

ANTONIO FREITAS CASTRO



CÁLCULO DIRETO DE ORDENS DE LIGAÇÃO  
π AUTOCONSISTENTES EM SISTEMAS CONJUGADOS  
E RELAÇÕES DE EMPARELHAMENTO

Tese de  
MESTRADO

CENTRO BRASILEIRO DE PESQUISAS FÍSICAS

Rio de Janeiro

- 1982 -

*Dedico*

*a Todos .*

## AGRADECIMENTOS

- Ao Prof. Mario Giambiagi pela sua orientação e à Prof<sup>a</sup>. Myriam Segre de Giambiagi pelo seu estímulo .
- A colaboração financeira do CNPq, através da bolsa de Mestrado.
- A colaboração financeira do CBPF/CNPq, através do Departamento de Matéria Condensada.
- A todos do CBPF e em particular a D. Clélia por ter se proposto a datilografar esta tese .

## RESUMO

Neste trabalho estudam-se relações de emparelhamento em estados excitados de sistemas conjugados que respondem a determinada simetria com um cálculo tipo Pariser-Parr-Pople (PPP).

Consideram-se sistemas de 6 elétrons  $\pi$  que possuam um eixo de simetria que não atravesse nenhum centro  $\pi$  segundo um tratamento que permite a obtenção direta da matriz de ordem de ligação baseado no método de Hall.

Pode-se argumentar que seja pouco realístico calcular estados possivelmente não comparáveis com a experiência. Porém, apesar de que alguns estados possam ter interesse puramente acadêmico, as suas relações de emparelhamento com estados excitados mais baixos permitem entender melhor algumas propriedades moleculares tanto do ponto de vista teórico como do experimental; isto tem conduzido por exemplo à avaliação com êxito no cálculo dos termos B do espectro de Dicroísmo Circular Magnético.

O número de estados considerados aqui envolve a relação  $n_l + n_h = I$ , sendo  $n_l$  a matriz diagonal com metade dos números de ocupação dos níveis mais baixos e  $n_h$  a matriz diagonal com metade do número de ocupação dos níveis associados mais altos. Obtêm-se assim  $3^{N/2}$  estados ( $N$ =número de elétrons do sistema), quer dizer 27 estados no caso de 6 elétrons. O cálculo baseado na álgebra do grupo  $U(3)$  permite agrupá-los em 3 casos, segun

do as possibilidades para  $N^+$  e  $N^-$  (número de elétrons respectivamente em níveis simétricos e antissimétricos).

Para estudar os 27 estados não se privilegia o fundamental, utilizando como hamiltoniano de compromisso um operador que coincide com o de Pople no caso das soluções particulares. Os estados com camadas abertas são tratados com a aproximação do meio elétron.

Os problemas de convergência em estados excitados são difíceis e opta-se aqui por contorná-los de maneira simples através de um parâmetro de convergência que representa o papel de uma constante de amortecimento. Fisicamente atribui-se ao parâmetro todos os fatores que não são levados em conta explicitamente; pode ser interpretado como desempenhando papel similar ao de um potencial adicional introduzido recentemente no operador de Fock para modificar os orbitais virtuais. Os critérios para a escolha de um parâmetro são múltiplos. Numa linha de trabalho, da qual este é - em parte - continuação, optou-se por dois deles: 1º) um valor 1 do parâmetro em todos os casos possíveis e o mais próximo a ele até o estado de referência; a partir daí o sinal do parâmetro muda; 2º) fazer variar linearmente o parâmetro em função da energia, com valor igual a 1 no estado fundamental e - 1 para o totalmente excitado. Exemplificou-se com a molécula da piridazina. Aqui utiliza-se o 2º critério, mas prosseguindo até a autoconsistência. Como a parametrização em cálculos semi-empírico deste tipo é pensada para o estado fundamental, um dos 27 estados considerados, é melhor atenuar a sua influência. Por isso, além de aprimorar o cálculo para a piridazina aplica-se também para o hexatrieno, onde a parametrização

tem menor influência. Isto constitui uma parte do trabalho.

Os resultados permitem confirmar um comportamento análogo para os dois sistemas tratados, no sentido de que os valores da energia total em função dos estados ordenados segundo a energia crescente apresentam o mesmo tipo de curva.

Com o primeiro dos critérios mencionados, a piridazina apresentava 4 regiões energéticas bem definidas para os valores das ordens de ligação. Esse comportamento parece depender da parametrização, pois com a modificação do método as regiões não ficam tão nitidamente definidas no caso da piridazina e menos ainda no hexatrieno.

A falta da ortogonalidade entre a função determinantal do estado fundamental e os diferentes estados excitados é um problema sério para o estudo de diversas propriedades moleculares. Por isso, calculam-se as integrais de ortogonalidade entre diferentes estados, e mostram-se os valores das mesmas entre estados de camadas fechadas que não sejam nulos por razões de simetria. Percebe-se que aos efeitos perseguidos, o afastamento da ortogonalidade não é significativo.

Outro aspecto do trabalho refere-se a procurar relações de emparelhamento usando as soluções particulares. Observa-se que podem ser achadas relações para 12 estados que aparecem num dos casos mencionados no cálculo aplicando a álgebra do grupo  $U(3)$ . As relações dão-se entre pares de estados não complementares.

Apesar de sua simplicidade, este tipo de cálculo PPP pode fornecer sugestões úteis em métodos mais precisos e sofisticados, baseados em esquemas alternantes, tais como os orbi-

tais moleculares alternantes ou a função de onda antissimetrizada  
da de produtos de geminais.

## SUMÁRIO

	Pág.
AGRADECIMENTO .....	i
RESUMO .....	ii
CAPÍTULO 1 - ALGUNS MÉTODOS CLÁSSICOS DE CÁLCULO .....	1
1.1 - INTRODUÇÃO .....	1
1.2 - MÉTODO DE ROOTHAAN PARA CAMADAS FECHADAS ...	1
1.3 - MÉTODO PPP (PARISER-PARR-POPLE) .....	5
1.4 - MÉTODOS PARA CAMADAS ABERTAS .....	9
CAPÍTULO 2 - FORMALISMO DO TRABALHO .....	16
2.1 - INTRODUÇÃO .....	16
2.2 - EQUAÇÕES DE HALL .....	16
2.3 - EXTENSÃO DO MÉTODO DE HALL .....	18
2.4 - APLICAÇÃO DA ÁLGEBRA DE LIE .....	20
CAPÍTULO 3 - DISCUSSÃO E RESULTADOS .....	27
3.1 - RELAÇÕES DE EMPARELHAMENTO .....	27
3.1.1 - ESTADO DE REFERÊNCIA .....	27
3.1.2 - OUTRAS RELAÇÕES .....	29
3.2 - APLICAÇÕES .....	32
3.2.1 - ESCOLHA DOS PARÂMETROS .....	32
3.2.2 - ORDENS DE LIGAÇÃO .....	33
3.2.3 - COMPLEMENTARIDADE E NÃO COMPLEMENTA- RIDADE .....	37



3.2.4 - AUFBAU E ANTIAUFBAU .....	38
CONCLUSÕES .....	54
BIBLIOGRAFIA .....	56

## ÍNDICES DAS TABELAS E GRÁFICOS

	Pág.
CAPÍTULO 3 - DISCUSSÃO E RESULTADOS .....	27
TABELA 3.2.2.1 .....	34
TABELA 3.2.2.2 .....	35
TABELA 3.2.4.1 .....	39
TABELA 3.2.4.2 .....	40
GRÁFICO 3.2.4.1 .....	44
GRÁFICO 3.2.4.2 .....	45
GRÁFICO 3.2.4.3 .....	46
GRÁFICO 3.2.4.4 .....	48
GRÁFICO 3.2.4.5 .....	49
TABELA 3.2.4.3 .....	51

## CAPÍTULO I

### ALGUNS MÉTODOS CLÁSSICOS DE CÁLCULOS

#### 1.1 - INTRODUÇÃO

Muitos são os métodos usados no tratamento de um sistema molecular qualquer, sendo que todos se baseiam na solução aproximada da equação de Schroedinger, impossível de resolver exatamente mesmo para a molécula de  $H_2$ . Alguns desses, na sua forma mais simples, existem há meio século (1). Com posterioridade foi considerada a correlação eletrônica (2), e o uso de computadores permitiu a generalização de métodos semi-empírico a todos os elétrons de valência e o aprimoramento dos cálculos "ab-initio".

O método usado neste trabalho, baseia-se num tratamento tipo Pariser-Parr-Pople (PPP) (3, 4). Descreve-se brevemente, o método de Roothaan (5), no qual a introdução de aproximações dão origem ao método PPP, também mostrado neste Capítulo.

#### 1-2 - MÉTODO DE ROOTHAAN PARA CAMADAS FECHADAS

Um método rigoroso no tratamento de sistemas moleculares foi desenvolvido por Roothaan (5), baseado nas equações de Hartree-Fock (6). Os orbitais moleculares nesse método são escritos como uma combinação linear de orbitais atômicos de ba-

se,  $\phi_\mu$ , ou seja, se  $\psi_i$  é um orbital molecular, então:

$$\psi_i = \sum_{\mu} c_{i\mu} \phi_{\mu} \quad (1.2.1)$$

onde  $c_{i\mu}$  são coeficientes dos orbitais atômicos  $\phi_{\mu}$  a serem determinados no processo autoconsistente.

Pelo método de Hartree-Fock, a expressão para a energia total de um estado descrito pela função de onda  $\Psi$ , dada pelo determinante de Slater de funções de um elétron  $\psi_i$ , com todos os níveis duplamente ocupados é:

$$E = 2 \sum_i H_{ii} + \sum_{ij} (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (1.2.2)$$

com as somas em  $i$  e  $j$  se estendendo a todos os níveis ocupados, e sendo:

$$H_{ii} = \langle \psi_i | \left[ \frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 - \sum_a \frac{Z_a e^2}{r_{ia}} \right] | \psi_i \rangle$$

$$J_{ij} = J_{ji} = \bar{J}_{ij} = \bar{J}_{ji} = e^2 \int \frac{\bar{\psi}_i(1)\bar{\psi}_j(2)\psi_i(1)\psi_j(2)}{r_{12}} d\tau_1^3 d\tau_2^3 \quad (1.2.3)$$

$$K_{ij} = K_{ji} = \bar{K}_{ij} = \bar{K}_{ji} = e^2 \int \frac{\bar{\psi}_i(1)\bar{\psi}_j(2)\psi_j(1)\psi_i(2)}{r_{12}} d\tau_1^3 d\tau_2^3$$

com  $H_{ii}$  sendo o valor médio do hamiltoniano de um elétron do ca-  
roço;  $J_{ij}$  são as integrais de Coulomb, e  $K_{ij}$  refere-se às inte-  
grais de troca. As integrais  $J_{ij}$  e  $K_{ij}$  aparecem devido à inclu-  
são da repulsão eletrônica dentro do hamiltoniano completo  $H$  pa-  
ra a molécula, equação (1.2.4) abaixo;  $K_{ij}$  reduz a repulsão quan-  
do os dois elétrons tem spins paralelos. A expressão para  $H$  é:

$$H = \sum_i \left[ -\frac{\hbar^2}{2m_i} \right] \nabla_i^2 - \sum_i \sum_a \frac{Z_a e^2}{r_{ia}} + \sum_{i < j} \sum \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (1.2.4)$$

Na equação acima, a primeira soma representa a energia cinética dos elétrons, a segunda sua energia potencial devido à atração do núcleo ( $r_{ia}$  sendo a distância do elétron  $i$  ao núcleo  $a$  cuja carga é  $Z_a e$ ), e a terceira representa a repulsão dos elétrons ( $r_{ij}$  sendo a distância entre os elétrons  $i$  e  $j$ ), que é responsável pela introdução dos termos  $J_{ij}$  e  $K_{ij}$  na expressão (1.2.2) da energia total.

Levando em conta a expressão (1.2.1), com a condição de vínculo  $(\psi_i | \psi_j) = \delta_{ij}$ , Roothaan (5) minimizou a expressão da energia (1.2.2), obtendo a equação:

$$F c_i = e_i S c_i \quad (1.2.5)$$

onde  $F$  é uma matriz quadrada de elementos:

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} \left[ (\mu\lambda | \nu\sigma) - \frac{1}{2} (\mu\nu | \lambda\sigma) \right] \quad (1.2.6)$$

com  $H_{\mu\nu} = (\phi_\mu | H^c | \phi_\nu)$ , sendo  $H^c(i) = -\frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 - \sum_a \frac{z_a e^2}{r_{ia}}$ ,

$$P_{\lambda\sigma} = 2 \sum_i \bar{c}_{i\lambda} c_{i\sigma} \quad (\text{ordem de ligação}) \quad e,$$

$$(\mu\lambda | \nu\sigma) = (\phi_\mu(1) \phi_\lambda(2) | \frac{e^2}{r_{12}} | \phi_\nu(1) \phi_\sigma(2))$$

$c_i$  é uma matriz coluna formada pelos coeficientes do orbital molecular  $\psi_i$ ,  $\epsilon_i$  o  $i$ -ésimo valor da energia do orbital molecular  $\psi_i$  e  $S$  a matriz cujos elementos são  $S_{\mu\nu} = (\phi_\mu | \phi_\nu)$ , as integrais de recobrimento.

Na prática a equação (1.2.5) é resolvida iterativamente, isto é, supõe-se valores iniciais  $c_i^0$ , compondo assim  $F$  e resolvendo então a equação. Os novos  $c_i^1$  achados, são usados para compor um novo  $F$ , resolvendo novamente a equação (1.2.5); o processo é continuado até a autoconsistência, dentro da aproximação desejada. As integrais  $(\mu\lambda | \nu\sigma)$  e  $(\mu\nu | \lambda\sigma)$  permanecem fixas durante todo o processo iterativo, e diversas são as fórmulas para calculá-las (7).

Finalmente, a expressão da energia total fica:

$$E = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} H_{\mu\nu} + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} P_{\mu\nu} P_{\lambda\sigma} \left[ (\mu\lambda | \nu\sigma) - \frac{1}{2} (\mu\nu | \lambda\sigma) \right] \quad (1.2.7)$$

### 1.3 - MÉTODO PPP (PARISER-PARR-POPLE)

Algumas dificuldades tornam o método de Roothaan trabalhoso:

1º) A avaliação das integrais  $(\mu\lambda | \nu\sigma)$ , cujo número cresce com a quarta potência do número de funções do conjunto base (7).

2º) A avaliação das integrais  $(\mu\lambda | \nu\sigma)$  de três e quatro centros.

Pople (4) introduziu uma série de aproximações dentro das equações de Roothaan, que são aplicadas a todos os elétrons em uma molécula, incluindo os elétrons das camadas internas. Para moléculas conjugadas, com uma estrutura planar, é possível separar os orbitais em duas classes distintas  $\pi$  e  $\sigma$  (8). Como é sabido, os orbitais correspondentes aos elétrons  $\sigma$  são simétricos em relação ao plano dos núcleos atômicos, e os correspondentes aos  $\pi$  são antissimétricos em relação a este plano.

As aproximações de Pople como são apresentadas em seu artigo (4) são:

a) O sistema  $\sigma$  é tratado como um caroço não polarizável e seu efeito incluído nos termos  $H_{\mu\nu}$  nas equações de Roothaan (1.2.6).

b) A integral de superposição  $S_{\mu\nu}$  será desprezada a menos que  $\mu = \nu$ , caso em que é igual à unidade. Esta aproximação não é quantitativamente correta, mas simplifica o tratamento consideravelmente e é pouco provável que altere as características da distribuição eletrônica. A condição que os orbitais molecula

res  $\psi_i$  sejam normalizados, torna-se agora:

$$\sum \bar{c}_{i\mu} c_{i\mu} = 1$$

onde  $c_{i\mu}$  são os coeficientes dos orbitais atômicos  $\phi_\mu$ , usados por Pople.

c) Todas as integrais de dois elétrons, que dependem da superposição de distribuição de cargas de orbitais diferentes, são desprezadas. Isto significa que  $(\mu\lambda | \nu\sigma)$  é desprezada a menos que  $\mu = \nu$  e  $\lambda = \sigma$ .

As aproximações b) e c) são compatíveis uma com a outra, pois se a integral da distribuição de carga  $\bar{\phi}_\mu \phi_\nu$  é desprezada, a interação com as outras distribuições devem também serem desprezadas. Com efeito, se a aproximação b) fosse feita sem a aproximação c) isto seria equivalente a levar em conta as interações de mais elétrons dos que estão realmente presentes. Com estas simplificações os  $F_{\mu\nu}$  podem ser escritos.

$$F_{\mu\mu} = H_{\mu\mu} + \frac{1}{2} P_{\mu\mu} (\mu\mu|\mu\mu) + \sum_{\sigma(\neq\mu)} P_{\sigma\sigma} (\mu\sigma|\mu\sigma) \quad (1.3.1)$$

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} - \frac{1}{2} P_{\mu\nu} (\mu\nu|\mu\nu) \quad (\mu \neq \nu) \quad (1.3.2)$$

Os  $H_{\mu\mu}$  em (1.3.1) são elementos diagonais do hamiltoniano do caroço para todos os átomos e portanto incluem a interação com caroços distantes. Estas interações distantes não serão pequenas, mas serão em grande parte compensadas pelos termos corres-



pondentes a última parte de (1.3.1). A fim de que  $H_{\mu\nu}$  possa ser substituído por algo que se possa supor constante de molécula a molécula, Pople fez:

$$H_{\mu\mu} = \langle \mu | -\frac{1}{2} \nabla^2 - V_{\mu} | \mu \rangle - \sum_{\alpha (\neq \mu)} \langle \mu | V_{\alpha} | \mu \rangle = U_{\mu\mu} - \sum_{\alpha (\neq \mu)} \langle \mu | V_{\alpha} | \mu \rangle \quad (1.3.3)$$

onde  $V_{\alpha}$  é o potencial devido ao núcleo  $\alpha$ .  $U_{\mu\mu}$  é agora o elemento diagonal de matriz para  $\phi_{\mu}$ , relativo ao hamiltoniano de um elétron contendo a energia cinética e a interação com o caroço do átomo  $\mu$ .  $U_{\mu\mu}$  pode razoavelmente ser tomado como o mesmo para todos os hidrocarbonetos.

d) Para permitir explicitamente alguns dos cancelamentos mencionados, substituiu-se todas as integrais de interação eletrônica ( $\mu\nu | \mu\nu$ ) entre elétrons de diferentes centros e também  $\langle \mu | V_{\alpha} | \mu \rangle$ , ( $\mu \neq \nu$ ), por energias de interações de cargas pontuais centradas nos núcleos.

$$\langle \mu\nu | \mu\nu \rangle = R_{\mu\nu}^{-1} \quad (1.3.4)$$

$$\langle \mu | V_{\alpha} | \mu \rangle = - Z_{\alpha} R_{\mu\alpha}^{-1} \quad (1.3.5)$$

onde  $Z_{\alpha}$  é a carga efetiva do caroço  $\sigma$  do átomo  $\alpha$ . Para hidrocarbonetos  $Z_{\alpha} = 1$ , mas na extensão da teoria, para sistemas onde um átomo contribui com dois elétrons para o sistema  $\pi$ ,  $Z_{\alpha}$  pode ter outros valores.

Usando (1.3.4) e (1.3.5), as equações (1.3.1) e (1.3.2) se reduzem a:

$$F_{\mu\mu} = U_{\mu\mu} + \frac{1}{2} P_{\mu\mu} (\mu\mu | \mu\mu) + \sum_{\sigma(\neq\mu)} (P_{\sigma\sigma} - Z_{\sigma}) R_{\mu\sigma}^{-1} \quad (1.3.6)$$

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} - \frac{1}{2} P_{\mu\nu} R_{\mu\nu}^{-1} \quad (\mu \neq \nu)$$

sendo a equação a ser resolvida dada por:

$$\sum_{\nu} c_{\nu} (F_{\mu\nu} - E_{\mu} \delta_{\mu\nu}) = 0 \quad (1.3.7)$$

onde  $P_{\sigma\sigma} - Z_{\sigma}$  pode ser descrito como a carga eletrônica resultante no átomo  $\sigma$ .  $H_{\mu\nu}$  ( $\mu \neq \nu$ ) são agora os elementos de matriz não diagonais, representando o fato de que os elétrons podem se mover em níveis de energia mais baixos em virtude de estarem simultaneamente, no campo de dois caroços  $\sigma$ .

A resolução das equações (1.3.7) também é feita iterativamente, e a expressão da energia total  $\pi$  segundo Pople é:

$$E_{\pi} = E' + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu} (H_{\mu\nu} + F_{\mu\nu}) \quad (1.3.8)$$

com  $E' = \sum_{\mu < \nu} Z_{\mu} Z_{\nu} R_{\mu\nu}^{-1}$  correspondendo a interação nuclear efetiva.

As aproximações descritas aqui e conhecidas como de *recobrimento diferencial zero* (ZDO), foram introduzidas independentemente por Pariser-Parr(3). Estes autores calcularam as integrais de repulsão eletrônica  $(\mu\nu | \mu\nu)$  ( $\mu \neq \nu$ ), substituindo os orbitais  $p$  por um par de esferas tangentes uniformemente carre-

gadas centrado em cada núcleo, como mostra a figura 1.3.1, usando as leis do eletromagnetismo clássico\*.

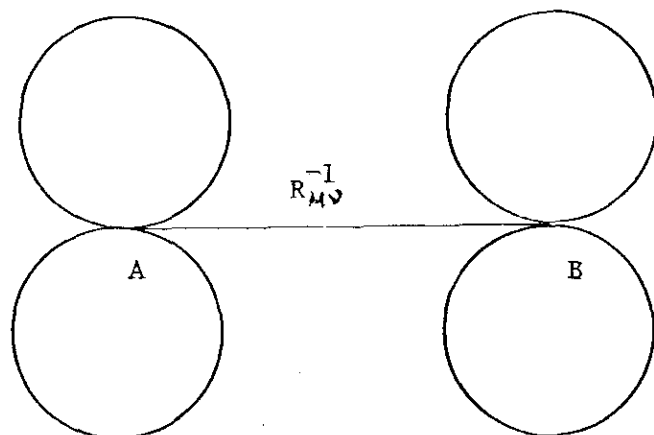


Figura 1.3.1

Para as integrais  $(\mu\mu|\mu\mu)$  Pariser e Parr utilizam o valor empírico  $I-A$ , onde  $I$  é o potencial de ionização de um átomo de carbono neutro em seu estado de valência e  $A$  é a afinidade eletrônica de tal átomo neutro (10).

O método PPP consiste na introdução destas aproximações nas equações de Pople (1.3.1) e (1.3.2)\*\*.

#### 1.4 - MÉTODOS PARA CAMADAS ABERTAS

Se o número de elétrons que integra um sistema molecular é ímpar, então a configuração eletrônica correspondente é chamada de camada aberta. Em tais sistemas a matriz dos multi-

---

(\*) Na verdade estas aproximações parecem terem sido previamente utilizadas para orbitais  $1s$  por G.E.Kimball (9).

(\*\*) Um trabalho pioneiro aqui é devido a Moffit (11).

plicadores de Lagrange não é mais diagonalizada por uma transformação unitária e a condição de ortogonalidade entre estados, não é também mais satisfeita automaticamente.

No método de Roothaan (12), se diagonaliza a matriz dos multiplicadores de Lagrange através da introdução de operadores que acoplam as partes correspondentes às camadas abertas e fechadas da função de onda. Desta forma, obtêm-se equações de pseudoautovalores, análogas às de Hartree-Fock; porém, os autovalores obtidos não têm o mesmo conceito simples que vem do teorema de Koopman. Roothaan considera uma função de onda total que em geral é dada pela soma de diversos produtos antissimetrizados, cada um dos quais contém um caroço  $\psi_c$  de camada fechada (duplamente ocupada), e um de camada aberta parcialmente ocupada escolhida de um conjunto  $\psi_o$ ; os diferentes produtos antissimetrizados contêm diferentes subconjuntos de  $\psi_o$ . O conjunto combinado de orbitais  $\psi$  é definido por:

$$\psi = (\psi_c, \psi_o) \quad (1.4.1)$$

e se supõe que é ortonormal, ou seja, que os dois conjuntos  $\psi_c$  e  $\psi_o$  são normalizados e mutuamente ortogonais.

A energia total segundo Roothaan é dada sob a forma:

$$E = 2 \sum_k H_k + \sum_{kl} (2J_{kl} + K_{kl}) + \delta \left[ 2 \sum_m H_m + \delta \sum_{mn} (2aJ_{mn} - bk_{mn}) + 2 \sum_{k,m} (2J_{km} - K_{km}) \right] \quad (1.4.2)$$

onde  $a$ ,  $b$  e  $f$  são constantes numéricas que dependem do caso específico. As duas primeiras somas na equação (1.4.2) representam a energia de camadas fechadas, as duas seguintes a energia de camadas abertas, e a última soma a energia de interação entre camadas fechadas e abertas; os índices  $k$ ,  $l$  referem-se a orbitais de camadas fechadas e os índices  $m$ ,  $n$  a orbitais de camadas abertas. O número  $f$  é igual ao número de orbitais de spins de camadas abertas ocupadas dividido pelo número de orbitais de spins de camadas disponíveis, com  $0 < f < 1$ . As constantes  $a$  e  $b$  são diferentes para cada um dos estados da mesma configuração.

Se os multiplicadores de Lagrange correspondentes à ortogonalidade de dois orbitais quaisquer  $\psi_i$  e  $\psi_j$  ( $i, j = k, l, m, n$ ), são dadas por  $-2\theta_{ij}$  (12), as equações autoconsistentes de Fock (SCF), obtidas a partir de (1.4.2) para a energia, são:

$$F^c \psi_k = \sum_l \psi_l \theta_{lk} + \sum_n \psi_n \epsilon_{nk} \quad (1.4.3)$$

onde

$$F^c = H + \sum_l (2J_l - K_l) + f \sum_n (2J_n - K_n)$$

e,

$$f F^0 \psi_m = \sum_l \psi_l \theta_{lm} + \sum_n \psi_n \theta_{nm} \quad (1.4.4)$$

onde

$$F^0 = H + \sum_l (2J_l - K_l) + f \sum_n (2aJ_n - bK_n)$$

Multiplicando respectivamente as equações (1.4.3) e (1.4.4) por

$\left(\frac{\delta}{1-\delta}\right) \bar{\psi}_m$  e  $\left(\frac{\delta}{1-\delta}\right) \bar{\psi}_k$  e integrando, acha-se:

$$\Theta_{mk} = -\delta \int \bar{\psi}_m \delta \sum_n (2\alpha J_n - \beta K_n) \psi_k dz \quad (1.4.5)$$

onde

$$\alpha = \frac{J - a}{J - \delta} \quad \beta = \frac{J - b}{J - \delta}$$

Se nas equações (1.4.3) e (1.4.4) substituir os multiplicadores  $\Theta_{nk}$  ou  $\Theta_{\ell m}$  pelo seu valor dado por (1.4.5), obtem-se:

$$h^c \psi_k = \sum_{\ell} \psi_{\ell} \Theta_{\ell k} \quad (1.4.6)$$

$$h^o \psi_m = \sum_n \psi_n \frac{\Theta_{nm}}{\delta}$$

onde os hamiltonianos  $h^c$  e  $h^o$  para camadas fechadas e abertas são definidos por:

$$h^c \psi_k = \left[ H + \sum_{\ell} (2J_{\ell} - K_{\ell}) + \delta \sum_n (2J_n - K_n) \right] \psi_k + \delta \sum_n \psi_n \int \bar{\psi}_n \delta \sum_m (2\alpha J_m - \beta K_m) \psi_k dz \quad (1.4.7)$$

$$h^o \psi_m = \left[ H + \sum_{\ell} (2J_{\ell} - K_{\ell}) + \delta \sum_n (2\alpha J_n - \beta K_n) \right] \psi_m +$$

$$+ \sum_{\ell} \psi_{\ell} \int \bar{\psi}_{\ell} \delta \left[ \sum_n (2\alpha J_n - \beta K_n) \right] \psi_m dz$$

Se respectivamente as expressões:

$$\sum_{\ell} \psi_{\ell} \int \bar{\psi}_{\ell} \delta \left[ \sum_n (2\alpha J_n - \beta K_n) \right] \psi_k dz \quad (1.4.9)$$

e,

$$\delta \sum_n \psi_n \int \bar{\psi}_n \delta \left[ \sum_m (2\alpha J_m - \beta K_m) \right] \psi_m dz \quad (1.4.10)$$

são adicionadas as equações (1.4.6), os operadores determinando os orbitais de camadas fechadas e abertas tomam a mesma forma dada por:

$$\begin{aligned} F\psi_i = & \left[ H + \sum_{\ell} (2J_{\ell} - K_{\ell}) + \delta \sum_n (2J_n - K_n) \right] \psi_i + \\ & + \sum_{\ell} \psi_{\ell} \int \bar{\psi}_{\ell} \delta \left[ \sum_m (2\alpha J_m - \beta K_m) \right] \psi_i dz + \\ & + \delta \sum_n \psi_n \int \bar{\psi}_n \delta \left[ \sum_m (2\alpha J_m - \beta K_m) \right] \psi_i dz \end{aligned} \quad (1.4.11)$$

Eliminando os multiplicadores de fora da diagonal, os orbitais são soluções da equação:

$$F\psi_i = E_i \psi_i \quad (1.4.12)$$

O conjunto  $\psi_i$ , que satisfaz (1.4.12), é equivalente

mas não idêntico ao conjunto  $\psi_k, \psi_m$  em (1.4.6); os dois conjuntos são ligados por uma transformação unitária. Os autovalores, também em (1.4.12), não são idênticos com os autovalores da equação (1.4.6). Aos autovalores  $E_\lambda$  em (1.4.12) não pode se atribuir o mesmo significado que no caso de camadas fechadas.

Um outro método, usado principalmente em ions e radicais hidrocarbonetos, foi apresentado por Pople (13). Neste método um elétron ocupa um determinado nível de energia, que pode ser ou não idêntico ao de um outro elétron qualquer que tenha spin oposto ao primeiro. Isto é, o conjunto de orbitais moleculares é dividido em duas partes, uma correspondente a elétrons de spin  $\alpha$  e outra correspondente a elétrons de spin  $\beta$ . Cada orbital molecular relativo a um tipo de spin é escrito como uma combinação linear de orbitais atômicos, que usada em um tratamento de Pople análogo ao descrito no parágrafo 1.3 fornece as duas equações seguintes.

$$\sum_{\nu} F_{\mu\nu}^{\alpha} c_{\lambda\nu}^{\alpha} = E_{\lambda}^{\alpha} c_{\lambda\mu}^{\alpha} \quad e \quad \sum_{\nu} F_{\mu\nu}^{\beta} c_{\lambda\nu}^{\beta} = E_{\lambda}^{\beta} c_{\lambda\mu}^{\beta} \quad (1.4.13)$$

onde  $F_{\mu\mu}^{\alpha} = U_{\mu\mu} + P_{\mu\mu}^{\beta} R_{\mu\mu}^{-1} + \sum_{\sigma(\neq\mu)} (P_{\sigma\sigma} - Z_{\sigma}) R_{\mu\sigma}^{-1}$

$$F_{\mu\mu}^{\beta} = U_{\mu\mu} + P_{\mu\mu}^{\alpha} R_{\mu\mu}^{-1} + \sum_{\sigma(\neq\mu)} (P_{\sigma\sigma} - Z_{\sigma}) R_{\mu\sigma}^{-1}$$

$$F_{\mu\nu}^{\alpha} = H_{\mu\nu} - P_{\mu\nu}^{\alpha} R_{\mu\nu}^{-1} \quad (\mu \neq \nu) \quad (1.4.14)$$

$$F_{\mu\nu}^{\beta} = H_{\mu\nu} - P_{\mu\nu}^{\beta} R_{\mu\nu}^{-1} \quad (\mu \neq \nu)$$



$$P_{\mu\nu}^{\alpha} = \sum_i^{\alpha} c_{i\mu}^{\alpha} c_{i\nu}^{\alpha} \quad P_{\mu\nu}^{\beta} = \sum_i^{\beta} c_{i\mu}^{\beta} c_{i\nu}^{\beta} \quad (\text{ordem de liga}$$

ção para elétrons de spin  $\alpha$  e  $\beta$  respectivamente), com:

$$P_{\mu\nu} = P_{\mu\nu}^{\alpha} + P_{\mu\nu}^{\beta} \quad (1.4.15)$$

As equações (1.4.13) são resolvidas iterativamente e a expressão da energia total  $\bar{E}$ :

$$E_{\pi} = \sum_{\mu} (P_{\mu\mu} U_{\mu\mu} + P_{\mu\mu}^{\alpha} P_{\mu\mu}^{\beta} R_{\mu\mu}^{-1}) + 2 \sum_{\mu < \nu} P_{\mu\nu} H_{\mu\nu} +$$

$$+ \sum_{\mu < \nu} \left\{ (P_{\mu\mu} - Z_{\mu})(P_{\nu\nu} - Z_{\nu}) - [(P_{\mu\nu}^{\alpha})^2 + \right.$$

$$\left. + (P_{\mu\nu}^{\beta})^2] \right\} R_{\mu\nu}^{-1} \quad (1.4.16)$$

onde  $Z_{\mu}$  e  $Z_{\nu}$  para hidrocarbonetos  $\bar{E}$  igual a 1 (13).

## CAPÍTULO II

### FORMALISMO DO TRABALHO

#### 2.1 - INTRODUÇÃO

O formalismo usado neste trabalho baseia-se no método de Hall (14), que permite o cálculo direto das ordens de ligação autoconsistentes sem a obtenção prévia dos orbitais moleculares, e que foi exposto de uma maneira rigorosa por McWeeny (15). O método proposto originalmente para hidrocarbonetos alternantes pares com níveis duplamente ocupados, foi estendido para permitir o cálculo em hidrocarbonetos ímpares e estados com níveis simplesmente ocupados (16). Posteriormente, com o uso da álgebra de Lie, foi adaptado para sua aplicação em outros sistemas conjugados hetero-atômicos de 4 e 6 elétrons (17, 18).

#### 2.2 - EQUAÇÕES DE HALL

De acordo com Hall (14), se um orbital molecular ocupado de um hidrocarboneto alternante - isto é, hidrocarbonetos tais que para um átomo de carbono pertencente a um conjunto (por exemplo, estrelado), tem como vizinhos mais próximos átomos de carbono pertencentes a outro conjunto (por exemplo, não estrelados) - é escrito sob a forma :

$$\Omega_I = \Lambda_1 U + \Lambda_2 V \quad (2.2.1)$$

onde  $\Lambda_1$  e  $\Lambda_2$  são vetores linhas cujas componentes são orbitais equivalentes de átomos estrelados e não estrelados, respectivamente, e  $U$  e  $V$  são duas matrizes quadradas de coeficientes numéricos. A equação de autovalores a ser resolvida, se apresenta sob a forma:

$$\begin{pmatrix} 0 & B \\ \tilde{B} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} U \\ V \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} U \\ V \end{pmatrix} E \Rightarrow \begin{matrix} BV = UE \\ \tilde{B}U = VE \end{matrix} \quad (2.2.2)$$

onde  $B$  tem elementos  $B_{mn} = (\phi_m | H | \phi_n)$ , de orbitais equivalentes de átomos estrelados e não estrelados, com o símbolo  $(\tilde{\phantom{x}})$  indicando a transposta da matriz;  $H$  sendo o hamiltoniano efetivo e  $E$  uma matriz diagonal.

O fato que os orbitais moleculares não ocupados sejam escritos sob a forma

$$\Omega_{II} = -\Lambda_1 U + \Lambda_2 V, \quad (2.2.3)$$

implica pela hipótese de ortogonalidade que:

$$U\tilde{U} = I \quad \text{e} \quad V\tilde{V} = I \quad (2.2.4)$$

Definindo a matriz  $P$ , cujos elementos são as ordens de ligação entre átomos de diferentes conjuntos, como:

$$P = U\tilde{V} \quad (2.2.5)$$

Hall mostra que as equações necessárias para a determinação de  $P$ , sem resolver a equação de onda, são:

$$\tilde{B}P = \text{SIMÉTRICA} \quad (2.2.6)$$

$$\tilde{P}P = I \quad (2.2.7)$$

onde  $I$  é a matriz identidade.

### 2.3 - EXTENSÃO DO MÉTODO DE HALL

Definindo a matriz,

$$P = \begin{bmatrix} U(n_\ell + n_h)\tilde{U} & U(n_\ell - n_h)\tilde{U} \\ V(n_\ell - n_h)\tilde{U} & V(n_\ell + n_h)\tilde{V} \end{bmatrix} \quad (2.3.1)$$

onde  $U$  e  $V$  tem o mesmo significado anterior, dado por Hall;  $n_\ell$  sendo a matriz diagonal com metade dos números de ocupação dos níveis mais baixos;  $n_h$  sendo a matriz diagonal com metade dos números de ocupação dos níveis associados mais altos, foi mostrado (16) que a equação de Hall (14) (2.2.7), é um caso particular de uma equação mais geral dada por:

$$\tilde{P}PP = P \quad (2.3.2)$$

onde  $P = U(n_\ell - n_h)\tilde{V} = Un\tilde{V}$ , sendo  $n = n_\ell - n_h$ ; nos casos em que  $n_\ell + n_h = I$  implica que os elementos de  $n$  são  $\pm 1$  ou  $0$ . Na equação (2.3.2) observa-se que somente nos casos em que  $P$

tem uma inversa  $\tilde{E}$  que a equação de Hall (2.2.7) é obtida; nos casos em que  $P$  não tem inversa,  $\det P = 0$ , a equação (2.3.2) deve ser então usada.

Da equação de autovalores de Hall:

$$\tilde{B}U = VE \quad (2.3.3)$$

multiplicando ambos os membros por  $n\tilde{V}$ , lembrando que  $V\tilde{V} = I$ , se obtêm:

$$\tilde{B}UnV = VEn\tilde{V} \quad (2.3.4)$$

Com  $P = Un\tilde{V}$  e  $VEn\tilde{V}$  sendo uma matriz simétrica, tem-se:

$$\tilde{B}P = \text{SIMÉTRICA} \quad (2.3.5)$$

e,

$$\text{Tr}(\tilde{B}P) = \text{Tr}(En) \quad (2.3.6)$$

a qual é metade da energia total  $\pi$ .

Hall propôs um método autoconsistente de resolução de suas equações (14) quando a interação entre elétrons é considerada. Para isto, substituiu a matriz  $B$  pela matriz  $F$ , semelhante à de Pople (4).

$$F_{\mu\nu} = \beta_{\mu\nu} + \frac{1}{2} \delta_{\mu\nu} (\mu\mu|\mu\mu) - \frac{1}{2} P_{\mu\nu} (\mu\nu|\mu\nu) \quad (2.3.6)$$

As equações são agora (16).

$$\tilde{P}P = P$$

$$\tilde{F}P = \text{SIMÉTRICA} \quad (2.3.7)$$

A energia total sendo dada por (15):

$$E = \text{Tr}(\tilde{F}P) + \text{Tr}(\tilde{B}P) \quad (2.3.8)$$

## 2.4 - APLICAÇÃO DA ÁLGEBRA DE LIE

Se um sistema conjugado (podendo conter hetero-átomos) possui um eixo duplo de simetria que não atravesse nenhum dos  $N$  centros  $\pi$ , esta simetria permite adaptar as equações anteriores supondo um hamiltoniano de compromisso entre todos os estados considerados. No caso de 4 elétrons (17), utiliza-se o grupo  $U(2)$  para obter diretamente a matriz de ordem de ligação; no caso de 6 elétrons, aplica-se o grupo  $U(3)$  (18) e num caso de 8 elétrons, seria o grupo  $U(4)$ . Quer dizer, pode ser feita respeitando a simetria, uma aplicação sistemática da álgebra de Lie a sistemas moleculares seguindo um tratamento que é equivalente nos resultados ao PPP.

As equações do grupo  $U(3)$  desenvolvidas anteriormente (18) são as que aplicam-se aqui, nos casos das moléculas de hexatrieno e piridazina, para exemplificar as relações de emparelhamento em certos estados excitados de sistemas conjugados, que se discutem neste trabalho (19). Portanto, expõe-se aqui somente as equações básicas.

Com a relação  $n_\ell + n_h = I$  os desenvolvimentos conduzem a  $3^{N/2}$  soluções, quer dizer 9, 27 e 81 nos casos de 4, 6 e 8 elétrons, respectivamente. O conjunto de funções base é sepa-

rado em dois grupos correspondentes as funções simétricas e antissimétricas em relação ao eixo de simetria, sendo então possível aplicar o princípio variacional em cada caso separadamente. O hamiltoniano usado envolve um compromisso entre o estado fundamental e os estados excitados, sendo da forma:

$$H_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^0 + \xi P_{\mu\nu} C_{\mu\nu} \quad (2.4.1)$$

onde  $H^0$  é o hamiltoniano de Hückel,  $P_{\mu\nu}$  são os elementos da matriz de ordem de ligação,  $C_{\mu\nu}$  são proporcionais as integrais de repulsão Coulombiana ( $\mu\nu | \mu\nu$ ) avaliadas segundo Pariser-Parr (3) e  $\xi$  é um parâmetro de convergência.

Em termos de cálculo direto da matriz de ordem de ligação  $P$ , a divisão das funções de base se traduz nas equações matriciais:

$$\begin{aligned} JP^+ &= \text{SIMÉTRICO} \\ KP^- &= \text{SIMÉTRICO} \end{aligned} \quad (2.4.2)$$

$$\text{onde } J_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + H_{\mu N+1-\nu}; \quad K_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} - H_{\mu N+1-\nu}; \quad P_{\mu\nu}^{\pm} = \frac{N/2}{\sum_{\lambda} n_{\lambda}^{\pm} c_{\lambda\mu}^{\pm} c_{\lambda\nu}^{\pm}} \quad (2.4.3)$$

com  $c_{\lambda\mu}$  sendo o coeficiente do orbital atômico  $\mu$  no  $\lambda$ -ésimo orbital molecular com número de ocupação  $2n_{\lambda}$ , e os sinais + ou - de signando níveis simétricos ou antissimétricos.

As ordens de ligação são:

$$P_{\mu\nu} = P_{\mu\nu}^+ + P_{\mu\nu}^- \quad \text{e} \quad P_{\mu N+1-\nu} = P_{\mu\nu}^+ - P_{\mu\nu}^- \quad (2.4.4)$$

Substituindo  $P^\pm$  por matrizes  $Q^\pm = 2P^\pm - I$ , de dimensões  $N/2$ , tem-se:

$$JQ^+ = \text{SIMÉTRICO} ; KQ^- = \text{SIMÉTRICO} \quad (2.4.5)$$

$$(Q^+)^3 = Q^+ \quad (Q^-)^3 = Q^- \quad (2.4.6)$$

Para introduzir a interação eletrônica é usado o hamiltoniano (2.4.1), adotando um compromisso entre o estado fundamental e certos estados excitados, considerados em pé de igualdade. Para estabelecer o hamiltoniano de compromisso, leva-se em conta que certos estados excitados possuem cargas unitárias independente da natureza dos átomos que formam o sistema conjugado, obedecendo sô as condições de simetria (20). Dois desses estados tem todos os seus níveis simétricos (antissimétricos) duplamente ocupados. Existe também outro estado com cargas unitárias, o estado excitado standard de referência, com um elétron por nível. Para esses estados o hamiltoniano (2.4.1) coincide com o de Pople, e parece razoável assumi-lo como hamiltoniano de compromisso para todos os estados considerados.

Assim, as equações (2.4.5) tomam a forma:

$$\left[ 2J + (C^+I) + (C^-I) + (C^+Q^+) + (C^-Q^-) \right] Q^+ = \text{SIMÉTRICO} \quad (2.4.7)$$

$$\left[ 2K + (C^-I) + (C^+I) + (C^-Q^+) + (C^+Q^-) \right] Q^- = \text{SIMÉTRICO}$$

e a energia, em função de  $P^+$  e  $P^-$ , é:

$$E_+ = \text{Tr}\{ \left[ J + (C^+P^+) + (C^-P^-) \right] P^+ \} + \text{Tr}(JP^+)$$



$$E_- = \text{Tr}\{ K + (C^-P^+) + (C^+P^-) P^- \} + \text{Tr}(KP^-) \quad (2.4.8)$$

O problema do cálculo da energia total de estados moleculares contendo níveis simplesmente ocupados, pode ser bastante simplificado se a hipótese de meio elétron de Dewar (21) for usada ; ou seja , se estes estados forem vistos como um problema de camadas fechadas onde o nível, ou os níveis , simplesmente ocupados passam a ser níveis duplamente ocupados pela divisão do elétron em dois "semi-elétrons" de spins opostos . Como mostra a figura 2.4.1 abaixo, no caso de um sistema de camadas fechadas (a) , ionizando tem-se um sistema de camadas abertas (b) ; no modelo (c) , semelhante ao (a) , o elétron restante da última camada é subdividido em 2 semi-elétrons .

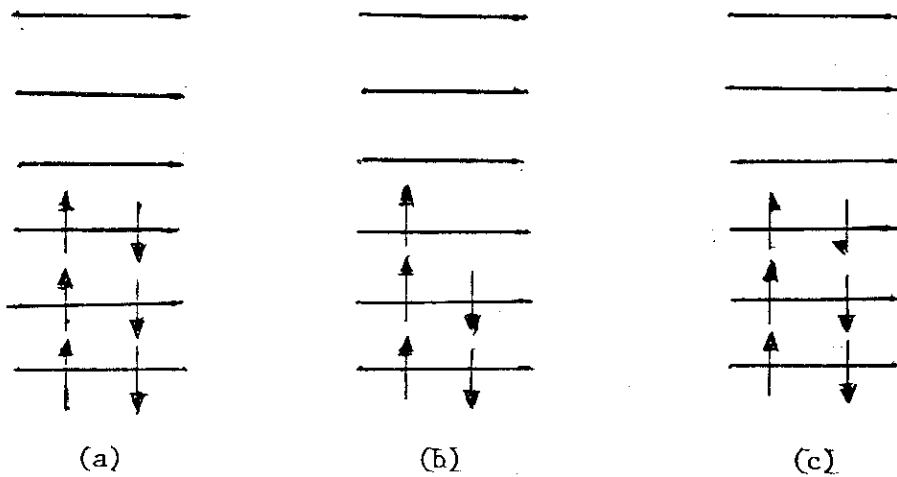


Figura 2.4.1

Um tratamento de camadas fechadas pode então ser usado no cálculo da energia total do sistema que se ionizou, tendo apenas que subtrair do resultado obtido um valor correspondente à repulsão espúria introduzida entre os dois meios elétrons. Conceitualmente, como a

pontou Dewar (21), cada meio elétron pode ser considerado como se fosse uma partícula com carga igual a metade da carga de um elétron e com duas vezes a massa deste.

Estas considerações foram aplicadas neste trabalho, quando no cálculo da energia total do hexatrieno e piridazina (22) dadas por (2.4.8), onde o valor da repulsão espúria, em concordância com o hamiltoniano usado, equação (2.4.1), no que se refere a parte correspondente à interação eletrônica que aparece multiplicada pelo parâmetro  $\xi$ , é:

$$\xi \sum_i \frac{J_{ii}}{4} \quad (2.4.9)$$

onde a soma  $\bar{\epsilon}$  é feita sobre os níveis simplesmente ocupados.

No caso de um sistema de 6 elétrons, escrevem-se as matrizes como combinação linear real da matriz unidade e das matrizes de base simétricas do grupo U(3) (18):

$$F_1 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad F_2 = \frac{1}{\sqrt{3}} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -2 \end{pmatrix} \quad F_3 = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$F_4 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad F_5 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (2.4.10)$$

As matrizes  $Q^+$  e  $Q^-$  em (2.4.7) podem se escrever segundo :



cia, tendo que se precaver para não violar a regra que impede o cruzamento de níveis da mesma simetria (23).

Obviamente, os critérios para a escolha do parâmetro  $\xi$  podem ser múltiplos, por exemplo (22):

19) Critério de interação eletrônica máxima:  $\xi = 1$  até o estado de referência sempre que possível, e o mais próximo possível a 1 se não for assim;  $\xi = -1$  desde o estado de referência e similarmente o mais próximo possível a -1 quando não.

20) Critério de interação eletrônica linear:  $\xi = 1$  no estado fundamental,  $\xi = -1$  no estado totalmente excitado e  $\xi = 0$  no estado de referência. Isto significa uma variação linear da interação eletrônica em função da excitação (ver discussão, Capítulo III)

## CAPÍTULO III

### DISCUSSÃO E RESULTADOS

#### 3.1 - RELAÇÕES DE EMPARELHAMENTO

As relações de emparelhamento são importantes para o estudo de propriedades moleculares em estados excitados. Pode-se argumentar que seja pouco realístico calcular estados possivelmente não comparáveis com a experiência. Embora alguns estados só tenham um interesse puramente acadêmico, as suas propriedades de emparelhamento com estados excitados mais baixos têm sido objeto de estudos especulativos e aplicados (24, 25, 26, 27, 28). Por outro lado, tem interesse crescente nos últimos anos, tanto do ponto de vista teórico quanto do experimental que tem conduzido à aplicação com sucesso no cálculo dos termos do espectro de Dicroísmo Circular Magnético (MCD) (29, 30).

##### 3.1.1 - Estado de Referência

O estado de referência de Hall (31), também chamado hipermultiplete (32), merece uma atenção especial. Ele é internamente autoconsistente (33), juntamente com as outras soluções particulares (20). É o único que é autocomplementário. É interessante lembrar (22), que é o único estado de camadas abertas para o qual um cálculo não restrito dá o mesmo resultado que um restrito, já que sendo todos os níveis simplesmente ocupados

com o mesmo spin (por exemplo  $\alpha$ ), os níveis  $\beta$  tornam-se virtuais e portanto não tem importância; os níveis  $\alpha$  são já os níveis apropriados não sendo então necessário usar a aproximação de meio elétron (21), por não ter contaminações de outros multipletes (6). Este estado tem além disso a notável propriedade de ser ortogonal a todos os outros 26 estados. Hoffmann comparou este estado com seu "estado médio" (33), com o qual pode coincidir. A função de onda do estado médio é uma de compromisso descrevendo todos os estados eletrônicos de uma molécula "de maneira democrática". Este é também o sentido do hamiltoniano de compromisso usado, equação (2.4.1) (17, 18), o qual não privilegia o estado fundamental (34), mas leva a diferentes funções de onda para cada estado. O estado standard de referência é descrito por uma função de onda de um só determinante (31). Seus níveis de energia serão os de Hückel mais ou menos deslocados dependendo do valor de  $\xi$ .

Recentemente, foram analisados problemas de convergência (22) no cálculo das ordens de ligação autoconsistentes em estados excitados de moléculas conjugadas. Para a piridazina as três soluções particulares (20), correspondentes ao caso I, dividem (ver Capítulo II) os 27 estados considerados em regiões energéticas.

Compostos como os hetero-atômicos podem ser considerados mutuamente emparelhados, no sentido PPP; por exemplo benzeno com: a) um hetero-átomo cuja eletronegatividade efetiva difere da do carbono e, b) com outro hetero-átomo cuja eletronegatividade efetiva difere da do carbono na mesma quantidade, na di-

reção oposta (28). Em um sentido mais amplo, uma imagem especular da piridazina seria a v-tetrazina. Na mesma forma: da piridina, a pentazina; da pirazina, a s-tetrazina; da piridimidina, a as-tetrazina; a s-triazina é autocomplementária. Poderia-se então dar um outro significado à formulação aqui usada: o estado de referência (22) separa as configurações de uma molécula daquelas que são suas imagens especulares. A construção anti-aufbau (22) pode ser útil para esta interpretação. Deve-se notar que isto não é uma mera transposição mecânica dos resultados. Se fosse, dois estados complementários, isto é, estados que juntos tem todos os seus níveis duplamente ocupados, seriam sempre equidistantes do estado de referência; isto acontece no hexatrie no mas não na piridazina. Duas espécies que estejam aproximadamente emparelhadas no sentido acima mencionado tem sinais opostos no espectro MCD (35); este resultado experimental sublinha a importância das propriedades de emparelhamento.

### 3.1.2 - Outras Relações

Procuramos relações de emparelhamento usando as soluções particulares (19). Se dois estados complementares I e II, são calculados com o mesmo hamiltoniano, tem-se (25):

$$p^{(I)} + p^{(II)} = 2I \quad (3.1.2.1)$$

Se os hamiltonianos diferem numa perturbação  $\Delta H$ :

$$H^{(I)} = H^{(II)} + \Delta H \quad (3.1.2.2)$$





Novamente, se o hamiltoniano não é o mesmo, teria-se

$$p(i) + p(ii) = P_S + P_0 + \epsilon(\Delta H)$$

ou (3.1.2.6)

$$p(i) + p(ii) = P_A + P_0 + \epsilon(\Delta H)$$

A equação (3.1.1) pode também ser escrita sob a forma:

$$p(I) + p(II) = P_S + P_A \quad (3.1.2.7)$$

ou

$$p(I) + p(II) = 2 P_0 \quad (3.1.2.8)$$

a qual enfatiza a analogia entre as relações (3.1.2.1) e (3.1.2.5). Lembramos que as relações (3.1.2.5), (3.1.2.6) e (3.1.2.8) são verificadas se o sistema possui um eixo duplo de simetria não passando através de qualquer centro  $\pi$ .

O formalismo aplicado aqui a estados excitados, como já dizemos é do tipo PPP, escrevendo-o sob a forma da matriz densidade, a qual é útil para outros tipos de problemas (36,37).

$$HP = EP \quad (3.1.2.9)$$

Como é bem sabido este não é um problema de autovalores, porque  $H$  é mais uma funcional da solução do que uma matriz,  $P$  é uma matriz e não um vetor e deve satisfazer os vínculos de simetria e idempotência (36). Embora o método da ma-

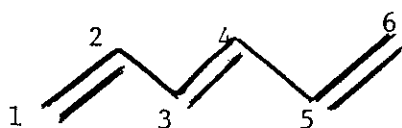
triz densidade permite a convergência em casos onde o formalismo de orbitais moleculares conduz a um comportamento oscilatório, deve-se tomar cuidado para preservar os vínculos(36).

### 3.2 - APLICAÇÕES

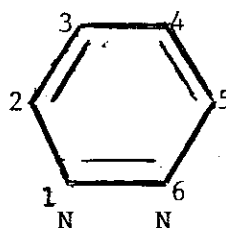
#### 3.2.1 - Escolha dos Parâmetros

Na aplicação do método aqui usado (22) a um sistema hetero-atômico (piridazina), foram considerados os dois critérios mencionados na escolha do parâmetro  $\xi$ . A ordenação dos 27 estados dependia do critério adotado, o que não surpreende. No segundo critério foi suposto que  $\xi$  é uma função linear das energias de Huckel. Para procurar valores de  $\xi$  mais confiáveis neste tipo de cálculo, continua agora o procedimento (2º critério), supondo que  $\xi$  é função linear da energia obtida e repetindo até a autoconsistência (Capítulo II).

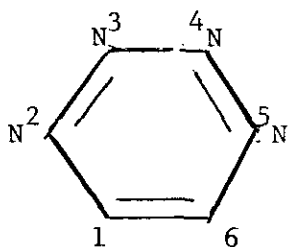
Por outro lado, a parametrização é geralmente feita para o estado fundamental, um dos 27 estados que estudamos e pode não ser adequada para os outros; é desejável, portanto, limitar a sua influência. Neste sentido, os hidrocarbonetos são mais apropriados do que compostos hetero-atômico, de modo que aplicamos este formalismo também ao hexatrieno, figura 3.2.1a.



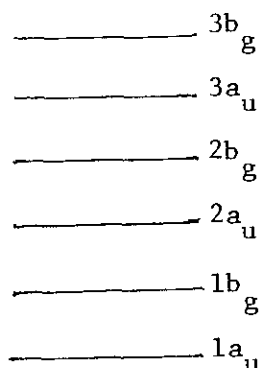
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 3.2.1.1

Os parâmetros de Hückel de partida, no processo iterativo, foram:

$$\alpha_C = 0; \quad \beta_{CC} = 1; \quad \alpha_N = 1,5; \quad \beta_{CN} = 1,1; \quad \beta_{NN} = 1,2$$

### 3.2.2 - Ordens de Ligação

As tabelas 3.2.2.1 e 3.2.2.2 mostram respectivamente para o hexatrieno e a piridazina os  $P_{\mu\nu}$  autoconsistentes entre os átomos  $\mu$  e  $\nu$  para as 27 soluções, segundo a numeração da figura 3.2.1.1 (a e b); são aparecendo os valores de  $P_{\mu\nu}$  para átomos vizinhos. Se mostram as soluções encontradas seguindo os casos mencionados na página 25, levando em conta os valores  $N^+$  e  $N^-$ .

Não se pretende centralizar a atenção no estudo dos valores  $P_{\mu\nu}$  de um estado e a sua comparação com os de outros estados, embora as duas tabelas permitam tirar uma série de conclusões a respeito. São se farão duas considerações. A lei de polaridade alternante (38) demonstrada para um sistema alternante contendo um hetero-átomo, não se verifica na piridazina. Embora

ESTADOS	ORDEM	$P_{12}$	$P_{23}$	$P_{34}$	$P_{16}$
CASO I. SOLUÇÕES PARTICULARES					
$(S_1)^2(S_2)^2(S_3)^2$	9	0	0	1	1
$S_1A_1S_2A_2S_3A_3$	14	0	0	0	0
$(A_1)^2(A_2)^2(A_3)^2$	19	0	0	-1	-1
CASO II. $N^+ = N^-$					
$(S_1)^2(A_1)^2S_2A_2$	2	0,641	0,688	0,387	-0,209
$S_1(A_1)^2(S_2)^2A_3$	6	0,684	-0,001	0,322	0,097
$(S_1)^2A_1(A_2)^2S_3$	7	-0,056	0,612	0,247	-0,500
$A_1(S_2)^2S_3(A_3)^2$	21	0,056	-0,612	-0,247	0,500
$S_1(A_2)^2(S_3)^2A_3$	22	-0,684	0,001	-0,322	-0,097
$S_2A_2(S_3)^2(A_3)^2$	26	-0,641	-0,688	-0,387	0,209
CASO III. $N^+ \neq N^-$					
$(S_1)^2A_1(S_2)^2S_3$	4	0,457	0,202	0,922	0,603
$(S_1)^2A_1S_2A_2S_3$	5	0,172	0,439	0,579	0,089
$S_1(A_1)^2S_2A_2A_3$	8	0,433	0,246	-0,111	-0,345
$S_1A_1(S_2)^2S_3A_3$	12	0,248	-0,202	0,353	0,531
$S_1(A_1)^2(A_2)^2A_3$	10	0,212	0,434	-0,489	-0,879
$(S_1)^2S_2A_2(S_3)^2$	11	-0,259	0,197	0,677	0,443
$(A_1)^2S_2A_2(A_3)^2$	17	0,259	-0,197	-0,677	-0,443
$S_1(S_2)^2(S_3)^2A_3$	18	-0,212	-0,434	0,489	0,879
$S_1A_1(A_2)^2S_3A_3$	16	-0,248	0,202	-0,353	-0,531
$S_1S_2A_2(S_3)^2A_3$	20	-0,433	-0,246	0,111	0,345
$A_1S_2A_2S_3(A_3)^2$	23	-0,172	-0,439	-0,579	-0,089
$A_1(A_2)^2S_3(A_3)^2$	24	-0,457	-0,202	-0,922	-0,603
CASO III'. $n_i = 1$ ou 0 $N^+ \neq N^-$					
$(S_1)^2(A_1)^2(S_2)^2$	1	0,923	0,380	0,861	0,186
$(S_1)^2(A_1)^2(A_2)^2$	3	0,444	0,867	-0,030	-0,744
$(S_1)^2(A_2)^2(S_3)^2$	13	-0,487	0,385	0,314	-0,098
$(A_1)^2(S_2)^2(A_3)^2$	15	0,487	-0,385	-0,314	0,098
$(S_2)^2(S_3)^2(A_3)^2$	25	-0,444	-0,867	0,030	0,744
$(A_2)^2(S_3)^2(A_3)^2$	27	-0,923	-0,380	-0,861	-0,186

Tabela 3.2.2.1

Valores de  $P_{\mu\nu}$  autoconsistentes entre átomos  $\mu$  e  $\nu$  para as 27 soluções do hexatrieno. Mostram-se só os  $P_{\mu\nu}$  entre átomos vizinhos (2º critério).

ESTADOS	ORDEM	P <sub>11</sub>	P <sub>22</sub>	P <sub>33</sub>	P <sub>12</sub>	P <sub>23</sub>	P <sub>34</sub>	P <sub>16</sub>
Caso I. Soluções Particulares								
$(S_1)^2(S_2)^2(S_3)^2$	6	1	1	1	0	0	1	1
$S_1A_1S_2A_2S_3A_3$	14	1	1	1	0	0	0	0
$(A_1)^2(A_2)^2(A_3)^2$	22	1	1	1	0	0	-1	-1
Caso II. $N^+ = N^-$								
$(S_1)^2(A_1)^2S_2A_2$	2	1,181	0,919	0,901	0,720	0,598	0,049	0,261
$S_1(A_1)^2(S_2)^2A_3$	7	0,976	0,916	1,108	0,413	0,347	0,372	0,087
$(S_1)^2A_1(A_2)^2S_3$	8	1,389	0,883	0,727	0,352	0,196	-0,387	0,126
$A_1(S_2)^2S_3(A_3)^2$	20	0,561	1,129	1,310	-0,321	-0,197	0,380	-0,141
$S_1(A_2)^2(S_3)^2A_3$	21	0,989	1,118	0,893	-0,429	-0,337	-0,364	-0,037
$S_2A_2(S_3)^2(A_3)^2$	26	0,739	1,118	1,143	-0,708	-0,591	-0,057	-0,255
Caso III. $N^+ \neq N^-$								
$(S_1)^2A_1(S_2)^2S_3$	3	1,081	0,951	0,968	0,331	0,314	0,854	0,827
$(S_1)^2A_1S_2A_2S_3$	5	1,217	0,922	0,866	0,350	0,257	0,229	0,473
$(A_1)^2S_1S_2A_2A_3$	10	1,144	0,912	0,944	0,344	0,306	-0,153	-0,228
$S_1A_1(S_2)^2S_3A_3$	11	0,813	0,976	1,211	0,094	0,042	0,540	0,281
$(A_1)^2S_1(A_2)^2A_3$	13	1,345	0,892	0,763	0,281	0,257	-0,724	-0,540
$(S_1)^2S_2A_2(S_3)^2$	9	1,194	0,984	0,822	-0,036	-0,055	0,399	0,681
$(A_1)^2S_2A_2(A_3)^2$	19	0,804	1,006	1,191	0,058	0,047	-0,403	-0,702
$S_1(S_2)^2A_3(S_3)^2$	15	0,642	1,110	1,248	-0,271	-0,255	0,718	0,537
$S_1A_1(A_2)^2S_3A_3$	17	1,180	1,031	0,789	-0,099	-0,038	-0,542	-0,267
$S_1S_2A_2A_3(S_3)^2$	18	0,833	1,104	1,063	-0,344	-0,299	0,150	0,244
$A_1S_2A_2S_3(A_3)^2$	23	0,729	1,097	1,173	-0,328	-0,255	-0,238	-0,474
$A_1(A_2)^2S_3(A_3)^2$	25	0,878	1,075	1,047	-0,336	-0,303	-0,859	-0,801
Caso III'. $N^+ \neq N^-$ e $n_i = 1$ ou $0$								
$(S_1)^2(A_1)^2(S_2)^2$	1	1,103	0,943	0,954	0,682	0,647	0,685	0,649
$(S_1)^2(A_1)^2(A_2)^2$	4	1,288	0,881	0,831	0,763	0,528	0,589	-0,100
$(S_1)^2(A_2)^2(S_3)^2$	12	1,374	0,990	0,636	-0,111	-0,090	-0,179	0,397
$(A_1)^2(S_2)^2(A_3)^2$	16	0,629	0,997	1,374	0,131	0,084	0,170	-0,417
$(S_2)^2(S_3)^2(A_3)^2$	24	0,632	1,153	1,215	-0,743	-0,525	0,583	0,094
$(A_2)^2(S_3)^2(A_3)^2$	27	0,829	1,096	1,076	-0,683	-0,631	-0,694	-0,616

Tabela 3.2.2.2

Valores  $P_{\mu\nu}$  autoconsistentes entre átomos  $\mu$  e  $\nu$  para as 27 soluções da piridazina. Mostram-se só os  $P_{\mu\nu}$  entre átomos vizinhos (2º critério)

a piridazina contenha 2 hetero-átomos, poderia-se pensar que cada uma das metades obedeceriam a lei. Ela é verificada só para um estado do caso II  $[S_1(A_2)^2(S_3)^2A_3]$  e nem é obedecida para o complementar. Isto acontece também com o 1º critério para a escolha de  $\xi$ . Também queremos sublinhar as variações que afetam os valores  $P_{12}$ ,  $P_{23}$  e  $P_{34}$  passando do estado fundamental ao 1º e 2º estados excitados, respectivamente. Indicaremos os níveis simétricos  $a_u$  da figura 3.2.1.1d,

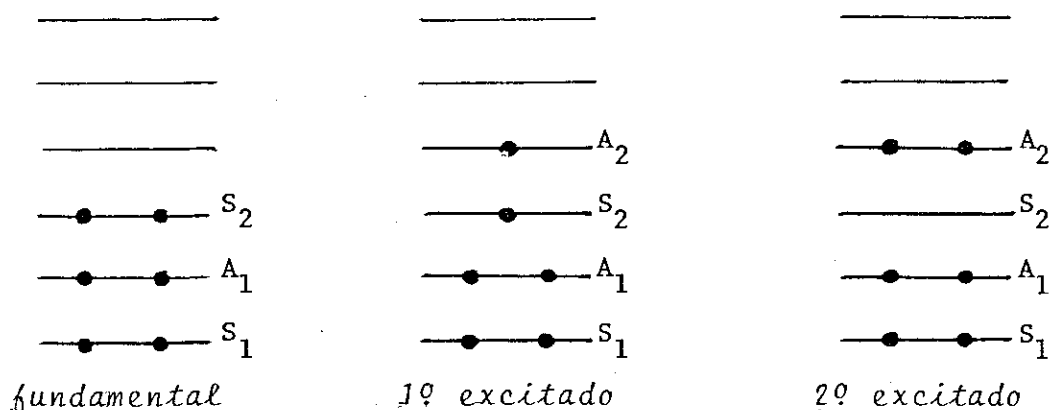


Figura 3.2.2.1

segundo  $S_1$ ,  $S_2$  e  $S_3$  e os antissimétricos  $b_g$  segundo  $A_1$ ,  $A_2$  e  $A_3$  (figura 3.2.2.1).

No hexatrieno,  $P_{12}$ ,  $P_{23}$  e  $P_{34}$  tem no estado fundamental os valores de 0,923; 0,380 e 0,861, passando para 0,641; 0,688 e 0,387 no 1º excitado e para 0,444; 0,867 e -0,030 no 2º excitado. Observa-se a esperada mudança nas localizações relativas das duplas ligações, mencionadas há muito tempo no caso do butadieno (39) passando do estado fundamental ao 1º excitado. É uma modificação alternada no sentido que, sendo  $d_{\mu\nu} = f(P_{\mu\nu})$ , as respectivas distâncias vão se alongando ou estreitando. Essa

variação nos três  $P_{\mu\nu}$  é monótona nessa passagem, fortalecendo ou enfraquecendo a ligação. No caso do  $P_{34}$  observa-se um valor negativo com uma nítida interpretação antiligante. O caso da piridazina apresenta resultados semelhantes. Porém,  $P_{12}$  (ligação CN) não tem um comportamento monótono, aumentando de 0,682 a 0,720 passando do estado fundamental ao 1º estado excitado, diminuindo depois. É difícil fazer correlações com a experiência pela falta de dados. O efeito de alongamento na excitação é conhecido experimentalmente para o caso do benzeno (40).

### 3.2.3 - Complementaridade e Não Complementaridade

A simples relação de complementaridade  $p^{(I)} + p^{(II)} = 2I$  originalmente foi estabelecida para hidrocarbonetos alternantes e bases ortogonais (24). Na realidade é mais ampla e foi generalizada para bases não ortogonais e para *qualquer sistema alternante e não alternante* (25). Em todos os casos deve ser entendido que as funções de onda são calculadas com o mesmo hamiltoniano para os dois estados. Quando os hamiltonianos diferem em uma perturbação  $\Delta H$ , tem-se a relação 3.1.2.3.

Observando a tabela 3.2.2.2, verifica-se que a piridazina não obedece à complementaridade. A parametrização utilizada (18) contribui também a um maior ou menor afastamento da complementaridade.

O hexatrieno (tabela 3.2.2.1) respeita a complementaridade. Os valores de  $P_{\mu\mu}$  não aparecem nesta tabela porque, incidindo o hamiltoniano 2.3.1 com o de Pople para hidrocarbonetos, é válida a demonstração de que  $P_{\mu\mu} = 1$  (4) (41). Com efei-

to esta demonstração envolve a complementaridade.

### 3.2.4 - Aufbau e Antiaufbau

A tabela 3.2.4.1 mostra os 27 estados do hexatrieno, ordenados segundo as suas energias totais crescentes, os números de ocupação dos níveis simétricos ( $2n_i^+$ ) e antissimétricos ( $2n_i^-$ ). Também aparecem o valor do parâmetro de convergência  $\xi$  para cada estado, o número de iterações requeridas para a autoconsistência ( $\nu$ ), a energia total e a modificação da energia total ( $\Delta E$ ) no processo iterativo. Na tabela 3.2.4.2 aparecem os mesmos resultados correspondentes à piridazina.

Pelas equações 2.3.2,  $J$  e  $P^+$  comutam (e da mesma forma  $K$  e  $P^-$ ) de maneira que eles tem as mesmas autofunções  $\psi_i$ . O método variacional associa  $\psi_j$  ao autovalor mais baixo de  $J$  e ao mais alto de  $P^+$ , já que ele está pensado para construir o estado fundamental seguindo o princípio de "aufbau". A sua extensão aos estados excitados não é certamente trivial (22).

Quando a inversão na ordem dos números de ocupação é completa (por exemplo 002 022), o termo de correlação é dominante no hamiltoniano e mudando  $\xi$  de  $J$  para  $-J$  restabelece a situação onde se pode aplicar o método variacional, correspondendo o autovalor mais alto de  $J^+$  ao autovalor mais alto de  $J$ . É como se construíssemos esse estado com o princípio de "aufbau", ocupando os níveis de energia de cima para baixo, e não de baixo para cima. Isto é o que foi chamado de princípio de "antiaufbau" (22).

O critério adotado acima para a escolha do parâmetro



ESTADO	(a)		(b)			
	$2n_i^+$	$2n_i^-$	$\xi$	$\Delta E$ (eV)	$\nu$	ENERGIA TOTAL ( $E_T$ ) (eV)
1	220	200	1			-30,021
2	210	210	0,86	-0,06	5	-25,692
3	200	220	0,68	-0,44	6	-20,390
4	221	100	0,60	-0,34	8	-18,044
5	211	110	0,48	-0,20	8	-14,656
6	120	201	0,45	-0,27	6	-13,584
7	201	120	0,35	-0,31	7	-10,418
8	110	211	0,33	-0,20	5	-10,097
9	222	000	0,24	-0,45	7	-7,332
10	100	221	0,20	-0,24	6	-6,161
11	212	010	0,14	-0,16	5	-4,211
12	121	101	0,12	-0,07	4	-3,493
13	202	020	0,03	0	2	-0,765
14	111	111				0
15	020	202	-0,03	0	2	0,765
16	101	121	-0,12	0,07	4	3,493
17	010	212	-0,14	0,16	5	4,211
18	122	001	-0,20	0,24	6	6,161
19	000	222	-0,24	0,45	7	7,332
20	112	011	-0,33	0,20	5	10,097
21	021	102	-0,35	0,31	7	10,418
22	102	021	-0,45	0,27	6	13,584
23	011	112	-0,48	0,20	8	14,656
24	001	122	-0,60	0,34	8	18,044
25	022	002	-0,68	0,44	6	20,390
26	012	012	-0,86	0,06	5	25,692
27	002	022	-1			30,021

Tabela 3.2.4.1

Mostram-se para cada estado do hexatrieno: os números de ocupação dos níveis simétricos e antissimétricos; os valores correspondentes do parâmetro  $\xi$  usado para cada estado; a modificação da energia total ( $\Delta E$ ) e o número de iterações requeridas para atingir a autoconsistência ( $\nu$ ); energia total autoconsistente ( $E_T$ ).

ESTADO	(a)			(b)		
	$2n_z^+$	200	$\xi$	$\Delta E (eV)$	$\nu$	ENERGIA TOTAL (ET) (eV)
1	220	200	1			-30,321
2	210	210	0,76	-0,338	8	-22,961
3	221	100	0,75	0	2	-22,841
4	200	220	0,52	-0,711	8	-15,613
5	211	110	0,52	-0,232	8	-15,456
6	222	000	0,50	0,065	2	-15,007
7	120	201	0,44	-0,150	3	-13,453
8	201	120	0,29	-0,617	11	- 8,911
9	212	010	0,28	-0,084	5	- 8,497
10	110	211	0,26	0	9	- 7,674
11	121	101	0,20	0	2	- 6,007
12	202	020	0,09	-0,115	8	- 2,591
13	100	221	0,07	0,093	7	- 1,903
14	111	111	0			0
15	122	001	-0,04	0,163	10	1,481
16	020	202	-0,07	0,205	5	2,155
17	101	121	-0,17	0,241	5	5,163
18	112	011	-0,24	0,142	9	7,186
19	010	212	-0,26	0,227	5	8,116
20	021	102	-0,29	0,663	12	8,852
21	102	021	-0,42	0,158	5	12,696
22	000	222	-0,47	0,066	2	14,321
23	011	112	-0,51	0,288	5	15,422
24	022	002	-0,52	0,879	6	15,718
25	001	122	-0,74	0	2	22,383
26	012	012	-0,76	0,260	7	22,943
27	002	022	- 1			30,191

Tabela 3.2.4.2

Mostram-se para cada estado da piridazina : os números de ocupação simétricos e antissimétricos; os valores correspondentes do parâmetro  $\xi$  usado para cada estado; a modificação da energia total ( $\Delta E$ ) e o número de iterações requeridas para atingir a autoconsistência ( $\nu$ ); energia total autoconsistente ( $E_T$ ), referida ao estado standard.

$\xi$ , tem a vantagem da sua simplicidade e pode-se então atribuir a este parâmetro todos os fatores que não foram levados explicitamente em conta. Fisicamente, pode-se interpretar que  $\xi$  representa um papel similar ao potencial adicional introduzido no operador de Fock (42) para modificar os orbitais virtuais. Com relação aos valores do parâmetro no hexatrieno verifica-se que dois estados complementares tem o mesmo valor com sinal contrário. No caso da piridazina, os valores absolutos são aproximadamente iguais e os sinais são também contrários. No primeiro critério mencionado na página 26, os valores de  $\xi$  para dois estados complementares (22) também tinham sinais contrários e valores absolutos muito próximos. Isto parece razoável, pois nesses estados (complementares)  $P_{\mu\nu}$  tem sinais opostos, de maneira tal que com a mudança do sinal de  $\xi$  o termo de correlação tem o mesmo efeito estabilizador/desestabilizador em ambos estados.

Pode perceber-se que o número de iterações necessárias para a autoconsistência é relativamente pequeno, mas o fato da obtenção da convergência não significa que se esteja perto do valor verdadeiro; este valor pode depender -por exemplo- dos valores de partida, os quais podem estar mais ou menos próximos do valor real, o que não é verificável.

A energia total estacionária obtida então pode ser um ponto de mínimo, máximo ou de sela, o que permite dizer que os autovalores mais baixos corresponderão aos pontos de mínimo, os autovalores mais altos aos pontos de máximos e os outros, a pontos de sela.

Quanto aos números de ocupação nos diferentes esta-

dos do hexatrieno (seguindo a ordenação crescente na energia total) pode-se dizer que não se produz nenhuma inversão em relação à ordenação dos mesmos no cálculo de Huckel (tabela que não mostramos - igual que a da piridazina - pois achamos desnecessário). Também se mantêm a ordenação ao longo das iterações. Na piridazina tem-se três inversões respeito à primeira iteração nos primeiros 14 estados. Aparecem inversões entre os estados 2 e 3, 4 e 6 e entre 8 e 9, mas o processo iterativo até atingir a autoconsistência restabelece a ordenação do cálculo de Hückel. Quer dizer que, no cálculo aqui tratado, a introdução da correlação eletrônica não muda a ordenação dos 27 estados quando realizado pelo método de Huckel. É claro que, embora a ordem dos estados permaneça inalterada, as ordens de ligação autoconsistentes manifestam o efeito da relaxação: diversos estados - além dos complementares - que no tratamento de Huckel do hexatrieno tem os mesmos valores de  $P_{\mu\nu}$ , num esquema de níveis descongelados possuem valores diferentes. No hexatrieno observa-se que quase todos os estados (exceto os estados 1 e 13), estabilizam-se durante a iteração e pelas relações que tem com os estados complementares (e o princípio de "antiaufbau"), ficam desestabilizados desde o estado 14 em diante. O mesmo acontece na piridazina. Comparado com o 19 critério para a escolha do  $\xi$  (22), o critério usado aqui é mais satisfatório desde o ponto de vista da estabilização.

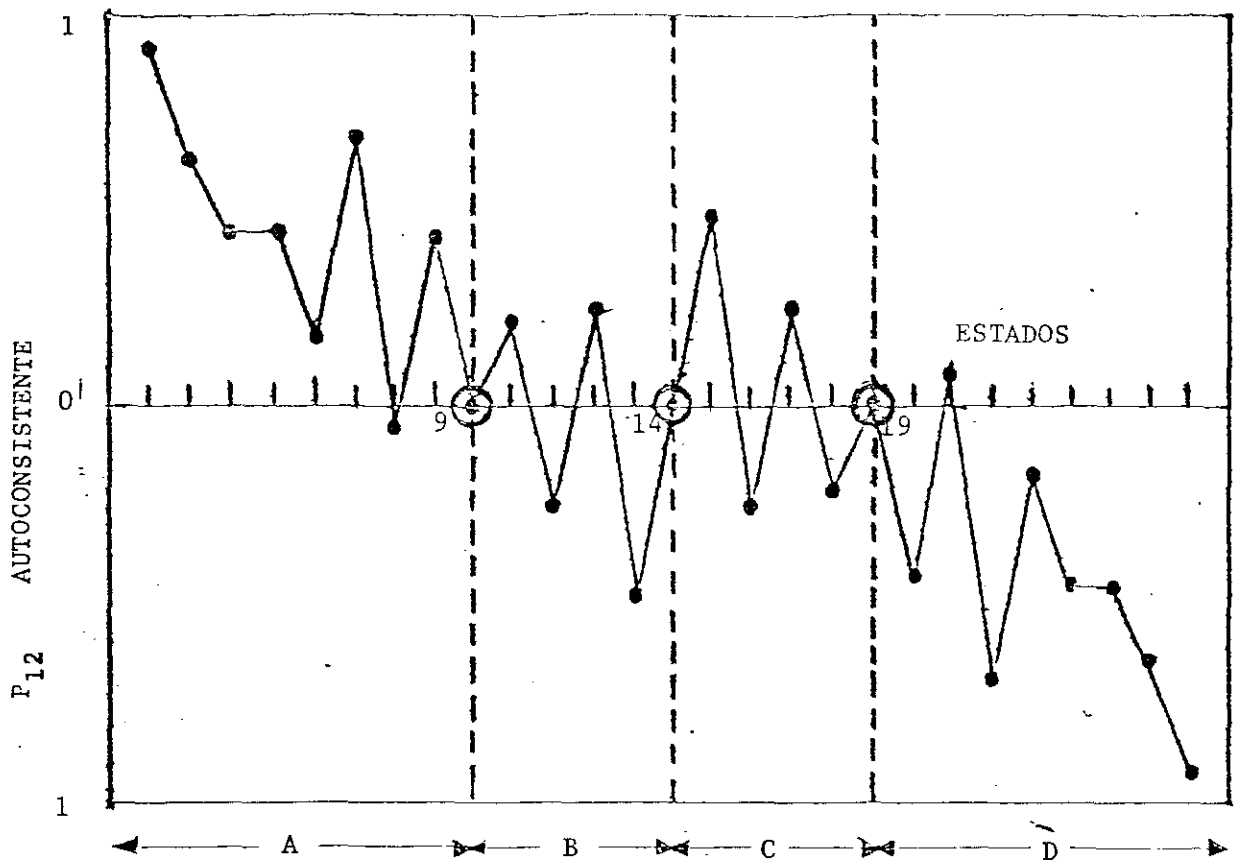
A energia total, como já dizemos, foi calculada segundo a formula 2.3.8 subtraindo a repulsão espúria entre dois meios elétrons em cada nível simplesmente ocupado (21). Os  $\Delta E$

são calculados supondo que a iteração não afeta a correção da repulsão espúria. Na verdade as correspondentes integrais sofrem pequenas variações com a relaxação (43), que são desprezíveis dentro da aproximação requerida para a autoconsistência nos valores de  $P_{\mu\nu}$  (da ordem de 0,0004). Como mudar o sinal do parâmetro de convergência, significa mudar o sinal da interação eletrônica desde o estado 14, a correção provém de uma atração espúria e não de uma repulsão (22,43). A correção vem multiplicada pelo parâmetro  $\xi$  correspondente a cada estado.

Os gráficos 3.2.4.1 e 3.2.4.2 mostram os valores autoconsistentes de  $P_{12}$  para os 27 estados seguindo a ordem crescente da energia, do hexatrieno e da piridazina respectivamente. Num cálculo anterior (22) feito com o 1º critério na escolha de  $\xi$ , os valores  $P_{12}$  (reproduzidos no gráfico 3.2.4.3 para fins comparativos) ficavam separados em quatro regiões energéticas bem definidas pelas três soluções particulares. Em A,  $\xi = 1$ ; em B,  $1 > \xi > 0$ ; em C,  $0 > \xi > -1$  e em D,  $\xi = -1$ . A idéia da separação das ordens de ligação em diferentes áreas (setores) energéticos é curiosa e merece talvez um estudo mais aprofundado e sistemático. Aqui estávamos interessados em saber se essa característica das ordens de ligação da piridazina se mantém com o procedimento da autoconsistência de  $\xi$ , e com outra molécula.

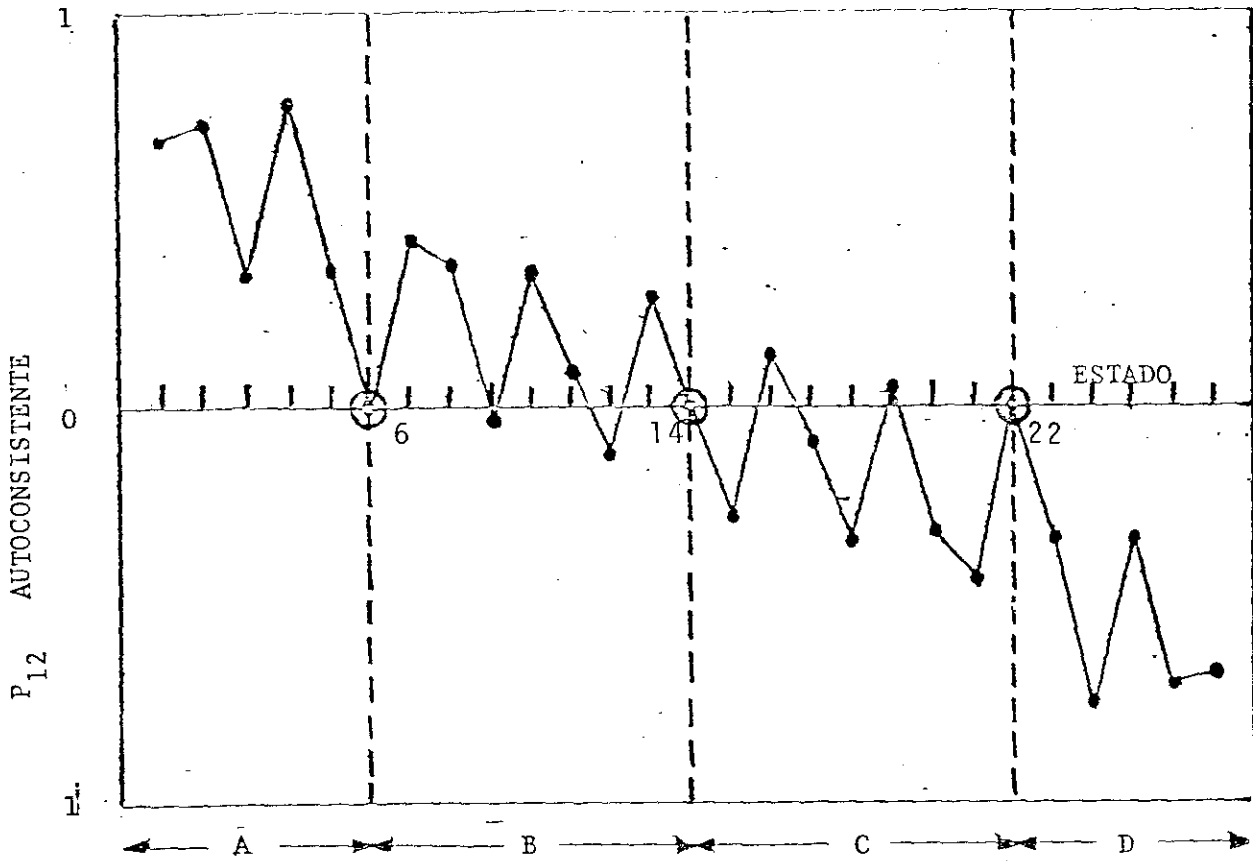
No gráfico 3.2.4.2 pode-se observar que segundo o critério linear na escolha de  $\xi$ , as zonas energéticas para a piridazina não se mantêm tão nítidas quanto antes, com o deslocamento dos valores de  $P_{12}$  dos estados 9 e 12 (e seus respectivos complementares) nas zonas de valores de  $P_{\mu\nu}$  correspondentes as

GRÁFICO 3.2.4.1



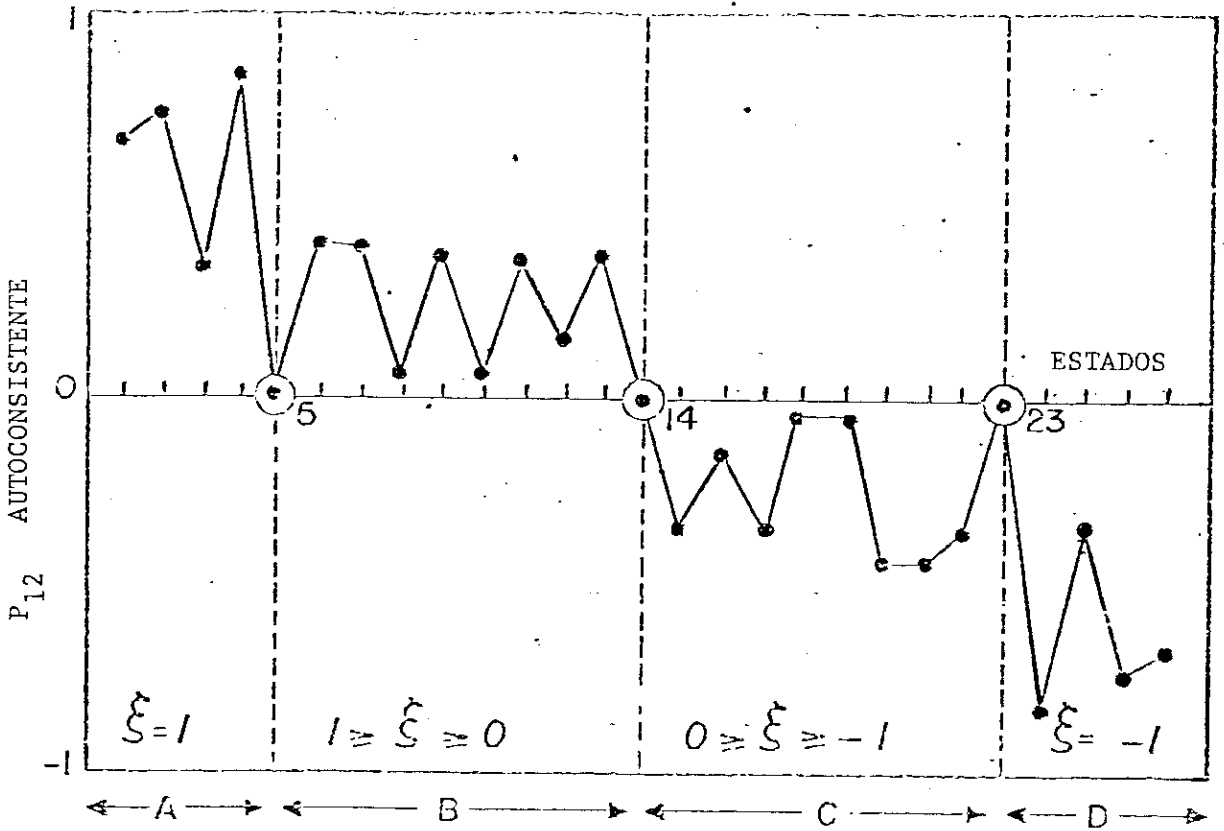
Valores autoconsistentes de  $P_{12}$  para os 27 estados seguindo a ordem crescente da energia, no hexatrieno (2º critério para a escolha do parâmetro  $\xi$ )

GRÁFICO 3.2.4.2



Valores autoconsistentes de  $P_{12}$  para os 27 estados seguindo a ordem crescente da energia, na piridazina (2º critério para a escolha do parâmetro  $\xi$ )

GRÁFICO 3.2.4.3



Valores autoconsistentes de  $P_{12}$  para os 27 estados seguindo a ordem crescente da energia, na piridazina. As 4 regiões energéticas delimitadas pelas soluções particulares são: A)  $1 > P_{12} > 0,3$ ; B)  $0,4 \geq P_{12} > 0$ ; C)  $0 > P_{12} \geq -0,4$ ; D)  $-0,3 > P_{12} > -1$



regiões C e B respectivamente. No caso do hexatrieno as zonas energéticas aparecem mais confusas. Com efeito, os estados 7, 11 e 13 (e seus complementares) não se correspondem com a idéia das zonas energéticas mencionadas.

Os gráficos 3.2.4.4 e 3.2.4.5 mostram a energia total  $\pi$  autoconsistente para os 27 estados considerados do hexatrieno e piridazina respectivamente. A direita indicam-se os números de ocupação simétricos e antissimétricos. O comportamento qualitativo das energias totais ao passar de um estado a outro é similar nos dois sistemas e isto se manifesta na forma da curva. As soluções particulares estão mais afastadas na piridazina (estados 6, 14 e 22) do que no hexatrieno (9, 14 e 19). Não é trivial dizer quais são os fatores que mais influem na localização das soluções particulares.

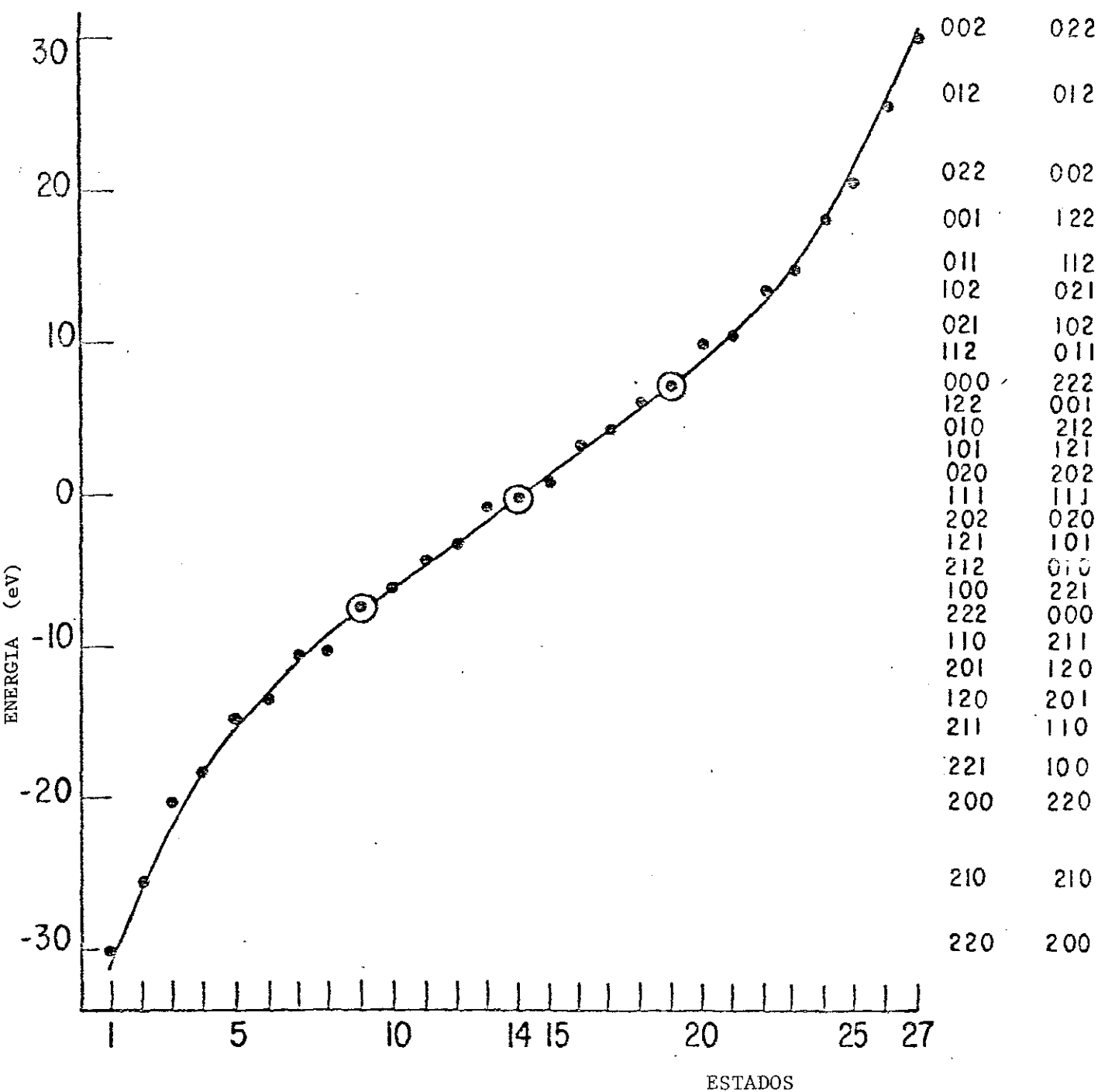
Nas soluções de Hartre-Fock

$$H(\Psi) \Psi = E\Psi$$

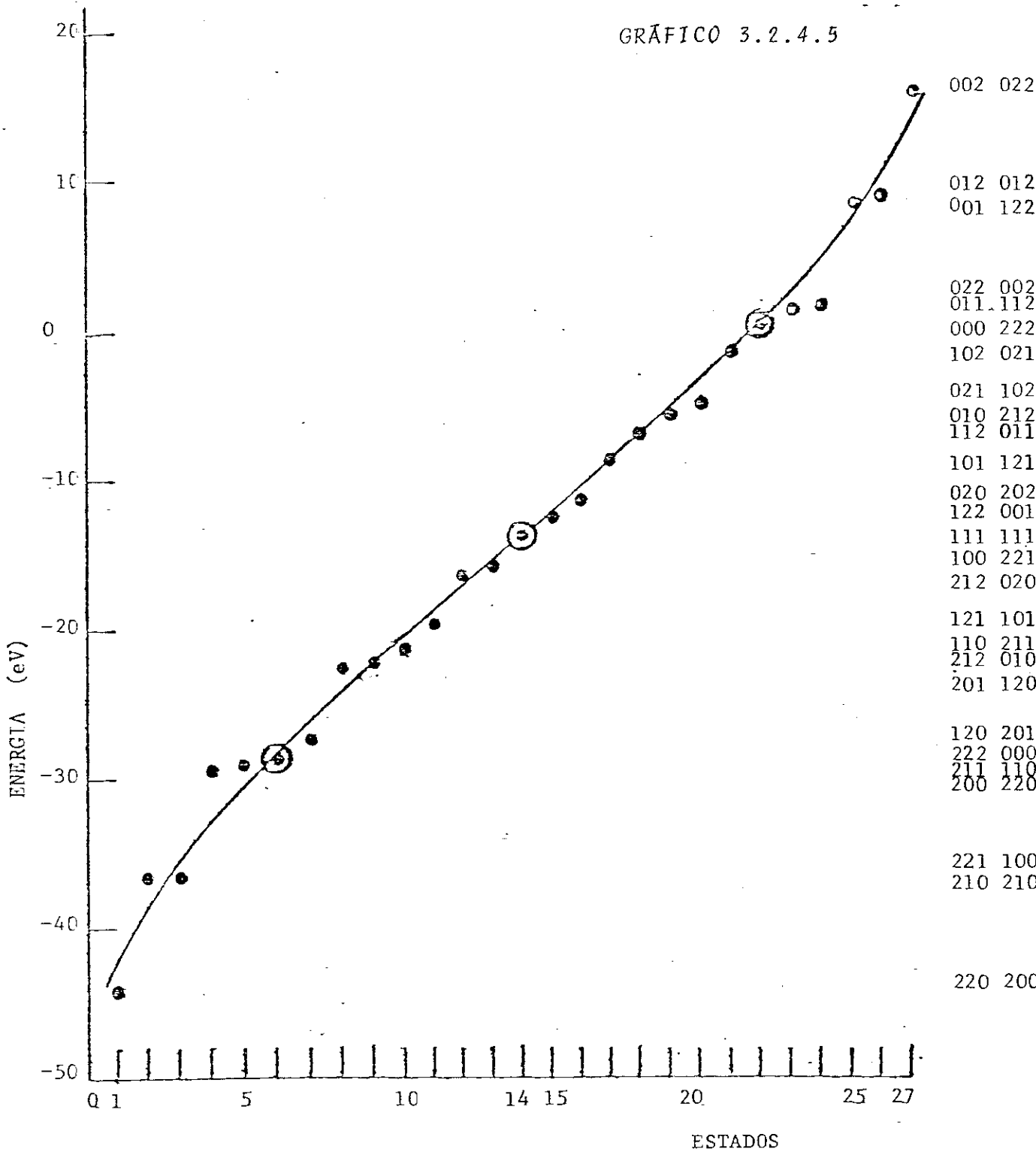
a função de onda  $\Psi$  é suposta ser aquela do estado do qual está se tratando; os orbitais virtuais não tem portanto um claro significado físico. Para empregá-los em propriedades de estados diferentes daquelas para a qual a autoconsistência foi achada, é necessário modificá-los.

Como matriz de partida na equação 3.1.2.9, pode-se construir P para o estado desejado usando  $\Psi$  de outro estado, quer dizer incluindo também alguns orbitais virtuais. Era de se esperar (22) que a solução dependesse da matriz de partida, o que acontece com frequência em tratamentos mais sofisticados (44) e a primei

GRÁFICO 3.2.4.4



Energia eletrônica total autoconsistente para os 27 estados considerados do hexatrieno. À direita são indicados os números de ocupação dos níveis simétricos e antissimétricos.



Energia eletrônica total autoconsistente para os 27 estados considerados da piridazina. À direita são indicados os números de ocupação dos níveis simétricos e antissimétricos.

ra vista pareceria que estar perto ou não da solução poderia, além de acelerar a convergência, ser decisivo. Isto não acontece nem no hexatrieno nem na piridazina. Dado um valor para  $\xi$ , qualquer que seja a função de onda  $\Psi$  de partida usada,  $P$  converge para a mesma solução.

Este tipo de cálculo onde os vínculos são preservados sem nenhum requerimento adicional, pode ser usado, por exemplo, como um primeiro passo para obter orbitais moleculares alternantes (AMO) mais precisos, obtidos acoplando orbitais moleculares ocupados com orbitais virtuais.

A não ortogonalidade entre as funções de onda do estado fundamental e as correspondentes dos estados excitados é um problema que leva a diversas dificuldades (45, 46, 47) por exemplo, no cálculo das integrais de transição.

É interessante verificar até que ponto, ou dentro de que aproximação, essas funções não são ortogonais. A tabela 3.2.4.3 dá os valores dos coeficientes  $C_{\mu i}$  e  $C'_{\mu i}$  correspondentes aos  $n_i^-$  e  $n_i^+$  simétricos e antissimétricos respectivamente, pertencendo ao estado fundamental e a dois estados excitados duplamente ocupados. O primeiro tem  $n^+ = 200$ ,  $n^- = 220$ ; o segundo  $n^+ = 202$ ,  $n^- = 220$  (por sinal, os valores desses coeficientes dão uma idéia do grau de "descongelamento"). Com as funções moleculares,

$$S_1 = C_{11}(\phi_1 + \phi_6) + C_{12}(\phi_2 + \phi_5) + C_{13}(\phi_3 + \phi_4)$$

$$S_2 = C_{21}(\phi_1 + \phi_6) + C_{22}(\phi_2 + \phi_5) - C_{23}(\phi_3 + \phi_4)$$

$$S_3 = C_{31}(\phi_1 + \phi_6) - C_{32}(\phi_2 + \phi_5) + C_{33}(\phi_3 + \phi_4)$$

HEXATRIENO -  $\xi$  LINEAR

3.2.4.3

FUNÇÕES DE ONDA								
ESTADO	Coef.	SIMÉTRICA			Coef.	ANTI-SIMÉTRICA		
		$S_1$	$S_2$	$S_3$		$A_1$	$A_2$	$A_3$
$2n^-$ 200	$C_{i1}$	0,2533	0,4821	0,4510	$C'_{i1}$	0,4510	0,4821	0,2533
	$C_{i2}$	0,4109	0,2629	-0,5119	$C'_{i2}$	0,5119	-0,2629	-0,4109
$2n^+$ 220	$C_{i3}$	0,5167	-0,4455	0,1860	$C'_{i3}$	0,1860	-0,4455	0,5167
$2n^-$ 220	$C_{i1}$	0,2529	0,5431	0,3756	$C'_{i1}$	0,3755	0,5431	0,2529
	$C_{i2}$	0,4398	0,1614	-0,5296	$C'_{i2}$	0,5296	-0,1614	-0,4398
$2n^+$ 200	$C_{i3}$	0,4925	-0,4230	0,2801	$C'_{i3}$	0,2801	-0,4230	0,4925
$2n^-$ 020	$C_{i1}$	0,2286	0,5240	0,4161	$C'_{i1}$	0,4161	0,5240	0,2286
	$C_{i2}$	0,4168	0,2325	-0,5217	$C'_{i2}$	0,5217	-0,2325	-0,4168
$2n^+$ 202	$C_{i3}$	0,5234	-0,4140	0,2337	$C'_{i3}$	0,2337	-0,4140	0,5234

Valores dos coeficientes  $C_{i\mu}$  e  $C'_{i\mu}$  correspondentes respectivamente, aos orbitais moleculares simétricos e antissimétricos para alguns estados com níveis duplamente ocupados.

$$A_1 = C'_{11}(\phi_1 - \phi_6) + C'_{12}(\phi_2 - \phi_5) + C'_{13}(\phi_3 - \phi_4)$$

$$A_2 = C'_{21}(\phi_1 - \phi_6) - C'_{22}(\phi_2 - \phi_5) - C'_{23}(\phi_3 - \phi_4)$$

$$A_3 = C'_{31}(\phi_1 - \phi_6) - C'_{32}(\phi_2 - \phi_5) + C'_{33}(\phi_3 - \phi_4)$$

constroem-se determinantes de Slater  $\Psi$  que, por exemplo, no caso do estado fundamental pode ser representada por:

$$\Psi_1(1, 2 \dots 6) = |\psi_1(1)\alpha(1)\psi_1(2)\beta(2) \dots \psi_3(6)\beta(6)|$$

sendo o cálculo de  $(\Psi_a | \Psi_b)$  facilitado pelo uso do método de Slater (48).

Por razões práticas, calculam-se somente as integrais para estados de camadas fechadas (28 em total). Em muitos casos as integrais são nulas por razões de simetria. O resultado é diferente de zero só quando a soma do número de ocupação dos níveis simétricos (antissimétricos) de  $\Psi_a$  é igual a soma total do número de ocupação dos níveis simétricos (antissimétricos) de  $\Psi_b$ .

Os valores obtidos foram:

$$(\Psi_1 | \Psi_{25}) \sim 10^{-6} \qquad (\Psi_{15} | \Psi_3) \sim 10^{-8}$$

$$(\Psi_1 | \Psi_{13}) \sim 10^{-5} \qquad (\Psi_{27} | \Psi_{15}) \sim 10^{-8}$$

$$(\Psi_{25} | \Psi_{13}) \sim 10^{-4} \qquad (\Psi_{27} | \Psi_3) \sim 10^{-5}$$

Observa-se que, aos fins perseguidos neste tipo de cálculo, poderia-se aceitar que as funções determinantis que

representam diferentes estados excitados de camadas fechadas do hexatrieno são aproximadamente ortogonais entre si, o mesmo acontecendo na piridazina (22). Achamos que estes cálculos numéricos simples que normalmente não são feitos são interessantes para acompanhar o estudo teórico dos estados excitados, onde os métodos variacionais não são necessariamente válidos e se introduzem vínculos como o da ortogonalidade entre a função de onda do estado fundamental e as dos estados excitados (49).

### CONCLUSÕES

-Em um trabalho anterior, três soluções particulares da matriz de ordem de ligação  $P$  dividiam o gráfico de  $P_{\mu\nu}$  entre átomos vizinhos em 4 zonas energéticas. Os resultados obtidos nesta Tese, sugerem que aquela conclusão depende da parametrização, pois no caso da piridazina tornam-se pouco nítidas e difícil de identificá-las no hexatrieno.

-O cálculo das integrais da ortogonalidade do hexatrieno para os estados com níveis duplamente ocupados -que não sejam identicamente nulas por simetria- mostra que, nos problemas examinados neste trabalho, a falta de ortogonalidade não é significativa, sendo de  $10^{-4}$  a ordem de grandeza para o caso mais desfavorável e bem menor para os outros.

-As soluções não dependem do ponto de partida, como acontece em alguns métodos mais elaborados. Em nosso cálculo, dado um valor do parâmetro de convergência, qualquer que seja a função de onda usada de partida para construir a matriz  $P$ , ela converge para a mesma solução.

-Para os 12 estados de 6 elétrons  $\pi$  com  $N^+ \neq N^-$  permitindo níveis simplesmente ocupados, encontramos novas relações de emparelhamento entre estados não complementares. Para esses pares de estados, a soma das matrizes de ordem de ligação correspondentes, envolve a soma de  $P$  para o estado de referência e  $P$  do estado com todos os níveis simétricos (ou antissimétricos) duplamente ocupados.



## BIBLIOGRAFIA

- 1 - Ver por exemplo C.A. Coulson - Valence - 1a. Ed - Oxford at the Clarendon Press, (1952), Caps. IV e V.
- 2 - Ver por exemplo Robert G. Parr - Quantum Theory of Molecular Electronic Structure - 2a. Ed. - W.A. Benjamin, Inc. - (1964), Cap. II.
- 3 - Rudolph Pariser, Robert C. Parr - A Semi-Empirical Theory of the Electronic Spectra and Electronic Structure of Complex Unsaturated Molecules I - J.Chem, Phys., 21 - (1953), 466. A Semi-Empirical Theory of the Electronic Spectra and Electronic Structure of Complex Unsaturated Molecules II - J. Chem. Phys., 21 - (1953), 767.
- 4 - J.A. Pople - Electron Interaction in Unsaturated Hydrocarbons - Trans. Far. Soc., 49 - (1953) - 1975.
- 5 - C.C.J. Roothaan - New Developments in Molecular Orbital Theory - Revs. Modern. Phys., 23 - (1951), 69.
- 6 - Ver por exemplo J.A. Pople - Approximate Molecular Orbital Theory - D.L. Beveridge, McGraw-Hill N. York - (1970) - Cap. II.
- 7 - Richards-Horsley - Ab Initio Molecular Orbital Calculations for Chemists - Oxford University Press - (1970) - Cap. 3.
- 8 - Keniti Higasi, Hiroaki Baba, Alan Rembaum - Quantum Organic Chemistry - Interscience Publishers - (1965) - Cap. 3.
- 9 - Rudolph Pariser, Robert G. Parr - A Semi-Empirical Theory of the Electronic Spectra and Electronic Structure of Complex Unsaturated Molecules - II. J. Chem. Phys., 21 (1953) - 767.
- 10 - Rudolph Pariser - An Improvement in the  $\pi$  - Electron Approximation In LCAO MO Theory - J. Chem. Phys., 21 - (1953) - 568.
- 11 - W.E. Moffit - Term Values in Hybrid States - Proc. Roy.Soc (London) A-202 - (1950) - 534 - The Electronic Structure of the Oxygen Molecule - Proc. Roy. Soc. (London) - A210-

- (1951) - 245.
- 12 - C.C.J. Roothaan - Self-Consistent Field Theory for Open Shells of Electronic Systems - Revs. Modern Phys., 32 - (1960) - 179.
- 13 - A. Brickstock and J.A. Pople - Resonance Energies and Charge Distributions of Unsaturated Hydrocarbon Radicals and Ions - Trans. Far. Soc., 50 - (1954) - 901.
- 14 - G.G. Hall - The Bond Orders of Alternant Hydrocarbon Molecules - Proc. Roy. Soc. (London) - A229 - (1955) - 251.
- 15 - R. Mcweeny - The Density Matrix in Self-Consistent Field Theory - I. Iterative Construction of the Density Matrix - Proc. Roy. Soc. (London) - A235 - (1956) - 496.
- 16 - C.G. Bollini, J.J. Giambiagi, M. Giambiagi, M. Segre de Giambiagi - On a SC Method for Determining Bond Orders in Alternant Hydrocarbons - Theoret. Chim. Acta - 18 - (1970) - 394.
- 17 - Carlos G. Bollini, Juan José Giambiagi, Mario Giambiagi, Myriam Segre de Giambiagi - About Direct Obtainment for SC Bond Orders - Theoret. Chim. Acta (Berlin), 43 - (1976) - 43.
- 18 - C.G. Bollini, J.J. Giambiagi, M. Giambiagi, M.S. de Giambiagi - Application of the U (3) Symmetric Matrices Algebra to Molecular Problems - Theoret. Chim. Acta (Berlin) - 52 - (1979) - 27.
- 19 - M. S. de Giambiagi, M. Giambiagi, A. Freitas Castro - Excited States and Pairing in Certain Conjugated Systems - Lett. al Nuovo Cimento - 33 - (1982) - 327.
- 20 - C.G. Bollini, J.J. Giambiagi, M. Giambiagi, M.S. de Giambiagi - Interaction Independent Bond Orders for Certain Excited States - Theoret. Chim. Acta (Berlin) - 22 - (1971) - 234.
- 21 - M. J.S. Dewar, J.A. Hashmall, C.G. Venier - Ground States of Conjugated Molecules IX. Hydrocarbon Radicals Ions - J. Am. Chem. Soc. - 90 - (1968) - 1953.
- 22 - M.S. de Giambiagi, M. Giambiagi, H.G.P. Lins de Barros - Convergence Problems and Energetic in  $\pi$  Excited of Certain

- Conjugated Molecules - Z. Naturforsch - 35a - (1980) - 1006.
- 23 - M. Orchin, H.H. Jaffé - The Importance of Antibonding Orbitals - Houghton Mifflin Company - Boston - (1967) - Cap. V.
- 24 - A.D. McLachlan - The Pairing of Electronic States in Alternant Hydrocarbons - Mol. Phys. 2 - (1959) - 271.
- 25 - M.S. de Giambiagi, M. Giambiagi - Certain Rules Concerning Alternant Hydrocarbons - Chem. Phys. Lett. 1 - (1968) - 563.
- 26 - R. Carbó, M.S. de Giambiagi, M. Giambiagi - Sequence of Energy Levels in Molecular Calculations with a Nonorthogonal Basis - II Nuovo Cimento, 59 - (1969) - 204.
- 27 - M. Giambiagi, M.S. de Giambiagi - Remarks on the Complementarity Condition in Conjugated Molecules - Lett. al Nuovo Cimento, 4 - (1972) - 845.
- 28 - J. Michl - Use of Semiempirical models for Calculation of B Terms in MCD Spectra II. The Pariser-Parr-Pople (PPP) Model: A Consequence of the Pairing Symmetry in Systems with Alternant Skeletons - Journ. of Chem. Phys., 61 (1974) - 4270.
- 29 - J. Michl, Josef Michl - Use of Semiempirical Models for Calculation of B Terms in MCD Spectra - Chem. Phys., 17 - (1976) - 1.
- 30 - P.Bo Pedersen, E.W. Thulstrup, Josef Michl - Magnetic Circular Dichroism of Cyclic  $\pi$  Electron Systems 24. Polarizations and Assignments in some Pentacyclic and Hexacyclic Benzenoid Hydrocarbons - Chem. Phys., 60 - (1981) - 187.
- 31 - G.G. Hall - The Molecular Orbital Theory of Chemical Valency X. A Method of Calculating the Ionization Potentials of Conjugated Molecules - Proc. Roy. Soc. (London) - A231 - (1952) - 102.
- 32 - R. Carbó, L.L. Domingo, J. Gregori - SCF Theory of Multiplet States - I. Journ. Quantum Chem., 17 - (1980) - 725.
- 33 - P.K. Mehrotra, R. Hoffmann - Tempered Orbital Energies in SCF MO Calculations and their Relation to the Ordinate in Mulliken-Walsh Correlation Diagrams Extended Hecke Orbital Energies - Theoret. Chim. Acta (Berlin), 48 - (1978) - 301.

- 34 - R. McWeeny - SCF Theory for Excited States I. Optimal Orbitals for the States of a Configuration - Mol. Phys., 28 - (1974) - 1273.
- 35 - Josef Michl - Use of Semi-Empirical Models for Calculation of B Terms in Substituent and Heteroatom Effects from PPP Model - Chem. Phys. Lett., 39 - (1976) - 386.
- 36 - L. Cohen, C. Frishberg - Hartree-Fock Density Matrix Equation - The Journ. of Chem. Phys., 65 - (1976) - 4234.
- 37 - B. Kirtman, C. de Melo - Density Matrix Treatment of Localized Electronic Interactions in Molecules and Solids - Journ. Chem. Phys., 75 - (1981) - 4592.
- 38 - I. Gutman - Topological Studies on Heteroconjugated Molecules III. On the Law of Alternating Polarity - Z. Naturforsch 36a - (1981) - 1112.
- 39 - Ver por exemplo C.A. Coulson - Valence, 1a. Ed. - Oxford at the Clarendon Press. - (1952) - Cap. IX.
- 40 - A. Julg - Recherche sur L'Origine de la Relation entre L'Indice de Liaison et la Distance Interatomique dans les Moléculés Conjuguéés - J. Chim. Phys., 65 - (1968) - 541.
- 41 - C.A. Coulson, G.S. Rushbrooke - Note on the Method of Molecular Orbitals - Proc. Camb. Phil. Soc., 36 - (1940) - 193.
- 42 - N.H.F. Beebe - Modification of Virtual Orbital - Int.Journ. Quantum Chem., 15 - (1979) - 589.
- 43 - M.S. de Giambiagi, M. Giambiagi, R. Ferreira - Occupation Number Dependence of Molecular Energy Levels - Chem. Phys. Lett., 52 - (1977) - 80.
- 44 - B. Kirtman, C. de Melo - Density Matrix Treatment of Localized Electronic Interactions in Molecules and Solids - J. Chem. Phys., 75 - (1981) - 4592.
- 45 - R.G. Parr, R.S. Mulliken - LCAO Self-Consistent Field Calculation of the  $\pi$  Electron Energy Levels of Cis - and Trans - 1,3 - Butadiene - J. Chem. Phys., 18 - (1950) - 1338.
- 46 - N. Ohmiché - Restricted Self-Consistent Field Method for Excited States - Journ. of Chem. Phys., 67 (1977) - 1669 .
- 47 - : Hiroike - Effects of Electron Correlation on Physical Quantities Exressed as Second-Order Perturbation Energies

- Journ. Chem. Phys., 65 - (1976) - 4712.
- 48 - Ver Slater - Quantum Theory of Atomic Structure - Vol. I, McGraw-Hill Book Company, Inc. - (1960) - P<sup>a</sup>g. 291.
- 49 - M. Rossi - Variational Procedure for Open-Shell LCAO Multi-determinant Wavefunctions. An Approach to the Excited-State Problem - Journ. Chem. Phys., 46 - (1967) - 989.



DEFESA DE TESE DE MESTRADO

CANDIDATO: ANTONIO FREITAS CASTRO

TÍTULO: "CÁLCULO DIRETO DE ORDENS DE LIGAÇÃO" AUTO-  
CONSISTENTES EM SISTEMAS CONJUGADOS E RELA  
ÇÕES DE EMPARELHAMENTO"

EXAME: PROF: MARIO GIAMBIAGI (CBPF) Presidente  
PROF: SILVIO ROBERTO A. CANUTO (UFPe)  
PROF: RICARDO DE C. FERREIRA (CBPF)  
PROF: CARLOS GUIDO BOLLINI (CBPF) Suplente

LOCAL: CENTRO BRASILEIRO DE PESQUISAS FÍSICAS  
AUDITÓRIO DO 2º ANDAR  
EDIFÍCIO CESAR LATTES

DATA: 12 DE AGOSTO DE 1982  
ÀS 15 HORAS

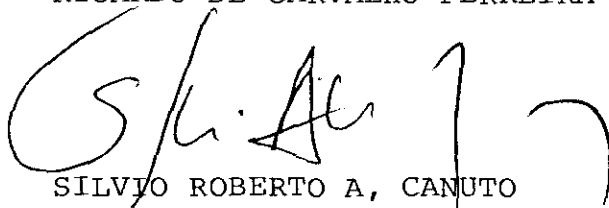
Tese apresentada ao Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, fazendo parte da Banca Examinadora os seguintes professores:




MARIO GIAMBIAGI - Presidente



RICARDO DE CARVALHO FERREIRA



SILVIO ROBERTO A. CANUTO



CARLOS GUIDO BOLLINI - Suplente



CNPq

CONSELHO NACIONAL  
DE DESENVOLVIMENTO  
CIENTÍFICO E TECNOLÓGICO

Ilmo. Sr. Coordenador de Formação Científica do CBPF

A Banca Examinadora constituída pelos Professores Mario Giambiagi (CBPD), Silvio Roberto A. Canuto (UFPe), Ricardo de Carvalho Ferreira (CBPF) e Carlos Guido Bollini (CBPF), no dia 12 de agosto de 1982, em reunião que precedeu a exposição da Tese de Mestrado "Cálculo Direto de Ordens de Ligação  $\pi$  Autoconsistentes em Sistemas Conjugados e Relações de Emparelhamento", por Antonio Freitas Castro, considerou a Tese apta para defesa imediata.

Rio de Janeiro, 12 de agosto de 1982

*M. Giambiagi*

Mario Giambiagi - Presidente

*Ricardo Ferreira*

Ricardo C. Ferreira

*S. R. A. Canuto*

Silvio Roberto A. Canuto

*C. G. Bollini*

Carlos Guido Bollini Suplente