948,357248	-948,360658
B3LYP/6-311+G*	-940,878439	-948,351561	-948,374147	-948,376781
MP2/6-311G*	-939,119771	-946,550530	-946,578494	-946,582378
MP2/6-311+G*	-939,161880			-946,610667

A tabela III-3.9 mostra as energias do ânion hexafluorofosfato e dos pares iônicos nas simetrias monodentada, bidentada e tridentada incluindo a correção do ponto zero de vibração (ZPVE). As energias de ligação (interação) do par iônico listadas nas tabelas III-3.10 e III-3.11, sem nenhuma correção, com correção ZPVE, com correção BSSE e por último incluindo ambas as correções, mostram que o complexo menos favorável é a estrutura monodentada (simetria C_{4v}), confirmando os resultados anteriores onde não se fez nenhuma correção. Novamente, as estruturas bidentada e tridentada possuem energias de interação muito próximas, com uma diferença entre 1,2Kcal/mol e 3,02 kcal/mol dependendo do nível de teoria empregado (tabela III-3.11) levando em consideração a correção de BSSE. Em todos os níveis de teoria abordado usando a correção BSSE a estrutura tridentada (C_{3v}) mostra uma energia de interação ligeiramente mais favorável do que a estrutura bidentada.

Tabela III-3.10. Energia de ligação (interação) calculada para o par iônico LiPF_6 incluindo as correções ZPVE e BSSE usando 6 níveis diferentes de teoria.

	ΔE s/ correção			ΔE c/ correção ZPVE		
	C_{4v}	C_{2v}	C_{3v}	C_{4v}	C_{2v}	C_{3v}
HF/6-311G*	-120,1	-134,6	-135,8	-119,21	-133,12	-134,38
HF/6-311+G*	-117,7	-130,8	-131,8	-116,77	-129,26	-130,33
B3LYP/6-311G*	-125,0	-142,7	-144,9	-124,14	-141,34	-143,48
B3LYP/6-311+G*	-119,1	-133,7	-135,4	-118,10	-132,27	-133,93
MP2/6-311G*	-123,1	-141,2	-143,7	-122,31	-139,86	-142,30
MP2/6-311+G*	-117,8	-133,1	-135,2			-133,63

O trabalho publicado por B. Klassen, R. Aroca e G. A. Nazri sobre a formação do par iônico LiClO_4 mostra que a estrutura bidentada (C_{2v}) é energeticamente mais favorável do que as estruturas monodentada (C_{4v}) e tridentada (C_{3v}) [84]. Ao passo, que no presente trabalho a estrutura tridentada para o par iônico LiPF_6 é a que se apresenta

energeticamente mais estável. A energia de interação entre o Li^+ e ClO_4^- para a simetria bidentada (mais estável) calculada por estes autores com os níveis de teoria HF/6-311+G* e MP2/6-311+G* sem fazer correção do efeito BSSE é de -137,5 kcal/mol e -138,05 kcal/mol, respectivamente. Os valores da energia de interação para a estrutura mais estável (tridentada) do par iônico LiPF_6 obtidos nesta tese para os níveis de teoria HF/6-311+G* e MP2/6-311+G* sem correção BSSE é de -131,8 kcal/mol e -135,2 kcal/mol. Portanto, os valores obtidos no presente trabalho para a formação do LiPF_6 são, em ordem de grandeza, bastante similares aos valores obtidos por B. Klassen et al. para o LiClO_4 considerando o mesmo nível de teoria.

Tabela III-3.11. Energia de ligação (interação) calculada para o par iônico LiPF_6 incluindo as correções ZPVE e BSSE usando 6 níveis diferentes de teoria.

	ΔE c/ correção BSSE			ΔE c/ correção BSSE e ZPVE		
	C_{4v}	C_{2v}	C_{3v}	C_{4v}	C_{2v}	C_{3v}
HF/6-311G*	-117,38	-130,67	-132,22	-116,52	-129,21	-130,78
HF/6-311+G*	-116,24	-129,44	-130,64	-115,30	-127,94	-129,15
B3LYP/6-311G*	-120,94	-136,34	-138,84	-120,08	-134,97	-137,40
B3LYP/6-311+G*	-117,70	-132,43	-134,30	-116,72	-130,94	-132,78
MP2/6-311G*	-117,87	-132,27	-135,29	-117,04	-130,88	-133,86
MP2/6-311+G*	-114,90	-128,71	-130,59			-129,04

Para obtermos a curva de energia potencial da figura III-3.2, para a formação do hexafluorofosfato de lítio na simetria tridentada foram feitos uma série de cálculos a nível B3LYP/6-311+G* variando a distância $\text{Li}^+\cdots\text{P}$ de 0,2Å em 0,2Å. A distância $\text{Li}^+\cdots\text{P}$ de equilíbrio, correspondendo ao mínimo da curva de energia potencial, é de 2,4777Å, cuja energia de equilíbrio calculada com o mesmo nível de teoria é de -948,3973877 Hartree. A correção ZPVE para a estrutura de equilíbrio é calculada, em 0,020607 Hartree. Nota-se na figura que a formação deste complexo não apresenta estrutura de transição e a força da ligação pode ser percebida pela a profundidade do poço da curva de energia potencial. A curva de energia potencial obtida por P. B. Balbuena para o par iônico LiClO_4 também não apresenta estrutura de transição e é bastante similar a curva da figura III-3.2 [87]. A curva de energia potencial mostra que a interação entre o cátion Li^+ e o ânion PF_6^- manifesta-se a uma distância consideravelmente longa, daí a necessidade de se incluir no conjunto de base, as funções difusas.

Figura III-3.2. Curva de energia potencial obtida com o método B3LYP/6-311+G* para a interação do cátion lítio com o ânion hexafluorofosfato.

Alguns parâmetros geométricos do par iônico LiPF_6 nas simetrias C_{4v} , C_{2v} e C_{3v} são listados na tabela III-3.12. A coordenação do cátion Lítio com o ânion hexafluorofosfato na fase gasosa produz modificações na geometria do ânion. A distância da ligação P-F' (F' refere-se ao átomo de flúor coordenado com o Li^+) é maior na simetria C_{4v} (1,763Å) e menor na simetria C_{3v} (1,658Å) com o nível de teoria HF/6-311+G*. Com esse mesmo nível de teoria, a distância $\text{Li}\cdots\text{F}'$ tem seu menor valor na simetria C_{4v} (1,644Å) e maior na simetria C_{3v} (1,908Å). A simetria C_{2v} apresenta valor intermediário (1,790Å). O efeito da geometria sobre o comprimento da ligação $\text{Li}\cdots\text{F}'$ reflete nas cargas atômicas parciais sobre os átomos envolvidos, as quais são analisadas na subseção seguinte. Este fenômeno tem sido descrito pelo efeito da hiperconjugação [72,73] causado pela transferência parcial de cargas entre o ânion PF_6^- e o cátion Li^+ . O efeito da hiperconjugação está, desse modo, refletido na mudança das cargas atômicas sobre cada átomo (figura III-3.3). O ângulo F'-P-F' apresenta valores similares tanto para a simetria C_{2v} quanto para a simetria C_{3v} . O ângulo $\text{Li}\cdots\text{F}'\text{-P}$ que é de 180° na simetria C_{4v} diminui para cerca de 83° na simetria mais estável C_{3v} .

Tabela III-3.12. Parâmetros geométricos selecionados das três simetrias do par iônico LiPF_6 calculados usando três níveis diferentes de teoria. As distâncias são dadas em Å e os ângulos interatômicos são dados em graus. F' refere-se ao átomo de flúor coordenado com o Li^+ .

Simetria	Parâmetros	HF/6-311+G*	B3LYP/6-311+G*	MP2/6-311G*
C_{4v}	$\text{Li}\cdots\text{F}'$	1,644	1,639	1,645
	P-F'	1,763	1,840	1,823
	$\text{Li}\cdots\text{F}'\text{-P}$	180,00	180,00	180,00
C_{2v}	$\text{Li}\cdots\text{F}'$	1,790	1,786	1,786
	P-F'	1,692	1,756	1,738
	F'-P-F'	82,60	82,39	83,04
	$\text{Li}\cdots\text{F}'\text{-P}$	100,10	98,45	98,30
C_{3v}	$\text{Li}\cdots\text{F}'$	1,908	1,905	1,905
	P-F'	1,658	1,714	1,698
	F'-P-F'	83,74	83,29	83,58
	$\text{Li}\cdots\text{F}'\text{-P}$	87,54	86,23	86,37

III-3.1 Análise populacional

Uma explanação qualitativa da razão pela qual a estrutura tridentada é favorecida em relação às outras, pode ser obtida pela análise populacional calculada usando o método HF/6-31G*. A figura III-3.3 mostra os resultados do cálculo das cargas atômicas derivadas do potencial eletrostático segundo o esquema ChelpG [71]. A carga sobre o átomo de lítio na estrutura monodentada é de 0,91, o que indica uma forte transferência eletrônica do lítio para o ânion hexafluorofosfato. As cargas observadas sobre o átomo de lítio na estrutura bidentada (0,87) e tridentada (0,86) são ligeiramente inferiores às observadas na estrutura monodentada.

A ordem de ligação observada para a ligação $\text{Li}^+\cdots\text{F}$ na estrutura monodentada é de 0,32, caracterizando uma fraca ligação simples. Na estrutura bidentada (figura III-3.3) há a formação de duas ligações simples $\text{Li}^+\cdots\text{F}$ cujos valores das ordens são iguais a 0,24. Na estrutura tridentada há a formação de três ligações $\text{Li}^+\cdots\text{F}$ com ordens de ligação equivalentes e iguais a 0,20.

a) Cargas do ânion hexafluorofosfato

b) Cargas da estrutura monodentada

c) Cargas da estrutura bidentada

d) Cargas da estrutura tridentada

e) Ordens de ligação do hexafluorofosfato

f) Ordens de lig. da estrutura monodentada

g) Ordens de lig. da estrutura bidentada

h) Ordens de lig. da estrutura tridentada

Figura III-3.3. Cargas atômicas derivadas do potencial eletrostático e ordens de ligação obtidas para os pares iônicos nas formas monodentada, bidentada e tridentada. Todos os cálculos foram feitos usando o nível de teoria HF/6-31G*.

Portanto, deste ponto de vista, a estrutura tridentada que possui três ligações é mais estável do que a bidentada que possui duas, a qual é mais estável que a estrutura monodentada que só possui uma ligação.

III-3.2 Espectros de infravermelho (IV) e Raman (R)

As tabelas mostrando os resultados dos cálculos *ab initio* para as frequências vibracionais de I.V. e Raman usando vários níveis de teoria para as três simetrias do par iônico pesquisado, não são mostradas aqui por serem muito grandes, mas somente as conclusões das mesmas.

A simetria C_{4v} apresenta uma representação irreduzível total com dezoito modos vibracionais dada por:

$$\Gamma_{\text{vib}} = 5a_1 + 1b_1 + 2b_2 + 5e.$$

Cinco modos (a_1) totalmente simétricos, um modo (b_1) simétricos em relação ao eixo C_4 , um (b_2) anti-simétrico em relação ao eixo C_4 e dez modos (e) duplamente degenerados. Os modos vibracionais b_1 e b_2 são proibidos por simetria no espectro infravermelho. Observe a presença de uma frequência imaginária à -50.9 cm^{-1} nos espectros mostrados na figura III-3.4.

A simetria C_{2v} (bidentada) possui a seguinte representação total irreduzível:

$$\Gamma_{\text{vib}} = 7a_1 + 2a_2 + 4b_1 + 5b_2.$$

O modo vibracional a_2 é proibido por simetria no espectro de infravermelho, e todos os modos (a_1 , a_2 , b_1 , b_2) são ativos no espectro Raman. Observe que os espectros de I.V. e Raman fornecem informações complementares.

Figura III-3.4. Espectros de IV e Raman para o hexafluorofosfato de lítio na forma monodentada (C_{4v}), calculados usando o método B3LYP/6-311+G*.

Figura III-3.5. Espectros teóricos de IV e Raman para o $LiPF_6$ na forma bidentada (C_{2v}). Estes espectros foram obtidos com o método B3LYP/6-311+G*.

A representação irredutível para a simetria C_{3v} é dada por:

$$\Gamma_{vib} = 5a_1 + 1a_2 + 6e.$$

Cinco modos vibracionais a_1 totalmente simétricos, um anti-simétrico em relação ao eixo C_2 e doze duplamente degenerados. Com exceção do modo a_2 que é proibido por simetria tanto para o infravermelho quanto para o Raman, todos os outros modos são ativos tanto no Raman quanto no IV.

A tabela III-3.13 lista os resultados das frequências calculadas usando a teoria do funcional densidade com os conjuntos de base 6-311G* e 6-311+G*. O modo vibracional $\omega_3(a_1)$ tem sua intensidade no infravermelho bastante alterada pela inclusão de uma função difusa. Os números de onda e as intensidades Raman não sofrem grandes modificações pela inclusão da função difusa no conjunto de base.

Tabela III-3.13. Espectros vibracionais da estrutura tridentada (C_{3v}) usando a teoria do funcional da densidade (DFT). As intensidades de IV e Raman são dadas em KM/Mole e A^4/AMU .

B3LYP /6-311G(d)			B3LYP /6-311+G(d)			Modos vibracionais e assinalamentos
Freq. (cm^{-1})	I.V. intensidades	Raman Intens.	Freq. (cm^{-1})	I.V. int.	Raman intens.	
898	321,68	0,88	877	320,60	1,40	$\omega_1(a_1)$ $\nu_{as}(F_3PF'_3)$ IV,R
654	33,16	11,67	647	42,21	13,74	$\omega_2(a_1)$ $\nu_s(F_3PF'_3)$ IV,R
563	147,76	0,01	558	67,46	0,01	$\omega_3(a_1)$ $\nu_s(LiF'_3)$ IV,R
552	151,66	0,28	534	211,93	0,02	$\omega_4(a_1)$ $\nu_s(LiF'_3)$ IV,R
434	6,98	1,12	428	42,76	1,31	$\omega_5(a_1)$ $\delta_s(PF_3)$ IV,R
265	-----*	-----*	266	-----*	-----*	$\omega_6(a_2)$ $\rho_r(PF_3F'_3)$
901	397,75	0,29	879	417,43	0,44	$\omega_7(e)$ $\nu_a(PF_2)$ IV,R
539	114,20	0,65	530	110,14	0,75	$\omega_8(e)$ $\nu_a(F'PF)$ IV,R
501	0,53	0,40	497	3,69	0,71	$\omega_9(e)$ $\delta_d(FPF)$ IV, R
433	6,98	1,12	434	7,06	1,10	$\omega_{10}(e)$ $\nu_a(LiF'_3)$ IV,R
319	0,04	0,07	314	0,06	0,07	$\omega_{11}(e)$ $\delta_d(PF_3F'_3)$ IV.R
225	16,62	0,29	216	19,84	0,16	$\omega_{12}(e)$ $\nu_{as}(LiF'_3)$ IV.R

*Modo vibracional não permitido nos espectros de IV e Raman.

Figura III-3.6. Representação gráfica dos dados contidos na tabela III-3.13 para o método B3LYP/6-311+G*.

A observação experimental de duas bandas ν_{lu} para o ânion hexafluorofosfato no espectro do dimetilcarbonato/ PF_6^- sugere a formação do par iônico [33]. Um comportamento similar já foi observado para o eletrólito perclorato [74].

Os cálculos computacionais vibracionais e de energia apresentados nesta seção, sugerem ser a estrutura tridentada a forma geométrica mais estável para o par iônico, e a espécie mais provável de ser detectada nas medidas de infravermelho e Raman, embora a diferença energética entre a bidentada e a tridentada seja pequena.

III-4. SOLVATAÇÃO DO CÁTION Li^+ COM O MEC

III-4.1. Introdução

Como já discutido no Capítulo I, o eletrólito de uma bateria de lítio é formado por um sal de lítio (hexafluorofosfato de lítio) dissolvido em um solvente orgânico ou, mais comumente, uma mistura de solventes orgânicos. A condutividade nestes eletrólitos é iônica e precisa ser tão alta quanto possível para remover eficientemente a energia

da bateria. O coeficiente de difusão do íon solvatado em um eletrólito líquido possui uma dependência inversa com o diâmetro da primeira camada de solvatação. A primeira camada de solvatação inclui somente as moléculas que estão diretamente ligadas ao cátion Li^+ . A condutividade tenderá, portanto, aumentar com a diminuição do tamanho da camada de solvatação primária. O tamanho da camada de solvatação primária é determinado pelo tamanho e pelo número de coordenação das moléculas dos solventes com o Li^+ . A interação da primeira camada de solvatação com as outras moléculas de solvente restante, também afeta a condutividade. Entretanto, este efeito pode ser considerado como um efeito de segunda ordem. A energia de ligação é o principal fator para se determinar a preferência de solvatação (em uma mistura de solventes) e o número de coordenação (número de moléculas participantes da camada de solvatação primária). O oxigênio do grupo carbonil, o qual ocorre nos carbonatos (etilenocarbonato, propileno-carbonato, dimetilcarbonato, dietilcarbonato, metiletilcarbonato, etc.) possui propriedades de ligação com o cátion lítio diferente das apresentadas quando o Li^+ se coordena com o oxigênio da água ou dos éteres, por exemplo. Assim, a energia de ligação serve como base para explicar diferentes mecanismos de transporte do cátion lítio.

A solvatação do cátion lítio é dependente da energia de ligação $\text{Li}^+ \cdots \text{O}^-$ e das interações entre as moléculas do solvente quando elas estão solvatadas no íon. Estas interações incluem a repulsão entre as moléculas do solvente (interações de Van der Waals) e compartilhamento de elétrons do oxigênio do grupo carbonil ($\text{C}=\text{O}$) com o íon lítio. O compartilhamento de elétrons com o cátion lítio depende de vários fatores: i) o tipo da ligação do oxigênio no solvente (i.e., simples ou dupla); ii) do caráter doador do grupo substituinte que está ligado ao oxigênio do solvente; iii) do número de ligantes que coordena o íon, por que um número grande de ligantes causaria repulsão de elétrons no Li^+ . Neste trabalho o número de ligantes (MEC - Metiletilcarbonato) que pode coordenar com o cátion lítio é determinado com base na energia de ligação, obtidas com cálculos quânticos *ab initio*. A energia de ligação pode ser expressa de várias maneiras. Uma maneira é determinar a energia de ligação por ligante. Outra possibilidade é calcular a energia de reação (coordenação)

$$\Delta E_r = E[\text{Li}^+(\text{S})_n] - E[\text{Li}^+(\text{S})_{n-1}] - E(\text{S})_n \quad \text{III-4.1}$$

onde ΔE_r representa a energia de reação (coordenação), E a energia calculada usando métodos de química quântica, S a molécula do solvente e n o número de ligantes. A reação que corresponde a esta energia de coordenação é dada por

A entalpia (H_f) e energia livre (G_f) de formação podem ser obtidas de modo análogo. Os eletrólitos de interesse são líquidos próximos da temperatura ambiente, o que faz com que eles apresentem baixa função de partição translacional. Este modelo de cálculo tem sido bastante usado para o estudo de solvatação de íons. Como exemplo pode-se citar os trabalhos de B. Klassen et al [80] e R. J. Blint [81,82]. Todos esses tipos de energia são empregados na presente tese.

Um bom solvente em um eletrólito deve apresentar alta constante dielétrica, para que haja uma boa dissociação do par iônico. O etilenocarbonato (EC) apresenta constante dielétrica de 95,3 a 25°C, sendo maior do que a constante dielétrica da água (78,54 a 25°C) [79]. Entretanto, o EC apresenta-se como um sólido à temperatura ambiente. Para contornar esta dificuldade, usa-se geralmente, uma mistura binária de solventes. As misturas binárias formadas por etilenocarbonato (EC) e dietilcarbonato (DEC) têm sido bastante usadas, no entanto, para esta mistura binária, a separação de fase inicia-se em cerca de -22°C. Substituindo o DEC pelo metiletilcarbonato (MEC) a temperatura de separação de fase cai para cerca de -40°C[#]. Este resultado é conveniente para aplicações tecnológicas, em especial para misturas eletrolíticas em baterias de lítio de alta densidade de energia, onde se deseja o maior intervalo possível de liquidez da solução eletrolítica.

Com o objetivo de melhor entender a estrutura de solvatação do cátion lítio pelo MEC, nas seções que se seguem foram realizados cálculos de natureza *ab initio* usando as teorias Hartree-Fock (HF) e do funcional da densidade (DFT- Density Functional Theory). As estruturas geométricas teóricas para os complexos Li^+MEC , $\text{Li}^+(\text{MEC})_2$, $\text{Li}^+(\text{MEC})_3$, $\text{Li}^+(\text{MEC})_4$ e $\text{Li}^+(\text{MEC})_5$ foram obtidas usando vários níveis de teoria, bem como os espectros vibracionais de infravermelho e Raman. O número de coordenação máximo do cátion lítio pelo MEC foi investigado na seção III-4.5. Na seção III-4.6 investigou-se a seletividade de coordenação do cátion lítio ao se considerar uma mistura formada por EC e MEC.

Os procedimentos computacionais adotados nas seções que se seguem são similares ao procedimento geral descrito na introdução deste capítulo. Todos os cálculos foram feitos usando o pacote computacional Gaussian 98 [64]. As frequências vibracio-

[#] Resultado obtido pelo grupo do prof. R. Aroca, Windsor, Canadá.

nais obtidas com o conjunto de base 6-31G* foram escaladas segundo o procedimento descrito por Scott & Radom [70].

III-4.2. Metiletilcarbonato (MEC)

III-4.2.1 Geometria e análise populacional

A figura III-4.1 mostra a estrutura do MEC totalmente otimizada com as respectivas numerações atômicas adotadas ao longo dos cálculos. Para o MEC a simetria C_s mostrou ser a de menor energia, não apresentando nenhuma frequência harmônica imaginária. Os parâmetros geométricos calculados usando vários níveis de teoria são mostrados na tabela III-4.1. O método B3LYP/6-311+G* prediz uma distância interatômica média que é aproximadamente 1,55% maior do que a predita pelo método HF/6-311+G*. Vale lembrar que o método híbrido B3LYP inclui parcialmente o efeito da correlação eletrônica. A distância entre o C_2 e o O_1 do grupo carbonil calculado pelo método B3LYP/6-311+G* é 1,78% maior do que o calculado pelo método HF/6-311+G*. B. Klassen et al. calculou para o grupo C=O do EC usando o método HF/6-311+G* a distância de 1,168Å, enquanto que o valor obtido nesta tese para o grupo C=O no MEC com o mesmo nível de teoria é de 1,1858Å, i.e., a distância C=O no MEC é 0,0178Å maior do que o comprimento C=O no EC. Os valores angulares obtidos pelos dois métodos acima são muito similares, com uma diferença inferior a 0,7%.

As cargas atômicas derivadas do potencial eletrostático segundo o esquema ChelpG e as ordens de ligação obtidas a partir da análise populacional de Müliken são mostradas na figura III-4.2. Ambos os resultados foram obtidos usando a teoria HF com o conjunto de base 6-31G**. O motivo da escolha do método HF para o estudo da análise populacional se deve ao fato dos orbitais moleculares derivados do método de Khon-Shan serem construídos a partir de um potencial fictício, i.e., eles são próprios para a obtenção da densidade de probabilidade eletrônica molecular.

Figura III-4.1. Metiletilcarbonato (MEC)

Tabela III-4.1. Parâmetros geométricos otimizados para o MEC usando as teorias HF e DFT(B3LYP) para vários conjuntos de base.

	Distâncias interatômicas (Å)						Ângulos (Graus)				
	O1-C2	C2-O3	O3-C6	C6-C7	C2-O4	O4-C5	C5-O4-C2	O4-C2-O3	C2-O3-C6	O3-C6-C7	O1-C2-O3
HF/3-21G	1,2067	1,3306	1,4632	1,5199	1,3329	1,4545	117,29	110,10	117,80	105,68	125,07
HF/6-31G	1,2176	1,3265	1,4596	1,5103	1,3291	1,4482	119,16	110,52	119,66	106,35	124,91
HF/6-31+G	1,2194	1,3235	1,4612	1,5102	1,3266	1,4495	119,34	110,80	119,81	106,33	124,79
HF/6-31G*	1,1899	1,3118	1,4255	1,5134	1,3138	1,4167	116,40	109,15	116,90	107,19	125,26
HF/6-31+G*	1,1922	1,3106	1,4273	1,5131	1,3128	1,4183	116,79	109,40	117,24	107,27	125,48
HF/6-311G*	1,1839	1,3095	1,4239	1,5112	1,3114	1,4148	116,61	109,10	117,07	107,34	125,62
HF/6-311+G*	1,1858	1,3085	1,4247	1,5114	1,3108	1,4152	116,87	109,26	117,30	107,44	125,56
B3LYP/6-31G*	1,2123	1,3401	1,4461	1,5166	1,343	1,4352	114,48	107,92	115,03	107,23	126,24
B3LYP/6-31+G*	1,2151	1,3389	1,4503	1,5168	1,3421	1,4389	115,16	108,23	115,66	107,30	126,11
B3LYP/6-311G*	1,2052	1,3374	1,4469	1,5136	1,34	1,4355	114,86	107,93	115,37	107,23	126,23
B3LYP/6-311+G*	1,2073	1,3362	1,4489	1,5135	1,3395	1,4366	115,27	108,11	115,72	107,39	126,17

O átomo de oxigênio O₁, do grupo carbonil, apresenta a mais negativa carga atômica (-0,68), a qual sugere ser esta a melhor posição para a coordenação com o cátion lítio (figura III-4.2a). Uma outra possibilidade seria o cátion lítio coordenar com os átomos de oxigênio O₃ e O₄, os quais apresentam valores de cargas iguais a -0,47 e -0,60, respectivamente. Ambas as possibilidades são exploradas na próxima seção. O átomo de carbono C₂ apresenta, como esperado, o valor mais positivo (1,12).

Todos os átomos de hidrogênio apresentam valores de cargas muito similares e próximos de zero. Valor semelhante observa-se para o C₇. O valor da ordem de ligação calculado para o grupo carbonil é de 1,74, o que caracteriza uma ligação dupla. Todas as outras ligações são ligações simples, como podem ser vistas na figura III-4.2b.

Figura III-4.2. Cargas atômicas derivadas do potencial eletrostático e ordens de ligação calculadas usando o conjunto de base 6-31G**.

III-4.2.2 Freqüências vibracionais de infravermelho (IV) e Raman (R)

O composto metiletilcarbonato possui 39 modos vibracionais; 24 modos são totalmente simétricos (a') e 15 modos são anti-simétricos (a'') em relação ao plano de simetria molecular. Todos os modos vibracionais são ativos tanto no espectro de infravermelho quanto no espectro Raman. A representação irreduzível total para o MEC com grupo de simetria C_s e 39 modos vibracionais é dada por:

$$\Gamma_{\text{vib}} = 24a' + 15a''.$$

A tabela III-4.2 mostra os resultados computacionais para as frequências vibracionais dos espectros de IV e Raman com suas respectivas intensidades e assinalamentos. Os cálculos foram feitos usando o método B3LYP/6-311+G*. Os estiramentos C-H dos grupos CH₃ são intensamente ativos em ambos os espectros, mas especialmente no espectro Raman. O modo vibracional simétrico $\omega_{31}(a')$ calculado em 1789 cm⁻¹, o qual corresponde ao estiramento C=O apresenta alta intensidade no IV, mas é pouco ativo no Raman (figura III-4.3). Uma banda assimétrica muito forte no infravermelho calculada em 986,3 cm⁻¹ corresponde a uma composição de movimentos de abano CH₂ mais estiramento assimétrico O-C-O. Uma banda de relativa intensidade que ocorre no espectro Raman em 1502 cm⁻¹ corresponde ao movimento de tesoura do grupo CH₃. Um movimento puro de estiramento simétrico CH₂ é calculado como uma forte banda no espectro Raman em 3061,2 cm⁻¹.

Figura III-4.3. Comparação gráfica dos espectros de IV e Raman para o MEC calculados usando o método B3LYP/6-311+G*.

Tabela III-4.2. Frequências e intensidades calculadas para os espectros de IV e Raman para o MEC usando o método B3LYP/6-311+G (d). Os assinalamentos também estão incluídos.

Modo	Frequências (cm ⁻¹)	Intensidades		Assinalamentos
		IV (KM/Mole)	Raman (A ⁴ /AMU)	
$\omega_1(a'')$	55,8	0,14	0,21	$\pi(\text{CH}_2\text{-CH}_3)$
$\omega_2(a'')$	107,7	8,78	0,02	$\pi(\text{O-CH}_3), \pi(\text{CH}_2\text{-CH}_3)$
$\omega_3(a'')$	130,2	0,02	0,07	$\rho_r(\text{CH}_3)$
$\omega_4(a')$	165,2	4,11	0,26	$\delta(\text{C-O-C})$
$\omega_5(a'')$	184,1	1,08	0,44	$\rho_t(\text{O=CO}_2) + \rho_r(\text{CH}_3)$
$\omega_6(a'')$	259,8	0,21	0,01	$\rho_r(\text{CH}_3)$
$\omega_7(a')$	316,9	13,75	0,48	$\delta(\text{C-O-C})$
$\omega_8(a')$	369,9	11,74	3,47	$\delta(\text{O-C-C})$
$\omega_9(a')$	505,8	2,84	4,36	$\delta(\text{O-C-O})$
$\omega_{10}(a')$	721,3	1,24	1,05	$\delta_{as}(\text{C-O-C})$
$\omega_{11}(a'')$	797,7	26,32	0,21	$\rho_w(\text{C}_2)$
$\omega_{12}(a'')$	820,5	1,88	0,45	$\rho_r(\text{CH}_2), \rho_t(\text{CH}_3)$
$\omega_{13}(a')$	895,6	19,19	4,66	$\nu(\text{O-CH}_2-) + \rho_t(\text{CH}_3)$
$\omega_{14}(a')$	956,3	34,36	7,99	$\nu_s(\text{O-C})$
$\omega_{15}(a')$	1033,7	95,83	3,69	$\nu(\text{C-C}) + \nu(\text{O-C})$
$\omega_{16}(a')$	1139,3	3,07	1,48	$\nu_{as}(\text{C-O-C}) + \rho_w(\text{CH}_3)$
$\omega_{17}(a')$	1143,2	7,23	7,48	$\nu_{as}(\text{C-O}) + \rho_w(\text{CH}_3)$
$\omega_{18}(a'')$	1184,3	0,29	2,40	$\rho_r(\text{CH}_2), \rho_t(\text{CH}_3)$
$\omega_{19}(a'')$	1187,5	4,17	1,03	$\rho_r(\text{CH}_2), \rho_t(\text{CH}_3)$
$\omega_{20}(a')$	1227,8	10,68	3,88	$\rho_w(\text{CH}_3)$
$\omega_{21}(a'')$	1292,5	986,30	0,87	$\rho_w(\text{CH}_2) + \nu_{as}(\text{O-C-O})$
$\omega_{22}(a')$	1313,3	0,83	8,29	$\rho_t(\text{CH}_2), \rho_t(\text{CH}_3)$
$\omega_{23}(a')$	1412,8	20,69	0,25	$\rho_w(\text{CH}_2) + \rho_w(\text{CH}_3)$
$\omega_{24}(a')$	1440,3	9,94	2,48	$\rho_w(\text{CH}_2) + \rho_w(\text{CH}_3)$
$\omega_{25}(a')$	1488,7	38,79	2,64	$\rho_w(\text{CH}_3)$
$\omega_{26}(a'')$	1502,1	11,44	8,98	$\sigma(\text{CH}_3)$
$\omega_{27}(a'')$	1502,4	6,18	11,91	$\sigma(\text{CH}_3)$
$\omega_{28}(a')$	1512,6	4,45	10,83	$\sigma(\text{CH}_2) + \sigma(\text{CH}_3)$
$\omega_{29}(a')$	1514,4	7,03	7,99	$\sigma(\text{CH}_3)$
$\omega_{30}(a')$	1534,4	9,88	1,56	$\sigma(\text{CH}_2) + \sigma(\text{CH}_3)$
$\omega_{31}(a')$	1789,0	358,70	3,82	$\nu(\text{O=C})$
$\omega_{32}(a')$	3042,7	18,73	143,76	$\nu_s(\text{CH}_3)$
$\omega_{33}(a')$	3059,0	35,55	92,26	$\nu_s(\text{CH}_3)$
$\omega_{34}(a')$	3061,2	17,13	143,33	$\nu_s(\text{CH}_2)$
$\omega_{35}(a'')$	3096,1	1,47	96,23	$\nu_{as}(\text{CH}_2) + \nu_{as}(\text{CH}_3)$
$\omega_{36}(a')$	3107,6	30,33	71,21	$\nu_{as}(\text{CH}_3)$
$\omega_{37}(a'')$	3122,8	44,80	9,60	$\nu_{as}(\text{CH}_2) + \nu_{as}(\text{CH}_3)$
$\omega_{38}(a'')$	3133,5	25,10	45,95	$\nu_{as}(\text{CH}_3)$
$\omega_{39}(a')$	3165,8	17,24	72,09	$\nu_{as}(\text{CH}_3)$

ν , estiramento; δ , deformação no plano; ρ_w , abano; ρ_r , rocking; ρ_t , twisting; π , deformação fora do plano; σ , mov. de tesoura; **i.p.**, no plano; **o.p.**, fora do plano. Subscritos *as* and *s* denotam os modos simétricos e anti-simétricos, respectivamente.

III-4.3. Monocoordenação do cátion lítio com o metiletilcarbonato

A ligação de uma única molécula do solvente com o cátion lítio serve como indicativo do grau de compartilhamento eletrônico pelo oxigênio do solvente. Ligações fortes de pequeno comprimento é indicativo de alto grau de covalência, e neste caso, indica uma maior transferência da densidade eletrônica do oxigênio para o cátion lítio.

Como foi brevemente comentado na seção III-4.2, existem duas possibilidades para a formação do complexo $[\text{LiMEC}]^+$: monodentada e bidentada (figura III-4.4). Com o objetivo de determinar qual dessas estruturas é energeticamente mais estável, cálculos *ab initio* foram realizados para ambas estruturas. As tabelas III-4.3 e III-4.4 mostram os resultados obtidos usando vários níveis de teoria. As ausências de frequências imaginárias confirmam que as duas estruturas encontram-se em pontos estacionários de mínimos na superfície de energia potencial. Os resultados contidos na tabela III-4.4 confirmam a hipótese inicial apresentada na seção III-4.2 de que a estrutura monodentada é energeticamente mais favorável. Entretanto, a diferença entre as energias totais da forma monodentada e bidentada é pequena. Essa diferença diminui com o aumento do tamanho do conjunto de base. Assim, a existência de ambas as formas em fase gasosa é prevista com um ligeiro predomínio da forma monodentada.

Figura III-4.4. Os dois possíveis arranjos para a coordenação do cátion lítio com o MEC.

Tabela III-4.3. Energias (E) calculadas em hartree para as estruturas monodentada e bidentada. As energias do ponto zero de vibração (ZPVE) também foram incluídas.

	Monodentada		Bidentada	
	E	E + ZPVE	E	E + ZPVE
HF/6-31G*	-388,052689	-387,916928	-388,046990	-387,911340
HF/6-311+G*	-388,146765	-388,011817	-388,140725	-388,00588
B3LYP/6-31G*	-390,291830	-390,165301	-390,288570	-390,162248
B3LYP/6-311G*	-390,390701	-390,264733	-390,387902	-390,262137
B3LYP/6-311+G*	-390,39588	-390,270125	-390,392706	-390,267122

Tabela III-4.4. Diferenças das energias de ligação entre as estruturas monodentada e bidentada calculadas usando os vários níveis de teoria.

	$\Delta E = E_{\text{Monodentada}} - E_{\text{Bidentada}}$	
	E (Kcal/mol)	E + ZPVE (Kcal/mol)
HF/6-31G*	-3,58	-3,51
HF/6-311+G*	-3,79	-3,72
B3LYP/6-31G*	-2,05	-1,92
B3LYP/6-311G*	-1,76	-1,63
B3LYP/6-311+G*	-1,99	-1,88

As energias de ligação (interação) do cátion lítio com o solvente metiletilcarbonato (MEC) no complexo Li^+MEC nas formas monodentada e bidentada são listadas na tabela III-4.8. As tabelas de III-4.5 e III-4.6 mostram o efeito da correção de BSSE sobre as energias do composto MEC devido à presença dos orbitais ghost do cátion lítio posicionados nas formas monodentada e bidentada. As maiores correções são observadas para os níveis de teoria B3LYP/6-31G* e B3LYP/6-311G*, nos quais não foram incluídas nos conjuntos de base funções difusas. Entretanto, a correção de BSSE para as energias nestes dois níveis de teoria é pequena, inferior a 3 Kcal/mol. Os métodos HF/6-311+G* e B3LYP/6-311+G* produzem correções inferiores a 0,6 Kcal/mol.

As correções devido ao efeito de BSSE para a energia do cátion lítio devido à presença dos orbitais ghost do MEC nas formas monodentada e bidentada, são muito pequenas e inferior a 0,09 Kcal/mol em todos os níveis de teoria empregados.

Tabela III-4.5 Energia do MEC no estado fundamental sem a correção devido ao efeito da presença dos orbitais ghost do Li e com correção de BSSE para forma monodentada.

	E s/ BSSE (hartree)	E c/ BSSE (hartree)	ΔE (hartree)	ΔE (kcal/mol)
HF/6-311+G*	-380,8363555	-380,8372777	-0,00092	-0,58
B3LYP/6-31G*	-382,9270234	-382,9314060	-0,00438	-2,75
B3LYP/6-311G*	-383,0271659	-383,0299715	-0,00281	-1,76
B3LYP/6-311+G*	-383,0366268	-383,0370723	-0,00045	-0,28

Tabela III-4.6 Energia do MEC no estado fundamental sem a correção de BSSE e com correção de BSSE para a estrutura bidentada.

	E s/ BSSE (hartree)	E c/ BSSE (hartree)	ΔE (hartree)	ΔE (kcal/mol)
HF/6-311+G*	-380,8363555	-380,8377975	-0,00144	-0,90
B3LYP/6-31G*	-382,9270234	-382,9316703	-0,00465	-2,92
B3LYP/6-311G*	-383,0271659	-383,0308462	-0,00368	-2,31
B3LYP/6-311+G*	-383,0366268	-383,0375614	-0,00093	-0,59

Tabela III-4.7 Energia do cátion lítio no estado fundamental sem correção e com correção, devido ao efeito da presença dos orbitais ghost do lítio posicionados nas posições monodentada e bidentada. Todos os valores são dados em hartree.

	E s/ BSSE	E c/ BSSE		ΔE	
		Monodent.	Bident.	Monodent.	Bident.
HF/6-311+G*	-7,2358387	-7,2358097	-7,2358099	-0,000029	-0,0000288
B3LYP/6-31G*	-7,2845444	-7,2846005	-7,2846402	0,0000561	0,0000958
B3LYP/6-311G*	-7,2849026	-7,2849774	-7,2849654	0,0000748	0,0000628
B3LYP/6-311+G*	-7,2849145	-7,2850526	-7,2850509	0,0001381	0,0001364

As energias de interação do cátion lítio com o MEC, listadas na tabela III-4.8 e III-4.9, mostram que a interação energética entre a forma monodentada é ligeiramente mais favorável do que a interação na forma bidentada. Entretanto, a diferença entre as duas energias de ligação é bastante pequena, inferior a -0,9 kcal/mol para os métodos HF/6-311+G* e B3LYP/6-311+G* considerando a correção de BSSE. Já os métodos B3LYP/6-31G* e B3LYP/6-311G* prevêm uma diferença entre as energias de interação maior, -2,92 e -2,31 kcal/mol respectivamente.

Tabela III-4.8 Energia de ligação (interação) do complexo Li^+MEC nas formas monodentada e bidentada sem nenhuma correção, com correção BSSE e com correção ZPVE. Todos os valores são dados em Kcal/mol.

	ΔE s/ correção		ΔE c/ BSSE		ΔE c/ ZPVE	
	Monoden	Bident.	Monodent.	Bident.	Monodent.	Bident.
HF/6-311+G*	-46,79	-43,00	-43,02	-42,12	-45,58	-41,86
B3LYP/6-31G*	-50,37	-48,32	-48,26	-45,34	-49,15	-47,23
B3LYP/6-311G*	-49,34	-47,59	-47,55	-45,24	-48,04	-46,41
B3LYP/6-311+G*	-46,65	-44,66	-44,57	-43,98	-45,35	-43,47

Tabela III-4.9 Diferença das energias de ligação (ΔE) entre as formas monodentada (ΔE_{Mon}) e bidentada (ΔE_{Bi}). Todos os valores são dados em Kcal/mol.

	$\Delta E = \Delta E_{\text{Mon}} - \Delta E_{\text{Bi}}$ (sem correção)	$\Delta E = \Delta E_{\text{Mon}} - \Delta E_{\text{Bi}}$ (c/ correção BSSE)	$\Delta E = \Delta E_{\text{Mon}} - \Delta E_{\text{Bi}}$ (c/ correção ZPVE)
HF/6-311+G*	-3,79	-0,90	-3,72
B3LYP/6-31G*	-2,05	-2,92	-1,92
B3LYP/6-311G*	-1,75	-2,31	-1,63
B3LYP/6-311+G*	-1,99	-0,59	-1,88

Em termos de energia de interação (ligação) as duas formas são prováveis, com um ligeiro favorecimento para a estrutura monodentada. Para efeito de comparação, o valor da energia de ligação (interação) calculado por B. Klassen et al. usando o nível de teoria HF/6-31G entre o EC e o cátion Li^+ é de -59,25 Kcal/mol [80]. O valor obtido por R. J. Blint para a mesma interação ($\text{EC} + \text{Li}^+ \rightarrow \text{Li}^+\text{EC}$) usando o método HF/D95V** é de -52,0 kcal/mol [82]. Nos dois trabalhos anteriores, não foi feito nenhum tipo de correção da energia. O valor de interação Li^+ com o MEC na forma monodentada calculado com o método HF/6-311+G* é de -46,79 Kcal/mol sem correção e -43,02 com correção de BSSE. Embora obtivemos um valor menor, em termos de ordem de grandeza, os resultados são parecidos. A curva de energia potencial para a interação do cátion lítio com o MEC na forma monodentada calculada com o nível de teoria B3LYP/6-311+G* é mostrada na figura III-4.5. A distância de equilíbrio correspondendo ao mínimo da curva de energia potencial para a ligação $\text{Li}^+ \cdots \text{O}$ é calculada com o método B3LYP/6-311+G* em 1,7336 Å, cuja energia total é de -388,146765 hartree. Observa-se, na figura III-4.5, que a formação do complexo Li^+MEC na forma monodentada não apresenta estrutura de transição.

Figura III-4.5. Curva de energia potencial para a interação do Li^+ com o oxigênio do MEC na forma monodentada. A curva foi obtida ao nível B3LYP/6-311+G*.

Os parâmetros geométricos do complexo Li^+MEC calculados para as estruturas monodentada e bidentada usando vários níveis de teoria são mostrados na tabela III-4.10. Os resultados obtidos pelo método Hartree-Fock e pela teoria do funcional da densidade (B3LYP) são similares. A distância interatômica $\text{C}_2=\text{O}_1$ calculada para a estrutura monodentada (Li^+MEC) é em média cerca de 3,20% maior do que a calculada para o MEC. Este fato pode ser explicado devido a uma diminuição da ordem de ligação ou densidade de probabilidade eletrônica entre os átomos C_2 e O_1 da carbonila, *i.e.*, quando o cátion lítio liga-se ao átomo O_1 ele desloca parcialmente a nuvem eletrônica da ligação dupla da carbonila para formar uma nova ligação simples entre os átomos de lítio e O_1 . Este fato pode ser evidenciado observando os dados contidos nas figuras III-4.2 e III-4.6. Nota-se que a ordem de ligação do grupo carbonil que no MEC é de 1,74 cai para 1,38 para o complexo Li^+MEC na forma monodentada, e ao mesmo tempo forma uma fraca ligação simples entre o lítio e o O_1 , cuja ordem de ligação é 0,27. Observa-se também, um ligeiro aumento nas ordens de ligação C_2-O_3 e C_2-O_4 e uma pequena diminuição das ordens de ligação O_3-C_6 e O_4-C_5 da estrutura monodentada Li^+MEC quando comparada com o MEC.

A carga negativa de -0,68 sobre o átomo O_1 do MEC diminui para -1,04 na estrutura monodentada. As cargas sobre os átomos O_3 e O_4 na estrutura monodentada são pouco afetadas pela presença do cátion lítio. A carga sobre o átomo C_2 da carbonila tem seu valor aumentado no complexo Li^+MEC quando comparado com o MEC. O com-

primento da ligação calculada para carbonila é em média cerca de 5,22% maior para a estrutura monodentada do que para a bidentada, e o comprimento de ligação da carbonila do MEC é em média cerca de 1,97% maior do que o observado para a estrutura bidentada, ou seja, em ordem decrescente o comprimento da ligação carbonila obedece a seguinte relação:

$$\text{Monodentada} > \text{MEC} > \text{Bidentada}.$$

Na estrutura bidentada o cátion lítio exerce um efeito indutivo no sentido de deslocar parcialmente a nuvem eletrônica do O₁ para a região interatômica C₂=O₁. Este fato pode ser evidenciado pelo o aumento da carga sobre o átomo O₁ de -0,68 (MEC) para -0,56 (bidentada) e do aumento da ordem de ligação de 1,74 (MEC) para 1,88 (bidentada). De acordo com os resultados obtidos usando o método B3LYP/6-311+G*, o ângulo O₄-C₂-O₃ apresenta uma diminuição de quase 16° da estrutura monodentada para a estrutura bidentada (tabela III-4.10). A carga sobre o átomo de lítio sofre ligeira redução do seu valor da monodentada para a bidentada.

Tabela III-4.10. Parâmetros geométricos do complexo Li⁺MEC computados para as estruturas monodentada e bidentada usando vários níveis de teoria.

	Distâncias (Å)					Ângulos (graus)				
	Monodentada		Bidentada			Monodentada		Bidentada		
	Li-O ₁	O ₁ -C ₂	O ₁ -C ₂	Li-O ₄	Li-O ₃	Li-O ₁ -C ₂	O ₄ -C ₂ -O ₃	O ₄ -C ₂ -O ₃	O ₄ -Li ⁺ -O ₃	O ₁ -C ₂ -O ₄
HF/6-31G*	1,7531	1,2281	1,1691	1,9592	1,9471	178,83	120,50	105,44	65,84	126,99
HF/6-311+G*	1,7336	1,2249	1,1630	1,9466	1,9361	178,88	120,63	105,19	66,06	127,09
B3LYP 6-31G*	1,7413	1,2501	1,1901	1,9413	1,9339	179,06	118,88	104,08	67,52	127,57
B3LYP 6-311G*	1,7263	1,2452	1,1817	1,9329	1,9267	178,74	119,15	103,82	67,61	127,68
B3LYP 6-311+G*	1,7313	1,2456	1,1829	1,9379	1,9333	179,00	119,25	103,89	67,39	127,62

Figura III-4.6. Cargas atômicas derivadas do potencial eletrostático e ordens de ligação derivadas da análise populacional de Müliken para o complexo Li^+MEC nas formas monodentada e bidentada, e para o complexo Li^+MEC_2 na forma Monomonodentada. Estes valores foram obtidos usando o nível de teoria HF/6-31G**.

Espectros vibracionais de infravermelho (IV) e Raman (R)

As tabelas III-4.11 e III-4.12 mostram os espectros de infravermelho e Raman calculados a nível de teoria B3LYP/6-311+G* para o complexo Li^+MEC nas formas monodentada e bidentada, respectivamente. Os espectros vibracionais de ambas as estruturas pertencem ao grupo pontual C_s e possuem 42 modos vibracionais.

Tabela III-4.11. Espectros de IV e Raman calculados usando o método B3LYP/6-311+G* para o complexo Li⁺MEC na forma monodentada. As frequências não escaladas são dadas em cm⁻¹ e as intensidades de IV e Raman são dadas em KM/Mole e A⁴/AMU respectivamente.

Modo	Frequências	Intensidades		Assignment
		IV	Raman	
v ₁ (a'')	63,8	4,78	0,17	δ(CH ₂ CH ₃)
v ₂ (a')	86,8	63,59	0,42	δ(Li-O=C)
v ₃ (a'')	100,8	0,37	0,02	π(Li-O=C)
v ₄ (a'')	122,6	1,43	0,05	π(Li-O=C), ρ _r (CH ₃)
v ₅ (a'')	151,3	52,88	0,05	ρ _r (-CH ₃)
v ₆ (a')	162,1	1,61	0,38	δ(C-O-C)
v ₇ (a'')	176,8	2,86	0,50	ρ _r (-CH ₃)
v ₈ (a'')	259,6	0,30	0,02	ρ _r (-CH ₃)
v ₉ (a')	303,6	20,36	0,52	δ(Li-O=C), δ(C-O-C)
v ₁₀ (a')	361,3	18,63	3,95	δ(O-C-C)
v ₁₁ (a')	478,8	33,93	3,72	v(Li-O), δ(O-C-O)
v ₁₂ (a')	607,2	161,16	4,36	v(Li-O)
v ₁₃ (a')	712,6	4,40	0,27	δ(Li-O=C), δ(C-O-C)
v ₁₄ (a'')	800,8	37,69	0,03	δ _{as} (-CH ₂ -)
v ₁₅ (a'')	828,8	0,07	0,10	π(O=CO ₂)
v ₁₆ (a')	878,7	76,73	1,42	δ(C-C-H)
v ₁₇ (a')	976,4	39,35	8,18	v(O-CH ₃), δ(C-C-H)
v ₁₈ (a')	1011,4	66,87	2,78	v(C-C)
v ₁₉ (a')	1139,9	2,08	6,37	δ(-CH ₃)
v ₂₀ (a'')	1165,9	5,82	1,16	δ _{as} (-CH ₃)
v ₂₁ (a'')	1179,2	0,05	3,18	ρ _r (-CH ₂ -)
v ₂₂ (a')	1184,3	6,29	0,77	δ(-CH ₃)
v ₂₃ (a')	1236,6	8,94	4,23	δ(-CH ₃)
v ₂₄ (a'')	1311,4	2,04	7,58	δ _{as} (-CH ₂ -)
v ₂₅ (a')	1373,3	507,50	2,19	δ _s (-CH ₂ -)
v ₂₆ (a')	1431,3	219,56	1,29	δ _s (-CH ₃)
v ₂₇ (a')	1445,1	61,69	1,50	δ _s (-CH ₃)
v ₂₈ (a'')	1500,4	12,25	9,81	δ _{as} (-CH ₃)
v ₂₉ (a')	1501,0	100,15	3,08	δ _s (-CH ₃)
v ₃₀ (a')	1507,9	42,69	9,68	δ _s (-CH ₃)
v ₃₁ (a'')	1509,1	15,95	11,04	δ _{as} (-CH ₃)
v ₃₂ (a')	1511,7	121,13	5,83	δ _s (-CH ₂ -)
v ₃₃ (a')	1533,8	152,33	3,33	δ _s (-CH ₂ -), δ _s (-CH ₃)
v ₃₄ (a')	1672,3	525,15	0,96	v(O=C)
v ₃₅ (a')	3056,4	4,24	145,20	v _s (CH ₃)
v ₃₆ (a')	3063,0	20,32	86,36	v _s (-CH ₂ -)
v ₃₇ (a')	3069,0	19,98	135,09	v _s (-CH ₂ -), v _s (CH ₃)
v ₃₈ (a'')	3111,0	7,72	78,19	v _{as} (-CH ₂ -), v _{as} (CH ₃)
v ₃₉ (a')	3123,9	10,62	67,81	v _{as} (CH ₃)
v ₄₀ (a'')	3141,4	20,67	17,50	v _{as} (-CH ₂ -), v _{as} (CH ₃)
v ₄₁ (a'')	3153,4	15,36	40,03	v _{as} (CH ₃)
v ₄₂ (a')	3195,9	1,63	64,73	v(CH ₃)

v, estiramento; δ, deformações; ρ_w, abano; ρ_r, rocking; ρ_t, twisting; π, deformações fora do plano; σ, tesoura. Os subscripts *as* e *s* denotam os modos anti-simétricos e simétricos, respectivamente.

A representação irreduzível total da estrutura monodentada é dada por:

$$\Gamma_{\text{vib}} = 27a' + 15a'',$$

com 27 modos a' totalmente simétricos e 15 modos vibracionais a'' anti-simétricos em relação ao plano de simetria molecular. A representação irreduzível total da estrutura bidentada é

$$\Gamma_{\text{vib}} = 26a' + 16a''.$$

Onde 26 modos (a') são totalmente simétricos em relação ao plano de simetria molecular, e 16 modos (a'') são anti-simétricos. Em ambas as estruturas todos os modos vibracionais a' e a'' são possíveis por simetria.

Tabela III-4.12a. Espectros de IV e Raman do complexo Li^+MEC na forma bidentada calculados para o nível B3LYP/6-311+G*.

Modo	Frequências (cm^{-1})	Intensidades		Assinalamentos
		IV (KM/Mole)	Raman (A^4/AMU)	
$\omega_1(a'')$	42,1	4,48	0,10	$\pi(\text{CH}_2\text{-CH}_3)$
$\omega_2(a'')$	94,4	4,26	0,06	$\rho_r(\text{CH}_3)$
$\omega_3(a'')$	107,3	0,71	0,05	“Butterfly” mode
$\omega_4(a')$	151,5	9,06	0,15	$\delta(\text{C-O-C})$
$\omega_5(a'')$	159,6	44,24	0,05	$\rho_\omega(\text{Li})$
$\omega_6(a'')$	194,7	3,94	0,09	$\rho_r(\text{CH}_3)$, $\pi_{as}(\text{C-O-Li})$
$\omega_7(a')$	262,3	44,49	0,31	$\delta(\text{C-O-Li})$
$\omega_8(a'')$	274,2	0,68	0,05	$\rho_r(\text{CH}_3)$
$\omega_9(a')$	309,7	0,92	0,23	$\nu_{as}(\text{Li-O})$
$\omega_{10}(a')$	348,5	16,69	4,23	$\nu(\text{Li-O})$, $\delta(\text{O-C-C})$
$\omega_{11}(a')$	472,8	128,28	0,96	$\nu_s(\text{Li-O})$
$\omega_{12}(a')$	506,4	22,02	8,30	$\nu_s(\text{Li-O})$
$\omega_{13}(a')$	705,1	10,86	0,98	$\delta_{as}(\text{C-O-C})$
$\omega_{14}(a'')$	777,6	29,86	0,49	$\pi(\text{O-C-O})$
$\omega_{15}(a'')$	820,2	0,00	0,17	$\rho_r(\text{CH}_2)$, $\delta(\text{CH}_3)$
$\omega_{16}(a')$	846,6	99,54	0,61	$\nu(\text{O-C})$
$\omega_{17}(a')$	921,6	66,95	9,20	$\nu_s(\text{C-O})$
$\omega_{18}(a')$	1000,2	120,90	1,68	$\nu(\text{C-C})$
$\omega_{19}(a')$	1084,9	4,89	2,25	$\nu_s(\text{C-O})$
$\omega_{20}(a')$	1136,3	17,61	6,14	$\delta(\text{CH}_3)$
$\omega_{21}(a'')$	1180,9	1,10	1,54	$\rho_r(\text{CH}_2)$, $\delta(\text{CH}_3)$
$\omega_{22}(a'')$	1184,0	4,91	1,16	$\rho_r(\text{CH}_2)$, $\delta_{as}(\text{CH}_3)$
$\omega_{23}(a')$	1184,4	923,61	0,39	$\nu_{as}(\text{C-O})$
$\omega_{24}(a')$	1221,8	17,46	3,00	$\delta_{as}(\text{CH}_3)$
$\omega_{25}(a'')$	1313,6	2,98	6,80	$\rho_r(\text{CH}_2)$
$\omega_{26}(a')$	1415,8	5,18	0,63	$\rho_\omega(\text{CH}_2)$, $\delta_s(\text{CH}_3)$
$\omega_{27}(a')$	1440,1	18,11	4,47	$\rho_\omega(\text{CH}_2)$, $\delta_s(\text{CH}_3)$

ν =estiramento, δ =deformações, ρ_ω =abano, ρ_r =rocking; ρ_t =twisting, π =deformações fora do plano, σ =tesoura. Subscripts *as* e *s* denotam os modos anti-simétricos e simétricos respectivamente.

Tabela III-4.12b. Continuação da tabela III-4.12a.

Intensidades

Modo	Frequências (cm ⁻¹)	IV (KM/Mole)	Raman (A ⁴ /AMU)	Assinalamentos
ω ₂₈ (a')	1485,3	15,88	2,06	δ _s (CH ₃)
ω ₂₉ (a'')	1494,5	16,49	9,06	σ(CH ₃)
ω ₃₀ (a'')	1506,8	15,07	9,86	δ _{as} (CH ₃)
ω ₃₁ (a')	1506,9	16,81	4,25	σ(CH ₃)
ω ₃₂ (a')	1509,7	3,36	11,56	σ(CH ₃), σ(CH ₂)
ω ₃₃ (a')	1526,0	12,33	0,97	σ(CH ₃), σ(CH ₂)
ω ₃₄ (a')	1911,0	353,63	5,57	ν(O=C)
ω ₃₅ (a')	3045,4	7,71	152,30	ν _s (CH ₃)
ω ₃₆ (a')	3091,0	8,39	112,99	ν _s (CH ₃)
ω ₃₇ (a')	3102,4	2,26	72,02	ν _s (CH ₂), ν(CH ₃)
ω ₃₈ (a'')	3111,1	11,96	68,55	ν _{as} (CH ₃), ν _{as} (CH ₂)
ω ₃₉ (a')	3118,6	8,24	85,50	ν _s (CH ₂), ν _{as} (CH ₃)
ω ₄₀ (a'')	3165,5	7,73	20,59	ν _{as} (CH ₂)
ω ₄₁ (a'')	3190,5	2,21	33,98	ν _{as} (CH ₃)
ω ₄₂ (a')	3203,8	2,14	51,30	ν _{as} (CH ₃)

As figuras III-4.7 e III-4.8 comparam graficamente os espectros vibracionais de infravermelho e Raman. Os movimentos vibracionais correspondentes aos grupos metílicos não sofrem modificações consideráveis se o lítio está coordenado na forma monodentada ou bidentada. Como mostra a figura III-4.8, os grupos metílicos são muito ativos no espectro Raman. Os modos vibracionais que envolvem o átomo de lítio ocorrem entre 86 e 712 cm⁻¹ para a estrutura monodentada e entre 159 e 506 cm⁻¹ para a bidentada. Nas duas estruturas, as intensidades dos modos vibracionais que envolvem o átomo de lítio tanto no IV quanto no Raman é baixa.

O estiramento da carbonila (C=O) ocorre no espectro IV a 1672 cm⁻¹ para a estrutura monodentada e em 1911 cm⁻¹ para a estrutura bidentada. Este aumento da frequência de estiramento já era esperado, pois como já discutido anteriormente, a densidade eletrônica interatômica da carbonila é maior na forma bidentada do que na forma monodentada e a constante de força está diretamente ligada à densidade eletrônica da ligação. Lembrando que a relação clássica entre o número de onda e a constante de força é dada por

$$\bar{\omega} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{K}{\mu}}$$

onde $\bar{\omega}$ representa o número de onda, c a velocidade da luz, K a constante de força e μ a massa reduzida. Portanto, quanto maior a densidade eletrônica maior a constante de força e maior será o número de onda.

Figura III-4.7 Comparação gráfica entre os espectros de IV para as estruturas monodentada e bidentada do complexo Li^+MEC , calculados com o nível de teoria B3LYP/6-311+G* .

Figure III-4.8. Espectros teóricos Raman calculados usando o método B3LYP/6-311+G(d) para o complexo Li^+MEC mostrando as diferenças espectrais entre as estruturas monodentada e bidentada.

O estiramento C=O é previsto como um pico de pequena intensidade no espectro Raman para a forma bidentada e está ausente na forma monodentada (figura III-4.8).

III-4.4 Coordenação do cátion lítio com dois MEC

Os três possíveis arranjos para a coordenação do cátion lítio com duas moléculas do metiletilcarbonato são mostrados na figura III-4.9. Com o objetivo de estabelecer qual dessas estruturas é mais estável, *i.e.*, qual possui a mais baixa energia total, foram realizados cálculos *ab initio* em nível Hartree-Fock e em nível DFT/B3LYP para os três arranjos. Os resultados destes cálculos são mostrados nas tabelas III-4.13 e III-4.14. Como o número de átomos nos complexos Li^+MEC_2 é relativamente grande (31 átomos), os cálculos restringiram-se aos conjuntos de base 6-31G, 6-31+G*, 6-31+G**. A simetria C_2 mostrou ser a mais estável para o arranjo monomonodentado (figura III-4.9a). Resultado similar foi verificado para o arranjo bibidentado (figura III-4.9b), enquanto que a simetria C_1 (figura III-4.9c) foi usada nos cálculos para o arranjo monobidentado. Todos os arranjos apresentados na figura III-4.9 correspondem a mínimos de energia, pois nenhuma frequência imaginária foi observada nos cálculos.

Tabela III-4.13. Energias (E) em hartree para os arranjos Monomonodentado, Bibidentado, e Monobidentado (figuras III-25a, III-25b e III-25c). A energia do ponto zero de vibração(ZPVE) também foi incluída.

	Monomonodentado		Monobidentado		Bibidentatado	
	E	E + ZPVE	E	E + ZPVE	E	E + ZPVE
HF 6-31G	-768,485588	-768,216870	-768,484824	-768,216053	-768,483567	-768,214798
HF 6-31+G*	-768,865713	-768,595124	-768,858052	-768,587717	-768,850435	-768,580324
B3LYP 6-31+G*	-773,302384	-773,050405	-773,296448	-773,044842	-773,290419	-773,039055
B3LYP 6-31+G**	-773,323427	-773,072508	-773,317579		-773,311622	-773,061299

a) Monomonodentada: simetria C_2

b) Bibidentada: Simetria C_2

c) Monobidentada: simetria C_1

Figura III-4.9. Os três arranjos possíveis para a coordenação do cátion lítio com duas moléculas do MEC.

As diferenças de energia total entre os arranjos monomonodentado e monobidentado e entre os arranjos monomonodentado e bibidentado podem ser vistas na tabela III-4.14. Estes resultados mostram que o arranjo monomonodentado é mais estável do que o monobidentado em -3,67 Kcal/mol em nível B3LYP/6-31+G** sem incluir a correção

do ponto zero de vibração, e o arranjo monomonobidentado é mais estável do que o bibidentado em -7.41 kcal/mol sem incluir o ZPVE para o mesmo nível de teoria o B3LYP/6-31+G**. Estes valores foram obtidos considerando o sistema em fase gasosa.

A maior estabilidade da forma monomonodentada em relação às demais já era esperada, pois dos cálculos para a monocoordenação verificou-se que a estrutura monodentada era ligeiramente mais favorável do que a bidentada, e além do mais no arranjo monomonodentado existe uma menor interação estérica repulsiva. Em ordem decrescente de estabilidade energética temos que:

Tabela III-4.14. Diferenças entre as energias totais (ΔE_t) para os arranjos monomonodentado e monobidentado, e entre monomonodentado e o bibidentado (figura III-4.9) calculadas usando vários níveis de teoria. Todos os valores são dados em Kcal/mol.

	$\Delta E_t = E_{\text{monomonodentado}} - E_{\text{monobidentado}}$		$\Delta E_t = E_{\text{monomonodentado}} - E_{\text{bibidentado}}$	
	ΔE	$\Delta(E + \text{ZPVE})$	ΔE	$\Delta(E + \text{ZPVE})$
HF/6-31G	-0,48	-0,51	-1,27	-1,30
HF/6-31+G*	-4,81	-4,65	-9,59	-9,29
B3LYP/6-31+G*	-3,72	-3,49	-7,51	-7,12
B3LYP/6-31+G**	-3,67		-7,41	-7,03

Espectros de infravermelho (IV) e Raman (R)

Como os resultados dos cálculos apresentados anteriormente mostram que o arranjo monomonodentado é o mais estável, apresentaremos aqui os espectros de IV e Raman somente para este tipo de arranjo. Os resultados dos cálculos usando o método B3LYP/6-31G* para estes espectros podem ser vistos na tabela III-4.15. Devido às aproximações discutidas na introdução, os valores das frequências são, geralmente, superestimados. Para corrigir esta superestimação e torná-las mais próximas dos valores das frequências fundamentais, as frequências harmônicas calculadas com o nível de teoria B3LYP/6-31G* foram escaladas usando o fator de escala homogêneo de 0.9614 [70].

Os modos vibracionais que envolvem deslocamento do átomo de lítio ocorrem a baixas frequências, inferior a 300 cm^{-1} . Este fato é atribuído a natureza fraca da ligação

que se estabelece entre o átomo de lítio e o oxigênio. A figura III-4.6 mostra que o valor da ordem de ligação $\text{Li}\cdots\text{O}$ é de 0,25. As deformações $\text{O}\cdots\text{Li}\cdots\text{O}$ que ocorrem a 152, 161 e 165 cm^{-1} possuem relativamente altas intensidades no espectro de IV.

Figura III-4.10 Comparação gráfica entre os espectros de IV e Raman para o arranjo monomonodentado Li^+MEC_2 (figura III-4.9a).

Os estiramentos assimétricos do grupo metil ocorrem entre 3000 e 3087 cm^{-1} e produzem bandas intensas no espectro Raman. O estiramento assimétrico $\text{C}=\text{O}$ é previsto em 1644 cm^{-1} , enquanto que o simétrico é previsto em 1668 cm^{-1} . Este modo é muito ativo no IV e praticamente inativo no Raman.

A representação irreduzível total para o complexo monomonodentado Li^+MEC_2 é

$$\Gamma_{\text{vib}} = 44\mathbf{a} + 43\mathbf{b}.$$

Sendo 44 modos **a** totalmente simétricos e 43 modos **b** anti-simétricos em relação ao eixo C_2 . Todos modos são permitidos por simetria tanto no IV quanto no Raman.

Tabela III-4.15a. Espectros teóricos de IV e Raman calculados usando o método B3LYP/6-31G* para o complexo monomonodentado Li⁺MEC₂ (figura III-4.9a)

Modos	Frequências	Intensidades		Assinalamentos
		IV	Raman	
ω_1 (a)	4,1	0,07	2,13	$\rho_r(\text{MEC})$
ω_2 (a)	13,7	1,26	0,81	$\delta(\text{O-Li-O})$
ω_3 (b)	13,9	1,38	0,77	$\delta(\text{O-Li-O})$
ω_4 (a)	45,7	1,36	0,12	$\delta(\text{C=O-Li})$
ω_5 (b)	46,2	1,22	0,06	$\delta(\text{C=O-Li})$
ω_6 (b)	62,7	1,94	0,01	$\delta(\text{C=O-Li})$
ω_7 (a)	62,8	1,97	0,28	$\delta(\text{C=O-Li}) + \delta(\text{CH}_2\text{-CH}_3)$
ω_8 (a)	101,9	0,11	0,27	$\delta(\text{O-Li-O}) + \delta(\text{C-O-C})$
ω_9 (b)	111,4	0,39	0,01	$\rho_r(\text{CH}_2\text{-CH}_3)$
ω_{10} (a)	111,8	0,61	0,02	$\delta(\text{O-Li-O}) + \rho_r(\text{CH}_2\text{-CH}_3)$
ω_{11} (b)	141,8	0,55	0,00	$\rho_r(\text{CH}_3)$
ω_{12} (a)	142,5	0,28	0,03	$\rho_r(\text{CH}_3)$
ω_{13} (b)	152,9	13,36	0,01	$\delta(\text{O-Li-O})$
ω_{14} (a)	161,5	43,57	0,14	$\delta(\text{O-Li-O})$
ω_{15} (b)	165,0	34,03	0,15	$\delta(\text{O-Li-O})$
ω_{16} (b)	175,5	3,38	0,01	$\rho_t(\text{O=CO}_2) + \rho_r(\text{CH}_3)$
ω_{17} (a)	175,7	2,81	0,63	$\rho_t(\text{O=CO}_2) + \rho_r(\text{CH}_3)$
ω_{18} (a)	195,2	2,16	0,26	$\nu_s(\text{O-Li-O})$
ω_{19} (a)	257,5	0,37	0,03	$\rho_r(\text{CH}_3)$
ω_{20} (b)	257,5	0,35	0,00	$\rho_r(\text{CH}_3)$
ω_{21} (b)	296,0	19,86	0,14	$\delta_{as}(\text{C=O-Li}) + \delta(\text{C-O-C})$
ω_{22} (a)	304,0	20,89	0,41	$\delta_{as}(\text{C=O-Li}) + \delta(\text{C-O-C})$
ω_{23} (b)	350,8	16,42	2,37	$\delta(\text{O-C-C}) + \delta(\text{C-O-C})$
ω_{24} (a)	353,4	12,48	4,44	$\delta(\text{O-C-C})$
ω_{25} (b)	479,9	10,50	4,23	$\sigma(\text{O=CO}_2)$
ω_{26} (a)	501,2	0,77	5,90	$\sigma(\text{O=CO}_2) + \nu_s(\text{O-Li})$
ω_{27} (b)	671,1	123,96	1,03	$\delta(\text{C-O-C}) + \delta_s(\text{C=O-Li})$
ω_{28} (a)	683,6	0,07	0,42	$\delta_s(\text{O-C=O})$
ω_{29} (b)	701,6	192,75	0,71	$\delta(\text{C-O-C}) + \delta(\text{CH}_3)$
ω_{30} (b)	757,4	29,40	0,02	$\rho_\omega(\text{C}_2)$
ω_{31} (a)	757,4	30,56	0,02	$\rho_\omega(\text{C}_2)$
ω_{32} (b)	797,9	0,11	0,01	$\rho_r(\text{CH}_2) + \delta(\text{CH}_3)$
ω_{33} (a)	798,1	0,12	0,12	$\rho_r(\text{CH}_2) + \delta(\text{CH}_3)$
ω_{34} (a)	858,1	44,26	4,53	$\rho_\omega(\text{CH}_2) + \delta(\text{CH}_3)$
ω_{35} (b)	862,2	64,94	1,94	$\nu(\text{O-CH}_2\text{CH}_3)$
ω_{36} (a)	939,5	29,73	14,95	$\nu_s(\text{O-Li}) + \nu(\text{O-CH}_3)$
ω_{37} (b)	954,1	35,88	6,36	$\nu_{as}(\text{O-Li}) + \nu(\text{O-CH}_3)$
ω_{38} (a)	985,7	77,45	2,68	$\nu(\text{CH}_2\text{-CH}_3)$
ω_{39} (b)	986,3	75,35	2,87	$\nu(\text{CH}_2\text{-CH}_3)$
ω_{40} (a)	1101,8	1,09	12,61	$\rho_\omega(\text{CH}_3)$
ω_{41} (b)	1101,9	3,65	1,52	$\rho_\omega(\text{CH}_3) + \delta(\text{O-C-C})$
ω_{42} (a)	1126,2	3,84	1,03	$\delta(\text{CH}_3) + \nu_s(\text{O-C-O})$
ω_{43} (b)	1128,7	11,33	1,01	$\delta(\text{CH}_3) + \nu_s(\text{O-C-O})$

ν =estiramento, δ =deformações no plano, ρ_ω = abano, ρ_r = rocking, ρ_t = twisting, π =deformações fora do plano, σ = tesoura. Subscripts *as* e *s* denotam os modos anti-simétricos e simétricos respectivamente.

Tabela III-4.15b. Continuação da tabela III-4.15a.

Modos	Frequências	Intensidades		Assinalamentos
		IV	Raman	
$\omega_{44}(b)$	1135,7	0,06	0,59	$\rho_{\omega}(\text{CH}_3)$
$\omega_{45}(a)$	1135,9	0,08	9,12	$\rho_t(\text{CH}_3)$
$\omega_{46}(b)$	1144,0	5,30	1,23	$\rho_{\omega}(\text{CH}_3) + \rho_r(\text{CH}_2)$
$\omega_{47}(a)$	1144,1	5,50	1,52	$\sigma(\text{CH}_3) + \rho_r(\text{CH}_2)$
$\omega_{48}(a)$	1192,2	7,85	10,40	$\rho_{\omega}(\text{CH}_3) + \nu_s(\text{O-C-O})$
$\omega_{49}(b)$	1195,5	11,37	1,24	$\rho_{\omega}(\text{CH}_3) + \nu_s(\text{O-C-O})$
$\omega_{50}(b)$	1260,9	1,67	0,22	$\rho_t(\text{CH}_2) + \rho_t(\text{CH}_3)$
$\omega_{51}(a)$	1261,0	1,70	20,62	$\rho_t(\text{CH}_2)$
$\omega_{52}(b)$	1326,6	470,59	2,10	$\rho_{\omega}(\text{CH}_2)$
$\omega_{53}(a)$	1326,7	436,25	2,60	$\rho_{\omega}(\text{CH}_2) + \nu_{as}(\text{O-C-O})$
$\omega_{54}(b)$	1386,0	211,23	5,49	$\rho_{\omega}(\text{CH}_3)$
$\omega_{55}(a)$	1386,2	192,84	4,69	$\rho_{\omega}(\text{CH}_3)$
$\omega_{56}(b)$	1400,6	88,17	2,41	$\rho_{\omega}(\text{CH}_3) + \rho_{\omega}(\text{CH}_2)$
$\omega_{57}(a)$	1401,0	30,91	3,51	$\rho_{\omega}(\text{CH}_3) + \rho_{\omega}(\text{CH}_2)$
$\omega_{58}(b)$	1455,2	0,01	1,26	$\sigma(\text{CH}_3)$
$\omega_{59}(a)$	1455,2	0,28	33,81	$\rho_t(\text{CH}_3)$
$\omega_{60}(a)$	1455,4	96,80	13,26	$\sigma(\text{CH}_3)$
$\omega_{61}(b)$	1455,4	97,60	1,33	$\sigma(\text{CH}_3)$
$\omega_{62}(b)$	1461,1	13,53	0,87	$\sigma(\text{CH}_3)$
$\omega_{63}(a)$	1461,3	13,62	34,92	$\sigma(\text{CH}_3)$
$\omega_{64}(b)$	1462,3	73,44	2,26	$\sigma(\text{CH}_2) + \sigma(\text{CH}_3)$
$\omega_{65}(a)$	1462,9	43,78	30,95	$\sigma(\text{CH}_2) + \sigma(\text{CH}_3)$
$\omega_{66}(b)$	1467,5	110,60	5,74	$\sigma(\text{CH}_3)$
$\omega_{67}(a)$	1467,7	78,99	19,23	$\sigma(\text{CH}_3) + \rho_{\omega}(\text{CH}_3)$
$\omega_{68}(b)$	1487,9	135,30	4,21	$\sigma(\text{CH}_2) + \sigma(\text{CH}_3)$
$\omega_{69}(a)$	1488,0	120,76	4,01	$\sigma(\text{CH}_2) + \sigma(\text{CH}_3)$
$\omega_{70}(b)$	1644,6	1144,65	0,41	$\nu_{as}(\text{C=O})$
$\omega_{71}(a)$	1668,8	0,19	6,44	$\nu_s(\text{C=O})$
$\omega_{72}(a)$	2956,5	4,00	308,88	$\nu_s(\text{CH}_2) + \nu_s(\text{CH}_3)$
$\omega_{73}(b)$	2956,5	4,19	0,20	$\nu_s(\text{CH}_2) + \nu_s(\text{CH}_3)$
$\omega_{74}(b)$	2957,0	42,44	26,01	$\nu_s(\text{CH}_2)$
$\omega_{75}(a)$	2957,0	0,33	37,28	$\nu_s(\text{CH}_2)$
$\omega_{76}(a)$	2965,0	11,26	214,50	$\nu_s(\text{CH}_3)$
$\omega_{77}(b)$	2965,1	26,03	3,44	$\nu_s(\text{CH}_3)$
$\omega_{78}(b)$	3003,7	12,56	74,95	$\nu_{as}(\text{CH}_2) + \nu_{as}(\text{CH}_3)$
$\omega_{79}(a)$	3003,7	13,06	74,91	$\nu_{as}(\text{CH}_2) + \nu_{as}(\text{CH}_3)$
$\omega_{80}(b)$	3027,1	15,73	110,48	$\nu_{as}(\text{CH}_3)$
$\omega_{81}(a)$	3027,1	2,80	31,00	$\nu_{as}(\text{CH}_3)$
$\omega_{82}(b)$	3039,4	15,23	29,11	$\nu_{as}(\text{CH}_2) + \nu_{as}(\text{CH}_3)$
$\omega_{83}(a)$	3039,4	15,91	32,92	$\nu_{as}(\text{CH}_2) + \nu_{as}(\text{CH}_3)$
$\omega_{84}(b)$	3043,7	16,58	27,89	$\nu_{as}(\text{CH}_3)$
$\omega_{85}(a)$	3043,7	17,14	49,87	$\nu_{as}(\text{CH}_3)$
$\omega_{86}(b)$	3087,5	5,29	83,41	$\nu_{as}(\text{CH}_3)$
$\omega_{87}(a)$	3087,5	0,78	72,72	$\nu_{as}(\text{CH}_3)$

III-4.5. Número máximo de coordenação do cátion Li^+ com o MEC

Em uma solução eletrolítica líquida, a medida do número de coordenação do cátion pelo solvente é uma distribuição estatística média dos complexos com diferentes números de coordenação que pode ocorrer no líquido a qualquer instante. O número de coordenação de qualquer íon será determinado em parte pela energia de coordenação e em parte pela orientação das moléculas do solvente próximas ao íon. A orientação das moléculas do solvente é dependente da temperatura, da densidade do solvente e da natureza atrativa do cátion Li^+ . Nesta distribuição de complexos solvatados, é pouco provável que exista uma população apreciável de complexos com energia de reação (ΔE_r) ou entalpia de formação (ΔH) com valores positivos, *i.e.*, processos endotérmicos. Os complexos com entalpia de formação ligeiramente exotérmica também são esperados possuírem baixa população. É esperada uma população grande dos complexos de maior número de coordenação que possuem uma entalpia de formação exotérmica.

As figuras III-4.11 e III-4.12 mostram os arranjos para a coordenação do cátion lítio com três e quatro moléculas do solvente MEC, respectivamente. A simetria adotada nesses arranjos é a C_1 . As forças de interações das moléculas do MEC com o cátion lítio foram quantificadas calculando a energia de ligação para a formação do complexo íon - solvente usando a equação III-4.1, cuja reação de formação do complexo Li^+MEC_n é dada por: $\text{Li}^+(\text{MEC})_{n-1} + \text{MEC} \rightarrow \text{Li}^+(\text{MEC})_n$.

Figura III-4.11. Estrutura geométrica para o complexo trimonodentado $\text{Li}^+(\text{MEC})_3$.

Figura III-4.12. Estrutura geométrica para o complexo tetramonodentado $\text{Li}^+(\text{MEC})_4$.

Figura III-4.13. Arranjo para o complexo $\text{Li}^+(\text{MEC})_5$ com quatro MEC na primeira esfera de solvatação e uma molécula de MEC na segunda esfera.

Devido ao grande número de átomos presentes nos complexos de maior número de coordenação, os cálculos para a obtenção do número máximo de coordenação foram feitos usando o método B3LYP com o conjunto de base 6-31G*, não sendo possível estender os cálculos para os conjuntos de bases maiores. Com o objetivo de estabelecer as geometrias de mais baixa energia dos complexos, todos eles foram completamente otimizados.

Não é possível inserir uma quinta molécula de metiletilcarbonato na primeira esfera de solvatação. Todas as tentativas de inserção levaram a quinta molécula, após otimização, para a segunda esfera de solvatação, como pode ser visto na figura III-4.13. Este fato é atribuído principalmente ao impedimento estérico entre os ligantes.

As energias de ligação (interação) correspondendo à formação de vários complexos Li^+MEC_n , onde $1 \leq n \leq 5$ são listadas na tabela III-4.17, a qual inclui também a energia do ponto zero de vibração (ZPVE). As energias das reações de formação (ΔE_r) apresentadas na tabela III-4.17 mostram que o número de coordenação máximo é 4, *i.e.*, que o cátion Li^+ poderia ser solvatado por até quatro moléculas de MEC. Nesta tabela é apresentada também, a energia de formação dos complexos onde a energia do solvente MEC foi corrigida devido ao efeito de BSSE. Entretanto, se for incluída na energia da reação de formação do complexo Li^+MEC_4

a correção do ponto zero de vibração (ZPVE), a energia de reação passa a ser positiva. Mesmo se escalar a energia ZPVE pelo fator de escala 0,9804 (recomendado por Scott & Radom) a energia de reação $\Delta E_{\text{ZPVE}}^{\text{c}/\text{escal.}}$ escalada continua a ser positiva (68,37 kcal/mol). A entalpia de formação (ΔH) para esta reação de complexação, também é positiva (57,22 kcal/mol). Ao passo que os valores calculados de energia e entalpia para as reações de formação dos complexos Li^+MEC , Li^+MEC_2 e Li^+MEC_3 são negativos.

Assim, podemos inferir que o número máximo de coordenação do cátion Li^+ pelo solvente MEC está compreendido entre 3 e 4, sendo mais provavelmente o número 3. Nos estudos teóricos realizados por B. Klassen et al. [80] e R. J. Blint [82] sobre a solvatação do cátion Li^+ pelo EC apontam para um número de coordenação máximo 4. Entretanto, a geometria molecular do EC (carbonato cíclico) é muito mais compacta do que a geometria molecular do MEC, o que permitiria uma menor repulsão de Van der Waals entre as moléculas dos solventes coordenadas com o Li^+ . Os trabalhos de simulação de dinâmica molecular realizado por L. B. Silva para a estrutura de solvatação do cátion lítio pelo propileno carbonato (PC) em sua tese de doutorado [89] mostram que o número de coordenação do Li^+ pelo PC é quatro. Novamente, o PC possui volume molecular menor do que o MEC. Assim, parece bastante razoável que o número de coordenação do Li^+ com o MEC esteja realmente compreendido entre três e quatro.

Tabela III-4.16. Energia total, correção do ponto zero (ZPVE) e entalpia (H) calculados para os vários complexos com o nível de teoria B3LYP/6-31G*.

	Energia (hartree)	ZPVE (hartree)	H (hartree)
Li ⁺	-7,284544	0	-7,282184
MEC	-382,927023	0,124584	-382,793288
Li ⁺ MEC	-390,291830	0,126529	-390,154473
Li ⁺ (MEC) ₂	-773,282436	0,252710	-773,008864
Li ⁺ (MEC) ₃	-1156,247974	0,378259	-1155,838561
Li ⁺ (MEC) ₄	-1539,197584	0,637018	-1538,540659
Li ⁺ (MEC) ₅	-1922,135112		

Tabela III.17. Energias de formação dos complexos obtidas usando a eq. III-4.1 sem nenhuma correção (ΔE), com correção ZPVE sem escalamento (ΔE_{ZPVE}), com escalamento ($\Delta E'_{ZPVE}$), com correção de BSSE para o MEC (ΔE^{cc}) e entalpias de formação (ΔH) sem correção. Todas as energias são dadas em kcal/mol.

Reações	ΔE_r	$\Delta E_{ZPVE}^{s/escal.}$	$\Delta E_{ZPVE}^{c/escal.}$	ΔE^{cc}	ΔH
Li ⁺ + MEC → Li ⁺ MEC	-50,4	-49,15	-49,17	-47,58	-49,57
Li ⁺ MEC + MEC → Li ⁺ (MEC) ₂	-39,9	-38,90	-38,92	-36,96	-38,34
Li ⁺ (MEC) ₂ + MEC → Li ⁺ (MEC) ₃	-24,2	-23,56	-23,57	-21,02	-22,84
Li ⁺ (MEC) ₃ + MEC → Li ⁺ (MEC) ₄	-14,2	70,02	68,37	-10,49	57,22

A tabela III-4.18 mostra os resultados dos cálculos das energias de formação dos vários complexos feitos de acordo com a equação

$$\Delta E = E[\text{Li}^+(\text{S})_n] - nE(\text{S}) - E(\text{Li}^+),$$

onde n representa o número de moléculas de solventes no complexo. Na tabela III-4.19 são mostradas as energias de interação normalizadas por ligante. A energia de interação por ligante calculada com correção do efeito de BSSE (ΔE^a) é, em média, cerca de 3 kcal/mol mais alta do que os valores calculados sem a correção BSSE (ΔE^b) e de acordo com os dados da tabela III-4.17. Nota-se ainda, um decrescimento monotônico da energia de ligação por ligante na proporção em que se aumenta o número de coordenação.

Tabela III-4.18. Energia de interação do cátion lítio com o MEC incluindo a correção de BSSE pelo método de counterpoise na formação de complexos Li⁺MEC_n.

E (Li ⁺ MEC _n)	E(MEC) c/ BSSE	E(Li ⁺) c/ BSSE	Reação	$\Delta E_{\text{interação}}$
n=1 -390,291830	-382,9314061	-7,2846013	MEC + Li ⁺ → Li ⁺ MEC	-47,58
n=2 -773,2824359	-382,9317105	-7,2846622	2MEC + Li ⁺ → Li ⁺ MEC ₂	-84,31
n=3 -1156,2479743	-382,9320411	-7,2847140	3MEC + Li ⁺ → Li ⁺ MEC ₃	-104,88
n=4 -1539,1975839	-382,9328880	-7,2847798	4MEC + Li ⁺ → Li ⁺ MEC ₄	-113,74

Tabela III-4.19. Energias de ligação dos complexos normalizadas por ligante. ΔE^a representa a normalização por ligante da energia de interação da tabela III-4.18 e ΔE^b representa a normalização da energia por ligante da tabela III-4.17 sem nenhuma correção. Todos os valores são dados em Kcal/mol.

Complexo	ΔE^a c/ BSSE	ΔE^b
Li^+MEC	-47,58	-50,40
Li^+MEC_2	-42,16	-45,15
Li^+MEC_3	-34,96	-38,17
Li^+MEC_4	-28,44	-32,18

O efeito da correção de BSSE sobre a energia do MEC e do cátion Li^+ nos vários complexos são apresentados na tabela III-4.20. Nesta tabela, a notação apresentada na coluna designada “complexos” deve ser entendida do seguinte modo: por exemplo, a notação $\text{MEC}_-(\text{Li}^+\text{MEC}_2)$ significa que a energia do MEC otimizada no vácuo foi calculada no ambiente do complexo Li^+MEC_3 , mas os átomos do $(\text{Li}^+\text{MEC}_2)$ foram substituídos por átomos ghost, ficando apenas os seus orbitais (orbitais ghost) centrados nas coordenadas dos respectivos átomos ghost. A correção da energia do MEC devido ao efeito de BSSE é, em média, cerca de 3 Kcal/mol; o que não é muito, considerando que a energia total do MEC é calculada em cerca de -382,927023 Hartree com o nível de teoria B3LYP/6-31G*. A maior correção (-3,68 Kcal/mol) é calculada para o MEC no complexo Li^+MEC_4 . As correções da energia para o cátion lítio no ambiente dos complexos também não é muito grande. A maior correção observa-se para o Li^+ no complexo Li^+MEC_4 , com um valor de 0,15 Kcal/mol

Tabela III.4.20. Variação da energia do MEC (ΔE^{MEC}) e do cátion Li^+ (ΔE^{Li}) devido à presença dos orbitais ghost nos compostos Li^+MEC , Li^+MEC_2 , Li^+MEC_3 e Li^+MEC_4 .

Complexos	ΔE^{MEC}		ΔE^{Li}
$\text{MEC}_-(\text{Li}^+)$	-2,75	$\text{Li}^+_{-}(\text{MEC})$	0,04
$\text{MEC}_-(\text{Li}^+\text{MEC})$	-2,94	$\text{Li}^+_{-}(\text{MEC})_2$	0,07
$\text{MEC}_-(\text{Li}^+\text{MEC}_2)$	-3,15	$\text{Li}^+_{-}(\text{MEC})_3$	0,11
$\text{MEC}_-(\text{Li}^+\text{MEC}_3)$	-3,68	$\text{Li}^+_{-}(\text{MEC})_4$	0,15

O comprimento da ligação do grupo carbonil (C=O) e os ângulos interatômicos envolvendo o átomo de lítio nos complexos monodentado (Li^+MEC), monomonodentado (Li^+MEC_2), trimonodentado (Li^+MEC_3) e tetramonodentado (Li^+MEC_4) são mostrados na tabela III-4.21. Uma comparação gráfica das distâncias das ligações C=O e

$\text{Li}^+\cdots\text{O}$ calculadas para estes complexos usando o método B3LYP/6-31G* podem ser vistas na figura III-4.13.

O comprimento máximo da ligação $\text{C}=\text{O}$ ($1,25\text{\AA}$) ocorre para o complexo monodentado, no qual ocorre uma maior transferência eletrônica do oxigênio para o cátion lítio diminuindo a densidade eletrônica entre os átomos de carbono e oxigênio da carbonila e assim, diminuindo a força da dupla ligação. A partir deste valor observa-se nos cálculos, uma diminuição linear do comprimento da ligação dupla até o valor de $1,2335\text{\AA}$ calculado no complexo trimonodentado. A variação do comprimento da ligação entre as estruturas trimonodentada e tetramonodentada é pequena, cerca de 0,18%.

O comprimento da ligação $\text{Li}^+\cdots\text{O}$ aumenta de forma quase linear com o aumento do número de coordenação, atingindo seu valor máximo para o complexo tetramonodentado ($1,9431\text{\AA}$).

Figura III-4.14. Comparação gráfica dos valores das distâncias da tabela III-4.21 para as ligações $\text{C}=\text{O}$ e Li^+-O .

Provavelmente, a repulsão de van der Waals entre os ligantes é um dos principais fatores responsáveis pelo aumento do comprimento da ligação $\text{Li}^+\cdots\text{O}$, e com o afastamento do átomo de lítio em relação ao oxigênio o qual está diretamente ligado, sua influência sobre a densidade eletrônica da ligação $\text{C}=\text{O}$ torna-se menor. Na medida em que se aumenta o número de coordenação, fazendo com que o comprimento da liga-

ção C=O para os complexos Li^+MEC_3 e Li^+MEC_4 tornem-se mais parecidos com o comprimento observado para o MEC.

O valor do ângulo O-Li⁺-O é de 180° para o complexo Li^+MEC_2 e é aproximadamente igual a 120° no Li^+MEC_3 . No complexo Li^+MEC_4 nota-se uma variação de 150,44° a 180,19° (tabela III-4.21). O valor do ângulo C=O-Li⁺ é de aproximadamente 180° para os três primeiros complexos. Para o complexo Li^+MEC_4 , este ângulo varia de 107,63° a 180,19°.

Tabela III-4.21. Parâmetros geométricos comparativos para o cátion lítio coordenado com o MEC. Estes valores foram obtidos usando o método B3LYP/6-31G(d). As distâncias são dadas em ângstrons e os ângulos são dados em graus.

	MEC	Li^+MEC	Li^+MEC_2	Li^+MEC_3	Li^+MEC_4
C=O	1,2123	1,2501	1,2420	1,2335	1,2313
O-Li ⁺		1,7413	1,7867	1,8563	1,9431
C=O-Li ⁺		179,06	180,00	178,75 – 180,68	107,63 -115,41
O-Li ⁺ -O			180,00	119,84 – 120,20	150,44 – 180,19

III-5. COORDENAÇÃO COMPETITIVA DO CÁTION Li^+

Esta última seção tem por objetivo investigar a coordenação competitiva do cátion lítio entre os solventes com diferentes constantes dielétricas (EC e MEC) calculando as energias de várias estruturas solvatadas. Solvatação é um processo dinâmico, onde as moléculas do solvente na estrutura de solvatação estão sendo constantemente trocadas, em uma escala de tempo da ordem de picossegundos em temperatura ambiente. As energias calculadas aqui são para condições estáticas e representam estruturas de solvatação média no tempo. As espécies que podem existir na solução incluem: i) íons solvatados, os quais estão suficientemente afastados uns dos outros de tal maneira que a polarização mútua é insignificante e as moléculas do solvente formam uma gaiola ao redor dos íons, orientando-se de modo a minimizar a energia do sistema; ii) par iônico separado pelo solvente (cátion-solvente-ânion), onde o cátion e o ânion são separados por uma única molécula de solvente [85]: a ligação iônica entre o cátion e ânion é modificada pela a intercalação da molécula do solvente; iii) par iônico em contato direto, neste caso o cátion e o ânion estão em contato direto e o par é solvatado pelo solvente; iv) agregados iônicos, no qual uma coleção de íons está em contato direto formando um cluster.

A reação de coordenação competitiva considerada na presente tese é dada por

onde S_a e S_b representam as moléculas dos dois solventes em competição e m e n representam o número de moléculas dos solventes envolvidos na solvatação. A energia de reação de solvatação pode ser calculada pela equação

$$\Delta E_r = E[\text{Li}^+(\text{S}_a)_m(\text{S}_b)_n] - E[\text{Li}^+(\text{S}_a)_m(\text{S}_b)_{n-1}] - E(\text{S}_b),$$

onde ΔE_r representa a energia de coordenação e E representa a energia calculada. A entalpia e a energia livre da reação de solvatação podem ser obtidas de modo similar.

É difícil estimar a precisão do cálculo da energia da reação de coordenação. Entretanto, desde de que o tipo e número de ligações formadas são as mesmas para cada comparação, espera-se que a ordem relativa das energias de reação e entalpias esteja corretas.

Coordenação competitiva para as estruturas solvatadas separadas (os íons solvatados estão distantes uns dos outros) é uma medida da preferência de um solvente em relação ao outro em se coordenar com o íon, que no presente caso é o Li^+ . Algumas propriedades do solvente são usadas para estimar a preferência de um solvente sobre o outro em se ligar ao cátion. Misturando um solvente de alta constante dielétrica com outro solvente, em geral os químicos são motivados pela suposição de que o solvente de mais alta constante dielétrica associa-se preferencialmente ao cátion. O etilenocarbonato (EC) possui constante dielétrica maior do que o metiletilcarbonato (MEC). Assim, espera-se uma maior preferência do EC em se solvatar ao cátion Li^+ em relação ao MEC.

O presente estudo sobre a solvatação competitiva do Li^+ pelo MEC e EC foi realizado usando a teoria do funcional da densidade com o método híbrido B3LYP com os conjuntos de base 6-31G** e 6-31+G**. As tabelas III-4.22 e III-4.23 mostram as energias calculadas para vários complexos de coordenação do cátion lítio usando os níveis de teoria B3LYP/6-31G** e B3LYP/6-31+G**, respectivamente. As energias competitivas para a adição do EC e MEC ao cátion Li^+ são calculadas para se determinar qual solvente é energeticamente favorecido no processo de solvatação. Estas energias são mostradas nas tabelas III-4.24 e III-4.25. A adição do primeiro ligante EC ao Li^+ é favorecida em cerca de 4,39 Kcal/mol com correção ZPVE ao nível de teoria B3LYP/6-31G** (tabela III-4.24). Ao se adicionar uma função difusa no conjunto de base, a preferência de solvatação do Li^+ pelo EC em relação ao MEC aumenta para 5,03 Kcal/mol.

Tabela III-4.22. Energias (E), entalpias (H), energias livre (G) calculadas para as estruturas de solvatação do cátion lítio usando o método B3LYP/6-31G**. Todos os valores estão em hartree.

	E	E _{zpve}	H	G
Li ⁺	-7,284544	-7,284544	-7,282184	-7,297292
EC	-342,403154	-342,328246	-342,323077	-342,355483
MEC	-382,937870	-382,813821	-382,804633	-382,847113
[LiEC] ⁺	-349,775285	-349,698062	-349,691153	-349,728665
[Li(EC) ₂] ⁺	-692,246960	-692,092654	-692,078200	-692,140386
[LiMEC] ⁺	-390,3026435	-390,176637	-390,165782	-390,212271
[Li(MEC) ₂] ⁺	-773,304021	-773,052369	-773,031444	-773,107145
[LiMECEC] ⁺	-732,775943	-732,573025	-732,555277	-732,624985

* Energia incluindo a energia do ponto zero de vibração (ZPVE)

Tabela III-4.23. Energias (E), entalpias (H) e energias livre (G) de vários complexos de coordenação obtidos usando o método B3LYP/6-31+G**. Todos os valores são dados em hartree.

	E	E ^{ZPVE}	H	G
Li ⁺	-7,284593	-7,284593	-7,282233	-7,297341
EC	-342,4176845	-342,343006	-342,337823	-342,370258
MEC	-382,9539270	-382,830321	-382,821125	-382,863541
Li ⁺ EC	-349,7836309	-349,706517	-349,699682	-349,736473
Li ⁺ (EC) ₂	-692,2655196	-692,111287	-692,097084	-692,157047
Li ⁺ MEC	-390,3114572	-390,185818	-390,174958	-390,221390
Li ⁺ (MEC) ₂	-773,3234266	-773,072508	-773,051579	-773,127249
Li ⁺ MECEC	-732,7949414	-732,592326	-732,574768	-732,642566

E^{ZPVE} Energia incluindo a energia do ponto zero de vibração (ZPVE)

A adição de uma segunda molécula de solvente ao complexo Li⁺EC é favorável ao solvente EC em relação ao MEC em mais de 3 Kcal/mol a nível B3LYP/6-31G** e aproximadamente 4 Kcal/mol a nível B3LYP/6-31G** com correção ZPVE. A adição de uma segunda molécula de solvente ao complexo Li⁺MEC também é favorável ao EC em cerca de 4,5 Kcal/mol para o conjunto de base com uma função difusa. Em termos de energia livre (ΔG_r), o favorecimento da solvatação do cátion Li⁺ pelo EC em relação ao MEC é, em média, cerca de 5 Kcal/mol. A variação de ΔH_r para a formação do complexo, também favorece a coordenação do cátion Li⁺ pelo EC (tabelas III-4.24 e III-4.25).

Tabela III-4.24. Energias (ΔE_r), calor (ΔH_r) e energia livre (ΔG_r) de formação para a reação de coordenação do cátion lítio com EC e o MEC usando o método B3LYP/6-31G**. Os valores são dados em Kcal/mol.

	ΔE_r	ΔE_r^{ZPVE}	ΔH_r	ΔG_r
$EC + Li^+ \rightarrow Li^+EC$	-54,96	-53,51	-53,90	-47,62
$MEC + Li^+ \rightarrow Li^+MEC$	-50,34	-49,12	-49,55	-42,59
$Li^+EC + EC \rightarrow Li^+(EC)_2$	-43,00	-41,63	-40,14	-35,29
$Li^+EC + MEC \rightarrow Li^+MECEC$	-39,40	-38,37	-37,33	-30,88
$Li^+MEC + EC \rightarrow Li^+MECEC$	-44,02	-42,76	-41,68	-35,91
$Li^+MEC + MEC \rightarrow Li^+(MEC)_2$	-39,85	-38,85	-38,30	-29,97

* Energia de coordenação incluindo a energia do ponto zero de vibração (ZPVE).

Tabela III-4.25. Energias (ΔE), calor (ΔH) e energia livre (ΔG) de formação para a reação de coordenação do cátion lítio com EC e o MEC usando o método B3LYP/6-31+G**. Os valores são dados em Kcal/mol.

	ΔE_r	ΔE_r^*	ΔH_r	ΔG_r
$EC + Li^+ \rightarrow Li^+EC$	-51,05	-49,52	-49,97	-43,22
$MEC + Li^+ \rightarrow Li^+MEC$	-45,77	-44,49	-44,93	-37,97
$Li^+EC + EC \rightarrow Li^+(EC)_2$	-40,29	-38,76	-37,39	-31,57
$Li^+EC + MEC \rightarrow Li^+MECEC$	-36,01	-34,82	-33,86	-26,70
$Li^+MEC + EC \rightarrow Li^+MECEC$	-41,29	-39,85	-38,90	-31,95
$Li^+MEC + MEC \rightarrow Li^+(MEC)_2$	-36,42	-35,37	-34,82	-26,55

* Energia de solvatação incluindo a energia do ponto zero de vibração (ZPVE)

A coordenação competitiva do cátion Li^+ foi também investigada usando a equação

Onde m e n representam o número das moléculas dos solventes S_a e S_b , respectivamente. O cálculo da energia de coordenação, neste caso, é obtido usando a expressão

$$\Delta E = E[Li^+(S_a)_m(S_b)_n] - mE(S_a) - nE(S_b) - E(Li^+).$$

Neste tipo de cálculo foi incluída a correção da energia devido ao erro de superposição de bases (BSSE) pelo o método de counterpoise. A tabela III-4.26 mostra os resultados dos cálculos das energias com correção BSSE para os solventes EC, MEC e o Li^+ .

Tabela III-4.26. Energias do MEC, EC e Li^+ com correção de BSSE devido à presença dos orbitais ghost, indicados entre parênteses.

	Energias com correção de BSSE	
	B3LYP/6-31G**	B3LYP/6-31+G**
MEC(Li)	-382,9421948	-382,9543521
MEC(LiMEC)	-382,9411546	-382,9547518
MEC(LiEC)	-382,9423454	-382,9547266
EC(Li)	-342,408175	-342,4183848
EC(LiEC)	-342,4081152	-342,4185438
EC(LiMEC)	-342,4083464	-342,4185698
Li(MEC)	-7,2845871	-7,2847051
Li(2MEC)	-7,2846627	-7,2848110
Li(MECEC)	-7,2846511	-7,2848232
Li(EC)	-7,2845871	-7,2846965
Li(2EC)	-7,2846378	-7,2848112

Os dados apresentados na tabela III-4.27 confirmam os resultados anteriores em que a solvatação do cátion lítio é favorecido ao solvente EC em relação ao MEC, em aproximadamente 5 Kcal/mol.

Embora a correção de counterpoise diminui a energia de interação nos complexos, a ordem de favorecimento na coordenação competitiva não é alterada.

Tabela III-4.27. Energias de formações dos complexos com correção BSSE obtidas usando dois conjuntos de base: 6-31G** e 6-31+G**.

	$\Delta E'$ c/ BSSE B3LYP/6-31G**	$\Delta E''$ c/ BSSE B3LYP/6-31+G**
$\text{Li}^+ + \text{EC} \rightarrow \text{Li}^+\text{EC}$	-51,78	-50,55
$\text{Li}^+ + \text{MEC} \rightarrow \text{Li}^+\text{MEC}$	-47,60	-45,43
$\text{Li}^+ + \text{EC} + \text{MEC} \rightarrow \text{Li}^+\text{MECEC}$	-88,23	-85,86
$\text{Li}^+ + 2\text{EC} \rightarrow \text{Li}^+(\text{EC})_2$	-91,67	-90,12
$\text{Li}^+ + 2\text{MEC} \rightarrow \text{Li}^+(\text{MEC})_2$	-86,00	-81,02

Nos estudos teóricos realizados por R. L. Jarek et al. sobre a solvatação do cátion Li^+ pela acetona, tetrahydrofurano e dietil-éter em fase gasosa com o nível de teoria HF/6-311+G**, obtiveram para a correção da energia devido ao erro de superposição de bases pelo método de counterpoise um valor menor do que 1 kcal/mol [88]. A correção de BSSE calculada nesta seção para a coordenação competitiva do Li^+ é cerca de 3 Kcal/mol para o nível de teoria B3LYP/6-31G** e menor do que 0,7 Kcal/mol para o nível de teoria B3LYP/6-31+G**, *i.e.*, a adição de uma função difusa ao conjunto de base diminui a correção de BSSE.

Os resultados dos cálculos apresentados aqui para os íon Li^+ solvatados e separados mostram que energeticamente o EC é favorecido na coordenação com o Li^+ na primeira esfera de coordenação, em relação ao MEC. Este favorecimento, a nível B3LYP/6-31+G** é, em média, cerca de 5 Kcal/mol.

CAPÍTULO IV

FTALOCIANINA DE ALUMÍNIO,

FTALOCIANINA DE SILÍCIO

E

METAL FTALOCIANINAS

IV-1. INTRODUÇÃO

Neste capítulo são descritos os resultados dos estudos computacionais para a ftalocianina de alumínio (AlPc^{+1}), halogênio-alumínio-ftalocianinas (XAlPc , $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ e I), ftalocianina de silício (SiPc^{+2}), halogênio-silício-ftalocianina (XSiPc , $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$) e metal-ftalocianinas (MPc , $\text{M} = \text{Sc}, \text{Cr}, \text{TiO}, \text{VO}, \text{Mn}, \text{Cu}$ e Zn). Neste estudo, também foram abordadas as interações dos gases CO e N_2 com as ftalocianinas de alumínio e silício. Os estudos para os compostos XAlPc e XSiPc , bem como as respectivas interações com os gases, foram feitos usando a teoria do funcional da densidade com o método híbrido B3LYP. Os procedimentos destes cálculos são similares aos descritos na introdução do capítulo III.

As geometrias iniciais foram obtidas usando o método AM1 ou PM3 contidos no pacote computacional Gaussian 98 com imposição da simetria característica de cada composto em estudo. A imposição de simetria nesta fase inicial é necessária, pois os métodos semi-empíricos AM1 e PM3 mostraram-se incapazes de prever as simetrias $\text{D}_{4\text{H}}$ e $\text{C}_{4\text{V}}$ características destes compostos, pois os subseqüentes cálculos das frequências vibracionais apresentavam sempre uma frequência negativa de alta intensidade duplamente degenerada correspondendo ao estiramento assimétrico $\text{C}^{\xi}\text{-N}^{\beta}$ ao se empregar os métodos AM1 ou PM3 (a figura IV-2.1 mostra a nomenclatura adota), mostrando que a estrutura geométrica não se encontrava em um ponto de energia mínima. O método Hartree-Fock, com os conjuntos de bases 3-21G, 6-31G e 6-31G*, também mostrou ser incapaz de descrever as geometrias das ftalocianinas em estudo, produzindo sempre uma frequência imaginária de alta intensidade.

As ftalocianinas são sistemas com cerca de 18 elétrons π , e em sistemas com muitos elétrons π a correlação eletrônica é importante. Assim, a incapacidade destes métodos em prever a geometria das ftalocianinas é atribuída a deficiência dos mesmos em não tratar explicitamente a correlação eletrônica. A teoria do funcional da densidade com os conjuntos de bases 3-21G, 6-31G e 6-31G* descreve bem as geometrias, não produzindo nenhuma frequência imaginária como pode ser visto na análise dos espectros vibracionais apresentados neste capítulo mais adiante. Para os átomos de Br e I usou-se o conjunto de base pVTZ de Sadlej [98,99], pois a base 6-31G não está definida para estes átomos. Devido ao grande

número de átomos presentes nas ftalocianinas e as nossas limitações computacionais não foi possível usar um conjunto de base maior do que a 6-31G* nos cálculos das geometrias e maior do que 6-31G nos cálculos das frequências vibracionais.

No estudo das metal-ftalocianinas usou-se, principalmente, o método semi-empírico INDO (Intermediate Neglect of Differential Overlap) [90,91] implementado no programa ZINDO. Este programa tem apresentado bons resultados para o cálculo de propriedades moleculares envolvendo a primeira fila dos metais de transição [92,93,94]. A versão empregada foi a 3.5, usando a interface gráfica Cerius² 3.8 desenvolvida pela Molecular Simulation Inc. (MSI). Os cálculos foram realizados em uma plataforma Silicon Graphics ORIGIN 2000, com dois processadores R-10000.

O Hamiltoniano empregado para a otimização molecular foi o ZINDO/1 [95], com a aproximação ROHF (**R**estric **O**pen-Shell **H**artree-**F**ock) para os estados com multiplicidade maior do que o singleto. Para o estado singleto, foi usada a aproximação RHF (**R**estric **H**artree-**F**ock). As otimizações moleculares usando o programa ZINDO 3.8 foram feitas usando o algoritmo BFGS (Broyden Fletcher Goldfarb Shanno) com o procedimento de atualização da Hessiana e com critério de convergência de 10^{-8} .

Todos os cálculos de CI foram feitos com a ajuda do hamiltoniano ZINDO/S [96] usando a mesma multiplicidade empregada durante a otimização. Para estados com multiplicidades maiores do que o singleto, foi usado o Rummel CI. Simetria foi incluída nos cálculos e somente monoexcitações foram usadas.

IV-2. FTALOCIANINA DE ALUMÍNIO (AlPc^+) E SEUS DERIVADOS HALOGENADOS

Nesta seção são descritos os resultados dos cálculos de natureza *ab initio* realizados para a ftalocianina de alumínio (AlPc) e para as ftalocianinas de alumínio com monosubstituição axial (XAlPc) e com bisubstituição axial (X_2AlPc), onde $\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{O}, \text{CO}, \text{N}_2$.

As ftalocianinas de alumínio são atualmente largamente estudadas por causa das suas potencialidades para aplicações tecnológicas [16,21,22,23,24]. Entretanto, não são muitos os cálculos químico-quânticos encontrados para estes compostos. A presente seção tem por objetivo descrever teoricamente os parâmetros geométricos, a estrutura eletrônica, os espectros de UV/visível e os espectros de infravermelho para as ftalocianinas de alumínio e seus derivados acima mencionados. Neste estudo o átomo de alumínio possui estado de oxidação +3 e a ftalocianina é considerada como um diânion (Pc^{2-}). A estrutura geométrica e a nomenclatura adotada no presente trabalho encontram-se ilustradas na figura IV-2.1.

Figura IV-2.1. Geometria $\text{D}_{4\text{h}}$ encontrada para a AlPc^{+1} usando o método B3LYP/6-31G*.

IV-2.1. Geometrias das ftalocianinas de alumínio

As geometrias completamente otimizadas dos derivados halogenados da ftalocianina de alumínio são mostradas na figura IV-2.2. A tabela IV-2.1 mostra os resultados dos cálculos obtidos para as distâncias interatômicas para a ftalocianina de alumínio (AlPc^{+1}) e para as ftalocianinas de alumínio coordenado com os ânions F^- , Cl^- , Br^- , I^- e O^{2-} . Todos os cálculos foram feitos usando a teoria do funcional da densidade com o método híbrido B3LYP. O conjunto de base 6-31G* foi usado para os átomos de Al, C, N, H, F e Cl. Como esse conjunto de base não está definido para os átomos de Br e I, usou-se para estes átomos o conjunto de base de tamanho médio pVTZ de Sadlej [98,99].

Como todas as ftalocianinas descritas na tabela IV-2.1 apresentam simetrias $\text{D}_{4\text{H}}$ ou $\text{C}_{4\text{V}}$, são listados apenas alguns parâmetros selecionados, sendo que os demais são gerados por operações de rotação ou reflexão. A distância $\text{Al}\cdots\text{N}^\alpha$ calculada para AlPc^{+1} foi de 1,922Å. Este valor é bastante similar aos valores calculados para as halogênios-alumínio-ftalocianinas. Um valor ligeiramente mais alto (2,045Å) é calculado para o composto O- AlPc^{-1} , devido ao distanciamento do átomo de alumínio em relação ao plano molecular por causa da ligação com o átomo de oxigênio.

Tabela IV-2.1. Distâncias interatômicas calculadas para AlPc^{+1} e XPc ($\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{O}$) usando o método B3LYP/6-31G*.

	AlPc^{+1}	FAlPc	ClAlPc	BrAlPc	IAlPc	OAlPc^{-1}
$\text{X}\cdots\text{Al}$		1.684	2.175	2.354	2.603	1.666
$\text{Al}\cdots\text{Plano}$	0,000	0,509	0,410	0,237	0,044	0,669
$\text{Al}\cdots\text{N}^\alpha$	1,922	1,994	1,989	1,988	1,986	2,045
$\text{N}^\alpha - \text{C}^\xi$	1,398	1,382	1,382	1,383	1,384	1,376
$\text{C}^\xi - \text{N}^\beta$	1,318	1,322	1,322	1,322	1,322	1,324
$\text{C}^\xi - \text{C}^\delta$	1,444	1,453	1,452	1,453	1,452	1,457
$\text{C}^\delta - \text{C}^\varphi$	1,398	1,396	1,396	1,397	1,397	1,396
$\text{C}^\varphi - \text{C}^\eta$	1,392	1,392	1,393	1,393	1,393	1,394
$\text{C}^\eta - \text{H}^\gamma$	1,086	1,086	1,086	1,086	1,086	1,088
$\text{C}^\varphi - \text{H}^\lambda$	1,085	1,085	1,085	1,085	1,085	1,086
$\text{Al}\cdots\text{N}^\alpha - \text{C}^\xi$	126,68	125,61	125,68	125,73	125,74	124,70
$\text{N}^\alpha - \text{C}^\xi - \text{N}^\beta$	126,96	127,52	127,53	127,48	127,49	127,82
$\text{C}^\xi - \text{N}^\beta - \text{C}^\mu$	122,72	122,40	122,37	122,46	122,40	122,04
$\text{C}^\xi - \text{C}^\delta - \text{C}^\varphi$	131,82	132,29	132,25	132,25	132,21	132,62
$\text{C}^\delta - \text{C}^\varphi - \text{C}^\eta$	117,29	117,50	117,49	117,31	117,46	117,36

A figura IV-2.2 compara graficamente as distâncias $X\cdots\text{Al}$ e $\text{Al}\cdots\text{Plano}$, onde $X=\text{O}$, F , Cl , Br , I e o Plano é aquele que contém a molécula de ftalocianina. Observa-se que as menores distâncias são calculadas para $\text{O}\cdots\text{Al}$ e $\text{F}\cdots\text{Al}$. Nota-se um aumento gradativo da distância $X\cdots\text{Al}$ à medida que se aumenta o número atômico dos halogêneos atingindo o valor máximo ($2,603\text{\AA}$) para a distância $\text{I}\cdots\text{Al}$, sendo o iodo o átomo de maior raio atômico entre os halogênios estudados.

Comportamento inverso ocorre para a distância alumínio-plano, *i.e.*, as maiores distâncias $\text{Al}\cdots\text{Plano}$ são calculadas para os compostos OAlPc^{-1} e FAlPc . Este fato se deve provavelmente a maior eletronegatividade dos ânions F^{-} e O^{-2} . O átomo de alumínio praticamente não se desloca do plano molecular na ftalocianina IAIPc .

Figura IV-2.2. Comparação gráfica das distâncias interatômicas $\text{Al}\cdots\text{X}$ e $\text{Al}\cdots\text{plano}$, onde $X=\text{O}$, F , Cl , Br , I .

Figura IV-2.3. Geometrias das ftalocianinas otimizadas com o método B3LYP/6-31G*.

Para o caso das ftalocianinas de alumínio coordenadas com dois halogenetos, os cálculos apontam para um aumento da distância $F\cdots Al$ em cerca de 3,56% para o composto F_2AlPc^{-1} em relação ao composto $FAlPc$ e um aumento para a distância $Cl\cdots Al$ em cerca de 8,18% para o composto Cl_2AlPc^{-1} em relação ao $ClAlPc$. Com relação ao composto $F-ClAlPc^{-1}$, observa-se que a distância $Cl\cdots Al$ é cerca de 38,21% maior do que a distância $F\cdots Al$, a qual é de 1,735Å. Além disso, nota-se uma projeção do átomo de alumínio para fora do plano de 0,186Å em direção ao átomo de flúor. Este fato se deve provavelmente a maior eletronegatividade e ao menor raio atômico do átomo de flúor. Estes resultados podem ser vistos na tabela IV-2.2.

Verifica-se, a partir dos dados das tabelas IV-2.1 e IV-2.2, que a inserção do átomo de alumínio no centro da ftalocianina, bem como as respectivas coordenações do alumínio com os ânions halogenetos e O^{-2} , não afeta os parâmetros geométricos dos anéis pirrólicos e dos anéis benzênicos que estão ligados ao pirrol.

A coordenação da ftalocianina de alumínio com os gases CO e N_2 também foi investigada usando a teoria do funcional da densidade com o método híbrido B3LYP/6-31G*. A análise energética destas coordenações é apresentada nesta seção mais adiante. Experimentalmente se verifica que o átomo da molécula de CO que coordena com os metais é o carbono [108]. Assim, o presente trabalho analisou a interação da molécula de CO com a $AlPc^{+1}$ com o carbono ligando-se ao alumínio.

Tabela IV-2.2. Distâncias interatômicas e ângulos calculados para X_2Pc ($X=F, Cl$) usando o nível de teoria B3LYP/6-31G*.

	F_2AlPc^{-1}	Cl_2AlPc^{-1}	$FClAlPc^{-1}$
$F \cdots Al$	1,744		1,735
$Cl \cdots Al$		2,353	2,398
$Al \cdots Plano$	0,000	0,000	0,186
$Al \cdots N^\alpha$	1,994	1,978	1,986
$N^\alpha - C^\xi$	1,364	1,368	1,366
$C^\xi - N^\beta$	1,332	1,328	1,30
$C^\xi - C^\delta$	1,465	1,461	1,462
$C^\delta - C^\phi$	1,394	1,394	1,394
$C^\phi - C^\eta$	1,396	1,395	1,395
$C^\eta - H^\gamma$	1,087	1,087	1,087
$C^\phi - H^\lambda$	1,086	1,086	1,086
$Al \cdots N^\alpha - C^\xi$	125,06	125,33	125,22
$N^\alpha - C^\xi - N^\beta$	128,04	128,02	128,02
$C^\xi - N^\beta - C^\mu$	123,79	123,29	123,36
$C^\xi - C^\delta - C^\phi$	132,70	132,51	132,97
$C^\delta - C^\phi - C^\eta$	117,97	117,87	117,89

Os dados listados na tabela IV-2.2 para a coordenação do CO com a $AlPc^{+1}$ mostram que a distância $C \cdots Al$ calculada usando o método B3LYP/6-31G* é de 2,257Å. A coordenação com a molécula de CO produz um pequeno deslocamento de 0,084Å do átomo de alumínio para fora do plano. A distância C-O calculada com o presente nível de teoria é de 1,129Å. A coordenação do gás CO com a $AlPc^{+1}$ formando o complexo $COAlPc^{+1}$ não modifica os valores dos parâmetros geométricos da $AlPc^{+1}$. A análise da complexação de duas moléculas de CO com a $AlPc^{+1}$ mostra que a distância $C \cdots Al$ de 2,352Å no complexo $(CO)_2AlPc^{+1}$ é 4,21% maior do que a calculada no complexo $COAlPc^{+1}$.

Tabela IV-2.2. Parâmetros geométricos calculados para XAlPc e X₂Pc (X=NO,CO) usando o nível de teoria B3LYP/6-31G*.

	N ₂ AlPc ⁺¹	(CO)AlPc ⁺¹	(N ₂) ₂ AlPc ⁺¹	(CO) ₂ AlPc ⁺¹
N···N	1,103		1,104	
O···C		1,129		1,130
N···Al	2,323		2,481	
C···Al		2,257		2,352
Al···Plano	0,015	0,084	0,000	0,000
Al···N ^α	1,929	1,936	1,931	1,941
N ^α - C ^ξ	1,396	1,395	1,394	1,392
C ^ξ - N ^β	1,319	1,320	1,320	1,322
C ^ξ - C ^δ	1,445	1,445	1,445	1,447
C ^δ - C ^φ	1,398	1,398	1,398	1,398
C ^φ - C ^η	1,392	1,392	1,392	1,392
C ^η - H ^γ	1,086	1,086	1,086	1,086
C ^φ - H ^λ	1,085	1,085	1,086	1,085
Al···N ^α - C ^ξ	126,57	126,51	126,40	126,30
N ^α - C ^ξ - N ^β	127,05	127,08	127,10	127,15
C ^ξ - N ^β - C ^μ	122,73	122,78	122,20	122,15
C ^ξ - C ^δ - C ^φ	131,87	131,89	131,90	131,94
C ^δ - C ^φ - C ^η	117,31	117,32	117,31	117,31

A distância N···Al calculada no complexo (N₂)AlPc⁺¹ é de 2,323Å, sendo 2,92% maior do que a distância C···Al observada no complexo COAlPc⁺¹. Novamente, a complexação do gás N₂ com a AlPc⁺¹ não altera os parâmetros geométricos da AlPc⁺¹ de modo significativo. Com relação à coordenação de duas moléculas de N₂ com a AlPc⁺¹ formando o complexo (N₂)₂AlPc⁺¹, observa-se um aumento da distância N₂···Al em cerca de 6,80% quando comparado com o complexo N₂AlPc⁺¹. Isto leva a supor que a ligação de uma molécula do N₂ no complexo (N₂)AlPc⁺¹ é mais forte do que a ligação do gás nitrogênio com o átomo de alumínio no complexo (N₂)₂AlPc⁺¹.

IV-2.2. Análise populacional das ftalocianinas de alumínio

A tabela IV-2.3 apresenta as cargas atômicas derivadas da análise populacional de Mülliken usando o método B3LYP/6-31G*. As cargas atômicas são importantes na análise das intensidades de infravermelho, empacotamento molecular em cristais, simulações de dinâmica molecular, etc. Carga não é um observável da função de onda e, portanto, algum esquema de partilhamento eletrônico deve ser adotado. O mais popular esquema de partilhamento é o proposto por Mülliken. Apesar de uma certa arbitrariedade, as idéias de cargas pontuais centradas em núcleos atômicas têm sido bastante empregadas pelos químicos na análise qualitativa de uma grande variedade de fenômenos físico-químicos. Uma das vantagens das cargas de Mülliken é que elas podem ser obtidas como um subproduto de um cálculo SCF sem nenhum custo computacional adicional.

A análise comparativa dos dados da tabela IV-2.3 exige uma certa cautela, pois a função de base centrada nos átomos de Br e I para os compostos BrAlPc e IAlPc é a base de Sadlej pVTZ, a qual é um pouco maior do que a 6-31G*. A presença dos contra íons de halogênios ou O^{2-} não afeta a distribuição de cargas sobre os anéis pirrólicos e benzênicos da ftalocianina de alumínio. Entre as espécies neutras com um substituinte halogeneto na posição axial, a carga sobre o átomo de alumínio sofre uma variação de 27% entre o menor valor (0,85) calculado para ClAlPc e o maior valor (1,08) computado para BrAlPc. Os compostos F_2AlPc^{-1} , Cl_2AlPc^{-1} e $FClAlPc^{-1}$ são negativamente carregados. Com relação ao composto F_2AlPc^{-1} , os resultados dos cálculos das cargas de Mülliken obtidos com o método B3LYP/6-31G* mostram que os valores das cargas sobre os átomos de flúor não se alteram, quando comparados com o átomo de flúor no composto FAlPc. Uma parte da carga negativa adicionada sobre o composto dirige-se para o átomo de alumínio diminuindo seu valor de 0,94 para 0,80. O restante da carga espalha sobre a ftalocianina. No caso do composto Cl_2AlPc^{-1} , observa-se que as cargas sobre os átomos de cloro são 62,86% mais negativas do que às observadas no átomo de cloro no composto ClAlPc. Para o composto $FClAlPc^{-1}$, nota-se comportamento similar, *i.e.*, a carga sobre o flúor é similar à observada no composto FAlPc, enquanto que a carga sobre o cloro é cerca de 63% mais negativa do que à observada no composto ClAlPc. Ao combinar o ânion oxigênio (O^{2-}) com a $AlPc^{+1}$ para formar o composto $OAlPc^{-1}$ observa-se uma forte transferência eletrônica do oxigênio para o metal alumínio, fazendo com que a carga positiva sobre o alumínio reduza de 0,94

(AlPc⁺¹) para 0,72 (OAlPc⁻¹). Como já salientado, a comparação das cargas sobre os átomos de Br e I com os outros halogêneos é dificultada, pois a base sobre estes átomos não é a mesma que foi usada nos demais halogêneos.

Tabela IV-2.3. Cargas atômicas derivadas da análise populacional de Mülliken usando o nível de teoria B3LYP/6-31G* para XAlPc e X₂AlPc⁻¹ (X=F,Cl,Br,I,O).

	AlPc ⁺¹	FAIPc	ClAlPc	BrAlPc	IAlPc	OAlPc ⁻¹	F ₂ AlPc ⁻¹	Cl ₂ AlPc ⁻¹	FCIAlPc ⁻¹
F		-0,41					-0,45		-0,42
Cl			-0,35					-0,57	-0,58
Br				-0,60					
I					-0,46				
O						-0,61			
Al	0,94	0,94	0,85	1,08	0,94	0,72	0,80	0,81	0,82
N ^α	-0,67	-0,67	-0,65	-0,58	-0,59	-0,65	-0,58	-0,58	-0,58
C ^ξ	0,49	0,49	0,49	0,38	0,37	0,49	0,49	0,49	0,50
N ^β	-0,53	-0,56	-0,55	-0,42	-0,42	-0,58	-0,58	-0,58	-0,58
C ^δ	0,08	0,07	0,07	0,08	-0,08	0,07	0,07	0,07	0,07
C ^φ	-0,17	-0,18	-0,18	-0,18	-0,17	-0,19	-0,19	-0,19	-0,18
C ^η	-0,13	-0,13	-0,13	-0,13	-0,13	-0,14	-0,13	-0,13	-0,14
H ^γ	0,17	0,14	0,14	0,14	0,14	0,11	0,11	0,11	0,12
H ^λ	0,17	0,16	0,16	0,16	0,16	0,13	0,14	0,14	0,13

As ordens de ligação fornecem uma idéia da força de interação entre os átomos, *i. e.*, quanto maior a ordem de ligação maior é a densidade eletrônica entre os átomos envolvidos na ligação e, portanto, maior é a força com que os átomos estão ligados. Os resultados dos cálculos para as ordens de ligação utilizando a análise populacional de Mülliken calculadas com o programa ZINDO, usando o método INDO/s sobre as geometrias otimizadas com o nível de teoria B3LYP/6-31G*, são apresentados na tabela IV-2.4. A ordem de ligação Al...N^α varia entre 0,54 e 0,75, ou seja, há a formação de uma ligação covalente simples Al...N^α. O valor de 0,75 é observado para AlPc⁺¹, mostrando que a presença de um contra íon ligado ao átomo de alumínio desloca sensivelmente a nuvem eletrônica da ligação Al...N^α para a nova ligação que se forma entre X e Al, sendo X=F, Cl, Br, I ou O.

As ordens de ligação observadas entre os átomos de halogênio (F, Cl, Br, I) e o alumínio apresentam um valor médio de 0,74, o que mostra ser esta uma ligação de natureza covalente simples. O menor valor é observado para o composto BrAlPc, com um valor de 0,70.

A ordem de ligação $O\cdots Al$ observada para o composto $OAlPc^{-1}$ é de 1,26, o que caracteriza uma forte ligação covalente simples, sendo mais forte do que as observadas entre os halogênios e o alumínio. No caso da coordenação da $AlPc^{+1}$ com dois ânions fluoreto formando o composto F_2AlPc^{-1} , os cálculos apontam para uma redução da ordem de ligação em torno de 27,40% quando comparado com o composto $FAlPc$. Este fato reflete na energia de ligação como será analisado mais adiante. No caso do composto Cl_2AlPc^{-1} , a redução da ordem de ligação $Cl\cdots Al$ em relação ao composto $ClAlPc$ é ainda maior, chegando a 37,66%. Observa-se também, que nos compostos $OAlPc^{-1}$, F_2AlPc^{-1} e Cl_2AlPc^{-1} ocorre uma sensível diminuição da ordem de ligação $Al\cdots N^\alpha$ quando comparado com a $AlPc^{+1}$. Na formação do composto $FClAlPc^{-1}$, os resultados dos cálculos mostram que a ordem de ligação $F\cdots Al$ é 57,89% maior do que a ordem de ligação calculada para $Cl\cdots Al$, *i.e.*, o cloro está mais fracamente ligado ao alumínio do que o átomo de flúor.

Tabela IV-2.4. Ordens de ligação derivadas da análise populacional de Mülliken para $XAlPc$ e X_2AlPc ($X=F, Cl, Br, I, O$) obtidas, usando o nível de teoria ZINDO/s//B3LYP/6-31G*.

	$AlPc^{+1}$	$FAlPc$	$ClAlPc$	$BrAlPc$	$IAlPc$	$OAlPc^{-1}$	F_2AlPc^{-1}	Cl_2AlPc^{-1}	$FClAlPc^{-1}$
$F\cdots Al$		0,73					0,53		0,60
$Cl\cdots Al$			0,77					0,48	0,38
$Br\cdots Al$				0,70					
$I\cdots Al$					0,74				
$O\cdots Al$						1,26			
$Al\cdots N^\alpha$	0,75	0,62	0,63	0,64	0,64	0,54	0,54	0,59	0,57
$N^\alpha - C^\xi$	1,18	1,22	1,22	1,22	1,22	1,25	1,27	1,26	1,27
$C^\xi - N^\beta$	1,38	1,34	1,37	1,37	1,37	1,36	1,36	1,36	1,36
$C^\xi - C^\delta$	1,13	1,11	1,11	1,11	1,11	1,10	1,10	1,10	1,10
$C^\delta - C^\phi$	1,35	1,36	1,32	1,36	1,36	1,37	1,36	1,36	1,36
$C^\phi - C^\eta$	1,48	1,48	1,48	1,48	1,48	1,47	1,46	1,46	1,46
$C^\eta - H^\gamma$	0,98	0,98	0,98	0,98	0,98	0,98	0,98	0,98	0,98
$C^\phi - H^\lambda$	0,98	0,98	0,98	0,98	0,98	0,98	0,98	0,98	0,98

As cargas atômicas derivadas da análise populacional de Mülliken usando o método B3LYP/6-31G* para a interação do composto $AlPc^{+1}$ com os gases CO e N_2 são mostradas na tabela IV-2.5. As cargas calculadas para os átomos de nitrogênio no gás N_2 são aproximadamente iguais a zero. No caso do CO, o cálculo das cargas com este nível de teoria

indica uma polarização da molécula de CO. Entretanto, a carga negativa é calculada sobre o átomo de oxigênio. Cálculos mais precisos [107] mostram que a carga negativa sobre a molécula de CO encontra-se sobre o átomo de carbono e não sobre o oxigênio como mostra nossos cálculos. Para melhor descrever este tipo de sistema é necessário incluir funções difusas.

A coordenação do composto AlPc^{+1} com os gases N_2 e CO não modifica a distribuição das cargas atômicas sobre os anéis pirrólicos e benzênicos em relação à ftalocianina de alumínio, como pode ser visto na tabela IV-2.5.

A ordem de ligação calculada para a ligação N-N (gás) é de 2,97 no complexo $\text{N}_2\text{AlPc}^{+1}$, o que caracteriza uma ligação tripla entre os nitrogênios. O valor obtido para a ordem de ligação $\text{N}\cdots\text{Al}$ entre o gás N_2 e o átomo de alumínio é de 0,36, o que mostra a formação de uma fraca ligação simples. Para a coordenação com duas moléculas de N_2 formando o complexo $(\text{N}_2)_2\text{AlPc}^{+1}$, a ordem de ligação entre N_2 e o alumínio sofre uma redução de 33,33% em relação ao complexo $\text{N}_2\text{AlPc}^{+1}$. A ordem de ligação resultante da coordenação de uma molécula de CO com a AlPc^{+1} é cerca de 33% maior do que o valor observado na ordem de ligação $\text{N}_2\cdots\text{Al}$ para o complexo $\text{N}_2\text{AlPc}^{+1}$. Ao se considerar a coordenação com duas moléculas de CO, a ordem de ligação $\text{C}\cdots\text{Al}$ sofre uma redução de 41% em relação à coordenação com uma única molécula de CO.

Tabela IV-2.5. Cargas atômicas derivadas da análise populacional de Müliken para XAlPc e X_2AlPc ($\text{X}=\text{NO},\text{CO}$) obtidas, usando o nível de teoria B3LYP/6-31G*.

	$\text{N}_2\text{AlPc}^{+1}$	$(\text{CO})\text{AlPc}^{+1}$	$(\text{N}_2)_2\text{AlPc}^{+1}$	$(\text{CO})_2\text{AlPc}^{+1}$
N	0,03		0,02	
N*	0,06		0,04	
C [#]		0,35		0,35
O		-0,15		-0,17
Al	0,96	0,89	0,99	0,85
N ^α	-0,67	-0,67	-0,66	-0,66
C ^ξ	0,48	0,47	0,47	0,46
N ^β	-0,53	-0,53	-0,53	-0,53
C ^δ	0,08	0,08	0,08	0,08

C[#] carbono ligado ao alumínio; N* nitrogênio ligado ao alumínio.

Tabela IV-2.6. Ordens de ligação derivadas da análise populacional de Mülliken para XAlPc e X₂AlPc (X=NO,CO) obtidas, usando o nível de teoria ZINDO/s//B3LYP/6-31G*.

	N ₂ AlPc ⁺¹	(N) ₂ AlPc ⁺¹	(CO)AlPc ⁺¹	(CO) ₂ AlPc ⁺¹
N-N	2,97	2,98		
C [#] ...O			2,60	2,58
C [#] ...Al			0,48	0,34
N...Al	0,36	0,24		
Al...N ^α	0,69	0,67	0,68	0,64
N ^α - C ^ξ	1,19	1,19	1,19	1,19
C ^ξ - N ^β	1,38	1,38	1,38	1,38

*Nitrogênio ligado ao átomo de alumínio, **Oxigênio ligado ao átomo de alumínio, [#]Carbono do gás CO.

Figura IV-2.4. Comparação gráfica das energias dos orbitais HOMO e LUMO da ftalocianina de alumínio e seus derivados.

As energias dos orbitais de fronteira (HOMO e LUMO), obtidas usando o programa ZINDO (com o método semi-empírico INDO/s) sobre as geometrias otimizadas com o método B3LYP/6-31G*, são listadas na tabela IV-2.7. Uma comparação gráfica entre as energias destes orbitais pode ser vista na figura IV-2.4. A diferença de energia LUMO-HOMO mantém-se aproximadamente constante para todos os compostos com um valor em torno de

3,8 eV. Os valores mais baixos para as energias do HOMO são observados para os compostos AlPc^{+1} , FAlPc , ClAlPc , BrAlPc , IAlPc , COAlPc^{+1} , $(\text{CO})_2\text{AlPc}^{+1}$, $\text{N}_2\text{AlPc}^{+1}$, $(\text{N}_2)_2\text{AlPc}^{+1}$. Estes valores são calculados em aproximadamente -8,26 eV. Os valores mais altos (aproximadamente -2,63 eV) para a energia do HOMO são obtidos para os compostos $\text{F}_2\text{AlPc}^{+1}$ e $\text{Cl}_2\text{AlPc}^{+1}$. Estes compostos são, também, os únicos que apresentam a energia do LUMO positiva.

Tabela IV-2.7. Energias dos orbitais de fronteira calculados usando o programa ZINDO/s sobre as geometrias otimizadas usando o método B3LYP/6-31G*. Os valores das energias são dados em eV.

	E_{HOMO}	E_{LUMO}	$E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$
AlPc^{+1}	-0,303421	-0,162500	3,835
FAlPc	-0,200648	-0,057599	3,893
ClAlPc	-0,204062	-0,061082	3,891
BrAlPc	-0,206663	-0,063784	3,888
IAlPc	-0,207377	-0,064492	3,888
$\text{F}_2\text{AlPc}^{+1}$	-0,096818	0,049507	3,982
$\text{Cl}_2\text{AlPc}^{+1}$	-0,107704	0,038045	3,966
COAlPc^{+1}	-0,300153	-0,159451	3,829
$(\text{CO})_2\text{AlPc}^{+1}$	-0,299508	-0,158849	3,828
$\text{N}_2\text{AlPc}^{+1}$	-0,300040	-0,159189	3,833
$(\text{N}_2)_2\text{AlPc}^{+1}$	-0,298790	-0,157735	3,838

IV-2.3. Energias relativas de interação da AlPc^+ com os halogêneos

Nesta subseção são analisadas as forças de interações relativas entre os ânions halogenetos (F^- , Cl^- , Br^- e I^-) e a ftalocianina de alumínio. A força desta interação pode ser obtida (aproximadamente), calculando a energia de ligação para a formação dos respectivos complexos XAlPc , onde $\text{X}=\text{F}$, Cl , Br e I . Aqui são apresentados dois níveis de cálculos para a energia de interação (ligação): o primeiro foi obtido com o nível de teoria B3LYP/6-31G, no qual fez-se um cálculo de frequências obtendo a energia do ponto zero de vibração (ZP-VE). A energia de ligação incluindo o ponto zero de vibração será denotada aqui por ΔE^{ZPVE} . O segundo cálculo da energia de interação foi feito com o nível de teoria B3LYP/6-31G*, *i.e.*, foi incluída uma função de polarização sobre os átomos pesados com

o objetivo de melhor descrever as ligações. Devido ao custo computacional, neste segundo nível de teoria não foi possível incluir a computação das frequências vibracionais e, consequentemente, a energia de ligação não inclui a energia do ponto zero. Este segundo nível de cálculo para a energia de interação será denotado por ΔE . As energias de ligação (interação) foram obtidas de modo similar ao procedimento empregado no estudo da coordenação do cátion lítio pelo MEC realizado no capítulo III, *i.e.*,

$$\Delta E = E(X_n\text{AlPc}) - E(X_{n-1}\text{AlPc}) - E(X), \quad \text{Eq. IV-2.1}$$

onde ΔE representa a energia de interação, E representa a energia calculada com a teoria do funcional da densidade, n o número de átomos e $X = \text{F}^-$, Cl^- , Br^- , I^- , N_2 e CO . A reação de formação usada na equação IV-2.1 é dada por:

Como a quantidade de ligações formadas em cada reação é igual e as ligações formadas apresentam naturezas similares, espera-se que a ordem relativa das energias de interação esteja razoavelmente correta.

As tabelas IV-2.8 e IV-2.9 mostram os resultados dos cálculos para as energias de ligação sem correção ZPVE (ΔE), com correção ZPVE (ΔE^{ZPVE}) e entalpias (ΔH) de formação usando o nível de teoria B3LYP com os conjuntos de bases 6-31G, 6-31G* e Sadlej pVTZ. O efeito da correção ZPVE sobre as energias das reações é pequeno comparativamente com a ordem de grandeza das energias de interação. A maior correção ZPVE é obtida para a reação (a) da tabela IV-2.9, onde a energia é corrigida em 1,09 Kcal/mol sem escalamento para o nível de teoria B3LYP/6-31G. As outras reações de formação apresentam correções ZPVE sem escalamento inferior a 0,5 Kcal/mol. Este valor baixo da correção ZPVE já era esperado, pois em cada reação há a formação de apenas uma nova ligação. A maior correção ZPVE calculada para a reação $\text{F}^- + \text{AlPc}^{+1} \rightarrow \text{FAlPc}$ se deve ao fato do flúor estar mais fortemente ligado ao alumínio do que os outros halogêneos.

A adição do ânion F^- ao complexo AlPc^{+1} , com o fluoreto ligando-se ao alumínio na posição axial é mais favorável do que a adição do ânion cloreto (Cl^-) ao AlPc^{+1} em aproximadamente 90 Kcal/mol para o nível de teoria B3LYP/6-31G. Este favorecimento sobe para 94,22 Kcal/mol quando se usa o conjunto de base 6-31G*. A adição do ânion Br^- ao composto AlPc^{+1} é cerca de 11 Kcal/mol mais favorável do que a adição do ânion I^- ,

resultados obtidos com o nível de teoria DFT/B3LYP com os conjuntos de base 6-31G* para os átomos de H, C, N e Al e com o conjunto de base Sadlej pVTZ sobre os átomos Br e I. A adição de um segundo ânion fluoreto ao composto FAIPc formando o composto F_2AlPc^{-1} , é aproximadamente 80 Kcal/mol mais favorável do que a adição do Cl^{-} ao FAIPc para formar o complexo $ClFAIPc^{-1}$. O favorecimento sobe para 85,16 Kcal/mol ao se adicionar uma função de polarização no conjunto de base.

Tabela IV-2.8. Energias calculadas em hartree usando o método B3LYP com os conjuntos de bases 6-31G e 6-31G*. Para os átomos de Br e I usou-se a base sadlej pVTZ.

	B3LYP/(6-31G ou Sadlej para o Br e I)				B3LYP/6-31G*
	E	E ^{ZPVE}	H	G	E
F^{-1}	-99,752968	-99,752968	-99,750608	-99,767127	-99,7540888
Cl^{-1}	-460,248732	-460,248732	-460,246371	-460,263754	-460,252233
Br^{-1}	-2574,243914	-2574,243914	-2574,241554	-2574,260090	
I^{-1}	-6920,550079	-6920,550079	-6920,547719	-6920,566927	
N_2	-109,4710409	-109,465682	-109,462377	-109,484154	-109,5241291
CO	-113,259179	-113,254471	-113,251166	-113,273640	-113,3094543
Al^{+3}	-240,386128	-240,386128	-240,383768	-240,400784	-240,3871935
Pc^{-2}	-1666,604865	-1666,196274	-1666,168293	-1666,252407	-1667,1001643
$AlPc^{+1}$	-1909,048882	-1908,627116	-1908,599653	-1908,680653	-1909,5328438
FAIPc	-2009,154153	-2008,730662	-2008,701742	-2008,786406	-2009,6589308
ClAlPc	-2369,504420	-2369,081998	-2369,052623	-2369,138659	-2370,0069245
BrAlPc	-4483,926678	-4483,508282	-4483,478204	-4483,566342	
IAlPc	-8830,215181	-8829,796966	-8829,766705	-8829,855965	
F_2AlPc^{-1}	-2109,083687	-2108,660282	-2108,629886	-2108,716604	-2109,5992365
Cl_2AlPc^{-1}	-2829,811207	-2829,388912	-2829,357582	-2829,447034	-2830,3165542
$ClFAIPc^{-1}$	-2469,45130	-2469,028247	-2468,997412	-2469,086043	-2469,961660
N_2AlPc^{+1}	-2018,532168	-2018,103467	-2018,072635	-2018,162225	-2019,0657961
$(N_2)_2AlPc$	-2128,012314	-2127,577070	-2127,542591	-2127,640533	-2128,5958943
$COAlPc^{+1}$	-2022,326189	-2021,897805	-2021,867139	-2021,956579	-2022,8603797
$(CO)_2AlPc^{+}$	-2135,598127	-2135,163472	-2135,129438	-2135,226437	-2136,1810726

E^{ZPVE} = Energia incluindo a energia ZPVE.

Quando o cloro já está ligado ao alumínio no composto ClAlPc, a adição de um ânion F^{-} para formar o complexo $ClFAIPc^{-1}$ é cerca de 85 Kcal/mol mais favorável do que a adição de um segundo ânion Cl^{-} formando o composto Cl_2AlPc^{-1} . Este favorecimento aumenta para cerca de 90 Kcal/mol quando é usado o conjunto de base 6-31G*.

Tabela IV-2.9. Energias das reações de formação em Kcal/mol usando a teoria do funcional da densidade.

Reação	B3LYP/(6-31G ou Sadlej pVTZ)			B3LYP/6-31G*
	ΔE	ΔE^{ZPVE}	ΔH	ΔE
a) $AlPc^{+1} + F^{-} \rightarrow FAlPc$	-221,07	-219,99	-220,56	-233,43
b) $AlPc^{+1} + Cl^{-} \rightarrow ClAlPc$	-129,77	-129,36	-129,64	-139,21
c) $AlPc^{+1} + Br^{-} \rightarrow BrAlPc$	-94,08			
d) $AlPc^{+1} + I^{-} \rightarrow IAlPc$	-82,99			
e) $FAlPc + F^{-} \rightarrow F_2AlPc^{-1}$	-110,80	-110,85	-111,41	-116,85
f) $FAlPc + Cl^{-} \rightarrow FClAlPc^{-1}$	-30,38	-30,66	-30,94	-31,69
g) $ClAlPc + Cl^{-} \rightarrow Cl_2AlPc^{-1}$	-36,43	-36,51	-36,76	-36,02
h) $ClAlPc + F^{-} \rightarrow FClAlPc^{-1}$	-121,68	-121,29	-121,85	-125,91

ΔE^{ZPVE} Energia interação incluindo a energia ZPVE calculada com o método B3LYP/6-31G.

IV-2.4. Energias de interação da $AlPc^{+}$ com os gases CO e N_2

A tabela IV-2.10 mostra os resultados dos cálculos para a nível de teoria B3LYP/6-31G* incluindo o efeito dos orbitais ghost (entre parênteses) para o cálculo do erro devido ao uso do conjunto de base não saturado. Os cálculos das energias de interação, incluindo os erros de BSSE, para a complexação da ftalocianina de alumínio com os gases, são apresentados na tabela IV-2.11. A correção da energia devido ao efeito de BSSE é, para todos os complexos, inferior a 3 Kcal/mol. A maior correção é calculada para o gás CO, no complexo $(CO)_2AlPc^{+1}$, com uma correção de 2,93 Kcal/mol.

Freqüentemente, o método de counterpoise superestima a correção da energia de interação [81]. Assim, as energias de interação calculadas sem correção e com correção de counterpoise podem ser consideradas como o limite inferior e superior, respectivamente [109]. A correção ZPVE para a energia de coordenação da $AlPc^{+}$ com o gás N_2 sem escalamento é inferior a 1 Kcal/mol. Para a coordenação com o gás CO, a correção ZPVE é de 1,2 Kcal/mol para a monocoordenação e de 0,98 para a bicoordenação. Estes valores, sem escalamento, são ligeiramente superestimados. Os resultados listados na tabela IV-2.11 mostram que a coordenação axial de uma molécula do gás N_2 com o átomo de alumínio da $AlPc^{+}$ (formando o complexo N_2AlPc^{+}) é, energeticamente, favorável. A energia de interação calculada com o nível de teoria B3LYP/6-31G* com correção de BSSE é de -

2,31Kcal/mol. Mesmo se incluir a correção ZPVE (estimada no máximo em 1 Kcal/mol) a coordenação é favorável, embora o favorecimento é baixo. A energia de coordenação para adição de uma segunda molécula de N₂ ao complexo (N₂)AlPc⁺¹ é de -0,72 kcal/mol para o nível de teoria B3LYP/6-31G* com correção BSSE. Se a este valor for adicionada a correção ZPVE, a reação (b) da tabela IV-2.11 não é favorável.

Tabela IV-2.10. Energias calculadas a nível B3LYP/6-31G* com correção de BSSE para a interação da AlPc⁺¹ com os gases CO e N₂. Os átomos entre parênteses foram substituídos por átomos “ghost”, *i.e.*, são colocados apenas os orbitais dos respectivos átomos. O efeito da correção de BSSE está listado na última coluna.

Complexos	Energia c/ BSSE (hartree)	ΔE^{cc} (Kcal/mol)
AlPc ⁺ (N ₂)	-1909,5345833	-1,09
AlPc ⁺ (CO)	-1909,5350009	-1,35
N ₂ (AlPc)	-109,5275272	-2,13
CO (AlPc)	-113,3139864	-2,84
CO (COAlPc)	-113,3141274	-2,93
N ₂ (N ₂ AlPc)	-109,5274849	-2,11
N ₂ AlPc ⁺ (N ₂)	-2019,067266	-0,92
COAlPc ⁺ (CO)	-2022,8624025	-1,27

A energia de coordenação de uma molécula do gás CO com a AlPc⁺ incluindo a correção de BSSE é de -7,15 Kcal/mol, a qual é 4,84 Kcal/mol mais favorável do que a coordenação com o N₂. A energia de coordenação resultante da adição de mais uma molécula de CO ao complexo (CO)AlPc⁺¹ formando o complexo (CO)₂AlPc⁺¹ é de -2,94 Kcal/mol. Vê-se que esta adição é favorável, mesmo se for considerado a energia ZPVE, a qual é estimada ser inferior a 1 Kcal/mol.

Tabela IV-2.11. Energias das reações de coordenação da AlPc^+ com os gases CO e N_2 . Todos os valores são dados em Kcal/mol.

Reação	B3LYP/6-31G			B3LYP/6-31G*	
	ΔE	ΔE^{ZPVE}	ΔH	ΔE	$\Delta E \text{ c/ BSSE}$
a) $\text{N}_2 + \text{AlPc}^+ \rightarrow \text{N}_2\text{AlPc}^+$	-7,68	-6,69	-6,65	-5,54	-2,31
b) $\text{N}_2 + \text{N}_2\text{AlPc}^+ \rightarrow (\text{N}_2)_2\text{AlPc}^+$	-5,71	-4,97	-4,76	-3,75	-0,72
c) $\text{CO} + \text{AlPc}^+ \rightarrow \text{COAlPc}^+$	-11,38	-10,18	-10,24	-11,35	-7,15
d) $\text{CO} + \text{COAlPc}^+ \rightarrow (\text{CO})_2\text{AlPc}^+$	-8,01	-7,03	-6,99	-7,05	-2,94

IV-2.5. Espectros UV/visível das ftalocianinas de alumínio

Nesta subseção são apresentados os resultados dos cálculos para os espectros UV/visível da ftalocianina de alumínio e seus respectivos complexos já mencionados anteriormente. Todos os cálculos de CI foram feitos utilizando o hamiltoniano ZINDO/S [96] sobre as geometrias otimizadas usando o método B3LYP/6-31G*. Simetrias moleculares foram incluídas nos cálculos e somente monoexcitações foram usadas. As transições eletrônicas calculadas foram selecionadas e somente aquelas que apresentaram maior peso (coeficiente) foram incluídas nas tabelas IV-2.12, IV-2.13, IV-2.14, IV-2.15 e IV-2.16. Peso aqui é entendido como sendo o quadrado do coeficiente do determinante correspondente a uma determinada monoexcitação. Em uma determinada transição calculada, ou estado CI, vários microestados CI são possíveis, sendo os de maior probabilidade, os que possuem maior peso. Os valores listados nas tabelas correspondem às transições com força do oscilador maior do que 0,01.

A primeira transição, chamada de banda Q (banda de mais baixa energia), ocorre ao redor de 14.000 cm^{-1} com intensidade relativamente alta. A natureza desta transição é do tipo $n_\pi \rightarrow \pi^*$ formada principalmente pela excitação HOMO $\rightarrow$ LUMO, em geral com um peso percentual acima de 80%. A posição dessa banda no espectro teórico, praticamente não sofre influência da substituição axial pelos halogênios, oxigênio ou pelos gases. Relativo a sua intensidade (força do oscilador), observa-se ligeiras flutuações de acordo com a substituição axial. O valor mais alto para a força do oscilador é previsto para o composto OAlPc^- . A região do espectro de 25.000 cm^{-1} a 40.000 cm^{-1} apresenta sensíveis variações de acordo com a substituição axial. Os resultados dos cálculos mostram que é possível,

pelo menos do ponto de vista teórico, identificar as várias ftalocianinas de alumínio com substituição axial, pois os espectros das mesmas são diferentes na região acima de 25.000cm^{-1} . Os dados das tabelas IV-2.12 – IV-2.16 mostram que, em geral, as transições que ocorrem abaixo de 30.000cm^{-1} são de natureza $n_{\pi} \rightarrow \pi^*$, enquanto que as transições que ocorrem acima de 30.000cm^{-1} apresentam, geralmente, caráter $\pi \rightarrow \pi^*$.

Figura IV-2.5. Espectros de UV/visível obtidos com o programa ZINDO/s.

Figura IV-2.6. Espectros de UV/visível obtidos com o programa ZINDO/s sobre as geometrias obtidas para o nível de teoria B3LYP/6-31G*.

Tabela IV-2.12. Orbitais excitados, energias e natureza das transições monoelétrônicas calculadas para a ftalocianina de alumínio e seus derivados.

	Orbitais excitados	Peso da transição (%)	Energia (cm ⁻¹)	Força do oscilador	Natureza da transição
AlPc ⁺¹	H → L	85	14057,9	0,90	n _π → π*
	H → L+6 H → L+7	40 47	30146,9	0,04	n _π → π*
	H-4 → L H-4 → L+1 H-1 → L+1	13 11 48	31882,0	1,21	π → π*
	H-4 → L H-4 → L+1 H-1 → L+1	18 25 33	32998,4	1,41	π → π*
	H-5 → L H-4 → L+1	65 12	34996,6	0,16	π → π*
	H-5 → L+1 H-8 → L+1	12 55	38826,8	0,02	π → π*
	H-9 → L H-8 → L+1	70 12	41482,8	0,11	π → π*
FAlPc	H → L	89	13967,4	0,88	n _π → π*
	H → L+4 H → L+5	73 24	28036,0	0,02	n _π → π*
	H-5 → L H-1 → L	28 27	31784,3	1,25	π → π*
	H-2 → L H → L+8	46 19	33220,1	0,27	π → π*
	H-5 → L+1 H-1 → L+1	19 40	34523,8	1,47	π → π*
	H-7 → L H-5 → L H-2 → L+1	20 21 22	38337,0	0,09	π → π*
F ₂ AlPc ⁻¹	H-1 → L+1 H → L	11 87	14162,8	0,86	n _π → π*
	H → L+4	95	25764,5	0,02	n _π → π*
	H-1 → L+1	65	29196,9	1,35	n _π → π*
	H-4 → L+1 H → L+9	15 54	33265,8	0,04	n _π → π*
	H-4 → L+1 H-5 → L+1	26 21	36054,2	1,096	π → π*
	H-5 → L+1 H → L+9	31 11	38212,2	0,57	π → π*
	H-9 → L+1 H-5 → L	33 19	40771,2	0,10	π → π*

Tabela IV-2.13. Continuação.

	Orbitais excitados	Peso da transição (%)	Energia (cm ⁻¹)	Força do oscilador	Natureza da transição
COAlPc ⁺¹	H → L+1	90	14063,0	0,89	n _π → π*
	H → L+6 H → L+7	18 69	30124,6	0,02	n _π → π*
	H-4 → L+1 H-1 → L+1	31 50	31863,7	0,45	π → π*
	H-4 → L+1 H-1 → L+1	23 56	32929,4	2,61	π → π*
	H-5 → L+1 H-5 → L H-8 → L	26 25 18	34464,6	0,06	π → π*
	H-8 → L+1 H-5 → L	37 32	37167,3	0,02	π → π*
	H-9 → L H-9 → L+1	45 21	39845,1	0,02	π → π*
	H-3 → L+3 H-2 → L+3	10 10	45876,7	0,53	π → π*
(CO) ₂ AlPc ⁺¹	H → L H → L+1	34 55	14027,3	0,88	n _π → π*
	H-1 → L H-1 → L+1	10 64	32620,7	3,14	π → π*
	H-7 → L H-5 → L	27 32	33951,7	0,03	π → π*
	H-8 → L H-4 → L+4 H-2 → L+3	17 13 21	46091,1	0,48	π → π*
N ₂ AlPc ⁺¹	H → L H → L+1	68 20	13981,9	0,74	n _π → π*
	H → L H → L+3	10 84	14903,9	0,16	n _π → π*
	H → L+6 H → L+7	78 12	30118,2	0,03	n _π → π*
	H-4 → L+1 H-1 → L+1	37 37	31986,7	0,72	π → π*
	H-4 → L+1 H-1 → L+1	33 48	33093,8	2,20	π → π*
	H-9 → L H-5 → L+1	19 61	34879,6	0,12	π → π*
	H-1 → L+2 H-1 → L+3	40 28	37192,1	0,02	π → π*
	H-5 → L+1	40	38057,6	0,08	π → π*
	H-8 → L+1	49	40120,6	0,05	π → π*

Tabela IV-2.14. Continuação.

	Orbitais excitados	Peso da transição (%)	Energia da transição (cm^{-1})	Força do oscilador	Natureza da transição
$(\text{N}_2)_2\text{AlPc}^{+1}$	$\text{H} \rightarrow \text{L}+1$	88	14118,3	0,90	$\text{n}_\pi \rightarrow \pi^*$
	$\text{H} \rightarrow \text{L}+8$	90	30177,4	0,04	$\text{n}_\pi \rightarrow \pi^*$
	$\text{H}-4 \rightarrow \text{L}$ $\text{H}-1 \rightarrow \text{L}$	37 25	32024,8	0,48	$\pi \rightarrow \pi^*$
	$\text{H}-4 \rightarrow \text{L}+1$ $\text{H}-1 \rightarrow \text{L}+1$	39 26	33201,8	2,48	$\pi \rightarrow \pi^*$
	$\text{H}-8 \rightarrow \text{L}+1$ $\text{H}-5 \rightarrow \text{L}$ $\text{H}-5 \rightarrow \text{L}+1$	25 30 27	34983,6	0,05	$\pi \rightarrow \pi^*$
	$\text{H}-8 \rightarrow \text{L}+1$ $\text{H}-5 \rightarrow \text{L}+1$	39 23	37625,7	0,03	$\pi \rightarrow \pi^*$
ClAlPc	$\text{H} \rightarrow \text{L}$ $\text{H} \rightarrow \text{L}+1$	44 46	14068,2	0,88	$\text{n}_\pi \rightarrow \pi^*$
	$\text{H} \rightarrow \text{L}+4$	96	28239,7	0,02	$\text{n}_\pi \rightarrow \pi^*$
	$\text{H} \rightarrow \text{L}+5$	97	28256,9	0,02	$\text{n}_\pi \rightarrow \pi^*$
	$\text{H}-1 \rightarrow \text{L}$ $\text{H}-3 \rightarrow \text{L}$	21 19	30927,8	1,00	$\text{n}_\pi \rightarrow \pi^*$
	$\text{H}-2 \rightarrow \text{L}$ $\text{H}-2 \rightarrow \text{L}+1$	26 22	33237,3	0,32	$\pi \rightarrow \pi^*$
	$\text{H}-1 \rightarrow \text{L}+1$ $\text{H}-2 \rightarrow \text{L}+1$	21 19	33670,9	1,25	$\text{n}_\pi \rightarrow \pi^*$
	$\text{H}-1 \rightarrow \text{L}$ $\text{H}-2 \rightarrow \text{L}+1$	18 16	34496,9	1,64	$\text{n}_\pi \rightarrow \pi^*$
	$\text{H}-3 \rightarrow \text{L}$ $\text{H}-3 \rightarrow \text{L}+1$	16 18	35181,1	0,72	$\pi \rightarrow \pi^*$
	$\text{H}-8 \rightarrow \text{L}$ $\text{H}-8 \rightarrow \text{L}+1$	18 20	38169,0	0,1	$\pi \rightarrow \pi^*$
$\text{Cl}_2\text{AlPc}^{+1}$	$\text{H} \rightarrow \text{L}$	86	14255,7	0,80	$\text{n}_\pi \rightarrow \pi^*$
	$\text{H}-1 \rightarrow \text{L}+1$	73	27411,4	1,15	$\text{n}_\pi \rightarrow \pi^*$
	$\text{H}-7 \rightarrow \text{L}$ $\text{H}-6 \rightarrow \text{L}+1$	47 47	34247,9	0,02	$\pi \rightarrow \pi^*$
	$\text{H}-8 \rightarrow \text{L}+1$ $\text{H}-5 \rightarrow \text{L}+1$	30 35	36072,2	1,18	$\pi \rightarrow \pi^*$
	$\text{H}-8 \rightarrow \text{L}+1$ $\text{H}-5 \rightarrow \text{L}+1$	42 44	37693,3	0,84	$\pi \rightarrow \pi^*$

Tabela IV-2.15. Continuação.

	Orbitais excitados	Peso da transição (%)	Energia (cm ⁻¹)	Força do oscilador	Natureza da transição
BrAlPc	H → L+1	93	14130,6	0,90	$n_{\pi} \rightarrow \pi^*$
	H → L	88	14195,0	0,91	$n_{\pi} \rightarrow \pi^*$
	H-1 → L H-2 → L	31 19	30053,9	0,8	$n_{\pi} \rightarrow \pi^*$
	H-3 → L H-3 → L+1	31 17	33418,6	0,54	$\pi \rightarrow \pi^*$
	H-3 → L+1 H-1 → L	23 26	33719,7	1,35	$\pi \rightarrow \pi^*$
	H-2 → L+1 H-1 → L+9	29 17	34509,5	1,59	$\pi \rightarrow \pi^*$
	H-3 → L+1 H-2 → L	20 31	35173,1	0,84	$\pi \rightarrow \pi^*$
	H-1 → L+1	58	36774,6	0,12	$n_{\pi} \rightarrow \pi^*$
	H-8 → L+1	51	38076,1	0,08	$\pi \rightarrow \pi^*$
	H-8 → L	52	38244,9	0,06	$\pi \rightarrow \pi^*$
IAIPc	H → L+1	88	14133,6	0,85	$n_{\pi} \rightarrow \pi^*$
	H → L	88	14239,1	0,87	$n_{\pi} \rightarrow \pi^*$
	H-1 → L	82	26073,2	0,49	$n_{\pi} \rightarrow \pi^*$
	H-1 → L	83	26154,4	0,49	$n_{\pi} \rightarrow \pi^*$
	H → L+5	98	28469,2	0,03	$n_{\pi} \rightarrow \pi^*$
	H → L+6	97	28492,7	0,03	$n_{\pi} \rightarrow \pi^*$
	H-5 → L+1 H-4 → L+1	48 22	33671,4	0,64	$\pi \rightarrow \pi^*$
	H-5 → L H-4 → L	36 44	33842,0	1,27	$\pi \rightarrow \pi^*$
	H-4 → L+1	55	34571,7	1,81	$\pi \rightarrow \pi^*$
	H-5 → L H-4 → L	50 37	34950,6	1,26	$\pi \rightarrow \pi^*$
	H → L+9	60	36373,5	19	$n_{\pi} \rightarrow \pi^*$
	H-1 → L+4	54	37767,4	0,12	$n_{\pi} \rightarrow \pi^*$

Tabela IV-2.16. Continuação.

	Orbitais excitados	Peso da transição (%)	Energia (cm ⁻¹)	Força do oscilador	Natureza da transição
OAlPc ⁻¹	H → L	62	14075,3	0,82	n _π → π*
	H-1 → L+1	28	17525,7	0,06	n _π → π*
	H-3 → L	60	27718,6	0,87	π → π*
	H-2 → L+2	91	29599,5	0,14	π → π*
	H-2 → L+3	96	31147,4	0,12	π → π*
	H-2 → L+6	78	35265,8	0,31	π → π*
	H-5 → L+8	26	35863,8	0,57	π → π*
FClAlPc	H → L	77	14137,1	0,81	n _π → π*
	H-1 → L+1	79	24688,4	0,5	n _π → π*
	H → L+4	95	26157,7	0,04	n _π → π*
	H-4 → L	44	32344,7	0,76	π → π*
	H → L+8	32			
	H-5 → L+1	26	33709,5	0,14	π → π*
	H → L+9	44			
	H-4 → L+1	30	35992,0	1,14	π → π*
	H-8 → L+1	52	38780,5	0,45	π → π*

A figura IV-2.7 mostra a influência da substituição axial na posição da banda Q. Essa banda, para a AlPc⁺¹, ocorre em 711,34nm, que corresponde a uma transição HOMO → LUMO com natureza n_π → π*. O orbital HOMO para todos os derivados da AlPc⁺¹ é um orbital não ligante formado por orbitais atômicos do tipo p_z centrados exclusivamente nos carbonos C^ξ. Neste trabalho o eixo z está posicionado perpendicularmente ao plano molecular. Nota-se, na figura abaixo, que o ligante axial pode deslocar a banda tanto para o vermelho quanto para o azul. Quando apenas um contra íon de flúor está ligado ao alumínio ocorre um deslocamento da banda Q para o vermelho em cerca de 4,2nm. Ao ser adicionado um segundo contra íon de flúor, inverte o sentido do deslocamento, *i.e.*, o deslocamento é cerca de 4,6nm para o azul. Comportamento similar é previsto para a interação com os gases CO e N₂. A influência do gás CO na posição da banda Q é menor do que a influência apresentada pelo gás N₂. A coordenação com o contra íon de cloro sempre desloca a banda para o azul, sendo que o maior deslocamento da banda previsto pelos cálculos ocorre para o composto Cl₂AlPc⁻¹, onde se observa um deslocamento para o vermelho em cerca de 10nm.

Figura IV-2.7. Influência da substituição axial no deslocamento da banda Q em relação a AlPc^{+1} . O zero da escala corresponde a posição do pico da banda Q para o composto de referência (AlPc^{+1}), a qual é calculada em 711,34nm.

IV-2.6. Espectros de IV das ftalocianinas de alumínio e seus derivados

A tabela IV-2.17 mostra os resultados dos cálculos das frequências e intensidades de infravermelho para AlPc^{+1} usando o nível de teoria B3LYP/6-31G. O composto AlPc^{+1} apresenta 165 modos vibracionais. A representação irreduzível total é dada por:

$$\Gamma_{\text{vib}} = 8b_{2u} + 8a_{2u} + 7b_{1u} + 25e_g + 14b_{2g} + 7a_{1u} + 56e_u + 13b_{1g} + 13a_{2g} + 14a_{1g}.$$

Dos 165 modos vibracionais, somente 38 são ativos no infravermelho: 9 modos a_{2u} e 28 e_u , *i.e.*, somente os modos vibracionais a_{2u} e e_u são permitidos por simetria. Como a molécula pertence ao grupo pontual D_{4h} , e portanto possui centro de inversão, os modos vibracionais que são ativos no infravermelho não são ativos no espectro Raman. As frequências listadas na tabela IV-2.17 e os gráficos das figuras IV-2.8 e IV-2.9 não foram es-

caladas e, portanto, elas estão superestimadas em cerca de 6% para o nível de teoria B3LYP/6-31G devido a fatores já comentados no capítulo III.

O estiramento assimétrico $N^{\alpha} \cdots Al \cdots N^{\alpha}$ é previsto, com este nível de teoria sem escalamento, em cerca de 781 cm^{-1} . O estiramento simétrico duplamente degenerado $N^{\alpha} - C^{\xi}$ é calculado em cerca de 1329 cm^{-1} , como uma banda de intensidade bastante alta. Os estiramentos assimétricos $C \equiv C$ dos anéis benzênicos são previstos em 1402 cm^{-1} como um pico de alta intensidade duplamente degenerado. Os gráficos apresentados nas figuras IV-2.8 e IV-2.9 fazem uma comparação entre os espectros de IV da $AlPc^{+1}$ e seus respectivos derivados sob estudo. A região dos espectros acima de 1400 cm^{-1} é bastante similar para todos os compostos. A diferenciação entre os espectros de infravermelho para as diferentes substituições aparece entre 150 cm^{-1} e 1400 cm^{-1} . Entre os substituintes axiais, os gases são os que apresentam as menores frequências de estiramento gás-alumínio, com valores em torno de 212 cm^{-1} , caracterizando a natureza fraca destas ligações. O estiramento C-O do gás CO nos complexos $COAlPc^{+1}$ e $(CO)_2AlPc^{+1}$ é previsto com a base 6-31G em 2131 cm^{-1} e aparece como um pico de alta intensidade e isolado nos espectros destes complexos.

Embora o estiramento N-N do gás N_2 seja inativo no espectro de infravermelho, ao se ligar ao alumínio esse gás passa a apresentar atividade espectral, com um pico de baixa intensidade na região de 2367 cm^{-1} .

Entre os halogênios, o estiramento $F \cdots Al$ é o que apresenta frequência de estiramento mais alta com um pico em torno de 780 cm^{-1} . Como esperado, a frequência de estiramento mais baixa entre os halogênios é prevista para o composto $IAlPc$, a qual ocorre em 398 cm^{-1} . O estiramento $Cl \cdots Al$ ocorre na região entre 400 e 480 cm^{-1} tanto para o composto $ClAlPc$ como para o Cl_2AlPc^{-1} .

Tabela IV-2.17. Frequências e assinalamentos dos modos vibracionais da ftalocianina AlPc^{+1} calculados usando o nível de teoria B3LYP/6-31G. As frequências são dadas em cm^{-1} e as intensidades são dadas em Km/mol .

Modos	Frequências	Intensidades	assinalamentos
$\omega_2(a_{2u})$	47,1	2,03	“borboleta”
$\omega_8(e_u)$	126,2	3,23	Def. no plano
$\omega_{14}(a_{2u})$	206,3	21,20	Mov. p/ fora do plano do Al
$\omega_{25}(e_u)$	313,6	6,24	Def. no plano $\text{N}^\alpha \cdots \text{Al} \cdots \text{N}^\alpha$
$\omega_{26}(a_{2u})$	318,9	13,57	Ondas sobre os anéis
$\omega_{27}(a_{2u})$	400,8	11,55	Abano N^α
$\omega_{29}(e_u)$	442,4	1,43	Def. no plano $\text{N}^\alpha \cdots \text{Al} \cdots \text{N}^\alpha$
$\omega_{34}(a_{2u})$	460,6	6,09	Abano B-H
$\omega_{39}(e_u)$	542,0	12,50	Def. no plano
$\omega_{43}(e_u)$	601,9	1,29	Def. no plano
$\omega_{50}(e_u)$	678,5	0,37	Def. no plano
$\omega_{59}(a_{2u})$	780,3	312,19	Abano B-H
$\omega_{61}(e_u)$	781,4	7,41	Estir. Assim. $\text{N}^\alpha \cdots \text{Al} \cdots \text{N}^\alpha$
$\omega_{70}(a_{2u})$	828,1	18,64	Abano B-H
$\omega_{71}(e_u)$	837,3	12,08	Respiração dos B's e Pirróis
$\omega_{80}(e_u)$	930,6	55,20	Def. no plano
$\omega_{85}(a_{2u})$	1012,2	3,27	Abano B-H
$\omega_{86}(a_{2u})$	1044,9	0,00	Estir. $\text{C} \cdots \text{C}$ dos B's
$\omega_{88}(e_u)$	1045,3	0,99	Estir. $\text{C} \cdots \text{C}$ dos B's
$\omega_{96}(e_u)$	1069,9	27,49	Estir. Sim. $\text{N}^\alpha - \text{C}^\xi$
$\omega_{98}(e_u)$	1121,2	72,16	Def. dos B's no plano
$\omega_{102}(e_u)$	1169,5	84,19	Def. B-H no plano
$\omega_{107}(e_u)$	1227,8	7,68	Def. B-H no plano
$\omega_{111}(e_u)$	1238,0	2,56	Def. B-H no plano
$\omega_{114}(e_u)$	1329,2	171,22	Estir. Sim. $\text{N}^\alpha - \text{C}^\xi$
$\omega_{117}(e_u)$	1359,2	63,28	Def. B-H no plano
$\omega_{122}(e_u)$	1402,3	355,88	Estir. Assim. $\text{C} \cdots \text{C}$ dos B's
$\omega_{126}(e_u)$	1484,2	71,79	Def. B-H no plano
$\omega_{131}(e_u)$	1533,7	25,96	Def. B-H no plano
$\omega_{135}(e_u)$	1557,2	0,12	Estir. Assim. $\text{C}^\xi - \text{N}^\beta$
$\omega_{139}(e_u)$	1576,9	0,25	Respiração dos pirróis
$\omega_{142}(e_u)$	1638,9	0,25	Def. dos B's no plano
$\omega_{148}(e_u)$	1664,5	9,98	Def. B-H no plano
$\omega_{151}(e_u)$	3217,8	3,77	Estir. B-H
$\omega_{155}(e_u)$	3230,3	16,41	Estir. B-H
$\omega_{159}(e_u)$	3244,1	2,88	Estir. B-H
$\omega_{163}(e_u)$	3248,5	36,54	Estir. B-H

Figura IV-2.8. Espectros de infravermelho calculados com o método B3LYP/6-31G.

Figura IV-2.9. Espectros de infravermelho obtidos com o nível de teoria B3LYP/6-31G para os derivados da ftalocianina de alumínio.

IV-3. FTALOCIANINAS DE SILÍCIO (SiPc⁺)

As ftalocianinas de silício apresentam uma grande quantidade de propriedades físicas e químicas, as quais fornecem a estes compostos grandes possibilidades de aplicações tecnológicas, particularmente em terapia fotodinâmica [100,101,102], fluorescência [103] e propriedades óticas não lineares [104].

Nesta seção, são apresentados os resultados dos cálculos para os compostos SiPc⁺², OSiPc, FSiPc⁺¹, ClSiPc⁺¹, F₂SiPc, Cl₂SiPc e (CO)SiPc⁺¹ usando a teoria do funcional da densidade com o método híbrido B3LYP com os conjuntos de bases 6-31G e 6-31G*.

IV-3.1. Geometrias

A tabela IV-3.1 mostra os parâmetros geométricos dos vários derivados da ftalocianina de silício em estudo. Todas as geometrias foram completamente otimizadas usando o método B3LYP/6-31G*. A simetria da geometria molecular correspondendo ao mínimo de energia encontrado com esse nível de teoria foi **D_{4h}**, pois nenhuma frequência imaginária foi verificada nos cálculos. A distância Si...N^α obtida foi de 1,842Å, a qual é 4,16% menor do que a distância calculada para a ligação Al...N^α. A ligação N^α-C^ξ é aproximadamente cerca de 2,2% maior na ftalocianina de silício, do que na ftalocianina de alumínio. Os demais parâmetros geométricos são similares nos dois compostos. Quando a SiPc⁺² está coordenada com os contra íons de F⁻, Cl⁻ ou O⁻², observa-se uma projeção do átomo de silício para fora do plano. A maior projeção é predita para o composto OSiPc com um valor calculado em 0,573Å. Quando a SiPc⁺² coordena com o gás CO, praticamente não se observa projeção do átomo de silício para fora do plano, *i.e.*, a projeção calculada é de apenas 0,09Å. A distância Cl...Si é cerca de 29,19% maior do que a calculada para a distância F...Si, a qual possui um valor de 1,610 Å. A distância cloro-silício no composto Cl₂SiPc apresenta um aumento de 0,13 Å em relação a distância cloro-silício do composto ClSiPc⁺¹. A distância O...Si é calculada em 1,547 Å, a qual é 7,14% menor do que a calculada para a distância O...Al. Observa-se também, que a distância do gás CO ao alumínio no complexo

(CO)SiPc⁺² é de 2,065 Å, a qual é 12,20% menor do que a distância CO ao alumínio no composto (CO)AlPc⁺¹ indicando ser a interação com o Si mais forte do que a interação com o Al.

Tabela IV-3.1. Distâncias e ângulos interatômicos calculados para SiPc⁺², XSiPc⁺¹ e X₂SiPc onde X=F,Cl,O com o nível de teoria B3LYP/6-31G*.

	SiPc ⁺²	FSiPc ⁺¹	ClSiPc ⁺¹	F ₂ SiPc ⁺¹	Cl ₂ SiPc ⁺¹	OSiPc	COSiPc
C...Si							2,065
F...Si		1,610		1,655			
Cl...Si			2,08		2,210		
O...Si						1,547	
Si ...Plano	0,000	0,364	0,303	0,000	0,000	0,573	0,09
Si ...N ^α	1,842	1,903	1,908	1,934	1,927	1,977	1,86
N ^α - C ^ξ	1,430	1,405	1,405	1,380	1,383	1,389	1,425
C ^ξ - N ^β	1,303	1,310	1,310	1,320	1,318	1,314	1,306
Si...N ^α - C ^ξ	128,23	126,99	126,88	126,17	126,26	125,45	127,93
N ^α - C ^ξ - N ^β	126,29	127,12	127,15	127,74	127,77	127,56	126,24
C ^ξ - N ^β - C ^μ	120,94	120,67	120,68	122,18	121,94	120,70	120,99

A tabela IV-3.2 lista as cargas atômicas derivadas da análise populacional de Mülliken calculadas usando o método B3LYP/6-31G*. A carga sobre o átomo de F não varia muito entre os compostos FSiPc⁺¹ e F₂SiPc. Entretanto, a carga sobre o átomo de Cl apresenta uma variação de 100% entre os compostos ClSiPc⁺¹ e Cl₂SiPc. O ligante axial que mais transfere carga para o átomo de silício é o ânion O⁻², fazendo o valor da carga sobre o Si reduzir de 1,16 no composto SiPc⁺² para 1,05 no compostos OSiPc.

As ordens de ligação descritas na tabela IV-3.3 mostram que ocorre a formação de uma ligação simples entre o silício e os halogênios. Os valores calculados das ordens de ligação para as ligações F...Si e Cl...Si são similares, com valores médios em torno de 0,84.

Tabela IV-3.2. Cargas atômicas derivadas da análise populacional de Mülliken usando o nível de teoria B3LYP/6-31G* para a ftalocianina de silício e seus derivados.

	O	C	F	Cl	Si	N ^α	C ^ξ	N ^β
SiPc ⁺²					1,16	-0,71	0,49	-0,51
FSiPc ⁺¹			-0,30		1,23	-0,71	0,50	-0,53
ClSiPc ⁺¹				-0,18	1,14	-0,71	0,49	-0,53
F ₂ SiPc			-0,36		1,21	-0,65	0,49	-0,56
Cl ₂ SiPc				-0,36	1,20	-0,67	0,49	-0,55
OSiPc	-0,54				1,05	-0,70	0,50	-0,55
COSiPc ⁺²	-0,10	0,34			1,24	-0,73	0,47	-0,51

Quando o composto SiPc⁺² coordena com o F ou Cl, observa-se um enfraquecimento da ordem de ligação entre o Si e o N^α de aproximadamente 20,86%. Esta redução da ordem de ligação Si...N^α é ainda maior quando SiPc⁺² coordena com dois íons halogênitos, chegando no caso do flúor a 30%. A ordem de ligação calculada entre o oxigênio e o silício é de 1,28 indicando ser uma forte ligação simples, quase ressonante. Na coordenação do gás CO com o Si, a ordem de ligação calculada entre o carbono do CO e o silício é de 0,60, o que caracteriza uma ligação simples. Este valor é cerca de 25% maior do que o calculado para a coordenação com a ftalocianina de alumínio.

Tabela IV-3.3. Ordens de ligação derivadas da análise populacional de Mülliken para a ftalocianina de alumínio e seus derivados.

	O-Si	C-Si	F-Si	Cl-Si	Si- N ^α	N ^α -C ^ξ	C ^ξ -N ^β	C ^ξ -C ^δ
SiPc ⁺²					0,86	1,11	1,39	1,16
FSiPc ⁺¹			0,83		0,68	1,16	1,38	1,14
ClSiPc ⁺¹				0,86	0,69	1,16	1,38	1,14
F ₂ SiPc			0,59		0,60	1,22	1,37	1,11
Cl ₂ SiPc				0,55	0,64	1,21	1,37	1,11
OSiPc	1,28				0,60	1,20	1,37	1,11
(CO)SiPc ⁺²		0,60			0,72	1,12	1,37	1,16

As energias do orbital LUMO calculadas para a ftalocianina de silício e seus derivados (listadas na tabela IV-3.4) são todas negativas, mostrando que estes compostos podem ser usados como oxidantes. A figura IV-3.1 mostra uma representação gráfica das energias do HOMO e do LUMO. As energias mais baixas são observadas para os compostos cuja carga total é igual a +2.

Tabela IV-3.4. Energias dos orbitais de fronteira calculados usando o programa ZINDO/S sobre as geometrias otimizadas usando o método B3LYP/6-31G*. Os valores das energias são dados em eV.

	E_{HOMO} (hartree)	E_{LUMO} (hartree)	$E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$ (eV)
SiPc^{+2}	-0,409635	-0,288565	3,295
FSiPc^{+1}	-0,304912	-0,165653	3,789
ClSiPc^{+1}	-0,306977	-0,167791	3,787
OSiPc	-0,203115	-0,060766	3,874
F_2SiPc	-0,200288	-0,056439	3,914
Cl_2SiPc	-0,209270	-0,065985	3,899
COSiPc^{+2}	-0,404262	-0,268429	3,696

Figura IV-3.1. Representação gráfica das energias dos orbitais HOMO e LUMO obtidas com o programa ZINDO/S sobre as geometrias otimizadas com o método B3LYP/6-31G*.

Logicamente, os compostos com as maiores energias dos orbitais HOMO e LUMO são os compostos com carga total igual a zero. A diferença de energia entre o LUMO e HOMO mantém-se praticamente constante, variando de 3,696eV ((CO)SiPc⁺²) a 3,914eV (F₂SiPc).

IV-3.2. Energias relativas de ligação da SiPc⁺² com os ânions F⁻ e Cl⁻

A tabela IV-3.5 lista as energias calculadas sem correção ZPVE (E), com correção ZPVE (E^{ZPVE}) e entalpias (H) para os ânions cloreto, fluoreto e vários derivados halogenados da ftalocianina de silício. Estes valores foram obtidos com procedimento de cálculo similar aos procedimentos descritos na seção IV-2.

Tabela IV-3.5. Energias e entalpias calculadas em hartree usando o método B3LYP com os conjuntos de bases 6-31G e 6-31G*.

	B3LYP/6-31G			B3LYP/6-31G*
	E	E ^{ZPVE}	H	E
F ⁻¹	-99,752968	-99,752968	-99,750608	-99,7540888
Cl ⁻¹	-460,248732	-460,248732	-460,246371	-460,252233
CO	-113,259179	-113,254471	-113,251166	-113,3094543
SiPc ⁺²	-1955,640152	-1955,218515	-1955,191833	-1956,1538182
FSiPc ⁺¹	-2055,887606	-2055,462125	-2055,433442	-2056,4324922
ClSiPc ⁺¹	-2416,22777	-2415,803700	-2415,774523	-2416,7666425
F ₂ SiPc	-2155,970233	-2155,542973	-2155,513189	-2156,5325825
Cl ₂ SiPc	-2876,657881	-2876,232848	-2876,201982	-2877,2041869
COSiPc ⁺²	-2068,918672	-2068,489752	-2068,459117	-2069,4875044

E^{ZPVE} = Energia incluindo a correção ZPVE.

A tabela IV-3.6 mostra as energias e entalpias de formação dos derivados halogenados das ftalocianinas de silício. A adição do íon F⁻ a SiPc⁺² formando o composto FSiPc⁺¹ é de aproximadamente 97 Kcal/mol mais favorável do que a adição do íon Cl⁻ a SiPc⁺² para formar o composto ClSiPc⁺¹ a nível de teoria B3LYP/6-31G. Este favorecimento sobe para cerca de 103 Kcal/mol quando uma função de polarização é adicionada ao conjunto de base. A adição de um segundo íon F⁻ ao composto FSiPc⁺¹ formando o derivado F₂SiPc é

cerca de 93 Kcal/mol mais favorável do que a adição de um segundo íon Cl^- ao composto ClSiPc^{+1} para formar o derivado Cl_2SiPc . Estes resultados mostram que a ligação $\text{F}\cdots\text{Si}$ no composto FSiPc^{+} é aproximadamente 46% mais forte do que a ligação $\text{Cl}\cdots\text{Si}$ no composto ClSiPc^{+} . A ligação $\text{F}\cdots\text{Si}$ no composto F_2SiPc é aproximadamente 58% mais forte do que a ligação $\text{Cl}\cdots\text{Si}$ no composto Cl_2SiPc .

As ftalocianinas podem formar polímeros co-faciais usando uma ponte formada por um ligante de halogênio [110]. Neste caso, como o flúor se liga mais fortemente ao silício, ele é o ligante de halogênio mais indicado para tais tipos de polímeros co-faciais.

Tabela IV-3.6. Energias das reações de formação em Kcal/mol usando a teoria do funcional da densidade.

Reação	B3LYP/6-31G			B3LYP/6-31G*
	ΔE	ΔE^{ZPVE}	ΔH	ΔE
a) $\text{SiPc}^{+2} + \text{F}^- \rightarrow \text{FSiPc}^{+1}$	-310,29	-307,88	-308,11	-329,18
b) $\text{SiPc}^{+2} + \text{Cl}^- \rightarrow \text{ClSiPc}^{+1}$	-212,65	-211,13	-211,04	-226,27
c) $\text{FSiPc}^{+1} + \text{F}^- \rightarrow \text{F}_2\text{SiPc}$	-206,86	-205,75	-206,54	-217,12
d) $\text{ClSiPc}^{+1} + \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2\text{SiPc}$	-113,82	-113,21	-113,63	-116,28

ΔE^{ZPVE} = Energia de reação de formação incluindo a correção ZPVE.

IV-3.3. Coordenação da ftalocianina de silício com o gás CO

A tabela IV-3.7 lista as energias do gás CO e da SiPc^{+2} com correção de BSSE. O maior efeito de BSSE é calculado para o CO, com um valor de 2,84 Kcal/mol. A correção para a SiPc^{+2} devido à presença dos orbitais do gás CO é de 1,95 Kcal/mol. Estes valores foram obtidos fazendo a diferença entre as energias sem correções menos as energias corrigidas.

Tabela IV-3.7. Energias do gás CO e da SiPc^{+2} incluindo o efeito de BSSE obtidos a nível B3LYP/6-31G*.

	E^{cc} (com correção BSSE)	ΔE^{cc} (Kcal/mol)
CO(SiPc)	-113,3139796	2,84
$\text{SiPc}^{+2}(\text{CO})$	-1956,1569255	1,95

O efeito da correção da energia ZPVE sobre a energia de coordenação é de 1,62 Kcal/mol sem escalamento para o nível da teoria B3LYP/6-31G. Este valor é 35% maior do que o calculado para a coordenação do CO com a AlPc^{+1} . Os resultados da tabela IV-3.8 mostram que a coordenação do CO com a ftalocianina de silício é favorável. A energia de coordenação para o nível de teoria B3LYP/6-31G* com correção BSSE é calculada em -10,42 Kcal/mol. Este valor é 45,7% mais negativo do que o obtido para a monocoordenação do CO com a ftalocianina de alumínio.

Tabela IV-3.8. Energia de coordenação sem correção ZPVE (ΔE), com correção ZPVE (ΔE^{ZPVE}), entalpia de formação (ΔH) e energia incluindo a correção de BSSE (ΔE^{cc}). Todos os valores são dados em Kcal/mol.

Reação	B3LYP/6-31G			B3LYP/6-31G*	
	ΔE	ΔE^{ZPVE}	ΔH	ΔE	ΔE^{cc}
$\text{CO} + \text{SiPc}^{+2} \rightarrow \text{COSiPc}^{+2}$	-12,14	-10,52	-10,11	-15,21	-10,42

IV-3.4. Espectros de UV/visível das ftalocianinas de silício e seus derivados

As tabelas IV-3.8 e IV-3.9 e as figuras IV-3.2 e IV-3.3 mostram os espectros de UV/visível com seus respectivos assinalamentos calculados usando o programa ZINDO/S sobre as geometrias obtidas com o método B3LYP/6-31G*. A transição de mais baixa energia correspondendo à banda Q das ftalocianinas é calculada para o composto SiPc^{+2} em 751,47nm ($13307,3\text{cm}^{-1}$), a qual é assinalada como sendo uma transição do tipo $n_{\pi} \rightarrow \pi^*$, correspondendo à excitação do orbital HOMO para o LUMO com um peso de transição de 89% . A banda Q do composto SiPc^{+2} está deslocada para o vermelho em relação à banda Q do composto AlPc^{+1} em aproximadamente 40,12nm. A região do espectro que se estende de 25.000cm^{-1} a 35.000cm^{-1} é bastante influenciada pela substituição axial. Do ponto de vista teórico, essa região serve para identificar os vários derivados da ftalocianina de silício, inclusive a coordenação com o CO.

Tabela IV-3.8. Energias e assinalamentos das transições eletrônicas da SiPc⁺² e seus derivados.

	Orbitais excitados	Peso da transição(%)	Energia (cm ⁻¹)	Força do oscilador	Natureza da transição
SiPc ⁺²	H → L+1	89	13307,3	0,77	n _π → π*
	H-3 → L	61	27083,5	0,09	π → π*
	H-2 → L	28	28531,1	0,55	π → π*
	H-1 → L+1	24			
	H-5 → L+2	30	30220,6	0,05	π → π*
	H-4 → L+1	28			
	H-7 → L	41	30873,3	2,11	π → π*
	H-1 → L+1	28			
FSiPc ⁺¹	H-4 → L+2	35	31845,6	0,12	π → π*
	H → L+7	48			
	H-5 → L+2	40	33054,0	0,58	π → π*
	H → L	54	13559,8	0,84	n _π → π*
	H → L+1	36			
	H → L+5		29739,9	0,02	n _π → π*
	H-4 → L	23	31556,2	1,304	π → π*
	H-1 → L	55			
	H-4 → L+1	22	31606,8	1,32	π → π*
	H-1 → L+1	54			
F ₂ SiPc	H-4 → L	39	32755,6	1,72	π → π*
	H-1 → L	30			
	H-5 → L	35	33892,8	0,14	π → π*
	H-5 → L+1	48	34054,0	0,14	π → π*
	H → L+9	36	36107,3	0,04	π → π*
	H-5 → L	31			
	H-9 → L+1	58	39155,8	0,03	π → π*
	H → L+1	83	14116,1	0,89	n _π → π*
	H → L	83	14265,2	0,91	n _π → π*
	H → L+4	87	28258,3	0,02	n _π → π*
F ₂ SiPc	H-1 → L+1	33	31651,7	1,20	π → π*
	H-5 → L+1	31			
	H-4 → L	40	33802,1	0,53	π → π*
	H-1 → L	47	34292,0	1,78	n _π → π*
	H-1 → L+1	31	34775,5	1,38	n _π → π*
	H-5 → L	34	36003,1	0,28	π → π*
	H → L+9	41	37492,2	0,03	n _π → π*
	H-8 → L+1	51	38759,3	0,09	π → π*

Tabela IV-3.9. Energias e assinalamentos das transições eletrônicas.

	Orbitais excitados	Peso da transição(%)	Energia (cm ⁻¹)	Força do oscilador	Natureza da transição
ClSiPc ⁺¹	H-5 → L	80	13649,6	0,84	n _π → π*
	H-1 → L	25	31462,1	0,99	π → π*
	H-1 → L+1	22			
	H-4 → L+1	18	32489,6	2,17	π → π*
	H-1 → L	19			
Cl ₂ SiPc	H → L	88	14011,6	0,86	n _π → π*
	H-3 → L+1	33	29666,6	0,87	n _π → π*
	H-1 → L+1	46			
	H-6 → L	39	33700,7	1,75	π → π*
	H-3 → L+1	29	34595,7	1,12	π → π*
	H-6 → L+1	43	35341,2	0,49	π → π*
	H → L+9	59	37106,7	0,07	n _π → π*
	H-9 → L+1	68	38092,4	0,09	π → π*
OSiPc	H-9 → L	69	38193,3	0,04	π → π*
	H → L	82	13791,1	85	n _π → π*
	H-2 → L+1	43	27077,6	0,05	n _π → π*
	H-1 → L	30			
	H → L+5	46	27983,7	0,02	n _π → π*
	H → L+6	50			
	H-3 → L	22	29643,7	0,29	n _π → π*
	H-1 → L+4	47			
	H-2 → L+1	46	29765,3	0,28	n _π → π*
	H-4 → L+1	0,3	32450,6	0,20	π → π*
COSiPc ⁺²	H → L+9	51	33803,3	0,28	n _π → π*
	H-3 → L	33	34681,7	2,86	π → π*
	H-8 → L+1	39	38296,9	0,05	π → π*
	H → L	35	13072,2	0,74	n _π → π*
	H → L+1	54			
	H-1 → L+1	49	29451,5	1,94	π → π*
	H → L+8	33	30784,0	0,42	n _π → π*
	H-5 → L+1	17			
	H → L+8	48	31784,0	0,02	n _π → π*
	H-5 → L+1	35	32738,3	0,70	π → π*

Figura IV-3.2. Representações gráficas dos espectros UV/visível.

Figura IV-3.3. Representação gráfica do espectro de UV/visível do complexo (CO)SiPc⁺².

A figura IV-3.4 mostra uma representação gráfica da influência do substituinte axial na posição do pico da banda Q, quando comparado com o composto de referência SiPc⁺². Os contra íons F⁻ e Cl⁻, ao contrário do que ocorre com as ftalocianinas de alumínio, deslocam a banda Q sempre para o azul. Isso ocorre tanto para os compostos FSiPc⁺¹ e Cl-SiPc⁺¹ como para os compostos F₂SiPc e Cl₂SiPc. O maior deslocamento para o azul é calculado para o composto Cl₂SiPc, com um deslocamento em torno de 43nm em relação ao SiPc⁺². A coordenação com o gás CO, ao contrário dos halogêneos, desloca a banda para o vermelho em cerca de 14nm. Os resultados apresentados nesta seção mostram que a posição da banda Q na ftalocianina de silício é mais sensível à substituição axial do que a ftalocianina de alumínio.

Figura IV-3.4 Representação gráfica do deslocamento da banda Q das ftalocianinas de silício devido à substituição axial. O zero da escala corresponde à posição do pico para o composto SiPc^{+2} , e ocorre a 751,47nm ($13307,3\text{cm}^{-1}$).

IV-3.5. Espectros de infravermelho (IV)

Os espectros de infravermelho para a ftalocianina de silício e seus derivados em estudo são apresentados nas figuras IV-3.5, IV-3.6 e na tabela IV-3.10. A ftalocianina de silício possui 165 modos vibracionais, com uma representação irreduzível total dada por:

$$\Gamma_{\text{vib}} = 7b_{2u} + 7b_{1u} + 8a_{2u} + 13e_g + 6a_{1u} + 14b_{2g} + 23e_u + 14b_{1g} + 13a_{2g} + 14a_{1g}.$$

Dos 165 modos vibracionais, apenas 64 modos são ativos no infravermelho: 56 modos e_u e 8 modos a_{2u} . Os modos e_u são duplamente degenerados e anti-simétricos em relação ao centro de inversão, enquanto que o modo a_{2u} é anti-simétrico em relação ao eixo C_2 e ao centro de inversão. Os outros modos são proibidos por simetria e, conseqüentemente, são inativos no espectro de infravermelho. Os estiramentos carbono-carbono dos anéis benzênicos são calculados como uma forte banda duplamente degenerada em torno de 1400

cm^{-1} . Os estiramentos simétricos e assimétricos das ligações $\text{N}^\alpha \cdots \text{Si} \cdots \text{N}^\alpha$ são calculados com o nível de teoria B3LYP/6-31G sem escalamento das frequências como duas bandas duplamente degeneradas em 451cm^{-1} e 560cm^{-1} , respectivamente. Os movimentos de abano dos hidrogênios ligados aos núcleos benzênicos são calculados como um pico de alta intensidade em 777cm^{-1} . Os estiramentos benzeno-H apresentam baixa intensidade no espectro de infravermelho da SiPc^{+2} e aparecem nos cálculos como uma banda de baixa intensidade em torno de 3200cm^{-1} . A figura IV-3.5 mostra que os espectros de infravermelho dos derivados da SiPc^{+2} são mais complexos do que o espectro da SiPc^{+2} . O estiramento $\text{Si}=\text{O}$ aparece como um pico de alta intensidade em cerca de 1014cm^{-1} no espectro do composto O-SiPc. A região que se estende de 1400 a 3000cm^{-1} são similares para todos os derivados, com exceção da intensidade da banda de estiramento benzeno-H, a qual é mais intensa para alguns compostos do que para outros.

O estiramento $\text{F} \cdots \text{Si}$ é calculado em 820cm^{-1} para o composto FSiPc^{+1} , enquanto que o estiramento $\text{Cl} \cdots \text{Si}$ é calculado em 534cm^{-1} para o composto ClSiPc^{+1} . O estiramento assimétrico da ligação $\text{F} \cdots \text{Si} \cdots \text{F}$ é calculado para o composto F_2SiPc em 890cm^{-1} . O estiramento simétrico $\text{Cl} \cdots \text{Si} \cdots \text{Cl}$ para o composto Cl_2SiPc é predito em aproximadamente 236cm^{-1} . O movimento de deformação angular $\text{Cl} \cdots \text{Si} \cdots \text{Cl}$ é calculado em cerca 135cm^{-1} e corresponde a um modo duplamente degenerado. O estiramento $\text{Si} \cdots \text{N}^\alpha$ no composto Cl_2SiPc é calculado como uma forte banda duplamente degenerada no espectro de infravermelho em 430cm^{-1} .

O espectro de infravermelho para a coordenação da SiPc^{+2} com o gás CO mostra um pico isolado de baixa intensidade em 2153cm^{-1} , o qual é assinalado como sendo o estiramento $\text{C}=\text{O}$. Os movimentos dos estiramentos benzeno-H são muito pouco ativos no espectro. O estiramento da ligação de coordenação $\text{OC} \cdots \text{Si}$ é calculado em cerca de 150cm^{-1} com intensidade no espectro bastante reduzida.

Tabela IV-3.10. Frequências não escaladas e intensidades de infravermelho calculadas com o método B3LYP/6-31G. As frequências são dadas em cm^{-1} e as intensidades em Km/mol .

Modos	Frequências	Intensidades	assinalamentos
$\omega_3(a_{2u})$	53,3	4,29	“borboleta”
$\omega_{11}(e_u)$	128,2	2,37	Def. no plano
$\omega_{16}(a_{2u})$	224,9	17,51	Ondas sobre os anéis
$\omega_{21}(a_{2u})$	304,9	6,71	Ondas sobre os anéis
$\omega_{25}(e_u)$	323,2	5,25	Def. no plano
$\omega_{27}(a_{2u})$	399,7	11,97	Mov. p/ fora do plano do Si
$\omega_{32}(e_u)$	451,0	2,16	Estir. Sim. $N^\alpha \dots Si \dots N^\alpha$
$\omega_{34}(a_{2u})$	457,0	8,53	Abano B-H
$\omega_{39}(e_u)$	560,4	14,17	Estir. assim. $N^\alpha \dots Si \dots N^\alpha$
$\omega_{43}(e_u)$	597,8	1,59	Def. no plano
$\omega_{50}(e_u)$	679,8	0,23	Estir. assim. $N^\alpha \dots Si \dots N^\alpha$ + Def. no plano dos anéis B's
$\omega_{61}(a_{2u})$	777,9	274,66	Abano B-H
$\omega_{70}(a_{2u})$	827,3	54,37	Abano B-H
$\omega_{71}(e_u)$	837,3	37,27	Respiração dos anéis B's
$\omega_{80}(e_u)$	938,9	65,07	Def. no plano
$\omega_{83}(e_u)$	1021,6	0,72	Estir. Assim. $N^\alpha - C^\xi$
$\omega_{88}(a_{2u})$	1024,2	2,52	Abano B-H
$\omega_{91}(e_u)$	1042,3	0,19	Estir. $C^{\omega} - C$ dos anéis B's
$\omega_{99}(e_u)$	1124,1	69,89	Estir. assim. $N^\alpha \dots Si \dots N^\alpha$
$\omega_{103}(e_u)$	1155,8	63,79	Def. B-H no plano
$\omega_{106}(e_u)$	1210,4	0,66	Def. B-H no plano
$\omega_{111}(e_u)$	1235,5	0,52	Def. B-H no plano
$\omega_{114}(e_u)$	1315,6	268,74	Estir. $C^\xi - C^\delta$ + def. B-H no plano
$\omega_{120}(e_u)$	1367,2	61,41	Def. B-H no plano
$\omega_{122}(e_u)$	1408,6	498,38	Estir. Assim. $C^{\omega} - C$ dos anéis B's
$\omega_{126}(e_u)$	1491,2	30,99	Estir. Assim. $C^{\omega} - C$ dos anéis B's
$\omega_{131}(e_u)$	1533,7	15,30	Def. B-H no plano
$\omega_{135}(e_u)$	1583,2	20,45	Estir. assim. $N^\alpha - C^\xi$ + Def. B-H no plano
$\omega_{138}(e_u)$	1609,3	24,11	Estir. $C^\delta - C^\phi$ + Estir. $N^\alpha - C^\xi$
$\omega_{142}(e_u)$	1632,3	2,15	Estir. Assim. $C^{\omega} - C$ dos anéis B's
$\omega_{147}(e_u)$	1672,3	0,39	Respiração dos pirróis
$\omega_{151}(e_u)$	3230,8	1,11	Estir. B-H
$\omega_{155}(e_u)$	3241,2	0,58	Estir. B-H
$\omega_{159}(e_u)$	3253,8	0,41	Estir. B-H
$\omega_{164}(e_u)$	3257,5	5,20	Estir. B-H

Figura IV-3.5. Espectros de infravermelho dos derivados da ftalocianina de silício calculados com o método B3LYP/6-31G usando o programa Gaussian 98.

Figura IV-3.6. Espectro teórico não escalado calculado com o método B3LYP/6-31G para o complexo COSiPc^{+2} . O estiramento C=O ocorre como um pico isolado em 2153 cm^{-1} .

IV-4. TETRABENZOPORFIRINA DE COBRE (CuTBP) E FTALOCIANINA DE COBRE (CuPc)

Nesta seção são apresentados os resultados dos estudos teóricos usando o método B3LYP com os conjuntos de bases 6-31G e 6-31G* para a tetrabenzoporfirina de cobre (CuTBP) e para a ftalocianina de cobre (CuPc). O objetivo da presente seção é fazer um estudo teórico comparativo entre a CuTBP e a CuPc. As tetrabenzoporfirinas possuem os quatro nitrogênios N^{β} substituídos por átomos de carbono, os quais estão ligados aos átomos de hidrogênios, *i.e.*, são porfirinas com quatro anéis benzênicos ligados aos quatro pirróis. As TBP's foram sintetizadas pela primeira vez por Helberg et al. em 1938 [111,112] e nos dias de hoje são sintetizadas para um grande número de derivados [110].

As estruturas das CuTBP e CuPc completamente otimizadas são mostradas na figura IV-4.1. A tabela IV-4.1 lista os parâmetros geométricos obtidos com o nível de teoria

B3LYP/6-31G*. A nomenclatura adotada para os átomos é a mesma definida na figura IV-2.1.

Neste estudo, o cobre foi considerado em seu estado de oxidação +2, enquanto que a ftalocianina e a tetraazobenzoporfirina foram consideradas como sendo diânions.

Figura IV-4.1. Representação gráfica dos compostos (a) CuPc e (b) CuTBP otimizados com o programa Gaussian 98 usando o método B3LYP/6-31G*.

A análise dos dados contidos na tabela IV-4.1 mostra que a distância $\text{Cu} \cdots \text{N}^\alpha$ no composto CuTBP é cerca de 3,89% maior do que o calculado para o composto CuPc usando o mesmo nível de teoria B3LYP/6-31G*. A distância $\text{N}^\alpha \cdots \text{C}^\xi$ é similar em ambos compostos. A distância $\text{C}^\xi \cdots \text{X}^\beta$, onde $\text{X}=\text{N}$ para CuPc e $\text{X}=\text{C}$ para CuTBP, é 4,38% maior no composto CuTBP do que o calculado para CuPc. Com exceção dos ângulos $\text{N}^\alpha - \text{C}^\xi - \text{X}^\beta$ e $\text{C}^\xi - \text{X}^\beta - \text{C}^\mu$ que apresentam uma variação em torno de 3° entre os dois compostos, os demais ângulos apresentam valores similares.

Tabela IV-4.1. Parâmetros geométricos calculados para a CuPc e CuTBP usando o nível de teoria B3LYP/6-31G*. Na tabela, X=N no composto CuPc e X=C no composto CuTBP. As distâncias são dadas em angström e os ângulos em graus.

	CuPc	CuTBP
Cu...Plano	0,000	0,000
Cu...N ^α	1,954	2,030
N ^α - C ^ξ	1,375	1,377
C ^ξ - X ^β	1,325	1,383
C ^ξ - C ^δ	1,457	1,452
C ^δ - C ^φ	1,396	1,401
C ^φ - C ^η	1,394	1,390
C ^η - H ^γ	1,087	1,087
C ^φ - H ^λ	1,085	1,087
Cu...N ^α - C ^ξ	125,88	126,50
N ^α - C ^ξ - X ^β	127,66	124,12
C ^ξ - X ^β - C ^μ	122,93	125,94
C ^ξ - C ^δ - C ^φ	132,40	133,06
C ^δ - C ^φ - C ^η	117,31	118,26

Uma análise comparativa da distância M...N^α entre os compostos SiPc⁺², AlPc⁺¹, CuPc e CuTBP pode ser vista na tabela IV-4.2. Nota-se que a menor distância é observada para a espécie mais carregada, *i.e.*, SiPc⁺², enquanto que a maior distância é assinalada para o composto CuTBP.

Tabela IV-4.2. Distâncias da ligação M...N^α (M= Si, Al e Cu) calculadas usando o método B3LYP/6-31G*.

	SiPc ⁺²	AlPc ⁺¹	CuPc	CuTBP
M...N ^α	1,842Å	1,922Å	1,954Å	2,030Å

IV-4.1. Análise populacional

As energias dos orbitais de fronteira calculadas com o programa ZINDO/s são mostradas na tabela IV-4.3. A diferença LUMO-HOMO é maior para a CuTBP em 0,37eV do que a calculada para o composto CuPc. A população dos orbitais d's é a mesma nos dois compostos.

Tabela IV-4.3. Energia dos orbitais de fronteira e população dos orbitais d's do cobre calculadas como o programa ZINDO/S sobre as geometrias obtidas com o método B3LYP/6-31G*.

	E _{HOMO} (hartree)	E _{LUMO} (hartree)	H-L (eV)	População dos orbitais d's
CuTBP	-0,212062	-0,053271	4,321	$(d_z^2)^2(d_{x^2-y^2})^1(d_{xy})^2(d_{xz})^2(d_{yz})^2$
CuPc	-0,206830	-0,061654	3,950	$(d_z^2)^2(d_{x^2-y^2})^1(d_{xy})^2(d_{xz})^2(d_{yz})^2$

A tabela IV-4.2 mostra as cargas atômicas derivadas da análise populacional de Mülliken calculadas a nível de teoria B3LYP/6-31G*. A distribuição das cargas atômicas na região central das moléculas de CuTBP e CuPc não difere de modo significativo. A carga calculada para o cobre no complexo CuPc é igual ao valor obtido para o cobre no complexo CuTBP. Entretanto, a carga sobre o C^ξ no composto CuPc é aproximadamente 41% maior do que a calculada para C^ξ no composto CuTBP. Valores diferenciados são também observados para os átomos C^β e N^β (ver tabela IV-4.2). Os demais valores são similares nos dois compostos.

As ordens de ligação são similares em ambos os compostos. Como pode ser visto na tabela IV-4.3 as ordens de ligação Cu...N^α para os compostos CuTBP e CuPc são, respectivamente: 0,61 e 0,62; indicando a formação de uma ligação simples.

Tabela IV-4.2. Cargas atômicas derivadas da análise populacional natural (NPA)[105,106] usando o nível de teoria HF/6-31G dos compostos CuTBP e CuPc.

Átomo	CuTBP	Átomo	CuPc
Cu	0,88	Cu	0,88
N ^α	-0,77	N ^α	-0,71
C ^ξ	0,34	C ^ξ	0,48
C ^β	-0,27	N ^β	-0,56
C ^δ	0,06	C ^δ	0,08
C ^φ	-0,19	C ^φ	-0,19
C ^η	-0,14	C ^η	-0,14

Tabela IV-4.3. Ordens de ligação dos compostos CuPc e CuTBP derivadas da análise populacional de Mülliken obtidas com o programa ZINDO/s. Na tabela X=C no compostos CuTBP e X=N no composto CuPc.

	CuTBP	CuPc
$\text{Cu} \cdots \text{N}^\alpha$	0,61	0,62
$\text{N}^\alpha - \text{C}^\xi$	1,23	1,23
$\text{C}^\xi - \text{X}^\beta$	1,38	1,37
$\text{C}^\xi - \text{C}^\delta$	1,13	1,11
$\text{C}^\delta - \text{C}^\eta$	1,34	1,36
$\text{C}^\eta - \text{C}^\eta$	1,49	1,47

IV-4.2. Espectros UV/visível dos compostos CuPc e CuTBP

Os espectros das transições monoelétrônicas dos compostos CuPc e CuTBP são mostrados na figura IV-3.2. Os assinalamentos das respectivas transições são listados na tabela IV-4.4. Nos dois compostos, a transição correspondendo à banda Q (banda de mais baixa energia) é assinalada como sendo uma transição de natureza $n_\pi \rightarrow \pi^*$, a qual corresponde a excitação HOMO $\rightarrow$ LUMO com um peso percentual de 76% para o composto CuPc e de 72% para o composto CuTBP. A excitação HOMO $\rightarrow$ LUMO+1 apresenta uma contribuição na banda Q de 14% para o CuPc e 20% para o CuTBP. Nota-se também, que a intensidade da força do oscilador da banda Q é 142,10% maior no composto CuPc do que o observado para o composto CuTBP. A posição do pico da banda Q da CuPc está deslocada para o vermelho em cerca de 10nm em relação ao pico da banda Q do composto CuTBP. O segundo pico, correspondendo à banda B do composto CuPc apresenta a força do oscilador muito baixa. Comportamento inverso observa-se para o composto CuTBP, onde o segundo pico é o que apresenta a maior força do oscilador. Essa segunda transição é de natureza $n_\pi \rightarrow \pi^*$ nos dois compostos.

Tabela IV-4.4. Atribuições e energias das transições monoelétrônicas obtidas usando a rotina CI do programa ZINDO com o método INDO/s sobre as geometrias calculadas com o método B3LYP/6-31G*.

	Orbitais excitados	Peso da transição(%)	Energia (cm ⁻¹)	Força do oscilador	Natureza da transição
CuPc	H (a _{1u}) → L(e _g)	76	14402,4	0.92	n _π → π*
	H(a _{1u}) → L+1(e _g)	14			
	H(a _{1u}) → L+5(a _{2u})	96	28573,3	0,023	n _π → π*
CuTBP	H(a _{1u}) → L(e _g)	72	14607,7	0,38	n _π → π*
	H(a _{1u}) → L+1(e _g)	20			
	H-6(e _g) → L+1(e _g)	28	27793,9	0,07	π → π*
	H-8(a _{2u}) → L+1(e _g)	17			
	H-5(e _g) → L+3(b _{2u})	19			
	H-1(a _{2u}) → L+1(e _g)	68	28364,1	3,16	n _π → π*
	H(a _{1u}) → L(e _g)	19			
	H(a _{1u}) → L+5(a _{2u})	90	30291,0	0.16	n _π → π*

Figura IV-4.2. Representação gráfica dos espectros de UV/visível dos compostos CuPc e CuTBP obtidos com o programa ZINDO/s.

IV-4.3. Espectros de infravermelho

A ftalocianina de cobre possui 165 modos vibracionais, com uma representação irredutível total dada por:

$$\Gamma_{\text{vib}} = 7b_{2u} + 8a_{2u} + 7b_{1u} + 13e_g + 14b_{2g} + 28e_u + 6a_{1u} + 14b_{1g} + 13a_{2g} + 14a_{1g}.$$

Dos 165 modos vibracionais, apenas 64 modos são ativos no infravermelho, sendo os demais proibidos por simetria. Os modos ativos são: 8 modos a_{2u} e 56 dos modos duplamente degenerados e_u . Devido aos quatro hidrogênios ligados ao C^β a tetrabenzoporfirina de cobre apresenta 177 modos vibracionais, *i.e.*, 12 modos a mais do que a CuPc. A representação irredutível total para a CuTBP é dada por:

$$\Gamma_{\text{vib}} = 7b_{2u} + 8b_{1u} + 15b_{1g} + 15b_{2g} + 6a_{1u} + 9a_{2u} + 15a_{1g} + 14a_{2g} + 14e_g + 30e_u.$$

De todos esses modos vibracionais, somente 69 são permitidos por simetria no espectro de infravermelho da CuTBP, *i.e.*, 9 modos a_{2u} e 60 modos duplamente degenerados e_u .

Os espectros apresentados na figura IV-3.4 são similares para ambos os compostos. Entretanto, as intensidades dos picos são sensivelmente diferentes, principalmente na região de 700cm^{-1} a 1500cm^{-1} . O estiramento $\text{Cu}\cdots\text{N}^\alpha$ para os dois compostos é calculada como uma banda de baixa intensidade duplamente degenerada entre 300cm^{-1} e 350cm^{-1} . Os estiramentos benzeno-H são calculados para os dois compostos em torno de 3200cm^{-1} .

Figura IV-4.3. Comparação gráfica entre os espectros de IV dos compostos CuTBP e CuPc.

Tabela IV-4.5. Modos vibracionais, frequências e intensidades de infravermelho obtidos usando o método B3LYP/6-31G para os compostos CuPc e CuTBP.

CuTBP			CuPc		
Modos	Freq. (cm ⁻¹)	Intensid. (Km/mol)	Modos	Freq. (cm ⁻¹)	Intensid. (Km/mol)
$\omega_3(a_{2u})$	42,9	1,16	$\omega_2(a_{2u})$	39,7	1,09
$\omega_{10}(e_u)$	125,7	1,05	$\omega_7(e_u)$	122,2	3,34
$\omega_{13}(a_{2u})$	145,2	4,81	$\omega_{12}(a_{2u})$	135,9	9,83
$\omega_{21}(e_u)$	255,8	2,59	$\omega_{22}(a_{2u})$	276,8	0,92
$\omega_{23}(a_{2u})$	280,1	3,18	$\omega_{25}(e_u)$	290,6	3,68
$\omega_{27}(e_u)$	293,7	0,57	$\omega_{27}(e_u)$	304,8	3,29
$\omega_{29}(a_{2u})$	328,3	11,55	$\omega_{29}(a_{2u})$	358,7	2,73
$\omega_{34}(a_{2u})$	453,4	10,78	$\omega_{34}(a_{2u})$	459,5	8,27
$\omega_{38}(e_u)$	518,1	1,70	$\omega_{38}(e_u)$	522,1	7,13
$\omega_{42}(e_u)$	588,4	0,71	$\omega_{42}(e_u)$	596	6,31
$\omega_{50}(e_u)$	654,0	14,05	$\omega_{50}(e_u)$	665,1	4,44
$\omega_{58}(a_{2u})$	722,1	77,34	$\omega_{58}(a_{2u})$	746,9	174,52
$\omega_{60}(e_u)$	766,7	64,78	$\omega_{60}(e_u)$	778,2	33,45
$\omega_{65}(a_{2u})$	790,2	192,27	$\omega_{65}(a_{2u})$	805,2	118,79
$\omega_{71}(e_u)$	822,9	0,84	$\omega_{71}(e_u)$	824	2,46
$\omega_{78}(a_{2u})$	892,3	56,70	$\omega_{79}(e_u)$	918,2	37,52
$\omega_{83}(e_u)$	927,9	23,26	$\omega_{84}(a_{2u})$	996,8	5,62
$\omega_{88}(a_{2u})$	972,8	3,07	$\omega_{91}(e_u)$	1045,4	8,75
$\omega_{95}(e_u)$	1055,3	22,27	$\omega_{95}(e_u)$	1103,5	1,19
$\omega_{99}(e_u)$	1099,0	24,35	$\omega_{98}(e_u)$	1116,1	207,21
$\omega_{102}(e_u)$	1135,3	112,00	$\omega_{101}(e_u)$	1164,8	127,40
$\omega_{107}(e_u)$	1164,0	30,02	$\omega_{107}(e_u)$	1221,7	24,55
$\omega_{111}(e_u)$	1221,4	0,76	$\omega_{111}(e_u)$	1235,9	2,64
$\omega_{115}(e_u)$	1248,2	39,43	$\omega_{114}(e_u)$	1344	47,13
$\omega_{119}(e_u)$	1300,6	87,35	$\omega_{119}(e_u)$	1351,1	41,77
$\omega_{122}(e_u)$	1361,0	27,58	$\omega_{121}(e_u)$	1397,8	216,48
$\omega_{127}(e_u)$	1392,4	54,20	$\omega_{126}(e_u)$	1476,6	90,27
$\omega_{131}(e_u)$	1431,4	0,08	$\omega_{131}(e_u)$	1528,1	28,93
$\omega_{134}(e_u)$	1486,5	101,84	$\omega_{135}(e_u)$	1540,2	0,19
$\omega_{139}(e_u)$	1530,7	4,12	$\omega_{138}(e_u)$	1565,4	53,05
$\omega_{143}(e_u)$	1564,9	27,07	$\omega_{143}(e_u)$	1642,4	1,67
$\omega_{147}(e_u)$	1631,7	22,08	$\omega_{147}(e_u)$	1669,9	10,95
$\omega_{150}(e_u)$	1654,5	28,81	$\omega_{151}(e_u)$	3198,9	8,48
$\omega_{154}(e_u)$	1666,8	2,32	$\omega_{155}(e_u)$	3214,5	60,93
$\omega_{159}(e_u)$	3192,0	0,30	$\omega_{159}(e_u)$	3232,5	15,46
$\omega_{163}(e_u)$	3198,8	5,49	$\omega_{163}(e_u)$	3236,7	74,53
$\omega_{167}(e_u)$	3210,0	24,87			
$\omega_{171}(e_u)$	3214,3	32,47			
$\omega_{176}(e_u)$	3224,5	140,05			

IV-5. FTALOCIANINAS DE Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Sc, TiO, VO

Nesta seção são apresentados e discutidos os resultados dos cálculos realizados para as ftalocianinas de Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Fe, Sc, TiO e VO. Estes cálculos foram feitos com o programa semi-empírico ZINDO e os resultados foram analisados com a ajuda da interface gráfica cerius 3.8. As geometrias foram completamente otimizadas usando o método semi-empírico INDO/1 com o algoritmo de otimização BFGS com atualização da hessiana. Nestes cálculos, a molécula de ftalocianina foi considerada com sendo um diânion, e conseqüentemente a carga total resultante sobre o sistema depende do estado de oxidação do átomo metálico. A tabela IV-5.1 lista os estados de oxidações dos metais usados nos cálculos. Com exceção do escândio, o estado de oxidação +2 foi considerado para todos os metais pesquisados, produzindo uma carga total igual a zero sobre as moléculas das metal-ftalocianinas. Para o Sc foi adotado o estado de oxidação +3, o que resulta em uma carga total sobre o sistema de +1. As determinações das multiplicidades foram feitas com base nas energias CI, *i.e.*, a multiplicidade adotada nos cálculos é aquela que corresponde a menor energia CI. A tabela IV-5.1 mostra os resultados dos cálculos da energia (CI) para os compostos em estudo considerando várias multiplicidades. Apenas os compostos NiPc e TiOPc apresentaram o estado fundamental com multiplicidade 1 (*singlete*). Os compostos CoPc, CuPc e VOPc foram assinalados com multiplicidade 2 (*dublete*) para o estado fundamental.

Embora os metais Ti e V possuam 2 e 3 elétrons no orbital 3d, respectivamente, a presença do átomo de oxigênio nos compostos TiOPc e VOPc faz com que estes compostos apresentem baixa multiplicidade. Os compostos CrPc, MnPc e FePc tiveram seus estados fundamentais assinalados com as multiplicidades 5, 4 e 3, respectivamente.

A diferença energética entre os estados de multiplicidade 1 e 3 para o composto ScPc⁺¹ é de apenas 0,44 Kcal/mol (0,00071 hartree).

Tabela IV-5.1. Estado de oxidação, simetria e multiplicidade. As multiplicidades usadas nos cálculos são aquelas sublinhadas na tabela.

METAL	Carga total	Simetria	Multiplicidade	Energia CI
Co ⁺²	CoPc	D _{4H}	<u>2</u>	-288,166448
			4	-288,069176
Cr ⁺²	CrPc	D _{4H}	1	-270,266524
			3	-270,237454
			<u>5</u>	-270,312992
Cu ⁺²	CuPc	D _{4H}	<u>2</u>	-304,715294
			4	-304,605177
Mn ⁺²	MnPc	D _{4H}	2	-274,859970
			<u>4</u>	-274,914644
			6	-274,913945
Ni ⁺²	NiPc	D _{4H}	<u>1</u>	-296,033080
			3	-295,949715
Sc ⁺³	ScPc ⁺¹	D _{4H}	1	-260,416457
			<u>3</u>	-260,417165
TiO ⁺²	TiOPc	C _{4V}	<u>1</u>	-275,932053
			3	-275,925559
VO ⁺²	VOPc	C _{4V}	<u>2</u>	-279,006476
			4	-278,999067
Fe ⁺²	FePc	D _{4H}	1	-281,292383
			<u>3</u>	-281,321311
Zn ⁺²	ZnPc	D _{4H}	<u>1</u>	-313,367685
			2	-313,343066

IV-5.1. Geometrias

Como procedimento inicial para os cálculos teóricos das metal-ftalocianinas, foram feitos cálculos *ab initio* para CuPc usando as teorias Hartre-Fock e densidade funcional com o método híbrido B3LYP. Os resultados destes cálculos são mostrados na tabela IV-5.2 e a figura IV-5.2 faz uma comparação gráfica. Os cálculos das otimizações com subsequente cálculo das frequências mostraram que a geometria encontrada usando o método HF não era uma estrutura geométrica de mínima energia, pois apresentou uma frequência negativa duplamente degenerada de alta intensidade correspondendo a um estiramento assimétrico C^ξ-N^β-C^μ. Isto ocorre porque as ftalocianinas são moléculas com grande quantidade de elétrons π e neste caso a inclusão explícita da correlação eletrônica é importante para

melhor descrever o sistema. A teoria do funcional da densidade com o funcional híbrido B3LYP mostrou ser a simetria D_{4h} um ponto de mínima energia, em acordo com os resultados experimentais [97], não apresentando nenhuma frequência negativa. Como o programa ZINDO não faz cálculo de frequências, não foi possível verificar se a geometria obtida com o método INDO/1 apresentava ou não alguma frequência imaginária. A nomenclatura adotada para as ftalocianinas neste trabalho pode ser vista na figura IV-5.1. Para o comprimento da ligação $M \cdots N^\alpha$, o maior erro absoluto ($0,045 \text{ \AA}$) em relação ao experimental ocorreu com o método HF/6-31G, enquanto que o menor erro absoluto ($0,015 \text{ \AA}$) é previsto pelo método B3LYP/6-31G*. Nota-se, na figura IV-5.2, que o maior erro absoluto médio ($0,020 \text{ \AA}$) ocorre com o método INDO/1 do programa ZINDO, ao passo que o menor erro absoluto médio ($0,014 \text{ \AA}$) é dado pelo método B3LYP/6-31G*. Em relação aos ângulos interatômicos o método INDO/1 é que apresentou o menor erro absoluto médio ($0,62^\circ$). Vale lembrar que o método INDO/1, por ser um método semi-empírico (inclui parâmetros experimentais) contém alguma informação sobre a correlação eletrônica.

Figura IV-5.1 Nomenclatura adotada para os átomos das metal-ftalocianinas.

A completa otimização molecular utilizando o método INDO/1 para todas as metal-ftalocianinas foram feitas sem restrição de simetria. As estruturas moleculares otimizadas apresentaram simetrias D_{4h} , com exceção dos compostos ScPc, TiOPc e VOPc, cujas simetrias calculadas foram C_{4v} . A tabela IV-5.3 lista os parâmetros geométricos calculados para as várias metal-ftalocianinas. Para as ftalocianinas TiOPc e VOPc, a distância calculada do átomo de oxigênio ao metal foi bastante similar entre ambas, cerca de 1,6Å. No entanto, a projeção do átomo de Ti para fora do plano é 44,47% maior do que a projeção do átomo de V: 1,072 Å e 0,742 Å, respectivamente.

Tabela IV-5.2. Parâmetros geométricos calculados para CuPc usando vários níveis de teoria.

	INDO/1	HF/3-21G	HF/6-31G	B3LYP 6-31G	B3LYP 6-31G*	Experm.
$Cu \cdots N^{\alpha}$	1,913	1,961	1,984	1,967	1,954	1,939
$N^{\alpha} - C^{\xi}$	1,384	1,364	1,362	1,388	1,375	1,351
$C^{\xi} - N^{\beta}$	1,346	1,309	1,317	1,330	1,325	1,335
$C^{\xi} - C^{\delta}$	1,451	1,455	1,454	1,457	1,457	1,468
$C^{\delta} - C^{\phi}$	1,402	1,383	1,388	1,397	1,396	1,375
$C^{\phi} - C^{\eta}$	1,389	1,380	1,383	1,398	1,394	1,397
$Cu \cdots N^{\alpha} - C^{\xi}$	127,66	125,53	125,21	125,99	125,88	127,6
$N^{\alpha} - C^{\xi} - N^{\beta}$	126,48	126,84	127,00	127,06	127,66	127,0
$C^{\xi} - N^{\beta} - C^{\mu}$	121,72	125,27	125,57	123,88	122,93	122,0
$C^{\xi} - C^{\delta} - C^{\phi}$	121,27	132,08	132,23	132,22	132,40	132,2
$C^{\delta} - C^{\phi} - C^{\eta}$	118,05	117,52	117,67	117,72	117,61	117,6

O átomo de Sc, no composto $ScPc^{+1}$ no estado triplete, apresenta uma projeção de 0,651Å para fora do plano. Não existem diferenças significativas nos parâmetros geométricos para $ScPc^{+1}$ entre os estados singlete e triplete. A figura IV-5.3 faz uma comparação gráfica para as distâncias $M \cdots N^{\alpha}$ para as várias metal-ftalocianinas em estudo. Os menores valores são observados para os compostos CoPc, CuPc e NiPc, enquanto que os maiores valores são observados para os compostos $ScPc^{+1}$, TiOPc e VOPc (ver tabela IV-5.3). Estes valores mais altos são esperados devido à projeção do átomo metálico para fora do plano. Os parâmetros geométricos dos anéis pirrólicos e dos anéis benzênicos não sofrem alterações com a permutação dos metais.

Figura IV-5.2. Representação gráfica dos erros absolutos médios obtidos com vários níveis de teoria.

Tabela IV-3.3. Parâmetros geométricos calculados para as metal-ftalocianinas com o programa ZINDO.

	CoPc	CrPc	CuPc	MnPc	NiPc	ScPc ⁺¹	TiOPc	VOPc	FePc	ZnPc
O...M							1,628	1,604		
M...Plano	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,651	1,072	0,742	0,000	0,000
M...N ^α	1,936	2,054	1,913	2,038	1,897	2,145	2,141	2,155	1,971	1,984
N ^α - C ^ξ	1,384	1,383	1,384	1,388	1,385	1,392	1,384	1,384	1,383	1,382
C ^ξ - N ^β	1,347	1,351	1,346	1,367	1,346	1,351	1,350	1,351	1,347	1,348
C ^ξ - C ^δ	1,452	1,454	1,451	1,433	1,451	1,450	1,452	1,452	1,449	1,453
C ^δ - C ^φ	1,401	1,401	1,402	1,413	1,402	1,402	1,402	1,402	1,400	1,401
C ^φ - C ^η	1,389	1,390	1,389	1,380	1,389	1,389	1,389	1,390	1,391	1,390
C ^η - H ^γ	1,096	1,096	1,096	1,096	1,096	1,096	1,096	1,096	1,096	1,096
C ^φ - H ^λ	1,095	1,096	1,095	1,096	1,095	1,095	1,096	1,096	1,098	1,095
M...N ^α - C ^ξ	127,26	125,02	127,66	125,30	127,95	124,11	125,24	123,67	126,43	126,32
N ^α - C ^ξ - N ^β	126,36	126,18	126,48	126,34	126,58	125,71	126,33	126,25	126,75	126,33
C ^ξ - N ^β - C ^μ	122,76	127,62	121,72	126,09	120,94	128,31	125,49	125,93	123,64	124,69
C ^ξ - C ^δ - C ^φ	133,82	133,06	133,97	133,14	133,98	132,63	133,40	133,22	132,67	133,52
C ^δ - C ^φ - C ^η	118,17	118,72	118,05	118,80	117,84	118,35	118,40	118,41	116,86	118,36

Figura IV-5.3. Comparação gráfica para as distâncias $M \cdots N^{\alpha}$ para as várias metal-ftalocianinas.

A tabela IV-5.4 faz uma comparação entre os resultados dos cálculos realizados neste trabalho para as metal-ftalocianinas e os resultados obtidos por L. A. Soares [30] usando o programa ZINDO para as metal-tetraazoporfirinas (MTAP).

Tabela IV-5.4 Comparação dos parâmetros geométricos entre as metal-ftalocianinas (MPc) e as metal-tetraazoporfirinas (MTAP).

	O...M		M...Plano		M...N ^α		N ^α - C ^ξ	
	MPc	MTAP	MPc	MTAP	MPc	MTAP	MPc	MTAP
Co					1,936	1,88	1,384	1,37
Cr					2,054	2,03	1,383	1,38
Cu					1,913	1,87	1,384	1,39
Mn					2,038	2,01	1,388	1,38
Ni					1,897	1,88	1,385	1,39
Sc			0,651	0,93	2,145	2,08	1,392	1,39
TiO	1,628	1,72	1,072	0,54	2,141	2,08	1,384	1,39
VO	1,604	1,90	0,742	0,88	2,155	2,11	1,384	1,39
Fe					1,971	1,96	1,383	1,38
Zn					1,984	1,96	1,382	1,38

Observa-se que as maiores discordâncias ocorrem para as distâncias metal-plano (Sc, TiO, VO) e para as distâncias oxigênio-metal (TiO, VO). A figura IV-5.4 ilustra grafi-

camente estas diferenças; obtidas pela diferença entre a distância calculada nas ftalocianinas e os dados da referência [30]. A distância O-M nos compostos TiOTAP e VOTAP é 5,65% e 18,45% maior do que as calculadas para os compostos TiOPc e VOPc, respectivamente. Para a distância M-Plano, a maior discordância foi observada entre os composto TiOPc e TiOTAP, onde a TiOPc possui um valor de aproximadamente 98,52% maior do que o obtido por L. A. Soares para o TiOTAP. As demais distâncias apresentam variações inferiores a 3%.

Figura IV-5.4. Comparação gráfica das diferenças das distâncias calculadas para as MPC's e as MTAP's.

Da comparação acima, pode-se dizer que as propriedades geométricas para a simetria D_{4h} entre as metal-ftalocianinas e as metal-tetraazoporfirinas são similares, no entanto o mesmo não se verifica para a simetria C_{4v} .

IV-5.2. Análise populacional

A tabela IV-5.5 apresenta os resultados dos cálculos das cargas atômicas derivadas da análise populacional de Mülliken usando o programa ZINDO com o método semi-empírico INDO/s. Os dados da tabela IV-5.5 mostram uma forte transferência de carga do metal para os nitrogênios ligados N^α .

Tabela IV-5.5. Cargas atômicas derivadas da análise populacional de Mülliken para as metal-ftalocianinas.

	CoPc	CrPc	CuPc	MnPc	NiPc	ScPc ⁺¹	TiOPc	VOPc	FePc	ZnPc
O							-0,39	-0,44		
M	0,85	0,65	0,94	0,72	0,84	1,07	0,86	1,08	0,82	0,67
N^α	-0,43	-0,39	-0,46	-0,40	-0,43	-0,42	-0,36	-0,36	-0,42	-0,39
C^ξ	0,28	0,23	0,28	0,28	0,28	0,30	0,30	0,23	0,28	0,29
N^β	-0,41	-0,42	-0,42	-0,41	-0,41	-0,45	-0,41	-0,27	-0,41	-0,41
C^δ	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	-0,01	0,00	0,00
C^ϕ	-0,04	-0,04	-0,04	-0,04	-0,04	-0,02	-0,04	-0,07	-0,04	-0,04
C^η	-0,05	-0,05	-0,05	-0,05	-0,05	-0,04	-0,05	-0,07	-0,05	-0,05
H^γ	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06
H^λ	0,06	0,06	0,07	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06

O vanádio no composto VOPc é o que apresenta a maior carga atômica parcial enquanto que a menor carga atômica é observada para o Cr no composto CrPc. As cargas sobre os N^α s variam de -0,36 (TiOPc, VOPc) a -0,46 (CuPc). Os demais átomos das metal-ftalocianinas não alteram os valores das cargas atômicas quando são permutados os átomos metálicos.

A tabela IV-5.6 descreve os resultados dos cálculos das metal-ftalocianinas para as ordens de ligação. As ordens de ligação calculadas entre os átomos metálicos e o oxigênio nos compostos TiOPc e VOPc são 2,61 e 2,53, respectivamente. Estes valores caracterizam ligações triplas. Os valores das ordens de ligação $M \cdots N^\alpha$ situam-se entre 0,62 (CuPc) e 0,91 (ScPc⁺¹). Estes valores indicam ligações simples, embora valores pequenos da ordem de ligação indicam um maior caráter iônico da ligação, i.e., mais polarizada. As ordens de ligação entre os demais átomos das metal-ftalocianinas não sofrem alterações com o intercâmbio do átomo metálico.

Tabela IV-5.6. Ordens de ligação derivadas da análise populacional de Mülliken.

	CoPc	CrPc	CuPc	MnPc	NiPc	ScPc ⁺¹	TiOPc	VOpc	FePc	ZnPc
O...M							2,61	2,53		
M...N ^α	0,73	0,76	0,62	0,73	0,73	0,91	0,75	0,68	0,71	0,64
N ^α - C ^ξ	1,23	1,23	1,22	1,22	1,22	1,20	1,21	1,23	1,23	1,23
C ^ξ - N ^β	1,36	1,36	1,36	1,32	1,36	1,34	1,36	1,37	1,36	1,36
C ^ξ - C ^δ	1,12	1,11	1,12	1,14	1,12	1,11	1,12	1,10	1,11	1,12
C ^δ - C ^φ	1,36	1,37	1,36	1,33	1,35	1,37	1,36	1,37	1,36	1,36
C ^φ - C ^η	1,48	1,47	1,48	1,50	1,48	1,46	1,47	1,48	1,47	1,47
C ^η - H ^γ	0,98	0,98	0,98	0,98	0,98	0,98	0,98	0,98	0,98	0,98
C ^φ - H ^λ	0,98	0,98	0,98	0,98	0,98	0,98	0,98	0,98	0,98	0,98

A figura IV-5.5a faz uma comparação gráfica entre as cargas atômicas calculadas sobre os átomos metálicos e os N^αs para as várias metal-ftalocianinas. Observa-se que a maior variação ocorre sobre o átomo metálico. A figura IV-5.5b compara graficamente as ordens de ligação entre M-N^α e N^α - C^ξ. Observa-se que as ordens de ligação N^α - C^ξ apresentam aproximadamente o mesmo valor para as diversas metal-ftalocianinas. A maior variação ocorre nas ordens de ligação M-N^α.

Os resultados dos cálculos para o mais alto orbital ocupado (HOMO) e para o mais baixo orbital vazio (LUMO) são apresentados na tabela IV-5.7. As energias dos orbitais de fronteira são importantes em muitas propriedades físico-químicas das moléculas tais como, potencial de ionização, eletroafinidade, eletronegatividade, condutividade, reações químicas, banda de condução, etc.

Observa-se, a partir dos dados da tabela IV-5.7, que o orbital LUMO para todas as metal-ftalocianinas apresenta energia negativa, sendo que o valor calculado para a ScPc⁺¹ no estado triplete é de -4,49 eV, indicando ser este composto um forte agente oxidante. A maior diferença LUMO-HOMO é calculada para a CrPc.

Figura IV-5.5. Comparação gráfica entre as cargas atômicas e entre as ordens de ligação.

Tabela IV-3.7. Energias dos orbitais moleculares de fronteira (HOMO e LUMO).

	EHOMO		ELUMO		ELUMO-EHOMO
	hartree	eV	hartree	eV	eV
ScPc ⁺¹	-0,309754	-8,43	-0,165175	-4,49	3,934
TiOPc	-0,204730	-5,57	-0,062213	-1,69	3,878
VOpc	-0,204242	-5,56	-0,061800	-1,68	3,876
CrPc	-0,205303	-5,59	-0,057862	-1,57	4,012
MnPc	-0,206396	-5,62	-0,067624	-1,84	3,776
FePc	-0,206543	-5,62	-0,061059	-1,66	3,959
CoPc	-0,206539	-5,62	-0,061195	-1,67	3,955
NiPc	-0,206420	-5,62	-0,061627	-1,68	3,940
CuPc	-0,207058	-5,63	-0,063538	-1,73	3,905
ZnPc	-0,203220	-5,53	-0,059631	-1,62	3,907

A comparação gráfica das energias dos orbitais de fronteira apresentada na figura IV-5.6 mostra uma similaridade entre as energias destes orbitais. A exceção se reserva ao composto ScPc⁺¹ que apresenta valores mais baixos devido à carga total +1 sobre o sistema molecular.

Figura IV-5.6. Comparação gráfica das energias dos orbitais de fronteira para as metal-ftalocianinas.

As figuras de IV-5.7 a IV-5.12 mostram uma representação diagramática dos orbitais moleculares de fronteira das metal-ftalocianinas conforme indicação do programa ZINDO. As energias dos orbitais nos diagramas são dadas em hartree e estão plotadas no lado esquerdo de cada diagrama. Os orbitais totalmente preenchidos são indicados por ++, e os semipreenchidos são indicados por +-. Do lado esquerdo de cada diagrama orbital encontra-se a representação majoritária do caráter do orbital. No caso em que os orbitais são degenerados (orbitais com mesma energia), o assinalamento do caráter dos orbitais segue a mesma ordem, por exemplo: supondo que apareça no diagrama os seguintes orbitais ++ +- ++ p_x d_{x^2} p_z , então o primeiro ++ é assinalado com o caráter p_x , o segundo, +-, é assinalado com o caráter d_{z^2} e o terceiro, ++, com o caráter p_z .

O orbital molecular HOMO não é degenerado para nenhuma das metal-ftalocianinas estudadas, no entanto, com exceção da $ScPc^{+1}$ e da $MnPc$, cujo LUMO não é degenerado, todas as outras metal-ftalocianinas apresenta o LUMO duplamente degenerado. Existe uma considerável diferença de energia entre o HOMO e HOMO-1, aproximadamente 4 eV, para todas as metal-ftalocianinas, com exceção da $ScPc^{+1}$, cuja diferença é de 0,82 eV. A tabela IV-5.8 mostra a população eletrônica derivada da análise populacional de Mülliken para os orbitais metálicos. Para os compostos com multiplicidade maior do que 1 os orbitais com

forte caráter metálico são os que acomodam os elétrons desemparelhados. Com exceção do ScPc^{+1} , as metal-ftalocianinas em estudo não apresentam no orbital molecular HOMO contribuições dos orbitais d dos metais. No caso da ScPc^{+1} , o HOMO possui uma pequena contribuição do orbital metálico d_{xy} . O orbital molecular HOMO apresenta caráter n_π (não ligante) para todas ftalocianinas não importando qual seja o metal, e são formados quase que exclusivamente por orbitais p_z dos carbonos C^ξ . Os orbitais LUMO possuem caráter predominante π^* e são formados principalmente por orbitais atômicos do tipo p_z dos carbonos pirrólicos. Observam-se, em alguns casos, pequenas contribuições dos orbitais p's dos metais.

Tabela IV-5.8. Populações dos orbitais d dos metais segundo indicação do programa ZINDO.

	Mult	Carga total	População
ScPc	1	+1	$(d_z)^{2,0} (d_{x-y})^{2,0.5} (d_{xy})^0 (d_{xz})^{0.2} (d_{yz})^{0.2}$
	3	+1	$(d_z)^{2,0.2} (d_{x-y})^{2,0.5} (d_{xy})^0 (d_{xz})^{0.2} (d_{yz})^{0.2}$
TiOPc	1	0	$(d_z)^{2,0.5} (d_{x-y})^{2,0.5} (d_{xy})^0 (d_{xz})^{0.5} (d_{yz})^{0.5}$
VOPc	2	0	$(d_z)^{2,0.5} (d_{x-y})^{2,0.5} (d_{xy})^1 (d_{xz})^{0.5} (d_{yz})^{0.5}$
CrPc	5	0	$(d_z)^{2,1} (d_{x-y})^{2,0.5} (d_{xy})^1 (d_{xz})^1 (d_{yz})^1$
MnPc	4	0	$(d_z)^{2,1} (d_{x-y})^{2,0.5} (d_{xy})^1 (d_{xz})^2 (d_{yz})^1$
CoPc	2	0	$(d_z)^{2,1} (d_{x-y})^{2,0.5} (d_{xy})^2 (d_{xz})^2 (d_{yz})^2$
NiPc	1	0	$(d_z)^{2,2} (d_{x-y})^{2,0.5} (d_{xy})^2 (d_{xz})^2 (d_{yz})^2$
CuPc	2	0	$(d_z)^{2,2} (d_{x-y})^{2,1} (d_{xy})^2 (d_{xz})^2 (d_{yz})^2$
FePc	3	0	$(d_z)^{2,1} (d_{x-y})^{2,0.5} (d_{xy})^1 (d_{xz})^2 (d_{yz})^2$
ZnPc	1	0	$(d_z)^{2,2} (d_{x-y})^{2,2} (d_{xy})^2 (d_{xz})^2 (d_{yz})^2$

Figura IV-5.8. Diagrama dos níveis de energia dos compostos ScPc⁺¹ e TiOPc.

MnPc: multiplicidade 4						CoPc: multiplicidade 2					
-	0.05	--			p(z)	-	0.05	--			pz
-	0.05	--			pz	-	0.04	--	--		pz pz
						-	0.04	--			d(x ² -y ²)
-	0.02	--	--	--	--	d(x ² -y ²)	pz	pz	pz		
p(z)	-	0.00	--			pz	-	0.00	--		pz
-	-0.01	--			pz	-	-0.01	--			pz
-	-0.05	--			pz	-	-0.06	--	--		pz pz
-	-0.07	--			pz						
					LUMO						
-	-0.21	++			pz	-	-0.21	++			pz
-	-0.28	++			dxz						
-	-0.30	++			pz	-	-0.31	++	++	++	pz pz pz
						-	-0.32	++			pz
-	-0.32	++	++	++	pz pz pz	-	-0.33	++	++	++	pz pz pz
-	-0.33	++	++	++	pz pz pz	-	-0.34	++			pz
-	-0.34	++			pz	-	-0.35	++	++		pz σp
-	-0.36	+-	++	++	dz ² σp pz	-	-0.36	++	++		pz pz
-	-0.38	+-	++	++	dyz σp σp	-	-0.37	++	++		σp σp
						-	-0.39	++			dxz
-	-0.39	++	++	++	σp pz pz	-	-0.40	+-			dz ²
-	-0.40	+-			dxz	-	-0.41	++	++	++	pz pz σp
-	-0.43	++			σp	-	-0.43	++	++	++	σp σp σp
-	-0.44	++	++	++	++ pz σp py px						

Figura IV-5.9. Diagrama dos níveis de energia dos compostos MnPc e CoPc.

NiPc: multiplicidade 1					CuPc: multiplicidade 2				
-	0.05	--		pz	-	0.05	--		pz
-	0.04	--	--	pz pz	-	0.04	--	--	pz pz
-	0.01	--	--	-- pz pz d(x2-y2)	-	0.01	--	--	pz pz pz
-	0.00	--		pz	-	0.00	--		pz
-	-0.01	--		pz	-	-0.01	--		pz
-	-0.06	--	--	pz pz	-	-0.06	--	--	pz pz
		LUMO					LUMO		
-	-0.21		HOMO	pz	-	-0.21		HOMO	pz
		++					++		
-	-0.31		++	pz	-	-0.31		++	pz
-	-0.31	++	++	pz pz	-	-0.32	++	++	pz pz d(x2-y2)
-	-0.33	++	++	pz pz pz	-	-0.33	++	++	pz pz pz
-	-0.34	++	++	pz pz	-	-0.34	++	++	pz pz
-	-0.35	++	++	pz dz2	-	-0.35	++		pz
-	-0.36	++		σp	-	-0.36	++		σp
-	-0.37	++	++	pz pz	-	-0.38	++	++	σp σp
-	-0.38	++	++	σp σp	-	-0.38	++	++	pz pz
-	-0.41	++	++	pz pz σp	-	-0.41	++		σp
-	-0.43	++	++	py px σp	-	-0.43	++	++	py px σp
					-	-0.44	++	++	pz d(z2)

Figura IV-5.10. Diagrama dos níveis de energia dos compostos NiPc e CuPc.

Figura IV-5.11. Diagrama dos níveis de energia dos compostos ZnPc e FePc.

IV-5.3. Espectros de absorção UV/visível das metal-ftalocianinas

Os espectros UV/visível são mostrados nas figuras IV-5.13 e IV-5.14. Os respectivos assinalamentos podem ser vistos na tabela IV-5.9. Os espectros calculados para as CoPc, CuPc e VOPc são bastante similares. Estes são constituídos de duas bandas bem características: uma banda de baixa energia (banda Q) com alta força do oscilador e uma outra de alta energia e baixa força do oscilador (banda B). A banda Q é assinalada como uma transição de natureza $n_{\pi} \rightarrow \pi^*$, correspondendo à excitação HOMO $\rightarrow$ LUMO com um peso percentual superior a 85%. A banda B, para estes compostos, também é assinalada como uma transição de natureza $n_{\pi} \rightarrow \pi^*$, correspondendo a uma excitação HOMO $\rightarrow$ LUMO+5 para os compostos CoPc e CuPc, e HOMO $\rightarrow$ LUMO+4 para o composto VOPc.

Embora a diferença de energia entre os estados singlete e triplete do composto ScPc⁺¹ seja pequena (0,44 Kcal/mol), os seus espectros são significativamente diferentes e relativamente mais complexos do que os espectros das outras metal-ftalocianinas. A ftalocianina de ferro apresenta, nos cálculos, apenas uma banda de alta intensidade em 14482 cm⁻¹, cujo vetor momento de transição está contido no plano molecular. A ftalocianina de cromo, em seu estado quintoplete, apresenta a banda Q com alta intensidade e uma série de transições de baixa força do oscilador entre 20.000cm⁻¹ e 30.000cm⁻¹.

O composto MnPc apresenta duas bandas bastante próximas uma da outra em 14.131cm⁻¹ e 15.262cm⁻¹, respectivamente. Ambas são de natureza $n_{\pi} \rightarrow \pi^*$, sendo que a primeira corresponde a uma excitação HOMO $\rightarrow$ LUMO e a segunda a uma excitação HOMO $\rightarrow$ LUMO+1. O espectro eletrônico da ftalocianina de zinco lembra bastante o espectro do TiOPc. Os dois espectros apresentam seis bandas calculadas: sendo duas mais intensas e três de mais baixa intensidade.

Tabela IV-5.9. Assinalamento das transições eletrônicas calculadas com o programa ZINDO/s para as ftalocianinas metálicas.

	Orbitais excitados	Peso da Transição(%)	Energia (cm ⁻¹)	Força do oscilador	Natureza da transição
CoPc	H → L	84	14251,8	0,89	n _π → π [*]
	H → L+5	98	28475,7	0,03	n _π → π [*]
MnPc	H → L	91	14131,3	1,08	n _π → π [*]
	H → L+1	89	15262,5	0,81	n _π → π [*]
NiPc	H → L	59	14165,8	0,89	n _π → π [*]
	H → L+1	34			
	H → L+5	60	28240,5	0,02	n _π → π [*]
	H-4 → L+1	64	33140,7	0,29	π → π [*]
	H-1 → L	60	33572,2	2,42	π → π [*]
	H-1 → L+1	72	33827,5	2,74	π → π [*]
	H → L+9	46	34895,0	0,5	n _π → π [*]
ScPc ⁺¹ Singlete	H → L	54	12784,5	0,72	n _π → π [*]
	H → L + 1	35			
	H → L + 5	83	21309,2	0,12	n _π → π [*]
	H - 2 → L + 1	56	29842,6	0,48	π → π [*]
	H → L + 9	72	31330,6	0,58	π → π [*]
	H - 2 → L + 1	27	31558,5	2,19	π → π [*]
	H - 1 → L	22			
	H - 2 → L	35	31779,0	1,16	π → π [*]
TiOPc	H - 9 → L	24	35603,1	0,18	π → π [*]
	H - 5 → L	33			
	H → L+1	87	14080,9	0,92	n _π → π [*]
	H-2 → L	39	32214,7	0,41	π → π [*]
	H-1 → L	32	32869,7	1,7	n _π → π [*]
	H-1 → L+1	46	33275,5	2,55	n _π → π [*]
	H → L+9	24	34492,0	0,96	n _π → π [*]
VOPc	H-8 → L+1	21	35568,0	0,17	n _π → π [*]
	H-7 → L+1	18			
	H → L+1	89	13986,9	0,89	n _π → π [*]
ZnPc	H → L+4	94	28418,0	0,02	n _π → π [*]
	H → L	90	14189,0	0,93	n _π → π [*]
	H-2 → L	70	32748,6	0,15	π → π [*]
	H-1 → L	67	33441,6	2,15	π → π [*]
	H → L+8	43	34755,7	0,51	n _π → π [*]
	H-3 → L+3	14	44045,9	0,34	π → π [*]
	H-8 → L	14			

A figura IV-5.12 faz uma comparação gráfica da posição do pico da banda Q entre as várias ftalocianinas metálicas em estudo. O composto cujo o pico se encontra mais deslocado para o vermelho é a ftalocianina de escândio no estado singlete. Enquanto que a ftalocianina de escândio no estado triplete é a que se encontra mais deslocada para o azul. As demais ftalocianinas metálicas apresentam o pico da banda Q calculado no intervalo entre 690nm e 715nm.

Figura IV-5.12. Comparação gráfica das posições da banda Q das metaloftalocianinas.

Figura IV-5.13. Espectros eletrônicos das metalofalocianinas calculados com o programa ZINDO/s.

Figura IV-5.14. Espectros eletrônicos das metalftalocianinas.

CAPÍTULO V

CONCLUSÕES

Os resultados dos cálculos apresentados nos capítulos III e IV mostram que os objetivos propostos nesta tese foram satisfatoriamente alcançados. A geometria molecular do ânion hexafluorofosfato em fase gasosa resultante dos cálculos usando vários níveis de teoria mostrou ser octaédrica (O_H), com ângulo F-P-F medindo exatamente 90° . A distância F-P calculada com o método químico-quântico HF/6-311+G* é de $1,6025\text{\AA}$, a qual concorda até a terceira casa decimal com os dados de raios-X. Os resultados dos cálculos mostraram que o ânion hexafluorofosfato possui uma representação irredutível total formada por 15 modos vibracionais: um modo vibracional totalmente simétrico (a_{1g}), um duplamente degenerado e simétrico em relação ao centro de inversão (e_g) e quatro modos triplamente degenerados (um simétrico (t_{2g}) e três anti-simétricos (t_{1u} , t_{2u}) em relação ao centro de inversão). Devido ao fato deste ânion possuir centro de inversão os modos que são ativos no infravermelho não são ativos no espectro Raman. Os modos vibracionais “*gerade*” são ativos no espectro Raman, enquanto que os “*ungerade*” são ativos no infravermelho. O modo vibracional de mais baixa energia $\omega_1(t_{2u})$ é proibido por simetria em ambos espectros.

Das três simetrias possíveis para a coordenação do cátion lítio com o ânion hexafluorofosfato em fase gasosa (C_{4v} , C_{2v} e C_{3v}), a simetria C_{4v} (monodentada) é a que apresentou a mais alta energia em todos níveis de teoria empregada. As energias das simetrias C_{2v} (bidentada) e C_{3v} (tridentada) são bastante próximas, entretanto a energia da simetria tridentada é sempre mais baixa do que a energia da bidentada. As energias de ligação do par iônico para as três simetrias obtidas levando em consideração a correção de BSSE usando o método de counterpoise mostram que a simetria tridentada é energeticamente mais favorável do que a monodentada em cerca de 17 kcal/mol e em relação a bidentada é cerca de 2 Kcal/mol mais favorável, ambos os resultados foram obtidos a nível B3LYP/6-

311+G*. A adição de funções difusa ao conjunto de base reduz consideravelmente a correção de counterpoise. A simetria C_{4v} é a que apresenta as menores correções de BSSE.

O emparelhamento iônico tem efeito no comprimento da ligação $Li^+ \cdots F$. A variação do comprimento da ligação está relacionada com o tipo da geometria do par iônico na seguinte ordem decrescente: tridentada > bidentada > monodentada. Comportamento inverso é observado nos cálculos para ordem de ligação $Li^+ \cdots F$, onde a menor ordem é observada para a estrutura tridentada.

A representação irreduzível da estrutura tridentada possui 18 modos vibracionais: cinco modos vibracionais a_1 totalmente simétricos, um anti-simétrico em relação ao eixo C_2 e doze duplamente degenerados. Com exceção do modo a_2 que é proibido por simetria tanto para o IV quanto para o Raman, todos os outros modos são previstos serem ativos em ambos espectros.

A simetria molecular C_s para o metiletilcarbonato (MEC) mostrou nos cálculos ser uma geometria molecular de mínima energia, pois não foi observada nenhuma frequência imaginária. A distância de 1,1858 Å calculada para o grupo C=O no MEC é 0,0178 Å maior do que o valor obtido por B. Klassen et al. para o grupo C=O do etilenocarbonato (EC) a nível HF/6-311+G*. Todos os 39 modos vibracionais do MEC são ativos tanto no infravermelho quanto no espectro de Raman.

Os resultados dos cálculos para as duas possibilidades de monocoordenação do cátion lítio com uma única molécula do MEC mostraram que a estrutura monodentada é energeticamente favorecida em relação à estrutura bidentada, embora esse favorecimento seja pequeno. Os efeitos da correção de BSSE para a molécula MEC usando os métodos HF/6-311+G* e B3LYP/6-311+G* com os átomos “ghost” do Li^+ posicionados nas formas monodentada e bidentada são inferiores a 0,6 Kcal/mol. A presença das funções difusas é importante para diminuir a efeito de BSSE. O comprimento da ligação C=O do MEC é afetado pela a coordenação do cátion Li^+ . Em ordem decrescente de comprimento pode se estabelecer a seguinte relação: monodentada > MEC > bidentada. Os espectros de infravermelho e Raman também foram obtidos para as estruturas monodentada e bidentada do complexo Li^+MEC usando o nível de teoria B3LYP/6-311+G*.

Das três possibilidades para a coordenação do Li^+ com duas moléculas do MEC, a monomonodentada (com o cátion lítio ligando-se aos dois oxigênios da carbonila) mostrou

nos cálculos ser a mais estável. Em ordem decrescente de estabilidade, tem-se: monomono-dentada > monobidentada > bibidentada.

Os cálculos apontaram para um número máximo de coordenação do cátion Li^+ com o MEC situado entre 3 e 4. Entretanto, ao se incluir nos cálculos a correção da energia ZPVE, o número de coordenação 4 torna-se desfavorável. Assim, o número de coordenação máximo mais provável é 3. A correção da energia do MEC devido ao efeito de BSSE nas várias estruturas de solvatação calculadas pelo método de counterpoise é em média cerca de 3 Kcal/mol. Observa-se um aumento do comprimento da distância $\text{Li}\cdots\text{O}$ na medida em que se aumenta o número de coordenação, atingindo seu valor máximo para o complexo $\text{Li}^+(\text{MEC})_4$.

Os cálculos mostraram que na solvatação competitiva do cátion Li^+ com os solventes EC e MEC existe uma preferência do Li^+ em se coordenar com o EC em relação ao MEC. Para a monocoordenação, esta preferência é cerca de 5 Kcal/mol. A adição de uma segunda molécula de solvente ao complexo Li^+EC é favorável ao solvente EC em relação ao MEC em mais de 3 Kcal/mol a nível B3LYP/6-31G** e aproximadamente 4 Kcal/mol a nível B3LYP/6-31G** com correção ZPVE. A adição de uma segunda molécula de solvente ao complexo Li^+MEC também é favorável ao EC em cerca de 4,5 Kcal/mol para o conjunto de base com uma função difusa.

A teoria do funcional da densidade mostrou-se eficiente no cálculo das geometrias moleculares das ftalocianinas de alumínio e de silício, não produzindo nenhuma frequência negativa. As ftalocianinas sob estudo mostraram-se, nos cálculos, pertencerem aos grupos pontuais $\text{D}_{4\text{H}}$ ou $\text{C}_{4\text{v}}$.

A maior projeção do átomo de alumínio para fora do plano é calculada para os complexos OAlPc^- e FAlPc . A medida que se aumenta o número atômico dos halogênios aumenta-se também a distância $\text{X}\cdots\text{Al}$, onde X representa os halogênios. A ordem de ligação obtida nos cálculos com o programa ZINDO/S para a ligação $\text{Al}\cdots\text{N}^\alpha$ das ftalocianinas de alumínio varia de 0,54 (F_2AlPc^-) a 0,74 (AlPc^{+1}). A diferença de energia entre o LUMO e o HOMO é aproximadamente igual a 3,8 eV para todos os derivados da ftalocianina de alumínio sob estudo.

Os resultados dos cálculos a nível B3LYP/6-31G* mostraram que a formação do complexo FAlPc a partir do F^- e da AlPc^+ é cerca de 94 Kcal/mol mais favorável. A adição

do Br^- ao composto AlPc^+ mostrou nos cálculos ser energeticamente mais favorável do que a adição do I^- em cerca de 11 Kcal/mol.

A coordenação axial da ftalocianina de alumínio com uma e duas moléculas de CO mostrou nos cálculos ser energeticamente favorável. A coordenação com uma molécula de N_2 também é favorável. Entretanto, a coordenação com duas moléculas de N_2 ligadas axialmente não se mostrou energeticamente favorável.

Os espectros de UV/visível calculados com o programa ZINDO/S sobre as geometrias otimizadas com o nível de teoria B3LYP/6-31G* mostraram que a substituição axial tem efeito na posição da banda Q do espectro UV, deslocando-a ou para o vermelho ou para o azul dependendo do substituinte. Os espectros de infravermelho também foram obtidos para a ftalocianina de alumínio e seus derivados.

A coordenação axial dos íons Cl^- , F^- e O^{2-} tem efeito no deslocamento do átomo de Si para fora do plano molecular nos compostos derivados da ftalocianina de silício. Este efeito é maior no composto OSiPc , no qual o Si desloca 0,573 Å para fora do plano. A coordenação da ftalocianina de silício com o íon fluoreto é aproximadamente 103 Kcal/mol mais favorável do que a coordenação da ftalocianina de silício com o íon cloreto a nível B3LYP/6-31G*. A coordenação da ftalocianina de silício com o gás CO ligado axialmente mostrou ser energeticamente mais favorável do que a coordenação do CO com a ftalocianina de alumínio.

Os espectros de UV/visível calculados para as ftalocianinas de silício mostraram que a banda Q é sensível à substituição axial pelos íons Cl^- , F^- e O^{2-} , cujos deslocamentos nos espectros são maiores do que os observados para os derivados da ftalocianina de alumínio.

As propriedades eletrônicas e estruturais da tetrabenzoporfirina (TBP) e ftalocianina de cobre também foram estudadas usando a teoria do funcional da densidade.

As geometrias moleculares das ftalocianinas metálicas completamente otimizadas sem restrição de simetria usando o programa ZINDO com o método INDO/1 mostraram que as simetrias destas ftalocianinas é $\text{D}_{4\text{H}}$ com exceção dos compostos ScPc , TiOPc e VOPc , cujas simetrias calculadas foram $\text{C}_{4\text{v}}$, havendo uma considerável projeção do átomo metálico para fora do plano molecular nestes últimos casos.

As análises populacionais das ftalocianinas metálicas foram feitas usando o método INDO/s. Observa-se, nos cálculos, que a carga sobre o átomo metálico varia de 0,65 (CrPc) a 1,08 (VOPc). As cargas sobre os N^αs variam de -0,36 (TiOPc, VOPc) a -0,46 (CuPc). As ordens de ligação O...M calculadas nos compostos TiOPc e VOPc são, respectivamente: 2,61 e 2,53. Enquanto que a ordem de ligação M...N^α varia de 0,62 a 0,91, caracterizando uma ligação simples. A diferença LUMO – HOMO calculadas com o programa ZINDO/S situa-se entre 3,876 eV (VOPc) e 4,012 (CrPc).

Os assinalamentos dos espectros de UV/visível também foram feitos para as ftalocianinas metálicas usando o método INDO/s e a interface gráfica cerius 3.8.

REFERÊNCIAS

- [1] DEL, R. Batteries: fifty years of materials development. *Solid State ionics*, v.134, p.139-158, 2000.
- [2] BRUNO, S. Recent advances in lithium ion battery materials. *Electrochim. Acta*, v. 45, p.2461-2466, 2000.
- [3] TOSSICI, R.; BERRETTONI, M.; ROSOLEN, M.; MARASSI, R.; SCROSATI, B. Electrochemistry of KC8 in lithium-containing electrolytes and its use in lithium-ion cells. *J. Electrochem Soc.* v.144, p.186-192, 1997.
- [4] ARMSTROG, A. R.; BRUCE, P. G. Synthesis of layered LiMnO₂ as an electrode for rechargeable lithium batteries. *Nature*, v.381, p.499-500, 1996.
- [5] LAZZARI, M.; SCROSATI, B. Cyclable lithium organic electrolyte cell based on 2 intercalation electrodes. *J. Electrochem. Soc.*, v.127, p.773-774, 1980.
- [6] OHZUKU T.; UEDA A.; KOUGUCHI M. Synthesis and characterization of LiAl₁₁/4Ni₃/4O₂ (R(3)over-bar-m) for lithium-ion (shuttlecock) batteries. *J. Electrochem. Soc.*, v.142, p.4033-4039, 1995.
- [7] KLASSEN, B.; AROCA, R.; NAZRI, M.; NAZRI, G.A. Raman spectra and transport properties of lithium perchlorate in ethylene carbonate based binary solvent systems for lithium batteries. *J. Phys. Chem. B*, v.102, p.4795-4801, 1998.
- [8] CHU, A.C.; JOSEFOWICZ, J.Y.; FARRINGTON, G.C. Electrochemistry of highly ordered pyrolytic graphite surface film formation observed by atomic force microscopy. *J. Electrochem. Soc.*, v.144, p.4161-4169, 1997.
- [9] BATTISTI, D.; NAZRI, G.A.; KLASSEN, B.; AROCA, R. Vibrational studies of lithium perchlorate in propylene carbonate solutions. *J. Phys. Chem.*, v.97, p.5826-5830, 1993.
- [10] AURBACH, D.; EINELI, Y. The study of li-graphite intercalation processes in several electrolyte systems using in-situ x-ray-diffraction. *J. Electrochem. Soc.*, v.142, p.1746-1752, 1995.
- [11] OGUMI, Z.; INABA, M. Electrochemical lithium intercalation within carbonaceous materials: Intercalation processes, surface film formation, and lithium diffusion. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, v.71, p.521-534, 1998.
- [12] ENDO, M.; KIM, C.; NISHIMURA, K.; FUJINO, T.; MIYASHITA, K. Recent development of carbon materials for Li ion batteries. *Carbon*, v.38, p.183-197, 2000.
- [13] LOUTFY R.O.; CHENG Y.C. Investigation of energy-levels due to transition-metal impurities in metal-free phthalocyanine. *J. Chem. Phys.*, v.73, p.2902-2910, 1980.

- [14] HOR, A.M.; LOUTFY, R.O.; HSIAO, C.K. Photo-voltaic properties of cadmium-sulfide trivalent-metal phthalocyanine heterojunction devices. *Appl. Phys. Lett.*, v.42, p.165-167, 1983.
- [15] LOUTFY, R.O.; MCINTYRE, L.F. Phthalocyanines - electrolyte schottky-junction devices. *Can. J. Chem.*, v.61, p.72-77, 1983.
- [16] RIEKE, P.C.; ARMSTRONG, N.R. Light-assisted, aqueous redox reactions at chlorogallium phthalocyanine thin-film photoconductors - dependence of the photopotential on the formal potential of the redox couple and evidence for photoassisted hydrogen evolution. *J. Am. Chem. Soc.*, v.106, p.47-50, 1984.
- [17] LOUTFY, R.O.; HOR, A.M.; RUCKLIDGE, A. Near-infrared photoreceptor devices incorporating evaporated chloroindium phthalocyanine. *J. Imag. Sci.*, v.31, p.31-37, 1987
- [18] LOUTFY, R.O.; HOR, A.M.; HSIAO, C.K.; BARANYI, G.; KAZMAIER P. Organic photoconductive materials. *Pure Appl. Chem.*, v.60, p.1047-1054, 1988.
- [19] GRAMMATICA, S.; MORT, J. Infrared-sensitive organic photoconductor. *J. Appl. Phys. Lett.*, v.38, p.445-446, 1981.
- [20] ENOKIDA, T.; HIROHASHI, R.; NAKAMURA, T. Polymorphs of oxotitanium phthalocyanine and their applications for photoreceptors. *J. Imag. Sci.*, v.34, p.234-242, 1990.
- [21] BRAUN, A.E.; TCHERNIAC, J. Phthalocyanines: Synthesis. *Ann. Ber.*, v.40, p.2709-2718, 1907.
- [22] DIESBACH, H.E.; WEID, E. Phthalocyanines: An X-Ray study. *Helv. Chim. Acta*, v.10, p.886-896, 1927.
- [23] DENT, C.E.; LINSTED, R.P.; LOWE, A.R.J. Phthalocyanines. Part VI. The structure of phthalocyanines. *J. Chem. Soc.*, v. 2, p.1033-1039, 1934.
- [24] ROBERTSON, J.M. An X-Ray study of the structure of the phtahalocyanines. Part I. The metal-free, nickel, copper, and platinum compounds. *J. Chem. Soc.*, v.1, p.615-621, 1935.
- [25] ROBERTSON, J.M. An X-Ray study of the phthalocyanines. Part II. Qualitative structure determination of the metal-free compound. *J. Chem. Soc.*, v.2, p.1195-1209, 1936.
- [26] LINSTED, R.P.; ROBERTSON, J.M. The stereochemistry of metallic phthalocyanines. *J. Chem. Soc.*, v.3, p.1736-1738, 1936.
- [27] MAITROT, M.; GUILLAUD, G.; BOUDJEMA, B.; ANDRÉ, J. J.; STRZELECKA, H.; SIMON, J.; EVEN, R. Lutetium bisphthalocyanine - the 1st molecular semiconductor - conduction properties of thin-films of p-doped and n-doped materials. *Chem. Phys. Lett.*, v.133, p.59, 1987.

- [28] ZHU, D.G; PETTY, M.C.; HARRIS, M. An optical sensor for nitrogen-dioxide based on a copper phthalocyanine langmuir-blodgett-film. *Sensor Actuat. B-Chem.*, v.2, p.265-269, 1990.
- [29] SAJI, T. **Phthalocyanines: properties and applications**. New York, VCH, 1993. p.59-60.
- [30] SOARES NETO, Luciano Alves. **Estudo químico – quântico de metal – ftalocianinas e metal – tetraazoporfirinas e sua interação com vários gases di e tri-atômicos**. São Carlos, 1995. 77p. Tese (Doutorado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- [31] CELESTE, Ricardo. **Estudo químico quântico semi-empírico I.N.D.O. de compostos de diftalocianina com metais do primeiro período de transição**. São Carlos, 1997. 96p. Tese (Doutorado) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- [32] OLIVEIRA, Kelson Motta Teixeira. **Estudo químico quântico comparativo de propriedades eletrônicas e espectros eletrônicos de monômeros e dímeros de metaloporfirinas: efeito e interação de ligantes axiais e meso-substituintes (TMPY, TFSO₃⁻) em monômeros de Fe e Mn, e ponte oxo em dímeros com metais da 1^a e 2^a série de transição**. São Carlos, 2001. 234p. Tese (Doutorado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- [33] AROCA, R.; NAZRI, M.; NAZRI, G.A.; CAMARGO, A.J.; TRSIC, M. Vibrational spectra and ion-pair properties of lithium hexafluorophosphate in ethylene carbonate based mixed-solvent systems for lithium batteries. *J. Sol. Chem.*, v.29, p.1047-1060, 2000.
- [34] SOARES, L.A.; TRSIC, M.; BERNI, B.; AROCA, R. Electronic spectra of metal phthalocyanines and configuration interaction ZINDO calculations for tetra-azaporphyrin complexes with the first transition metal series. *Spectrochim. Acta Part A*, v. 52, p.1245-1253, 1996.
- [35] OLIVEIRA, K. M. T.; TRSIC, M. Comparative theoretical study of the electronic structures and electronic spectra of Fe²⁺-, Fe³⁺-porphyrin and free base porphyrin. *J. Mol. Struct. (Theochem)*, v.539, p.107-117, 2001.
- [36] OLIVEIRA, K.M.T.; TRSIC, M. Semi-empirical quantum chemical study of the formation of dimers of free base porphyrin, Mn-porphyrin and oxo-Mn-porphyrin. *J. Mol. Struct. (Theochem)*, v.464, p.289-296, 1999.
- [37] KEATING, P.N. Effect of invariance requirements on elastic strain energy of crystals with application to diamond structure. *Phys. Rev.*, v.145, p.637, 1966.
- [38] PHILLIPS, J.C. Covalent bond in crystals .I. Elements of a structural theory. *Phys. Rev.*, v.166, p.832, 1968.

- [39] OMELTCHENKO, A.; YU, J.; KALIA, R.K.; VASHISHTA, P. Crack front propagation and fracture in a graphite sheet: A molecular-dynamics study on parallel computers. *Phys. Rev. Lett.*, v.78, p.2148-2151, 1997.
- [40] BOWLER, D. R.; GILLAN, M. J. Length-scale ill conditioning in linear-scaling DFT. *Computer Phys. Comm.*, v.112, p.103-111, 1998.
- [41] MCWEENY, R.; SUTCLIFFE, B.T. **Methods of Molecular Quantum Mechanics.** London, Academic Press, 1969. 690p.
- [42] PARR, R.G. **The Quantum Theory of Molecular Electronic Structure.** New York, Benjamin, 1963. 530p.
- [43] SLATER, J.C. Note on Hartree's method. *Phys. Rev.*, v.35, p.210-211, 1930.
- [44] FOCK, V. Näherungsmethode Zur Lösung des quantenmechanischen mehrkörperproblems. *Z. Phys.*, v.61, p.126-148, 1930.
- [45] ROOTHAAN, C.C.J. New developments in molecular orbital theory. *Rev. Mod. Phys.*, v.23, p.69-89, 1951.
- [46] POPLE, J.A; NESBET R.K. Self-consistent orbitals for radicals. *J. Chem. Phys.*, v.22, p. 571-572, 1954.
- [47] PARR, R.G. A method for estimating electronic repulsion integrals over LCAO mos in complex unsaturated molecules. *J. Chem. Phys.*, v.20, p.1499-1499, 1952.
- [48] POPLE, J.A. Approximate self-consistent molecular-orbital theory .6. INDO calculated equilibrium geometries. *J. Chem. Phys.*, v.43, p.129-132, 1952.
- [49] DEWAR, M.J.S.; THIEL, W. Ground-states of molecules .39. MNDO results for molecules containing hydrogen, carbon, nitrogen, and oxygen. *J. Am. Chem. Soc.*, v.99, p.4907-4917, 1977.
- [50] HALGREN, T.A.; LIPSCOMB, W.N. Self-consistent-field wavefunctions for complex molecules - approximation of partial retention of diatomic differential overlap. *J. Chem. Phys.*, v.58, p.1569-1591, 1973.
- [51] LOWDIN, P.O. Correlation problem in many-electron quantum mechanics .1. Review of different approaches and discussion of some current ideas. *Adv. Chem. Phys.*, v.2, p.207-322, 1959.
- [52] THOMAS, L.H. The calculation of atomic fields. *Proc. Cam. Phil. Soc.*, v.23, p.542-548, 1927.
- [53] FERMI, E. A statistical method for the determination of some atomic properties and the application of this method to the theory of the periodic system of elements. *Z. Phys.*, v.48, p.73-79, 1928.

- [54] LUNDQVIST, S.; MARCH, N. H. **Theory of the inhomogeneous electron gas, Physics of solids and liquids.** New York, Plenum, 1983. 237p.
- [55] HONENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, v.136, p.B864, 1964.
- [56] LEVY, M. Energies, external potentials, and exchange-correlation operators from ground-state electron-densities. *Proc. Nat. Acad. Sci., USA*, v.76, p.6062, 1979.
- [57] PARR, R.G.; YANG, W. **Density-functional theory of atoms and molecules.** Oxford, Oxford University Press, 1989. 333p.
- [58] VOSKO, S.H.; WILK, L.; NUSAIR, M. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin-density calculations - a critical analysis. *Can. J. Phys.*, v.58, p.1200-1211, 1980.
- [59] BECKE, A.D. Density-functional thermochemistry .5. Systematic optimization of exchange-correlation functionals. *J. Chem. Phys.*, v.107, p.8554-8560, 1997.
- [60] SCHMIDER, H.L.; BECKE, A.D. Optimized density functionals from the extended G2 test set. *J. Chem. Phys.*, v.108, p.9624-9631, 1998.
- [61] BOYS, S.F.; BERNARDI, F. Calculation of small molecular interactions by differences of separate total energies - some procedures with reduced errors. *Mol. Phys.*, v.19, p. 553, 1970.
- [62] DAZA, M.C.; DOBADO, J.A.; MOLINA, J.M. Basis set superposition error-counterpoise corrected potential energy surfaces. Application to hydrogen peroxide center dot center dot center dot X (X=F-, Cl-, Br-, Li+, Na+) complexes. *Chem. Phys.*, v.24, p. 11806-11813, 1999.
- [63] SZABO, A.; OSTLUND, N.S. **Modern Quantum Chemistry:** introduction to advanced electronic structure theory. New York, Dover, 1996. 446p.
- [64] Gaussian 98, Revision A.6,
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, 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. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, and J. A. Pople. **Gaussian.** Pittsburgh PA, Gaussian Inc., 1998.
[Programa de computador].

- [65] BECKE, A.D. Density-functional thermochemistry .3. The role of exact exchange. *J. Chem. Phys.*, v.98, p.5648-5652, 1993.
- [66] LEE, C.T.; YANG, W.T.; PARR, R.G. Development of the colle-salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron-density. *Phys. Rev. B*, v.37, p.785-789, 1988.
- [67] PENG, C.; AYALA, P.Y.; SCHLEGEL H.B.; FRISCH, M.J. Using redundant internal coordinates to optimize equilibrium geometries and transition states. *J. Comp. Chem.*, v.17, p.49-56, 1996.
- [68] POPLE, J.A.; SCHLEGEL, H.B.; KRISHNAN, R.; DEFREES, D.J.; BINKLEY, J.S.; FRISCH, M.J. WHITESIDE, R.; HOUT, A.R.F.; HEHRE, W.J. Molecular-orbital studies of vibrational frequencies. *Int. J. Quantum Chem. Quantum Chem. Symp.*, v.15, p.269-278, 1981.
- [69] PANCHENKO, Y.N. Scaling of quantum-mechanical molecular force fields. *Russ. Chem. Bull.*, v.45, p.753-760, 1996.
- [70] SCOTT, A. P.; RADOM, L. Harmonic vibrational frequencies: An evaluation of Hartree-Fock, Moller-Plesset, quadratic configuration interaction, density functional theory, and semiempirical scale factors. *J. Phys. Chem.*, v.100, p.16502-16513, 1996.
- [71] BRENNEMAN, C.M.; WIBERG, K.B. Determining atom-centered monopoles from molecular electrostatic potentials - the need for high sampling density in formamide conformational-analysis. *J. Comp. Chem.*, v.11, p.361-368, 1990.
- [72] SCHLEYER, P.V.; KOS, A.J. The importance of negative (anionic) hyperconjugation. *Tetrahedron*, v.39, p.1141-1150, 1983.
- [73] FRANCISCO, J.S.; WILIAM, I.H. Structural and spectral consequences of ion-pairing - a theoretical-study of CF₃O-Li⁺ and CF₃O-NA⁺. *Chem. Phys.*, v.98, p.105-114, 1985.
- [74] BATTISTI, D.; KLASSEN, B.; NAZRI, G.A.; AROCA, R. Vibrational studies of lithium perchlorate in propylene carbonate solutions. *J. Phys. Chem.*, v.97, p.5826-5830, 1998.
- [75] HALLS, M.D.; SCHLEGEL, H.B. Comparison study of the prediction of Raman intensities using electronic structure methods. *J. Chem. Physics*, v.111, p.8819-8824, 1999.
- [76] HEADGORDON, M.; POPLE, J.A.; FRISCH, M.J. MP2 energy evaluation by direct methods. *Chem. Phys. Lett.*, v.153, p.503-506, 1988.
- [77] FRISCH, M.J.; HEADGORDON, M.; POPLE, J.A. A direct MP2 gradient-method. *Chem. Phys. Lett.*, v.166, p.275-280, 1990.

- [78] SAEBO S.; ALMLOF, J. Avoiding the integral storage bottleneck in lcao calculations of electron correlation. *Chem. Phys. Lett.*, v.154, p.83-89, 1989.
- [79] CIDE, D.R., ed. **CRC Handbook of Chemistry and Physics**. 73.ed. Boca Raton, CRC, 1992. p.1160.
- [80] KLASSEN, B.; AROCA, R.; NAZRI, M.; NARZRI, G.A. Raman spectra and transport properties of lithium perchlorate in ethylene carbonate based binary solvent systems for lithium batteries. *J. Phys. Chemistry B*, v.102, p.4795-4801, 1998.
- [81] BLINT, R.J. Competitive coordination of lithium ion. *J. Electrochem. Soc.*, v.144, p.787-791, 1997.
- [82] BLINT, R.J. Binding of ether and carbonyl oxygens to lithium ion. *J. Electrochem. Soc.*, v.142, p.696-702, 1995.
- [83] SCHWENKE, D.W.; TRUHLAR, D.G. Systematic study of basis set superposition errors in the calculated interaction energy of 2 HF molecules. *J. Chem. Phys.*, v.82, p.2418-2426, 1985.
- [84] KLASSEN, B.; AROCA, R.; NAZRI, G.A. Lithium perchlorate: Ab initio study of the structural and spectral changes associated with ion pairing. *J. Chem. Phys.*, v.100, p.9334-9338, 1996.
- [85] SADEK, H.R.; FUOSS, R.M. Electrolyte solvent interaction .6. Tetraethylammonium bromide in nitrobenzene carbon tetrachloride mixtures. *J. Am. Chem. Soc.*, v.76, p.5905-5909, 1954.
- [86] INORGANIC Crystal Structure Data Base. s.l. Fiz Karlsruhe Gmelin Institut, 1990. (CD-ROM).
- [87] SOLVATION, diffusion, and ion-pair association of lithium salts in organic solvents. Produced by Perla Balbuena. Disponível em:
<<http://www.che.sc.edu/faculty/balbuena/research/link2.html>> . Acesso em: 24 nov. 2000.
- [88] JAREK, R.L.; MILES, T.D.; TRESTER, M.L.; DENSON, S.C.; SHIN, S.K. Solvation of Li⁺ by acetone, THF, and diethyl ether in the gas phase and the ion-molecule association mechanism. *J. Phys. Chem.* v.104, p.2230-2237, 2000.
- [89] SILVA, Luciene Borges. **Simulação computacional de eletrólitos para bateria de lítio**. São Carlos, 2000. 86p. Tese (Doutorado) – Departamento de Química, Universidade de Federal de São Carlos.
- [90] MURREL, N.J.; HARGET, A.J. **Semi-empirical Self Consistent Molecular Orbital Theory of Molecules**. London, Wiley, 1972. 420p.

- [91] POPLE, J.A.; BEVERIDGE, D.L. **Approximate Molecular Orbital Theory**. New York, McGraw-Hill, 1970. 380p.
- [92] ZERNER, M.; LOEW, G.H.; KIRHNER, R.F.; MUELLER-WESTERHOFF, U.T. Intermediate Neglect of Differential-Overlap technique for spectroscopy of transition-metal complexes – ferrocene. *J. Am. Chem. Soc.*, v.102, p.589-599, 1980.
- [93] ANDERSON, W.P.; EDWARDS, W.D.; ZERNER, M.C. Calculated spectra of hydrated ions of the 1st transition-metal series. *Inorg. Chem.*, v.25, p.2728-2732, 1986.
- [94] ANDERSON, W.P.; CUNDARI, T.R.; ZERNER, M.C. An intermediate neglect of differential-overlap model for 2nd-row transition-metal species. *Int. J. Quantum Chem.*, v.39, p.31-45, 1991.
- [95] RIDLEY, J.; ZERNER, M.C. Intermediate neglect of differential overlap technique for spectroscopy - pyrrole and azines. *Theor. Chim. Acta*, v.32, p.111-134, 1973.
- [96] BACON A.D; ZERNER, M.C. Intermediate Neglect of Differential Overlap theory for transition-metal complexes - FE, CO AND CU chlorides. *Theor. Chim. Acta*, v.53, p.21-54, 1979.
- [97] BROWN, C.J. Crystal structure of beta-copper phthalocyanine. *J. Chem. Soc. A*, v. 10, p. 2488, 1968.
- [98] SADLEJ, A.J. Medium-size polarized basis-sets for high-level-correlated calculations of molecular electric properties .4. 3th-row atoms - SN through. *Chim. Acta*, v.81, p.45-55, 1992.
- [99] SADLEJ, A.J. Medium-size polarized basis-sets for high-level-correlated calculations of molecular electric properties .5. 4th-row atoms - SN through. *Theor. Chim. Acta*, v.81, p.339-354, 1992.
- [100] AOUDIA, M.; CHENG, G.; KENNEDY, V.O.; KENNY, M.E.; RODRIGUES, M.A. Synthesis of a series of octabutoxy- and octabutoxybenzophthalocyanines and photophysical properties of two members of the series. *J. Chem. Soc.*, v.119, p.6029-6039, 1997.
- [101] HILL, R.A; GARRETT, J.; REDDI, S.; ESTEROWITZ, T.; LIAW, L.H.; RYAN, J.; SHIRK, J.; KENNEY, M.; SHIMUZU, S.; BERNS, M.W. Photodynamic therapy (PDT) of the ciliary body with silicon naphthalocyanine (SINc) in rabbits. *Lasers Surg. Med.* v.18, p.86-91, 1996.
- [102] HILL, R.A.; GARRET, J.; REDDI, S.; KENNY, M.; RYAN, J.; LIAW, L.H.; SHIRK, J.; CHENG, G.Z. Photodynamic therapy of ocular melanoma with bis silicon 2,3-naphthalocyanine in a rabbit model. *Invest. Ophth. Visual Sci.*, v.36, p.2476-2481, 1995.

- [103] RAFAELLOFF, R.; KOHL, F.J.; KRUEGER, P.C.; KENNY, M.E. New group 4 phthalocyanines. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, v.28, p.899-999, 1966.
- [104] BENHUR, E.; RYWKIN, S.; ROSENTHAL, I.; GEACINTOV, N.E.; HOROWITZ, B. Elimination of potential mutagenicity in platelet concentrates that are virally inactivated with psoralens and ultraviolet-A light. *Transfusion*, v.35, p.855-862, 1995.
- [105] CARPENTER J.E.; WEINHOLD, F. Analysis of the geometry of the hydroxymethyl radical by the different hybrids for different spins natural bond orbital procedure. *J. Mol. Struct. (Theochem)*, v.46, p.41-62, 1988.
- [106] FOSTER J.P.; WEINHOLD, F. Natural Hybrid Orbitals. *J. Amer. Chem. Soc.*, v.102, p.7211-7218, 1980.
- [107] COMAR JUNIOR, Moacyr. **Um estudo sobre o emprego de funções de base iônicas em cálculos *ab initio* de propriedades atômicas e moleculares.** São Carlos, 2001. 120 p. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- [108] GONZÁLEZ-MORANGA, G. **Cluster Chemistry.** Berlim, Springer-Verlag, 1993. 295p.
- [109] NEWTON, M.D.; KESTNER, N.R. The water dimer - theory versus experiment. *Chem. Phys. Letters*, v.94, p.198-201, 1983.
- [110] LEZNOFF, C.C.; LEVER, A.B.P. **Phthalocyanine:** properties and applications. New York, VCH, 1993. v.3.