Universidade de São Paulo

Instituto de Física

Estudo de Ligações de Hidrogênio e sua Influência nas Propriedades Ópticas e Elétricas de Moléculas Orgânicas em Meio Solvente

Nestor Cortez Saavedra Filho

SBI-IFUSP

305M810T3316

Tese apresentada ao Instituto de Física da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Ciências.

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Sylvio R. A. Canuto (Orientador/IFUSP)

Prof. Dr. Amando Siuiti Ito (IFUSP)

Prof. Dr. Alfredo Mayall Simas (UFPE)

Prof. Dr. Luiz Carlos Gomide Freitas (UFSCar)

Prof. Dr. Rogério Custódio (Unicamp)

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO
3316
INSTITUTO DE FÍSICA

São Paulo

1999

530.41
S112e
D
ex.1

FICHA CATALOGRÁFICA
Preparada pelo Serviço de Biblioteca e Informação do Instituto de Física da Universidade de São Paulo

Saavedra Filho, Nestor Cortez

Estudo de Ligações de Hidrogênio e sua Influência nas Propriedades Ópticas e Elétricas de Moléculas Orgânicas em Meio Solvente. São Paulo. 1999

Tese (Doutoramento) - Universidade de São Paulo. Instituto de Física - Departamento de Física dos Materiais e Mecânica.

Orientador: Prof. Dr. Sylvio Roberto Accioly Canuto
Área de Concentração: Física Nuclear

Unitermos: 1. Solvatocromismo;
2. Hiperpolarizabilidades;
3. Simulação de Monte Carlo;
4. Azinas.

USP/IF/SBI-058/99

Dois problemas se misturam: é a verdade do Universo e a prestação que vai vencer...

Raul Seixas

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Sylvio Canuto, pela orientação e amizade tanto neste trabalho como na vida, através do seu exemplo. Agradeço a ele especialmente no semestre final deste trabalho, pela sua compreensão, boa vontade e paciência.

À minha querida Alison, pelo amor, carinho e incentivo constante. Minha mais fiel torcedora.

À minha familia, que mesmo de longe não deixou de cuidar e torcer pelo seu caçula. Aninha, Zé Fernandes, Clarice, Adela, Leif e principalmente a D. Vera, a quem dedico esta tese. Aos primos Eduardo e Maria de Jesus, de quem aprendemos a gostar muito.

À família de Pauli Baretta, pela acolhida, incentivo e gastronomia.

Ao amigo e irmão Agostinho Serrano, companheiro e incentivador nos momentos mais difíceis, pela ajuda tanto neste trabalho como na vida.

Aos amigos Ivan Pontual, Bruno da Cunha, Cézar Martins e Fábio César, pela profunda amizade e respeito, e pelo exemplo de competência profissional.

Aos colegas de grupo, Prof. Dr. Carlos Cunha, Kaline Coutinho, Sérgio Urahata, Renato Medeiros, Marcelo Costa, Luizão Almeida e aos que agora chegam.

Aos professores e funcionários do DFMT, pela ajuda e convivência agradável.

Ao Prof. Dr. Iberê Luiz Caldas pela orientação no início da pós graduação.

À Margarida e Sandra, da Comissão de Graduação, e ao Prof. Dr. Rao, pela ajuda e confiança nas monitorias.

Aos Profs. Drs. Fernando Moraes, Marcelo Gomes e Maurício Coutinho, todos do DF/UFPE, cujos ensinamentos muito marcaram minha formação profissional.

Ao amigo e professor da vida José Sevidanes, pela amizade, companheirismo e elocubrações.

Aos amigos de Sampa, Gesil Sampaio, José Morais, Murilo Baptista, Kai Ulmann, Alex, Rogério Baierle, Wágner José, Anselmo Rodrigues, Gadelha, Edílson, Renata & Luís, Mário & Sirley, Renata & Toninho, Angela, Selmo Júnior, Rodrigo, Míriam, Nair, Renato & Dani, Zeide, Erick, Kátia, Marcelo Índio, Tati, Lula, Martinha e

todos aqueles que também estão no meu coração, embora a minha parca memória pareça dizer o contrário.

Aos amigos de Recife, Amauri, Arnaldo, Sandro, Paul, Robert, Artur, Jules, Toinho, Marcinha, Letícia, Reginaldo, Alexandre, Getúlio, Jean, Jorge, Evandro, Renato, Mari, Carlinhos. À Soparia e Chico Science pelos momentos de inspiração.

Aos novos amigos de Curitiba, Paulo, Luís Fernando, Roberto, Marcelo, Jackson, Evandro e Sávio, pela acolhida numa cidade tão diferente para mim.

À Yamaha por ter feito a Dorotéia.

À COSEAS pela moradia no CRUSP.

Ao CNPq e FAPESP pelo apoio financeiro.

Ao LCCA/USP, CCIFUSP e CENAPAD/SP pelo suporte técnico.

À Universidade de São Paulo como um todo, pela oportunidade destes estudos.

Resumo

Este trabalho tem como interesse o estudo de ligações de hidrogênio e sua influência em propriedades ópticas e elétricas de moléculas em meio solvente. Sendo a ligação de hidrogênio uma interação específica entre o soluto e o solvente, modelos contínuos de solvente não se prestam a tais aplicações. Assim, adotamos um modelo discreto de solvente, que leva em conta explicitamente cada molécula do solvente.

Como soluto estudamos as moléculas da classe das azinas, que devido ao *lone pair* no átomo de nitrogênio, apresentam a formação de ligações de hidrogênio com moléculas de solventes próticos. Uma simulação Monte Carlo é realizada em um número de moléculas de solventes polares e apolares. A análise da estrutura do solvente em torno de cada soluto é realizada utilizando-se funções de distribuição radial de pares. A análise das ligações de hidrogênio entre soluto e solvente também é feita.

Estruturas supermoleculares envolvendo o soluto com moléculas mais próximas e, em separado, com as moléculas ligadas por pontes de hidrogênio, são usadas como entrada para cálculos semi-empíricos de mecânica quântica da primeira transição eletrônica de absorção e da primeira hiperpolarizabilidade. Apenas estruturas geradas pelo Monte Carlo estatisticamente descorrelacionadas foram utilizadas no cálculo quântico. Os resultados são analisados e comparados com dados experimentais e outros cálculos téoricos.

Os resultados apontam uma contribuição marcante da ligação de hidrogênio no espectro de absorção UV-visível. Tanto no solvatocromismo como na hiperpolarizabilidade, a contribuição da molécula do solvente mais próxima, formadora de ligação de hidrogênio, é a mais relevante.

Abstract

The interest of this work is the study of hidrogen bonding and it influence on the electrical and optical properties of molecules in solvent media. Once that hydrogen bonding is a specific interaction between solute and solvent, continuum solvent models are not a appropiate choice to face this problem. Thus, we adopted a discrete solvent model that take into account each solvent molecule.

We studied a class of organic molecules called azines that due the lone pair present in the nitrogen atom, this molecules show hydrogen bonding with molecules of a protic solvent. A Monte Carlo simulation is performed in a number of polar and non-polar solvente molecules. Analisys of the solvent structure around each solute molecule is performed using the radial distribution function. Hydrogen bonding analysis between solute and solvent is also carried out.

Supermolecular structures involving the solute and the nearest solvent molecules and, separately, the hydrogen bonded molecules, are used as input to quantum mechanical semi-empirical calculations of the first electronic absorption transition and the first hyperpolarisabilty. Only statistically non-correlated superstructures were used in the calculation. The results are analysed and compared to experimental and other theoretical results.

The results show a remarkable contribution of the hydrogen bonding on the UV-visible spectrum. As well as the solvatochromic shift, the change in the first hyperpolarizability is mainly due to the contribution of the nearest solvent molecule, which is involved on the hydrongen boding formation.

Índice

Introdução.....1

1. Métodos Quânticos.....3

1.1 O Método Hartree-Fock.....3

1.2 Interação de Configurações (CI).....12

1.3 Teoria de Perturbação de Muitos Corpos (MBPT).....15

1.4 Métodos Computacionais.....18

1.4.1 Métodos *Ab Initio*.....18

1.4.2 Métodos Semi-Empíricos.....20

1.5 Propriedades Elétricas.....22

2. Forças Intermoleculares.....30

2.1 Histórico.....30

2.1.1 Forças Intermoleculares.....30

2.1.2 Ligação de Hidrogênio.....33

2.2 Fenomenologia.....34

2.3 Ligação de Hidrogênio: Uma Interação Intermolecular Específica..37

2.4 Representação e Divisão dos Potenciais Intermoleculares.....40

2.5 Interação de Curto Alcance.....42

2.6 Interação Eletrostática.....44

2.7 Interação de Indução.....46

2.8 Interação de Dispersão.....48

2.9 Interesses e Metodologia.....51

2.9.1 Espectro Ultravioleta e Visível.....51

2.9.2 Energia de Interação Intermolecular.....53

2.9.3 Cálculo de Propriedades Elétricas Moleculares.....55

3. Líquidos Moleculares.....60

3.1 Modelo Contínuo de Solvente.....60

3.2 Modelo Discreto de Solvente.....64

3.2.1 Introdução.....64

3.2.2 Simulação de Monte Carlo.....65

4. Efeitos de Solvente em Líquidos Moleculares.....71

4.1 Piridina.....72

4.1.1 Simulação de Monte Carlo e Estrutura do Líquido.....72

4.1.2 Deslocamento Solvatocrômico.....83

4.1.3. Hiperpolarizabildades.....98

4.2 Pirazina.....110

4.2.1 Simulação de Monte Carlo e Estrutura do Líquido.....110

4.2.2 Deslocamento Solvatocrômico.....117

4.2.3. Hiperpolarizabildades.....124

5. Conclusões e Perspectivas.....129

Referências.....133

Introdução

Com o advento da mecânica quântica, no início deste século, muito esforço foi direcionado no sentido de resolver inicialmente o problema da estrutura dos átomos e após isso, das moléculas. A Física do Estado Sólido obteve avanços notáveis nas últimas décadas, notadamente na área de dispositivos eletrônicos. Contudo, ainda hoje, a compreensão de vários processos moleculares tendo como ambiente o estado líquido permanece como um desafio para a Física do final do século.

O desenvolvimento de um ferramental teórico e de algoritmos bastante sofisticados, paralelo ao progresso dos computadores com capacidade para resolver as equações envolvidas, teve como resultado um grande sucesso na previsão de estruturas e propriedades de átomos e moléculas isoladas (ou em fase gasosa) não muito extensas. Todavia, o estudo de sistemas líquidos, que envolvem um número considerável de moléculas e suas diversas interações, ainda hoje sofre limitações de cunho computacional.

O estudo do estado líquido tem diversas aplicações práticas e todas elas importantíssimas no cenário científico atual. Novas tecnologias de comunicação fazem uso da optoeletrônica, onde a tecnologia fotônica tende a ocupar o espaço dos dispositivos de estado sólido atuais, já perto do seu limite operacional. Para isso, o entendimento dos processos ópticos das moléculas torna-se fundamental, já que as tecnologias de chaveamento óptico se dão todas a nível molecular. Contudo, na hora em que se queira colocar tal dispositivo para funcionar, as moléculas deverão estar em fase condensada, ou seja, embebidas numa vizinhança, a que chamaremos de solvente, com quem deverão interagir e por consequência várias das propriedades previstas em fase gasosa serão alteradas. O entendimento do comportamento dos processos moleculares em meio líquido ou solvente é uma questão central no estudo de tais tecnologias atualmente.

Outro forte interesse com respeito ao estado líquido está na Biologia. Todos os processos biológicos fundamentais à manutenção e compreensão dos fenômenos vitais se dão em fase líquida. Lá estão as interações chamadas de ligação de hidrogênio, que são fundamentais no modelamento e produção de proteínas, estrutura e replicação do DNA,

dentre outros processos celulares, todos eles passíveis de serem respondidos através de uma abordagem a nível molecular das interações ali desenvolvidas.

Este trabalho tem como objetivo central investigar uma destas interações, a ligação de hidrogênio, entre a molécula em cujas propriedades temos interesse (o soluto) em determinar e as outras que compõem o líquido em que ela está embebida (o solvente). Vamos considerar apenas as ligações de hidrogênio existentes entre o solvente e o sítio específico doador de elétrons do soluto, no nosso caso, os nitrogênios das azinas.

Para modelar bem a influência da ligação de hidrogênio nas propriedades de nosso interesse de moléculas orgânicas, escolhemos uma classe de moléculas bem representativa, as azinas, que são benzenos que tem seus radicais C-H substituídos por átomos de nitrogênio. Estas moléculas servem de bom modelo para estudo de óptica não linear, devido a algumas características estruturais. Por outro lado, por suas semelhanças com as bases nitrogenadas que compõe o DNA das células, o estudo em solução dessas moléculas enfocando a ligação de hidrogênio pode ajudar na compreensão da relevância desta interação específica em alguns processos biológicos.

Este trabalho é iniciado com uma exposição sobre os métodos de mecânica quântica que vem sendo empregados com sucesso no estudo de átomos e moléculas, no capítulo 1. Para entender como se desenvolvem os processos moleculares quando na presença de uma vizinhança de outras moléculas, no capítulo 2 discutiremos a teoria das forças intermoleculares que regem a interação entre estas moléculas.

Para o desenvolvimento do estudo do estado líquido, empregamos técnicas de mecânica estatística clássica ao simularmos a estrutura do líquido através do método de Monte Carlo, que será exposto no capítulo 3. Este método trata explicitamente cada molécula do líquido, uma vantagem quando queremos abordar interações específicas, como ligações de hidrogênio, entre soluto e solvente.

No capítulo 4 apresentaremos os resultados do nosso método que emprega um método clássico para determinação da estrutura do líquido e outro quântico para determinação das propriedades do soluto em meio solvente. No nosso caso, foram de interesse as propriedades ópticas e elétricas das azinas. Estruturas do líquido e sua influência nas propriedades do soluto serão ali discutidos.

Finalmente no capítulo 5, serão apresentadas nossas conclusões e perspectivas.

1. Métodos Quânticos

Um importante conceito em Química Quântica é o de orbital molecular (MO) [1]. Ao mesmo tempo que é consideravelmente sofisticado, pode sofrer de alguma confusão quanto ao seu real significado. A idéia de MO, sendo baseada em uma aproximação, apresenta certas dificuldades, a maioria delas situando-se na interface entre teoria e experimento. Ao ser realizado o experimento, obtém-se miríades de resultados na forma de espectroscopia eletrônica, que no fundo são informações diretas a respeito dos estados fundamentais e excitados dos muitos elétrons e não dos orbitais moleculares de uma partícula. Por isso, a passagem da interpretação dos resultados experimentais para o formalismo teórico deve ser feita de uma maneira bem estabelecida, onde o Teorema de Koopmans [2] pode ser o melhor exemplo.

Neste capítulo nos deteremos na tarefa de definir bem todos estes conceitos, para a partir daí passarmos a definição dos métodos a serem utilizados nesse trabalhos a fim de conseguirmos as respostas relativas as propriedades moleculares de nosso interesse.

1.1 O Método de Hartree-Fock

A descrição dos estados estacionários de um sistema quântico é obtida a partir da resolução da equação de Schrödinger independente do tempo,

$$H(\mathbf{x},\mathbf{R})\Psi(\mathbf{x},\mathbf{R}) = E\Psi(\mathbf{x},\mathbf{R}) \tag{1.1}$$

onde H é o operador hamiltoniano. Tanto H como Ψ dependem das coordenadas $\mathbf{x}$ dos elétrons e $\mathbf{R}$ dos núcleos da molécula. Esta resolução será muito facilitada com a redução do problema multidimensional em (1.1) para outro que dependa apenas das coordenadas eletrônicas.

Deixando de lado, por conveniência, os termos relativísticos em (1.1), já que neste trabalho não serão tratados sistemas relativísticos, pode-se reescrever a equação de Schrödinger como

$$H(\mathbf{x},\mathbf{R}) = \sum_a T_a + \sum_{a<b} Z_a Z_b / R_{ab} + \sum_i T_i + \sum_{i<j} 1/r_{ij} - \sum_i \sum_a Z_a / r_{ia} \tag{1.2}$$

os termos desta equação, da esquerda para a direita são respectivamente energia cinética do núcleo, repulsão eletrostática entre os núcleos, energia cinética dos elétrons, repulsão entre os elétrons e atração nuclear-eletrônica.

O primeiro passo para a resolução é aproximar $\Psi(\mathbf{x},\mathbf{R})$ por um produto tal que uma das partes dependa fracamente de $\mathbf{R}$, ou seja, uma aproximação adiabática, onde os núcleos se movem muito lentamente em comparação aos elétrons. Como a massa destes últimos é bem menor, assim como sua inércia, logo, os elétrons podem reajustar mais ou menos instantaneamente suas posições devido a um reposicionamento dos núcleos. Uma função tentativa será

$$\Psi(\mathbf{x},\mathbf{R}) = \Psi(\mathbf{x};\mathbf{R})\Xi(\mathbf{R}) \tag{1.3}$$

A função $\Psi(\mathbf{x};\mathbf{R})$, que depende de $\mathbf{R}$ apenas parametricamente, é chamada de função de onda eletrônica, ao passo que $\Xi(\mathbf{R})$ é a função de onda nuclear. Estas funções são determinadas por

$$H_{el}\Psi_{el}(\mathbf{x};\mathbf{R}) = E_{el}\Psi_{el}(\mathbf{x};\mathbf{R}) \tag{1.4}$$

$$H_n\Xi_n(\mathbf{R}) = E_n\Xi_n(\mathbf{R}) \tag{1.5}$$

Onde os operadores hamiltonianos H_{el} e H_n, que descrevem o movimento dos elétrons e dos núcleos, respectivamente, são dados por (em unidades atômicas)

$$H_{el} = \sum_i T_i + \sum_{i<j} 1/r_{ij} - \sum_i \sum_a Z_a/r_{ia} + \sum_{a<b} Z_a Z_b/R_{ab} \tag{1.6}$$

onde

$$H_n = \sum_a T_a + E_{el}(\mathbf{R}) \tag{1.7}$$

Relativo a equação (1.3),as equações (1.4-7) envolvem aproximações como desprezar vários termos cruzados como $\langle \Psi_{el} | T_a | \Psi_{el} \rangle$.

Esta separação é conhecida como Born-Oppenheimer e permite usar vários conceitos bem conhecidos. Primeiramente, existe uma geometria nuclear de equilíbrio, que é definida como sendo o mínimo absoluto da superfície de energia potencial (multidimensional) de $E_{el}(\mathbf{R})$. Obviamente isto é um conceito clássico, embora muito útil para a compreensão da parametrização na variável $\mathbf{R}$. Outro conceito é que pode-se separar a energia das moléculas entre eletrônica e vibracional dos núcleos.

Todos estes conceitos perdem a sua generalidade quando a equação (1.3) não é uma boa aproximação. Assim, a aproximação de Born-Oppenheimer será inválida na maioria das vezes em que as diferenças de energias entre estados eletrônicos são menores do que incrementos de energia vibracional associados a um dos estados eletrônicos. Em particular, quando os estados eletrônicos são degenerados, isso poderá acarretar acoplamentos entre modos eletrônicos e vibracionais. Isto está na origem das instabilidades de Jahn-Teller ou de Renner [1]

A função de onda eletrônica $\Psi_{el}(\mathbf{x};\mathbf{R})$ depende das coordenadas de todos os elétrons. Se for possível encontrar um conjunto completo de funções de onda de vários elétrons $\{\psi_i\}$, pode-se expandir $\Psi_{el}(\mathbf{x};\mathbf{R})$ como

$$\Psi_{el}(\mathbf{x};\mathbf{R}) = \Sigma_i \psi_i c_i \tag{1.8}$$

onde

$$\left\langle \psi_i \middle| \psi_j \right\rangle = \delta_{ij} \tag{1.9}$$

O desenvolvimento agora estará concentrado na natureza dos ψ_i.

O princípio da exclusão de Pauli determina que $\Psi_{el}(\mathbf{x};\mathbf{R})$ deve ser antissimétrico com respeito a qualquer permutação das coordenadas eletrônicas. Ou seja,

$$\Psi_{el}(1,2,\ldots,i,\ldots,k\ldots;\mathbf{R}) = -\Psi_{el}(1,2,\ldots,k,\ldots,i,\ldots;\mathbf{R}) \tag{1.10}$$

onde (1,2,...i,...k,...) são as várias coordenadas eletrônicas do sistema.

Existe uma classe de funções que tem a propriedade antisimetria como uma de suas principais características, as funções determinantais. Então um conjunto completo e conveniente de funções de vários elétrons é dado pelo determinante de Slater construído a partir de um conjunto completo de spin-orbitais $\{\varphi_i(j;\mathbf{R})\}$ da seguinte forma:

$$\psi_i(1,2\ldots;\mathbf{R}) = \frac{1}{(N!)^{1/2}} \begin{vmatrix} \varphi_a(1;\mathbf{R}) & \varphi_b(1;\mathbf{R}) & \varphi_b(1;\mathbf{R})\cdots & \varphi_n(1;\mathbf{R}) \\ \varphi_a(2;\mathbf{R}) & \varphi_b(2;\mathbf{R}) & \varphi_c(2;\mathbf{R})\cdots & \varphi_n(2;\mathbf{R}) \\ \varphi_a(3;\mathbf{R}) & \varphi_b(3;\mathbf{R}) & \varphi_c(3;\mathbf{R})\cdots & \varphi_n(3;\mathbf{R}) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \varphi_a(N;\mathbf{R}) & \varphi_b(N;\mathbf{R}) & \varphi_c(N;\mathbf{R})\cdots & \varphi_n(N;\mathbf{R}) \end{vmatrix} \tag{1.11}$$

$$= |\varphi_a(1;\mathbf{R})\varphi_b(2;\mathbf{R})\varphi_c(3;\mathbf{R})\ldots\varphi_n(N;\mathbf{R})| = |\varphi_a\varphi_b\varphi_c\ldots\varphi_n| \tag{1.12}$$

Desde que o número de ocupação de um spin-orbital é zero ou um, tem-se que o número de spin orbitais ocupados é igual ao número de elétrons. As funções φ_i dependem somente das coordenadas eletrônicas. Em outras palavras, o problema inicial que consistia em determinar uma função de N elétrons agora é o de determinar N funções de um elétron, as funções spin-orbital φ_i. Esse é o chamado modelo de partícula independente.

Voltando a equação (1.6) e partindo para a resolução da parte eletrônica da equação de Schrödinger, deve-se manter a função de onda definida acima normalizada, por conveniência, aplicando-se o método variacional, que neste caso consistirá em encontrar qual o determinante "ótimo" para que a energia seja mínima.

O valor esperado do hamiltoniano da equação (1.6) fornece um extremo para a energia do sistema, onde o termo de repulsão eletrônica entre os núcleos será considerado como uma constate. Daí segue que

$$E = \langle \psi | H | \psi \rangle \tag{1.13}$$

Dividindo o hamiltoniano em duas partes, $H = O_1 + O_2$, onde

$$O_1 = \sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \sum_a Z_a / r_{ia} = \sum_i h_i \tag{1.14.a}$$

$$O_2 = \sum_{i<j} 1/r_{ij} = \sum_{i<j} g(i,j) \tag{1.14.b}$$

Introduzindo as notações conhecidas como Regras de Slater [3]

$$\int \varphi_i^*(1) h(1)\, \varphi_i(1) dv(1) \equiv \langle \varphi_i | h | \varphi_i \rangle = \langle i | h | i \rangle \tag{1.15.a}$$

$$\int \varphi_i^*(1) \varphi_j^*(2) (1/r_{12}) \varphi_k(1) \varphi_l(2) dv(1) dv(2) \equiv \langle \varphi_i \varphi_j | \varphi_k \varphi_l \rangle = \langle ij | kl \rangle \tag{1.15.b}$$

$$\langle ij || kl \rangle = \langle ij | kl \rangle - \langle ij | lk \rangle \equiv \langle \varphi_i \varphi_j || \varphi_k \varphi_l \rangle \tag{1.15.c}$$

a expressão da energia para spin-orbitais ortonormais fica sendo dada por

$$E = \sum_i \langle \varphi_i | h | \varphi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \langle \varphi_i \varphi_j \| \varphi_i \varphi_j \rangle \tag{1.16}$$

onde as somas cobrem todos os spin-orbitais ocupados.

Um valor estacionário é obtido fazendo $\varphi_k \rightarrow \varphi_k + \delta\varphi_k$ e fixando $\delta E = 0$, em primeira ordem, para todos os $\delta\varphi_k$, lembrando que a expressão para a energia acima só permanece válida enquanto os spin-orbitais forem ortonormais.

Com a variação $\delta\varphi_k$ a variação de energia correspondente em primeira ordem será

$$\delta E^{(k)} = \langle \delta\varphi_k | h | \varphi_k \rangle + \frac{1}{2}\left(\sum_j \langle \delta\varphi_k \varphi_j \| \varphi_k \varphi_j \rangle + \sum_i \langle \varphi_i \delta\varphi_k \| \varphi_i \varphi_k \rangle \right) + c.c. \quad (1.17)$$

onde c.c. é o complexo conjugado. As duas somas entre parêntesis, contudo, são idênticas, haja vista que as integrais são invariantes com a troca de índices simultaneamente em ambos os lados do || e também que o rótulo do índice de soma, i ou j, são arbitrários. Então,

$$\delta E^{(k)} = \left(\langle \delta\varphi_k | h | \varphi_k \rangle + \sum_i \langle \delta\varphi_k \varphi_i \| \varphi_k \varphi_i \rangle \right) + c.c. \quad (1.18)$$

Obviamente, a variação em primeira ordem δE que resultará da variação de todos os spin-orbitais será simplesmente a soma de todos os termos representados pela equação (1.18).

Será conveniente neste ponto introduzir mais dois operadores. O primeiro deles é o Operador de Coulomb $\mathbf{J}_i$ associado com um elétron em φ_i. Atuando em uma função φ_i arbitrária de uma variável $\mathbf{x}_i$ o efeito será:

$$\mathbf{J}_i(1)\varphi(\mathbf{x}_1) = \left[\int g(1,2)\varphi_i(\mathbf{x}_2)\varphi_i^*(\mathbf{x}_2)d\mathbf{x}_2 \right]\varphi(\mathbf{x}_1) \quad (1.19)$$

Em outras palavras, $\varphi(\mathbf{x}_i)$ é simplesmente multiplicada pela energia potencial de um elétron em $\mathbf{x}_1$ em um campo devido a distribuição de carga $|\varphi(\mathbf{x}_2)|^2$.

O segundo operador, $\mathbf{K}_i$. chamado de Operador de Troca (*exchange*) atua sobre $\varphi(\mathbf{x}_i)$ trocando as variáveis $\mathbf{x}_1$ e $\mathbf{x}_2$ nos fatores φ e φ_i da última equação, ou seja,

$$\mathbf{K}_i(1)\varphi(\mathbf{x}_1) = \int g(1,2)\varphi_i(\mathbf{x}_1)\varphi_i^*(\mathbf{x}_2)\varphi(\mathbf{x}_2)d\mathbf{x}_2 \quad (1.20)$$

O Operador de Troca é um pouco mais sutil e normalmente é descrito como sendo um potencial "não local" porque não há um potencial simples $\mathbf{K}_i(\mathbf{x}_1)$ unicamente definido em um ponto $\mathbf{x}_1$. O resultado da operação deste operador sobre $\varphi(\mathbf{x}_1)$ depende do valor de φ em todo o espaço e não somente na posição $\mathbf{x}_1$, como está claro na equação (1.20).

Do exposto acima seguem os operadores totais de coulomb e de troca:

$$\mathbf{J} = \sum_i \mathbf{J}_i \quad ; \quad \mathbf{K} = \sum_i \mathbf{K}_i \quad (1.21)$$

Desta definição dos operadores totais, diretamente segue que os termos de dois elétrons da equação (1.16) podem ser expressos em termos dos valores esperados de um operador de um elétron, ou seja,

$$\sum_j \langle \varphi_i \varphi_j \| \varphi_i \varphi_j \rangle = \sum_j \langle \varphi_i | \mathbf{J}_j | \varphi_i \rangle - \sum_j \langle \varphi_i | \mathbf{K}_j | \varphi_i \rangle = \langle \varphi_i | \mathbf{J} - \mathbf{K} | \varphi_i \rangle \qquad (1.22)$$

Tem-se ainda que

$$E = \sum_i \left\langle \varphi_i \left| \mathbf{h} + \frac{1}{2}\mathbf{G} \right| \varphi_i \right\rangle \quad ; \quad \mathbf{G} = \mathbf{J} - \mathbf{K} \qquad (1.23)$$

que é a soma dos valores esperados do operador $\mathbf{h} + \frac{1}{2}(\mathbf{J} - \mathbf{K})$ que contém as interações entre os elétrons implicitamente. Assim, o resultado da variação em primeira ordem da função de onda dá como resultado para a energia

$$\delta E^{(k)} = \langle \delta\varphi_k | \mathbf{F} | \varphi_k \rangle + \langle \varphi_k | \mathbf{F} | \delta\varphi_k \rangle \qquad (1.24)$$

onde o Hamiltoniano de Fock é dado por

$$\mathbf{F} = \mathbf{h} + \mathbf{J} - \mathbf{K} = \mathbf{h} + \mathbf{G} \qquad (1.25)$$

O operador de Fock, $\mathbf{F}$, pode ser considerado como o hamiltoniano efetivo para um elétron movendo-se no campo do núcleo (representado por $\mathbf{h}$) e no campo de "troca-coulomb" devido a presença dos outros elétrons. A exigência que esta grandeza seja estacionária sugere fortemente que as energias dos orbitais ε_k devam ser os autovalores de $\mathbf{F}$, de acordo com (1.23), mas para verificar isto, devemos impor condições de ortonormalidade, ou seja $\langle\varphi_k|\varphi_j\rangle = \delta_{kj}$. Aplicando estas condições a $\varphi_k + \delta\varphi_k$ nós obtemos em primeira ordem

$$\langle\delta\varphi_k|\varphi_j\rangle = \langle\varphi_j|\delta\varphi_k\rangle = 0 \ (\forall\ j \neq k) \qquad (1.26.a)$$

$$\langle\delta\varphi_k|\varphi_j\rangle + \langle\varphi_k|\delta\varphi_k\rangle = 0 \qquad (1.26.b)$$

Estas restrições devem ser combinadas com $\delta E^{(k)}$ usando o método dos multiplicadores de Lagrange: multiplicamos as equações em (1.26) por constantes ε_{kk}, ε_{jk} e ε_{kj}, respectivamente, se subtraímos o resultado de (1.24). Coletando os termos com $\delta\varphi_k$ na esquerda, temos

$$\langle \delta\varphi_k | \mathbf{F} | \varphi_k \rangle - \sum_j \varepsilon_{jk} \langle \delta\varphi_k | \varphi_j \rangle = 0 \qquad (1.27)$$

Coletando os da direita,

$$\langle \varphi_k | \mathbb{F} | \delta\varphi_k \rangle - \sum_j \varepsilon_{kj} \langle \varphi_j | \delta\varphi_k \rangle = 0 \tag{1.28}$$

Como $\mathbb{F}$ é hermiteano, pode-se tomar o complexo conjugado de (1.28), subtrair de (1.27) e obter

$$\left(\varepsilon_{jk} - \varepsilon_{kj}^*\right) \langle \delta\varphi_k | \varphi_j \rangle = 0 \ (\forall \text{ j,k}) \tag{1.29}$$

Em outras palavras, os multiplicadores de Lagrange devem formar uma matriz hermiteana

Notando que para (1.27) ser verificada, o produto escalar de uma função $\delta\varphi_k$ arbitrária por outra função deve ser nulo. Isto implica que

$$\mathbb{F}\varphi_k - \sum_j \varepsilon_{jk} \varphi_j = 0 \tag{1.30}$$

Ou, em notação matricial,

$$\mathbb{F}\varphi = \varphi\varepsilon \tag{1.31}$$

Onde φ é uma matriz linha e ε uma matriz quadrada.

Tornando a matriz ε diagonal, de maneira a tornar acima uma equação de autovalores em forma mais conveniente a uma interpretação mais direta de cada autovalor ε_{jk} e aproveitando o fato que o operador $\mathbb{F}$ é invariante por transformação unitária, é possível introduzir um novo conjunto $\varphi' = \varphi \mathbb{U}$ e rescrever (1.31) como

$$\mathbb{F}\varphi' = \varphi'(\mathbb{U}^\dagger \varepsilon \mathbb{U}) = \varphi'\varepsilon' \tag{1.32}$$

Sem perda de generalidade, já que $\mathbb{F} = \mathbb{F}'$, segue que

$$\mathbb{F}\varphi = \varphi\varepsilon \quad (\varepsilon \text{ diagonal}) \tag{1.33}$$

Ou seja, cada spin-orbital satisfaz

$$\mathbb{F}\varphi_i = \varepsilon_i\varphi_i \tag{1.34}$$

Esta sim uma equação de autovalores em forma digonal. A equação (1.34) é chamada de equação canônica de Hartree-Fock. Então (1.34) fornece em primeira ordem o valor esperado da energia de um elétron em um estado descrito pelo spin-orbital φ_i,

$$\varepsilon_i = \langle\varphi_i|\mathbb{F}|\varphi_i\rangle \tag{1.35}$$

Como o operador de Fock $\mathbb{F}$ depende dos orbitais φ_i que se quer determinar, as equações de Hartree-Fock são resolvidas iterativamente. No caso de átomos e moléculas diatômicas é possível solução por meios numéricos [4]. A forma mais geral, no entanto, é utilizar a aproximação LCAO (*Linear Combination of Atomic Orbitals*) onde os φ_i's são expandidos em um conjunto conhecido $\{\chi_\mu\}$. Como na prática o conjunto $\{\chi_\mu\}$ é finito, introduz-se então uma aproximação de base finita e logo a solução não é aquela exata de Hartree-Fock, mas um solução SCF (*Self-Consistent Field*). Contudo, a energia SCF aproxima-se rapidamente da de Hartree-Fock, a medida que o número de funções em $\{\chi_\mu\}$ cresce. Assim, o "Limite de Hartree-Fock" é atingido muito antes do conjunto $\{\chi_\mu\}$ ser completo, embora teoricamente sabe-se que a energia exata de Hartree-Fock só será atingida com um conjunto completo de funções base.

É salutar agora a dedução de uma expressão explícita para ε_i. Escrevendo a energia total em termos de ε_i ,

$$\begin{aligned} E_{SCF} &= \sum_i \langle\varphi_i|h|\varphi_i\rangle + \frac{1}{2}\sum_{i,j}\langle\varphi_i\varphi_j\|\varphi_i\varphi_j\rangle \\ &= \sum_i \varepsilon_i - \frac{1}{2}\sum_{i,j}\langle\varphi_i\varphi_j\|\varphi_i\varphi_j\rangle \end{aligned} \tag{1.36}$$

que claramente não é a soma pura e simples das partículas ε_i. Isso ocorre porque na soma de todos os ε_i a repulsão eletrônica é contada duplamente (i com j e j com i) daí a presença do termo negativo logo após esta soma.

Uma interpretação física para ε_i é dada pelo Teorema de Koopmans [2], que estabelece que ao ionizar um átomo com a retirada de um elétron a partir de um estado

neutro de camada fechada, a energia de ionização é igual ao valor negativo da energia do orbital ε_i que se retirou de um estado neutro, se não houver reorganização dos elétrons. Para esta demonstração, parte-se da energia de um sistema neutro com N elétrons, dada pela equação (1.36). Então, a energia do sistema com N-1 elétrons obtida com os mesmos orbitais excetuando apenas o elétron k que foi arrancado será

$$\begin{aligned} E_{N-1} &= \sum_{i\neq k}\langle\varphi_i|h|\varphi_i\rangle + \frac{1}{2}\sum_{i,j,\neq k}\langle\varphi_i\varphi_j\|\varphi_i\varphi_j\rangle \\ &= \sum_i\langle\varphi_i|h|\varphi_i\rangle - \sum_k\langle\varphi_k|h|\varphi_k\rangle \\ &+ \frac{1}{2}\sum_{i,j}\langle\varphi_i\varphi_j\|\varphi_i\varphi_j\rangle - \frac{1}{2}\sum_i\langle\varphi_i\varphi_k\|\varphi_i\varphi_k\rangle - \frac{1}{2}\sum_j\langle\varphi_k\varphi_j\|\varphi_k\varphi_j\rangle \end{aligned} \tag{1.37}$$

E energia de ionização é definida como

$$I_k = E_{N-1}(k) - E_N \tag{1.38}$$

Utilizando as expressões acima chega-se a

$$\begin{aligned} I_k &= \langle\varphi_k|h|\varphi_k\rangle - \sum_i\langle\varphi_i\varphi_j\|\varphi_i\varphi_j\rangle \\ &= -\langle\varphi_k|\mathbb{F}|\varphi_k\rangle \end{aligned} \tag{1.39}$$

Logo, $I_k = -\varepsilon_k$, conforme proposto inicialmente.

Para finalizar esta seção, deve-se notar que a energia obtida pelo método de Hartree-Fock possui inerentemente um erro, devido a correlação eletrônica. Durante a dedução das equações de Hartree-Fock é visto que a energia obtida é a melhor possível para o caso específico de um único determinante. Contudo, as interações eletrônicas perderam seus detalhes e foram tratadas como uma interação média auto-consistente. Assim, e energia de correlação é definida como sendo a diferença entre a energia obtida pelo método Hartree-Fock e a energia exata não relativística do sistema. A energia de Hartree-Fock fornece cerca de 99% da energia do sistema. Contudo, os 1% restantes terão fundamental importância no decorrer deste trabalho, conforme poderá ser verificado posteriormente. Dentre os vários métodos que incluem a correlação eletrônica, neste trabalho é feito uso de

Interação de Configurações (*Configuration Interaction, CI*) e Teoria de Perturbação de Muitos Corpos (*Many-Body Perturbation Theory, MBPT*), fortemente relacionados, embora cada um tenha os seus respectivos apelos*.

1.2 Interação de Configurações (CI)

Na solução das equações de Hartree-Fock (HF), foi obtido um conjunto de orbitais $\{\varphi_i\}$ optimizados variacionalmente para o estado de referência SCF. Alguns orbitais deste conjunto estarão ocupados enquanto os restantes estarão desocupados (chamados de virtuais). Com os φ_i formam em princípio um conjunto completo de funções de uma partícula, então é possível construir um conjunto completo de configurações por substituição sistemática dos orbitais outrora ocupados que agora estariam vazios devido a excitações simples, duplas, etc. Pode-se então escrever

$$\psi = \varphi_{SCF} + \sum_{i,a} C_i^a \varphi_i^a + \sum_{\substack{i<j \\ a<b}} C_{ij}^{ab} \varphi_{ij}^{ab} + \ldots \tag{1.40}$$

onde φ_{SCF} é o determinante do estado de referência e que contém os orbitais ocupados φ_i, φ_j, φ_k, ... enquanto φ_i^a é a configuração obtida quando o orbital ocupado φ_i é substituído pelo antes desocupado φ_a (excitação simples). Da mesma forma, φ_{ij}^{ab} é a substituição dos antes ocupados φ_i e φ_j pelos desocupados φ_a e φ_b, o que equivale a falar em excitações duplas e assim por diante para excitações triplas, quádruplas, etc. De posse destas configurações excitadas com respeito ao estado de referência SCF, a matriz do hamiltoniano é construída e seus autovalores obtidos pelo determinante secular

$$\det |\mathbf{H} - E\mathbf{1}| = 0 \tag{1.41}$$

a cada autovalor E_μ está associado um conjunto de autovetores $\mathbf{C}_\mu$ obtidos de

$$(\mathbf{H} - E_\mu \mathbf{1})\mathbf{C}_\mu = 0 \tag{1.42}$$

e portanto há uma função de onda φ_μ que envolve uma combinação de vários determinantes. Nisto consiste a essência do método CI, muito utilizado no tratamento de correlação eletrônica [5].

---

* Um método bastante citado na literatura é o *Coupled Cluster*, do qual não falaremos aqui.

O método CI é variacional, o que quer dizer que a energia obtida com qualquer função é sempre maior ou igual que a energia exata do sistema. Um CI completo é aquele em que todas as substituições possíveis são utilizadas. Entretanto para a maioria dos casos este tipo de cálculo é praticamente inviável devido a limitações computacionais. Portanto, o mais importante é selecionar algumas configurações desejadas, com apenas excitações simples e duplas, por exemplo. No entanto, um truncamento deste tipo traz consigo um problema de extensividade [6]. Isto pode ser verificado tomando como exemplo o caso de dois átomos do mesmo elemento separados por uma distância muito grande. Neste caso não entra em consideração o princípio da exclusão de Pauli para os elétrons situados em átomos diferentes. É esperado que a energia do sistema molecular seja o dobro da energia de cada átomo sozinho. Fazendo um CI com substituições duplas, por exemplo, a função de onda total do sistema molecular contém um produto de substituições duplas em cada átomo:

$$\varphi_{ijkl}^{abcd} = \varphi_{ij}^{ab}\varphi_{kl}^{cd} \tag{1.43}$$

que é um determinante com substituições quádruplas, que não é consistente com relação ao truncamento inicial. Portanto o que pode ser concluído deste tipo de cálculo é que a energia obtida dos dois átomos somados é melhor que a energia do sistema molecular.

A diagonalização direta da matriz do hamiltoniano CI de ordem n fornecerá n raízes. Cada raiz será um limite superior para um nível de espectro do hamiltoniano, segundo o teorema de Hyleraas-Undheim-McDonald [7], mas na prática a convergência da expansão CI é muito lenta e é vantajoso computacionalmente efetuar um cálculo SCF+CI. A desvantagem aqui é que as funções φ_μ assim obtidas não formam um conjunto ortonormal, o que pode dificultar o cálculo de momentos de transição, por exemplo.

O Teorema de Brillouin [8] afirma que as configurações monoexcitadas não interagem com o estado de referência, ou seja, $\langle\varphi_o|H|\varphi_i^a\rangle = 0$. Isso não significa que estas configurações devam ser deixadas de lado, visto que elas interagem com as duplamente excitadas que por sua vez interagem com o estado de referência.

Para finalizar esta seção, devemos agora obter uma expressão para a energia de correlação exata. Vamos partir da função de onda CI

$$\psi = \varphi_o + \sum_{i,a} C_i^a \varphi_i^a + \sum_{\substack{i<j \\ a<b}} C_{ij}^{ab}\varphi_{ij}^{ab} + \ldots \tag{1.44}$$

e os elementos de matriz do hamiltoniano

$$\begin{aligned}
&\langle \varphi_o | H | \varphi_o \rangle = E_{HF} \\
&\left\langle \varphi_o \middle| H \middle| \varphi_i^a \right\rangle = 0 \\
&\left\langle \varphi_o \middle| H \middle| \varphi_j^{ab} \right\rangle = \langle ij \| ab \rangle \\
&\left\langle \varphi_o \middle| H \middle| \varphi_{j\ldots}^{ab\ldots} \right\rangle = 0
\end{aligned} \tag{1.45}$$

Começando com

$$H\psi = E_{ex}\psi \tag{1.46}$$

Onde E_{ex} é a energia exata, assim

$$\langle \varphi_o | H | \psi \rangle = E_{ex} \langle \varphi_o | \psi \rangle = E_{ex} \tag{1.47}$$

Utilizando os elementos de matriz acima, obtém-se

$$\langle \varphi_o | H | \psi \rangle = \langle \varphi_o | H | \{ | \varphi_o \rangle + \sum_{i,a} C_i^a \left| \varphi_i^a \right\rangle + \cdots \} \tag{1.48}$$

ou

$$\langle \varphi_o | H | \psi \rangle = E_{HF} + \sum_{\substack{i<j \\ a<b}} C_{ij}^{ab} \langle ij \| ab \rangle \tag{1.49}$$

combinando estes dois resultados segue que

$$E_{corr} = E_{ex} - E_{HF} = \sum_{\substack{i<j \\ a<b}} C_{ij}^{ab} \langle ij \| ab \rangle \tag{1.50}$$

que é uma expressão exata.

As integrais <ij||ab> podem ser calculadas e este resultado mostra que apenas os coeficientes C_{ij}^{ab} das excitações duplas devem ser calculados. Entretanto, os coeficientes C_{ij}^{ab} exatos são obtidos apenas se o cálculo CI for exato e isto implica a inclusão de todas as configurações duplamente excitadas por causas das interações indiretas citadas anteriormente.

1.3 Teoria de Perturbação de Muitos Corpos (MBPT)

A teoria de perturbação de muitos corpos é uma forma sistemática de obter a energia de correlação eletrônica de um de um sistema atômico ou molecular.

Para um sistema de N elétrons, o hamiltoniano eletrônico (não relativístico) total é escrito como

$$H = H_o + H_1 \tag{1.51}$$

Onde $H_o/H_1 >> 1$, ou seja, H_1 é uma perturbação e H_o corresponde ao hamiltoniano não perturbado. Ou seja, H_1 neste caso vai ser responsável pela correção de energia de correlação eletrônica, enquanto H_o fornece a energia SCF sem correlação.

Usando a sugestão de Møller e Plesset [9] e escrevendo o hamiltoniano não perturbado como

$$H_o = \sum_i \mathbb{F}_i \tag{1.52}$$

onde $\mathbb{F}$ é o operador de Hartree-Fock e a soma se estende sobre todos os orbitais. Os determinantes de Hartree-Fock, ψ_o e os substituídos, ψ_i^a, ψ_{ij}^{ab}, ... são autofunções de H_o, por exemplo,

$$H_o|\psi_o> = E_o^{(0)}\,|\psi_o> \tag{1.53}$$

Onde $E_o^{(0)}$ é a soma das energias dos orbitais ocupados em ψ_o . Outro exemplo pode ser

$$H_o|\psi_i^a> = E_a^{(i)}|\psi_i^a> \tag{1.54}$$

Onde $E_a^{(i)}$ é a soma das energias dos orbitais ocupados em ψ_i^a . Logo, a perturbação pode ser escrita como

$$H_1 = H - H_0 = O_1 + O_2 - \sum_i \mathbb{F}_i \tag{1.55}$$

onde O_1 e O_2 foram definidos na seção 1.1. Assim a perturbação toma a seguinte forma:

$$H_1 = O_2 - \sum_i V^{HF}(i) \tag{1.56}$$

Onde $V^{HF}(i) = \sum_j \left(J_j - K_j\right)$ é o chamado potencial de Hartree-Fock.

Da teoria de perturbação de Rayleigh-Schrödinger [6], sabe-se que a correção de primeira ordem para o estado fundamental é dada por

$$E_o^{(1)} = \langle \psi_o | H_1 | \psi_o \rangle \tag{1.57}$$

Usando as definições dadas pelas Regras de Slater na seção 1.1, temos que

$$\langle \psi_o | O_2 | \psi_o \rangle = \frac{1}{2} \langle ij || ij \rangle \tag{1.58}$$

donde chega-se a

$$\langle \psi_o | V^{HF} | \psi_o \rangle = \sum_{i,j} \langle ij || ij \rangle \tag{1.59}$$

Então a energia corrigida em primeira ordem será

$$\begin{aligned} E_o &= E_o^{(o)} + E_o^{(1)} \\ E_o &= \sum_i \varepsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{i,j} \langle ij || ij \rangle = E_{SCF} \end{aligned} \tag{1.60}$$

onde o somatório em ε_i representa a soma das energias dos orbitais ocupados. Isto significa que a energia de Hartree-Fock é correta até primeira ordem. Este é um resultado natural, já que

$$\begin{aligned} E_{SCF} &= \langle \psi_o | H | \psi_o \rangle = \langle \psi_o | H_o | \psi_o \rangle + \langle \psi_o | H_1 | \psi_o \rangle \therefore \\ E_{SCF} &= E_o^{(o)} + E_o^{(1)} \end{aligned} \tag{1.61}$$

Assim a correlação só aparece de segunda ordem em diante, ou seja,

$$E_{corr} = E_o^{(2)} + E_o^{(3)} + E_o^{(4)} + \ldots \tag{1.62}$$

A expressão para a energia de segunda ordem tem a seguinte forma [6]:

$$E_o^{(2)} = \sum_{\substack{i<j \\ a<b}} \frac{\langle \psi_o | H_1 | \psi_{ij}^{ab} \rangle \langle \psi_{ij}^{ab} | H_1 | \psi_o \rangle}{\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b} \tag{1.63}$$

Pode-se mostrar que a função de onda e a energia corrigidas para N elétrons pode ser escrita como [6]

$$|\psi\rangle = \sum_{n=0}^{\infty}\left[Q(E_o - H_o)^{-1}(E_o - E + H_1)\right]^n |\psi_o\rangle$$
$$E_{corr} = \sum_{n=1}^{\infty}\langle\psi_o|H_1\left[(E_o - H)^{-1}H_1\right]^n|\psi_o\rangle \tag{1.64}$$

onde $Q = 1 - |\psi_o\rangle\langle\psi_o|$

Do teorema "*linked-cluster*" de Brueckner e Goldstone [10, 11], o tratamento perturbativo é extensivo qualquer que seja o nível de aproximação, e o cancelamento explícito de termos não físicos em Teoria de Perturbação de Rayleigh-Schrödinger corresponde a Teoria de Perturbação de Muitos Corpos [6]. Os termos físicos são lineares com o número de partículas do sistema, já os não físicos são termos com dependência incorreta com o número de partículas (proporcionais a N^2, N^3, etc). A demonstração deste teorema não será feita aqui por ser bastante tediosa. A correção de ordem **n** pode ser escrita, em geral, como

$$E_{corr}^{MBPT}(n) = E_n^S + E_n^D + E_n^T + E_n^Q + \ldots \tag{1.65}$$

Onde S, D, T, Q... , se referem as substituições simples, duplas, triplas, quádruplas,..., respectivamente, e MBPT significa que todos os termos satisfazem o teorema "*linked-cluster*". Ou seja, a cada termos físico da expansão perturbativa corresponde um diagrama "*linked*", enquanto os termos não físicos são aqueles correspondentes as diagramas "*unlinked*" e são desconsiderados.

A energia de correlação MBPT(2) é

$$E_{corr}^{MBPT}(2) = E_2^D \tag{1.66}$$

Portanto

$$MBPT(2) = E_{SCF} + E_2^D \tag{1.67}$$

pois em segunda ordem somente as substituições duplas contribuem.

Para MBPT(3) o resultado será

$$E_{corr}^{MBPT}(3) = E_3^D \tag{1.68}$$

onde

$$\begin{aligned} MBPT(3) &= MBPT(2) + E_{corr}^{MBPT}(3) \\ &= E_{SCF} + E_2^D + E_3^D \end{aligned} \tag{1.69}$$

pois em terceira ordem novamente só as substituições duplas contribuem para a energia de correlação.

Em MBPT(4) tem-se

$$\begin{aligned} E_{corr}^{MBPT}(4) &= E_4^S + E_4^D + E_4^T + E_4^Q \\ MBPT(4) &= MBPT(3) + E_{corr}^{MBPT}(4) \\ &= E_{SCF} + E_2^D + E_3^D + E_4^S + E_4^D + E_4^T + E_4^Q \end{aligned} \tag{1.70}$$

Visto que as substituições simples, duplas, triplas e quádruplas contribuem para a energia de correlação. Além de cálculos tipo MBPT(2), MBPT(3) e MBPT(4) é comum apresentar também algumas formas truncadas em quarta ordem, como D-MBPT(4), onde somente as substituições duplas são incluídas, DQ-MBPT(4), onde só entram substituições duplas e quádruplas e SDQ, onde as substituições simples, duplas e quádruplas são levadas em consideração. Embora um cálculo MBPT obedeça ao critério de extensividade, este não é um cálculo variacional. Isto quer dizer que um aumento na ordem de perturbação não significa necessariamente que a energia encontrada estará mais próxima do seu valor exato.

A principal vantagem de usar MBPT é a sistematização das correções, que neste caso são calculadas ordem a ordem. Entretanto há a desvantagem de que o número de termos de correção de energia que aparece cresce com a ordem da perturbação. Somente para se ter uma idéia, de quarta para quinta ordem o número destes termos cresce de 39 para 840.

1.4 Métodos Computacionais

Nesta seção serão discutidos os modelos utilizados neste trabalho para a utilização de métodos computacionais previamente desenvolvidos.

1.4.1 Métodos *Ab Initio*

O primeiro dos métodos é o conhecido como *ab initio*. Não é possível, nem a intenção deste texto, apresentar todos os detalhes sofisticados e algoritmos modernos de um programa *ab initio*. Contudo, serão descritas as etapas necessárias computacionalmente

para a obtenção de resultados númericos. Um programa típico de MBPT* (com várias etapas comuns a CI) consiste de quatro etapas fundamentais:

1) Escolhido um conjunto de funções base $\{\chi_\mu\}$ para a aproximação algébrica dos orbitais φ_i, a primeira etapa é o cálculo das integrais envolvendo os operadores de uma e duas partículas que formam o hamiltoniano. Então todas as integrais $S_{\mu\nu} = \langle\chi_\mu|\chi_\mu\rangle$, $h_{\mu\nu} = \langle\chi_\mu|h|\chi_\mu\rangle$ e $\langle\mu\nu|\lambda\sigma\rangle$ são calculadas de uma vez, para cada geometria. Os métodos tem a opção de armazenar estas integrais em disco ou refazer o cálculo delas toda vez que forem necessárias, o que diminui o armazenamento de dados. Estes são os chamados métodos diretos. Entre o conjunto de funções base possíveis, funções gaussianas têm tido a maior preferência por apresentarem vantagens computacionais claras [6]. Alguns programas que utilizam propriedades de simetria para reduzir o número de integrais. Outros simplesmente calculam e guardam as integrais de dois elétrons $\langle\mu\nu|\lambda\sigma\rangle$. O importante é notar que, para uma geometria fixa, estas integrais servem para o cálculo de qualquer estado.
2) Tendo as integrais disponíveis, efetua-se o cálculo SCF para o estado de referência. Após convergência, guarda-se em disco a energia dos orbitais ocupados e virtuais e seus correspondentes coeficientes $C_{\mu i}$ da expansão. Outras informações adicionais podem também serem guardadas como E_{SCF} para referência posterior, informações de simetria, etc.
3) Tendo-se as integrais, os orbitais moleculares e suas energias é possível então calcularmos os diversos diagramas de MBPT. Entretanto, note que no item 1 as integrais foram calculadas com os $\{\chi_\mu\}$ enquanto os diagramas requerem integrais sobre os orbitais $\{\varphi_i\}$. Então é necessário se efetuar uma *transformação de quatro índices*:

$$\langle ij|kl\rangle = \sum_\mu \sum_\nu \sum_\lambda \sum_\sigma C_{\mu i} C_{\nu j} C_{\lambda k} C_{\sigma l} \langle \mu\nu|\lambda\sigma\rangle$$

Durante anos este foi uma das principais dificuldades de cálculos pós-SCF, pois uma transformação feita a força como indicado nesta expressão acima torna-se explosiva muito cedo (é um processo m^8, onde m é no número de funções base). Atualmente, esta

* Uma notação também utilizada é MP (Møller-Plesset). MP(n) é o mesmo que MBPT(n).

transformação é feita em quatro etapas, índice por índice , e o processo é bastante reduzido para $4m^5$. Feita a transformação, as integrais <ij|kl> são armazenadas em disco.

4) É neste estágio que os métodos *ab initio* CI e MBPT seguem rumos distintos. No caso MBPT todas as informações necessárias se encontram disponíveis em disco e definido o nível de cálculo MBPT, os diagramas correspondentes são calculados e temos o resultado final.

Devido ao teorema do "*linked cluster*", temos que MBPT nos fornece um esquema sistemático e preciso para se obter as correções de correlação de forma extensiva. Como os cálculos CI incompletos não são extensivos, temos uma clara desvantagem deste método quando comparado com MBPT. Em princípio, se levados às últimas consequências, os dois métodos seriam equivalentes. Truncados, temos que CI em geral não é extensivo e MBPT não é variacional. Com respeito ao primeiro há a possibilidade de corrigirmos, aproximadamente a não extensividade. Com respeito a MBPT, é sempre bom lembrar que as diferenças de energias não são variacionais mesmo no caso CI, que só garante isto para energias de estados individuais.

1.4.2 Métodos Semi-Empíricos.

Existem muitos métodos semi-empíricos [12, 13, 14] e suas respectivas parametrizações. A essência destes métodos baseia-se em ignorar ou aproximar as integrais de dois elétrons (que escalam com m^4) e usar parâmetros para compensar os termos ignorados. Isto se reflete em vantagens diretas em termos de armazenamento de integrais em disco e de tempo gasto no cálculo. Os diferentes tipos de integrais de dois elétrons que são aproximadas pelos métodos semi-empíricos podem ser vistas ao examinar-se melhor a equação de Hartree-Fock para camadas fechadas (RHF), por simplicidade, já que a limitação de camada fechada serve bem como exemplo ilustrativo. Assim, tem-se que

$$F_{\mu\mu} = U_{\mu\mu} - \sum_{B\neq A} \left\langle \mu \left| \frac{Z_B}{R_B} \right| \mu \right\rangle + \sum_{\sigma,\lambda} P_{\sigma\lambda} \left(\langle \mu\sigma | \mu\lambda \rangle - \frac{1}{2} \langle \mu\mu | \sigma\lambda \rangle \right) \qquad (1.71)$$

onde μ, σ e λ são os orbitais atômicos, A e B são os centros atômicos e P é a matriz de densidade eletrônica,

$$P_{\sigma\lambda} = \sum_{\sigma} C^{*}_{\mu\sigma} C_{\sigma\lambda} \tag{1.72}$$

Cada termo na equação acima representa um tipo diferente de integrais de um ou dois elétrons. O primeiro termo é a chamada integral do "caroço"

$$U_{\mu\mu} = \left\langle \mu \left| \frac{-\nabla^2}{2} - \frac{Z_A}{R_A} \right| \mu \right\rangle + V \tag{1.73}$$

O segundo termo da equação (1.71) envolve as integrais de um elétron e dois centros de atração núcleo-elétron. O próximo termo é a já conhecida integral de dois elétrons

$$\langle \mu\sigma | \nu\lambda \rangle = \int dv(1) \int dv(2) \chi^{*}_{\mu}(1) \chi_{\nu}(1) \frac{1}{R_{12}} \chi^{*}_{\sigma}(2) \chi_{\lambda}(2) \tag{1.74}$$

Contudo, este termo dá origem a integrais de superposição (*overlap*) diferenciais atômico e diatômico dentro do sistema, devido as interações coulombianas e de troca entre elétrons de diferentes centros.

As integrais de overlap diatômico são ignoradas por todos os métodos semi-empíricos, enquanto modelos como o NDDO (*Neglect of Diffrential Diatomic Overlap*) incluem as integrais de overlap atômico.

O método ZDO (*Zero Differential Overlap*) sistematicamente exclui todas as integrais de três e quatro centros, o que reduz o número de integrais a ser calculada para m^2. As integrais remanescentes são calculadas ou parametrizadas por modelos ou diretamente dos experimentos. Além de reduzir o número de integrais, o método ZDO requer a utilização de um conjunto mínimo de funções base por átomo. Há também uma distinção entre os orbitais do "caroço" e os de valência, representando os do caroço por parametrizações, o que também reduz o número de integrais a serem calculadas, já que os orbitais do caroço são substituídos por funções simples.

Atualmente temos três tipos diferente de aproximação ZDO: CNDO (*Complete Neglect of Differential Overlap*), INDO (*Intermediate Neglect od Differential Overlap*) e NDDO (*Neglect of Differental Diatomic Overlap*). O CNDO tem o maior número de aproximações [12]. Mais atenção será dada na descrição do modelo INDO, que será aquele a ser utilizado neste trabalho.

O modelo INDO [14] contém todos os termos que são incluídos no CNDO e também todas as integrais de um centro e dois elétrons. A matriz de Fock para o INDO em camada fechada pode ser escrita como

$$F_{\mu\mu}^{AA} = U_{\mu\mu} + \sum_{s,t}^{A} P_{st}\left(\langle \mu s | \mu t \rangle - \langle \mu s | t\mu \rangle / 2\right) +$$

$$\sum_{B \neq A} \sum_{s}^{B} P_{ss} \langle \mu \bar{s} | \mu \bar{s} \rangle - \sum_{B \neq A} Z_B \left\langle \bar{\mu} \middle| 1/R_B \middle| \bar{\mu} \right\rangle \tag{1.75}$$

$$F_{\mu\nu}^{AA} = H_{\mu\nu} + \sum_{s,t}^{A} P_{st}\left(\langle \mu s | \nu t \rangle - \langle \mu s | t\nu \rangle / 2\right)$$

$$F_{\mu\nu}^{AB} = H_{\mu\nu} - P_{\mu\nu} \langle \bar{\mu}\bar{\nu} | \bar{\mu}\bar{\nu} \rangle / 2$$

A formação da matriz de Fock escala com m^2, como no CNDO. Contudo, o modelo INDO fornece resultados em melhor concordância com o experimento que o CNDO, como seria de se esperar devido a inclusão de integrais de overlap adicionais. O INDO prediz propriedades ópticas das moléculas melhor que o CNDO [14], especialmente para complexos de metais de transição, onde os termos adicionais das integrais de um centro e dois elétrons podem ser consideravelmente grandes.

1.5 Propriedades Elétricas

O interesse deste trabalho será nas propriedades elétricas de moléculas orgânicas, principalmente os termos de resposta óptica não-linear destas moléculas.

A polarização induzida em uma molécula por um campo elétrico externo aplicado é dada por

$$P_i = \alpha_{ij} F_j + \beta_{ijk} F_j F_k + \gamma_{ijkl} F_j F_k F_l + \ldots \tag{1.76}$$

onde os subscritos i, j, k, l referem-se ao sistema de coordenadas moleculares e os F_i's as componentes do campo aplicado. Notem que aqui está sendo dada uma definição microscópica da polarização, ou seja, os campos aqui citados são locais. O termo α_{ij} é conhecido como a polarizabilidade de dipolo da molécula. β_{ijk} e γ_{ijkl} são chamados de primeira e segunda hiperpolarizabilidade de dipolo, respectivamente. Fundamentalmente,

são estes dois termos que vão dar uma descrição do comportamento não linear da resposta da molécula a um campo externo aplicado.

Uma descrição mais familiar desta expansão (1.76) em potências do campo aplicado pode ser dada macroscopicamente,

$$P=\chi^{(1)}F+\chi^{(2)}F^2+\chi^{(3)}F^3+\ldots \tag{1.77}$$

F é o campo externo aplicado e os $\chi^{(n)}$ tem um significado semelhante aos termos moleculares da eq. (1.76). As propriedades ópticas não lineares são medidas experimentalmente em sistemas macroscópicos que são constituídos de várias moléculas. Embora seja possível obter valores para as hiperpolarizabilidades moleculares diretamente de medidas macroscópicas, deve-se tomar cuidado ao se determinar os valores dos campos internos das moléculas e as características propagatórias dos campos gerados também devem ser cuidadosamente consideradas. Os coeficientes macroscópicos da expansão podem ser relacionados com aqueles microcópicos através de uma relação obtida por Onsager [15]

$$\chi^{(1)}=N\alpha F(\omega)$$

$$\chi^{(2)}=N\beta F(\omega_1)F(\omega_2)F(\omega_3) \tag{1.78}$$

$$\chi^{(3)}=N\gamma F(\omega_1)F(\omega_2)F(\omega_3)F(\omega_4)$$

onde N é o número de moléculas por unidade de volume e os fatores de campo $F(\omega_i)$ são dados por

$$F(\omega_i)=(\varepsilon_\infty+2)\varepsilon_\omega/(\varepsilon_\infty+2\varepsilon_\omega) \tag{1.79}$$

onde ε^∞ é o valor obtido para a constante dielétrica ao extrapolarmos os resultados de suas medidas em experimentos para altas frequências e ε_ω é a constante dielétrica a uma frequência ω.

Voltando agora aos coeficientes microscópicos, que usualmente são escritos como $\beta(-\omega_3;\ \omega_2,\ \omega_1)$, que significa que para frequências ω_2, ω_1 dos campos aplicados nós temos como saída um campo com frequência $\omega_3=\omega_2+\omega_1$. Particularmente interessante para possíveis aplicações tecnológicas é a geração de segundo harmônico (SHG) onde dois

campos com mesmas frequências ω dão como resposta um campo saindo com o dobro da frequência de entrada. Na notação acima isso é representado por $\beta(-2\omega;\ \omega,\ \omega)$.

É um fato bem estabelecido na literatura [16] que moléculas conjugadas, tais como derivados de benzeno, têm uma hiperpolarizabilidade muito maior do que os não-conjugados, o que indica uma contribuição predominante dos elétrons π delocalizados. Devido a esta delocalização estes elétrons são mais suscetíveis a uma polarização e a assimetria da parte que contém a nuvem π (também chamada como cromóforo) é responsável, por exemplo, por momentos de dipolo e pela hiperpolarizabilidade de segunda ordem, β. Como podemos observar da equação (1.76), β dado pelas diversas componentes β_{ijk} é um tensor de ordem 3. Contudo, devemos ver quais as componentes mais relevantes para o problema que está sendo tratado. Por exemplo, nos chamados sistemas *push-pull* [17] onde temos uma transferência de carga de um doador (D) para um receptor (A), através da nuvem π, a componente mais relevante será aquela que estará ao longo do momento de dipolo elétrico, como na figura (1.1).

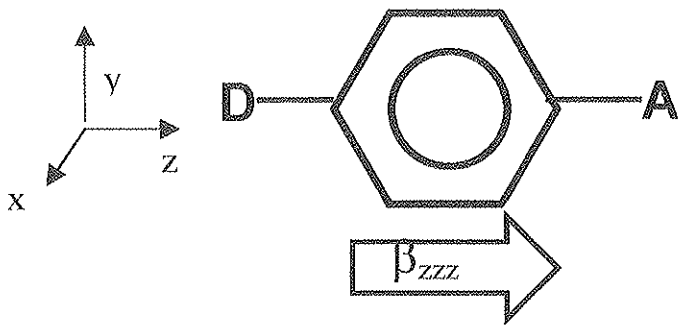

Figura 1.1

Neste caso, é óbvio que a maior contribuição será dada por β_{zzz}. De uma maneira geral, as componentes mais interessante são aquelas ao longo do momento de dipolo elétrico. Para levar isto em consideração, podemos definir β_{vec}

$$\beta_{vec} = \frac{\vec{\beta} \bullet \vec{\mu}}{|\vec{\mu}|} \tag{1.80}$$

onde as componentes do vetor $\vec{\beta}$ são dadas por

$$\beta_i = \beta_{ixx} + \beta_{iyy} + \beta_{izz} \tag{1.81}$$

onde i pode ser x, y ou z. No caso representado na figura (1.1), todos os termos são desprezíveis, exceto β_{zzz} e como este é paralelo ao momento de dipolo elétrico da molécula, neste caso, $\beta_{zzz} \cong \beta_{vec}$

Um modelo muito útil para o entendimento de β é o modelo de transferência de carga desenvolvido por Oudar e Chemla [18], que propuseram a divisão das contribuições na geração de β em duas partes,

$$\beta = \beta_{add} + \beta_{ct} \tag{1.82}$$

O termo β_{add} representa a parte que se obtem ao substituir por exemplo no benzeno dois dos hidrogênios ligados ao anel por dois radicais, como na paranitroanilina, da qual falaremos adiante. Estes dois radicais substitutos provocam uma indução de momento de dipolo que originam a hiperporlarizabilidade de segunda ordem. Tal contribuição é estudada pelo modelo do campo interno equivalente (EIF) [17, 18], relativamente simples e que foi uma das primeiras tentativas de se entender β. Este modelo assume contribuições independentes dos dois radicais substitutos e fornece o valor de β dado por:

$$\beta = \frac{6\gamma\Delta\mu}{\alpha} \tag{1.83}$$

O outro termo, β_{ct} é quem dá a maior contribuição a β e advém da transferência de carga que os dois radicais substitutos (um doador e outro receptor) realizam para o anel que contém os elétrons π que são os responsáveis pelo surgimento de β. Esta contribuição tem sido estudada por vários métodos e graus de sofisticação. Contudo, um método usual no tratamento em moléculas orgânicas emprega um modelo de dois níveis. Neste modelo β_{ct} pode ser descrito em termos de um estado fundamental e outro excitado onde há a transferência de carga e é relacionado com a energia da transição óptica, ε, e da força do oscilador, f_{gn} , e a diferença entre os momentos de dipolo entre estes dois estados, $\Delta\mu_{ge}$ pela relação abaixo

$$\beta_{ct} = \frac{3e^2\hbar^2}{2m} \frac{\varepsilon}{[\varepsilon - (2\hbar\omega)^2][\varepsilon^2 - (\hbar\omega)^2]} f_{gn}\, \Delta\mu_{gn} \tag{1.84}$$

O termo ressonante aumenta β_{ct} a medida que a frequência fundamental ω e a harmônica 2ω aproximam-se da energia da transferência de carga. Para campos estáticos, a relação acima se reduz a

$$\beta_{ct} \propto \frac{f_{gn}\Delta\mu_{gn}}{\varepsilon_{gn}^{3}} \tag{1.85}$$

Os métodos fenomenológicos descritos acima tem sido sustentados com sucesso por tratamentos mais modernos de mecânica quântica. Vários métodos existem, variando na precisão de seus resultados computacionais, potencial para interpretação destes resultados e do custo computacional. Em seguida descreveremos os métodos de Campo Finito (*Finite Field, FF)* e de Soma Sobre Estados (*Sum Over States, SOS*), que são aqueles utilizados neste trabalho.

O método de Campo Finito (FF) fornece um método computacionalmente direto para uma grande classe de moléculas. Contudo, sua aplicabilidade em sistemas conjugados com nuvens π moderadamente grandes pode ser questionada [19], visto que a precisão deste método está intimamente relacionada com o nível de correlação eletrônica e conjunto de funções base, este último cresce diretamente com o número de átomos na molécula. Apesar de conceitualmente fácil, este método requer cuidado para evitar erros em diferenciações numéricas e é menos eficiente que métodos totalmente analíticos, quando estes estão disponíveis.

Começando com o hamiltoniano eletrônico de uma molécula na presença de um campo elétrico estático e uniforme $\mathbb{F}$

$$H(\mathbb{F}) = H^{o} + \sum_{\sigma} \mathbb{F}\cdot\mathbf{r}_{\sigma} - \sum_{I} Z_{I}\mathbb{F}\cdot\mathbf{R}_{I} \tag{1.86}$$

onde σ e I denotam os elétrons e os núcleos, respectivamente, Z_I é o número atômico do I-ésimo núcleo e H^o é o hamiltoniano livre da perturbação do campo elétrico externo. A energia molecular e o momento de dipolo elétrico são obtidos com a função de onda que leva em conta todos os elétrons na presença do campo externo, $\Psi(\mathbb{F})$:

$$\begin{aligned} E(\mathbb{F}) &= \langle\Psi(\mathbb{F})|H(\mathbb{F})|\Psi(\mathbb{F})\rangle \\ \mu(\mathbb{F}) &= \langle\Psi(\mathbb{F})|(\Sigma_I\mathbb{R}_I - \Sigma_\sigma\mathbf{r}_\sigma)|\Psi(\mathbb{F})\rangle \end{aligned} \tag{1.87}$$

Métodos que incluem termos de campo externo explicitamente no hamiltoniano são chamados de métodos acoplados [20]. Neste formalismo, $\Psi(\mathbb{F})$ é aproximada por um determinante de Slater cujos orbitais são reoptimizados para cada valor do campo externo, o que é muito simples, haja vista que o campo só acrescenta termos de 1-elétron, $h_i \rightarrow h'_i =$

$h_i + r_i$. Após isso, segue-se o cálculo da energia molecular, também para cada valor do campo. Podemos chegar a um método de cálculo para E(**F**) por diferenciação da primeira das equações (1.87)

$$\frac{\partial E}{\partial F_i} = \left\langle \frac{\partial \Psi}{\partial F_i} \middle| H \middle| \Psi \right\rangle + \left\langle \Psi \middle| \frac{\partial H}{\partial F_i} \middle| \Psi \right\rangle + \left\langle \Psi \middle| H \middle| \frac{\partial \Psi}{\partial F_i} \right\rangle \tag{1.88}$$

De acordo com o Teorema de Hellmann-Feynman [1] o primeiro e terceiro termos do lado direito da equação acima devem ser nulos, já que uma variação na energia devido a um agente externo é o valor esperado da variação do hamiltoniano com relação a o agente externo. O teorema é respeitado pelos métodos SCF e *full-CI*[*]. De outra forma, podemos expandir as seguinte grandezas em função do campo externo

$$E(\mathbf{F}) = E^o - \sum_i \mu_i^o F_i - \frac{1}{2}\sum_{ij} \alpha_{ij} F_i F_j - \frac{1}{3}\sum_{ijk} \beta_{ijk} F_i F_j F_k + \frac{1}{4}\sum_{ijkl} \gamma_{ijkl} F_i F_j F_k F_l + \cdots \tag{1.89}$$

$$\mu_i(\mathbf{F}) = \sum_i \mu_i^o F_i + \sum_j \alpha_{ij} F_j + \sum_{jk} \beta_{ijk} F_j F_k + \sum_{jkl} \gamma_{ijkl} F_j F_k F_l + \cdots \tag{1.90}$$

O teorema não é satisfeito por MBPT, mas é satisfeito por todos os métodos variacionais [21]. Mesmo assim, a expressão (1.89) deve ser utilizada em lugar de (1.90) quando estamos usando uma Ψ que não satisfaz o teorema. Então, para usarmos cálculos a nível de MPBT, devemos construir um polinômio baseado na equação (1.89), fitando um número razoável de pontos (no caso, valores da energia em função dos diferentes campos aplicados) e obtermos a polarizabilidade e a primeira hiperpolarizabilidade como a segunda e a terceira derivada da energia em função do campo respectivamente, ou seja

$$\alpha_{ij} = \frac{\partial^2 E}{\partial F_i \partial F_j}$$
$$\beta_{ijk} = \frac{\partial^3 E}{\partial F_i \partial F_j \partial F_k} \tag{1.91}$$

com as derivadas tomadas a valores nulos dos campos elétricos.

---

[*] O método *Multi-Configurational Self-Consistent Field* (MCSF) também satisfaz o teorema.

O segundo método utilizado para o cálculo de β, o de soma sobre estados (SOS), surge como uma alternativa a acoplar diretamente o campo aplicado no hamiltoniano molecular. Assim, respostas ópticas não-lineares podem ser computadas utilizando teoria de perturbação dependente do tempo. Nesta formulação [22, 23], estados excitados eletrônicos criados pelo campo perturbativo de um laser são tratados como uma soma infinita sobre os estados não perturbados. As componentes da hiperpolarizabilidade são dadas então por (em unidades S. I.)

$$\beta_{ijk} = -\frac{e^3}{8\hbar^2}\sum_n\sum_{n'}\left[\begin{array}{l}\left(r^j_{gn'}r^i_{n'n}r^k_{ng} + r^k_{gn'}r^i_{n'n}r^j_{ng}\right)\times \\ \left(\dfrac{1}{(\omega_{n'g}-\omega)(\omega_{ng}+\omega)} + \dfrac{1}{(\omega_{n'g}+\omega)(\omega_{ng}-\omega)}\right)\end{array}\right] + \\ -\frac{e^3}{8\hbar^2}\sum_n\sum_{n'}\left[\begin{array}{l}\left(r^i_{gn'}r^j_{n'n}r^k_{ng} + r^i_{gn'}r^k_{n'n}r^j_{ng}\right)\times \\ \left(\dfrac{1}{(\omega_{n'g}+\omega 2)(\omega_{ng}+\omega)} + \dfrac{1}{(\omega_{n'g}-2\omega)(\omega_{ng}-\omega)}\right)\end{array}\right] + \\ -\frac{e^3}{8\hbar^2}\sum_n\sum_{n'}\left[\begin{array}{l}\left(r^i_{gn'}r^k_{n'n}r^i_{ng} + r^k_{gn'}r^j_{n'n}r^i_{ng}\right)\times \\ \left(\dfrac{1}{(\omega_{n'g}-\omega)(\omega_{ng}-2\omega)} + \dfrac{1}{(\omega_{n'g}+\omega)(\omega_{ng}+2\omega)}\right)\end{array}\right] \qquad (1.92)$$

Aqui ω é a frequência do campo aplicado, $r^i_{n'n}=\langle\psi_n|r^i|\psi_{i'}\rangle$ é o elemento de matriz do operador deslocamento r^i ,ao longo o i-ésimo eixo molecular, entre os estados $\psi_{n'}$ e ψ_n , e $\hbar\omega_{ng}$ é a energia de separação entre o estado fundamental (denotado por g) e um estado excitado n.

A expressão para as componentes de β acima tem uma soma sobre estados em geral infinita, já que a aplicação dos campos externos para obtermos as respostas ópticas provoca a interação do estado fundamental da molécula com vários estados excitados. Esta situação é a mesma de qualquer outra função de resposta que dependa da frequência, como por exemplo, condutividade, susceptibilidade, constante dielétrica, etc [17]. Como nestas propriedades, geralmente temos que truncar a soma após encontrarmos um comportamento

convergente, o que formalmente pode vir a nos garantir a validade deste método. Para moléculas orgânicas típicas, esta soma envolve dezenas e centenas de configurações simplesmente excitadas, onde as configurações são geralmente ordenadas em termos de suas diferentes energias, de maneira que cada configuração subsequente apresenta uma energia menor que a anterior. Vários trabalhos apontam que este truncamento é válido para os cálculos de β. [24, 25]

Para o caso estático, onde as frequências são nulas, a definição mais utilizada na literatura para a polarizabilidade e a primeira hiperpolarizabilidade é aquela definida por Buckingham [26]

$$\alpha_{ij} = 2\sum_{ar} \frac{\langle a|\mu_i|r\rangle\langle r|\mu_j|a\rangle}{\left(\varepsilon_r^o - \varepsilon_a^o\right)} \tag{1.93}$$

$$\beta_{ijk} = \frac{1}{2}S(ijk)\left[\sum_{ars} \frac{\langle a|\mu_i|s\rangle\langle s|\mu_j|r\rangle\langle r|\mu_k|a\rangle}{\left(\varepsilon_r^o - \varepsilon_a^o\right)\left(\varepsilon_s^o - \varepsilon_a^o\right)} - \sum_{abr} \frac{\langle r|\mu_i|a\rangle\langle a|\mu_j|b\rangle\langle b|\mu_k|r\rangle}{\left(\varepsilon_r^o - \varepsilon_a^o\right)\left(\varepsilon_r^o - \varepsilon_b^o\right)}\right] \tag{1.94}$$

onde $\mu_i = -|e|r_i$ e ε_α^o são as energias em ordem zero do elétron no estado α. Os somatórios percorrem todos os orbitais ocupados a e b e todos os virtuais r e s. S(ijk) denota um somatório que leva em consideração todas as permutações de i, j e k.

Encerrando esta sessão, embora tenha sido feito um desenvolvimento inicial a partir de campos aplicados que podem ser oscilatórios ou estáticos, deve-se ter em mente que as propriedades elétricas de uma molécula são intrínsecas e a aplicação de campos externos serve ou para induzir a geração de segundo harmônico (EFISH, *Electric Field Induced Second Harmonic*) ou para ao ser observada a resposta da molécula ao campo externo indiretamente se possa estimar as suas propriedades elétricas.

2. Forças Intermoleculares

Definido o formalismo quântico a ser utilizado, vamos agora nos concentrar na conceituação e métodos de tratamento das forças intermoleculares, que serão o nosso referencial para estudarmos e quantificarmos a influência do meio sobre as propriedades de moléculas embebidas nos mesmos. Após isso, discutiremos o tratamento de ligações de hidrogênio, que é a interação intermolecular de nosso maior interesse.

2.1 Histórico

As primeiras idéias de que a matéria poderia ser constituída não da mistura de "quatro elementos fundamentais", a saber, terra, água, ar e fogo, começaram a ser desenvolvidas na Grécia Antiga. Os trabalhos de Epicurus, Lucretius e principalmente de Demócrito lançaram as bases da teoria atômica antiga. Contudo, alguns séculos se passaram até que a idéia de interação entre átomos e moléculas fosse formulada. [27]

2.1.1 Forças Intermoleculares.

A primeira tentativa de descrever forças intermoleculares de uma maneira semi-quantitativa foi feita por Clairaut em 1743, ao tentar explicar os efeitos da Teoria da Gravitação de Newton sobre fluídos, no seu *Théorie de la Figure de la Terre.*

O próximo passo seria dado por Laplace em 1805, em um suplemento do décimo livro do seu tratado de mecânica celeste. Ao discutir o fenômeno da refração da luz de uma maneira Newtoniana (isto é, aplicando forças entre os constituintes do sistema), Laplace teve a idéia de aplicar forças entre as moléculas do material refringente, para tentar explicar melhor a refração da luz.Estas forças teriam um alcance infinitesimal, e ele acreditava que todas as moléculas estariam sob este tipo de interação. Ele ainda afirmava que estas interações estariam por trás da afinidade química dos elementos, neste caso as tais forças variariam com a temperatura.

Duas décadas mais tarde este problema foi revisitado por Gauss (1830), que lidou com o assunto no seu artigo intitulado "*Principia generalia theoriae figurae fluidorum in statu aequilibrii*". Forças entre moléculas eram novamente tratadas de uma maneira incidental, que apenas contribuiriam para a estabilidade de fluidos em vasos capilares.

Gauss atacou o problema partindo do ponto de vista do princípio do trabalho virtual, requerendo a condição de equilíbrio para todo ponto de massa sob três tipos de forças: A gravidade, forças de atração mútuas entre as moléculas e forças atrativas entre as moléculas do líquido e certos pontos fixos, como as moléculas que compunham as paredes de um tubo capilar.

Fenômenos gasosos foram investigados sob o ponto de vista de forças intermoleculares numa série de artigos clássicos de Maxwell (1868). O objetivo principal era estabelecer a teoria molecular ou dinâmica da matéria, que à época ainda lutava para ser aceita. Os fundamentos da hipótese molecular foram lançados pelos trabalhos de Daniel Bernoulli, Joule, Prévost, Clausius e Meyer, mas todos eles omitiam considerações sobre forças entre moléculas. Mas todos estes trabalhos deram a Maxwell a convicção de que a teoria molecular-dinâmica da matéria estava correta. Sua conclusão final era de que "as propriedades de um corpo suposto ser um *plenum* podem ser afirmadas de maneira dogmática, mas não podem ser explicadas matematicamente". Em sua teoria dos gases, Maxwell enuncia sua lei de força, que as moléculas repelem-se umas as outras proporcionalmente ao inverso da quinta potência da distância entre elas.

O próximo passo foram os trabalhos de Boltzmann, que prontamente pôs em dúvida a simplicidade das forças propostas pelo seu predecessor, julgando que as moléculas eram "muito complicadas individualmente". Boltzmann tendia a favorecer as forças atrativas, que segundo ele ajudariam no fenômeno da condensação.

Após isso, uma série de artigos entre 1886 e 1893 de Sutherland corroborava as idéias de forças atrativas, expandindo esta atração em um potencial com o inverso de várias potências da distância intermolecular, o dominante sendo um termo de inverso da terceira potência.

Um grande passo foi dado por van der Waals (1873), que ao tentar explicar os desvios dos gases do comportamento considerado ideal, propôs a sua famosa fórmula de interação intermolecular, da qual falaremos com mais detalhes posteriormente.

As teorias de forças intermoleculares do século passado até o início de nosso século refletiam duas características bem distintas. Primeiramente, elas eram pautadas pela busca de expressões simples e newtonianas para a expressão matemática destas interações. Após isso, como a futilidade destas tentativas vinham à tona, uma certa frustração dava lugar a

aproximações fenomenológicas, portanto, bem mais modestas. Contudo, algumas aproximações semi-empíricas demonstraram serem extremamente úteis e são utilizadas até os nossos dias, como o potencial desenvolvido por Lennard-Jones, este utilizado até mesmo no presente trabalho, como poderemos ver mais tarde.

Até então, todas as tentativas refletiam apenas a interação das cargas puntuais moleculares. Foi Reinganum, em artigos publicados em 1903 e 1912 que começou a explorar a idéia de interação dipolar, embora de maneira extremamente empírica ainda. Um artigo experimental de 1900 de Rutherford e McKling, sobre a absorção de raios-X pela matéria corroborava suas idéias. O segundo artigo de Reinganum surgiu após um de 1909 de J. D. van der Waals Jr, que falava sobre a interação de dipolos sob rotação. Langevin em 1905 publicou sua famosa teoria da mobilidade iônica, o que inspirou também Reingnaum a explorar a interação monopolo-dipolo.

Um marco nessas aproximações dipolares foi o trabalho de Debye em 1912, que desenvolveu uma teoria das constantes dielétricas assumindo que um campo elétrico em geral polariza uma molécula, reorientando seus momentos de dipolo. Mas durante mais nove anos Debye debruçou-se sobre as evidências de que moléculas muito simples não teriam momento de dipolo permanente. Assim, em 1920, propôs uma teoria que permitia a mobilidade de cargas dentro de uma molécula, ao lado do deslocamento destas cargas em resposta a um campo elétrico aplicado. Sabendo que os dipolos não existiam em todas as moléculas, ele lançou mão da idéia de quadrupolos elétricos como produtores de campos elétricos. No entanto, Debye ao postular que quadrupolos poderiam gerar as forças de indução eletrostáticas ao lado dos dipolos, não considerou o efeito destes quadrupolos uns sobre os outros. Isto foi feito por Keesom (1921), oito meses após o trabalho de Debye ser publicado.

Explicações sobre forças entre moléculas não polares, especialmente os gases nobres, que tem distribuição de cargas esfericamente simétrica, tiveram que esperar o advento da mecânica quântica. A partir daí, com os trabalhos de Heitler, Wang e principalmente London, a conceituação dos tipos de interações envolvidas entre moléculas começou a tomar a forma com a qual lidamos hoje.

2.1.2 Ligação de Hidrogênio.

No caso da ligação de hidrogênio especificamente, alguns trabalhos remontam a épocas anteriores à teoria quântica [28]. Contudo, as primeiras concepções teóricas foram feitas em uma série de artigos de 1922 de Maurice Huggins [29], que introduziu o conceito de *lone pair* como receptor de prótons. Em artigo seu de 1971, "50 Years of Hydrogen Bonding Theory" [30], ele relata que começou a elaborar a teoria a partir de observações da estrutura cristalina do cloreto de amônia. Logo após, Latimer e Rodebush [31] aplicaram o conceito de ligação de hidrogênio com sucesso na sua explicação para o comportamento de substâncias polares em água. É interessante ler o que Lewis escreveu sobre o assunto no seu livro de 1923 [32], numa seção intitulada "hidrogênio bivalente": "Aparentemente para mim a mais importante contribuição à minha teoria de valência é a sugestão daquilo que vem sendo chamado ligação de hidrogênio. Esta idéia foi sugerida primeiro pelo Dr M. L. Huggins, e foi usada também por Latimer e Rodebush. Esta sugestão reside no fato de que um átomo de hidrogênio pode algumas vezes ligar-se a dois pares de elétrons de dois diferentes átomos, agindo então como uma ligação perdida entre estes dois átomos". Toda esta discussão, claro, precedeu a introdução da mecânica quântica.

Após isso, Linus Pauling argumentou, baseado no princípio da exclusão de Pauli e no fato de que o átomo de hidrogênio tem somente um orbital de valência, que as ligações de hidrogênio deveriam ser formadas por forças iônicas [33]. O sucesso desta descrição puramente eletrostática na predição da energia de ligação entre moléculas de água era geralmente tomada como prova da natureza eletrostática da ligação de hidrogênio. Contudo, o livro de 1960 de Pimentel e Mclellan [34] rompeu com esta linha de pensamento. Ao analisarem o comportamento de substâncias que formavam pontes de hidrogênio assimétricas, deram origem a uma discussão de que poderiam haver mais contribuições de caráter não puramente eletrostático nas ligações de hidrogênio. Hoje sabe-se [35] que de fato as interações eletrostáticas são as predominantes neste tipo de interação, mas outros termos no potencial de interação intermolecular para ligações de hidrogênio também são importantes em alguns casos e são estes diversos tipos de termos do potencial intermolecular que serão alvo das discussões a seguir.

2.2 Fenomenologia

Forças de coesão e ligações químicas governam as distâncias entre os núcleos dos átomos. Ligações químicas ou forças de valência podem ser definidas como sendo aquelas que são preservadas quando substâncias moleculares são postas em fase gasosa. A pressões normais, as forças de coesão no estado gasoso são tão fracas, que sua contribuição para a energia total do sistema é muito pequena. Uma boa aproximação para a energia de coesão é definí-la como a energia necessária para vaporizar uma substância molecular do estado líquido ou sólido.

Na verdade, não existem diferenças fundamentais entre forças de coesão e ligações químicas. Ambas provém principalmente das interações coulombianas entre partículas carregadas, elétrons e núcleos, presentes nos átomos. Quando cargas de diferentes sinais predominam, temos como resultado atração, do contrário, temos repulsão.

Em geral, as forças de repulsão tornam-se importantes somente quando a distância entre dois núcleos fica abaixo de um certo limite, uma distância da ordem de Angström (1,0 Å = 0,1 nm). Para átomos pertencentes a diferentes moléculas, esse limite é a soma dos raios de van der Waals destes átomos. Assim, o raio de van der Waals de um dado átomo pode ser definido como a metade da menor distância observada em cristais entre núcleos de átomos do mesmo elemento químico pertencentes a diferentes moléculas.

Em uma ligação química, a distância internuclear é notadamente menor que a soma dos raios de van der Waals dos seus constituintes. Por exemplo, na molécula de H_2, a distância internuclear H...H é de 0,74Å ao invés de 2,40Å, que seria a soma dos raios de van der Waals dos dois hidrogênios.

Quando a distância entre os núcleos é maior do que a soma dos raios de van der Waals, em geral o resultado é atração. Tais interações foram observadas pela primeira vez por van der Waals em 1873, como já falamos na nossa introdução histórica. De acordo com van der Waals, a pressão exercida por um gás nas paredes de um vaso é menor do que o predito pelo comportamento ideal dos gases, porque as moléculas que colidem com as paredes são de alguma forma retida pela atração das outras moléculas mais próximas dentro do gás. Sua famosa expressão é

$$p = \left(\frac{nRT}{V - nb}\right) - a\left(\frac{n}{V}\right)^2 \tag{2.1}$$

A correção da pressão e o fator "a" são devidos a alguma energia de coesão remanescente da fase gasosa. As forças de atração que tem sua origem em tais forças de coesão são as chamadas forças de van der Waals. Estas forças estão no meio daquilo que convencionou-se chamar de ligações químicas e ligações físicas. As ligações físicas tem sua origem nos diversos termos de potencial intermolecular como indução, dispersão, etc, como veremos mais tarde. As forças de van der Waals são mais fortes em líquidos ou em sólidos com curtas distâncias entre os núcleos. Podemos definir também as forças de van der Waals como atrações entre moléculas que já interagem em distâncias intermoleculares longas.

De uma maneira quantitativa, as forças de Van der Waals entre moléculas gasosas consistem da interação entre dipolos elétricos. Podemos distinguir três tipos de dipolos elétricos nas moléculas:

Os dipolos permanentes, que são aqueles presentes quando as moléculas não sofrem nenhum perturbação externa. Eles aparecem quando o centro das cargas do núcleo não corresponde ao centro das cargas dos elétrons. Dipolos permanentes de moléculas neutras tem sua magnitude variando entre 0 e 15 Debye.

Os momentos de dipolo induzidos em uma molécula ou átomo são causados por mudanças na nuvem eletrônica devido a influência de um campo elétrico externo F (que pode ser um campo aplicado ou devido a presença da nuvem eletrônica de uma molécula ou átomo vizinhos). O momento induzido é proporcional ao campo aplicado, conforme já vimos no capítulo anterior, $\mu^{ind} = \alpha E$, α, sendo a polarizabilidade da molécula. A polarizabilidade pode ser também obtida a partir do índice de refração n e da densidade ρ da substância de acordo com a relação de Lorenz-Lorentz

$$\alpha = \frac{3}{4\pi N}\left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}\right)\frac{M_B}{\rho} \tag{2.2}$$

onde M_B é o peso molecular da substância B e N é o número de Avogadro.

Em uma visão clássica, os momentos temporários estão na origem das forças de dispersão. A frequência de dispersão, ν_d, é relacionada diretamente ao movimento dos

elétrons. Durante um espaço de tempo menor do que o inverso de ν_d , um átomo ou molécula, mesmo que seja apolar, exibe temporariamente momentos devido aos movimentos dos elétrons.

Várias equações já foram derivadas para estudar o comportamento desses momentos em fase gasosa. As interações entre os momentos de dipolo permanentes μ^o_A e μ^o_B das moléculas A e B separadas por uma distância r em fase gasosa, provoca uma redução na energia molar da substância calculada por Keesom (1912)

$$\varepsilon = -\left(\frac{2N^2}{3RT}\right)\frac{\left(\mu_A^o \mu_B^o\right)^2}{r^6} \tag{2.3}$$

onde R é a constante dos gases e T a temperatura absoluta. Debye (1920) calculou a energia molar de interação entre o momento de dipolo permanente μ^o_A e a polarizabilidade de uma molécula B a uma distância r:

$$\varepsilon = -\frac{\mu_A^{o^2} \alpha_B N}{r^6} \tag{2.4}$$

Uma expressão quantitativa para a interação entre os momentos de dipolo temporários ("forças de dispersão") foi derivada por London em 1930:

$$\varepsilon = -\frac{3N}{2}\left(\frac{h\nu_A^o \nu_B^o}{\nu_A^o + \nu_B^o}\right)\frac{\alpha_A^o \alpha_B^o}{r^6} \tag{2.5}$$

onde as polarizabilidades denotam as obtidas em um campo estático, h é a constante de Planck e ν^o_A , ν^o_B são as frequências de dispersão.

Estes três termos acima resumem em si boa parte da fenomenologia das forças de van der Waals.

As forças de dispersão de diversas substâncias são todas da mesma ordem de grandeza. Pelo visto até aqui, em uma visão clássica e fenomenológica, conclui-se que as forças de dispersão são governadas por duas características moleculares: a polarizabilidade e o momento de dipolo permanente.

Em substâncias apolares somente as forças de dispersão são responsáveis pela coesão. De acordo com London, a energia de coesão por unidade de volume provinda das forças de dispersão em fase gasosa é diretamente proporcional ao quadrado da polarizabilidade.

2.3 Ligação de Hidrogênio: Uma Interação Intermolecular Específica

As forças de coesão só podem modificar ligações químicas quando as moléculas envolvidas entram em contato entre si, mas mesmo assim sua influência é muito fraca. Contudo, existem uma classe de interações intermoleculares, ditas específicas, que influem em certas propriedades das ligações, como comprimento e frequência vibracional.

Para uma definição de ligação de hidrogênio como uma interação específica, a questão central será: o que faz moléculas de acetona, piridina e etanol diferentes de um átomo de argônio ou uma molécula de CCl_4? É justamente a presença, nas extremidades daquelas, de pares de elétrons que não estão envolvidos diretamente nas ligações químicas intramoleculares. Estes pares de elétrons, chamados de *lone pair* denotam um acentuado caráter direcional.

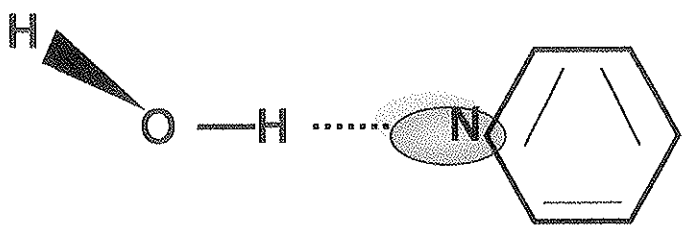

Figura 2.1

Baseando-se neste caráter direcional, adota-se como critério que o ângulo **O-H...N**, mostrado na figura (2.1) sendo de 180°, tomando este valor inicial como referência, o valor deste ângulo deve estar compreendido entre 150° e 210°, ou seja, um desvio de 30° para qualquer um dos dois sentidos.

Em presença de água, por exemplo, o contato do hidrogênio do grupo O-H com o *lone pair* da piridina, como exemplificado na figura acima, provoca o enfraquecimento da ligação O-H da água. Obviamente, o enfraquecimento da ligação O-H é compensado pelo fortalecimento da ligação de coesão H...N, no caso da piridina. Esta coesão adicional é chamada de "interação específica" porque ela requer o contato entre dois sítios específicos dos parceiros nesta interação: o sítio "doador de prótons" OH na água e o sítio "doador de elétrons" ou "receptor de prótons", o *lone pair* da piridina. Podemos então propor a seguinte definição [36]: Interações específicas são forças de coesão de curto alcance que agem em sítios específicos e enfraquecem consideravelmente uma das ligações químicas de

um dos participantes. Assim, de acordo com esta definição, uma interação específica intermolecular é uma força de coesão que compete com uma dada ligação química.

Dentre estas interações, a de nosso interesse é a ligação de hidrogênio, que é um caso particular de interação específica onde a ligação química enfraquecida envolve um átomo de hidrogênio e outro mais eletronegativo (em geral F, O, N, Cl, S).

A ligação de hidrogênio é um tipo de interação específica que fascina químicos e físicos desde a criação dos primeiros modelos que incorporavam seu conceito [28-33]. Esta interação está intimamente envolvida com a estrutura e propriedades da água em suas várias fases e de moléculas em fase aquosa [34, 37]. Ao lado do papel já conhecido da ligação de hidrogênio como elemento estrutural de moléculas grandes como proteínas e ácidos nucleicos [38-40], tal tipo de ligação aparenta ser vital ao funcionamento de algumas enzimas [41-43]

As principais características da ligação de hidrogênio são:

- Encurtamento da distância entre o núcleo do átomo doador de prótons de uma molécula e o núcleo do átomo receptor de prótons da outra molécula ao qual pertence o *lone pair*. Esta distância torna-se muito menor do que a soma dos raios de van der Waals dos átomos envolvidos. No caso da piridina e etanol, por exemplo [44], esta distância internuclear cai de 2,70 a 1,80 Å. Obviamente esta ainda não é a distância típica de 1,0 Å encontrada na ligação covalente N-H, mas isso mostra que a ligação de hidrogênio situa-se entre ligação coesiva de dispersão e uma verdadeira ligação química.
- Aumento da distância entre os núcleos da ligação química enfraquecida. Para a ligação O-H este aumento pode ser deduzido da diminuição relativa da frequência vibracional da ligação com respeito a fase gasosa a partir da relação empírica [45]

$$-\Delta r \text{ (em Å)} = 0{,}28 \text{ Å } \Delta\nu/\nu \qquad (2.6)$$

  De acordo com esta relação, no caso piridina-etanol a distância O-H aumenta de 0,03 Å. Em princípio isto pode parecer muito pouco, mas é bem maior do que as perturbações causadas por interações tipos van der Waals.
- Diminuição da energia de ligação química A-H e sensível aumento da energia de coesão entre o próton e o outro participante da ligação de hidrogênio. O que é chamado de energia (negativa) da ligação de hidrogênio é soma destes dois efeitos (e também alguns provindos da perturbação nas ligações vizinhas). Para a grande maioria das ligações de

hidrogênio a energia da ligação situa-se entre 2,0 e 8,0 Kcal/mol^{-1} [46]. Este valor é intermediário entre o das forças de dispersão em estado líquido (≅0,5 Kcal/mol^{-1}) e o de ligações químicas covalentes (tipicamente da ordem de 100 Kcal/mol^{-1}). Todavia devemos notar que em líquidos altamente polares a energia de interação dipolo-dipolo é comparável à da ligação de hidrogênio.

- Ligações de hidrogênio ente moléculas neutras provoca um aumento do momento de dipolo permanente na direção da interação específica. Para o complexo etanol-acetona [47] este aumento no momento de dipolo da acetona é da ordem de 0,4 D, por exemplo.

Pelas características listadas acima, devemos notar que o enfraquecimento da ligação A-H ao lado da formação de uma ligação A-H...B resulta da competição entre os sítios A^- e B^- para ligarem-se ao próton. Isto nos leva a natureza real da ligação de hidrogênio: uma ligação deste tipo entre as moléculas AH e B consiste em compartilhar um próton entre o sítio receptor e o doador de prótons.

Uma outra característica importante da ligação de hidrogênio é a sua direcionalidade. No complexo A-H...B, a ligação H...B tem sua direção mais ou menos fixa com respeito as direções passíveis de formar ligações covalentes em B. Aqui também temos uma grande diferença das interações dipolo-dipolo mais fortes, onde sempre temos que considerar todo um conjunto de possíveis interações. Assim, podemos concluir que a diferença fundamental entre elas é que a estrutura do complexo formado pela ligação de hidrogênio não é determinada pelas interações dipolares, mas simplesmente pelas direções onde se possa formar ligações covalentes no sítio receptor de prótons. Este caráter direcional diminui à medida que a força da ligação de hidrogênio diminui, ou seja, a direcionalidade é muito menos estrita no fraco complexo N-H...N do que nos mais fortes O-H...N e O-H...O .

Vimos então que tanto as ligações covalentes como as de hidrogênio apresentam forte caráter direcional. Além da energia envolvida na ligação e do comprimento desta, haveria outra diferença marcante? A resposta é sim e reside no tempo de duração de cada uma delas, seja em estado líquido ou em vapor. Em um líquido, todas as ligações de coesão, entre os núcleos que pertencem a moléculas diferentes, são constantemente quebradas e reconstituídas. Os parceiros numa interação de coesão estão constantemente mudando e a duração do contato entre os sítios envolvidos em um líquido é muito pequeno, da ordem de

10^{-12} segundos [36], de acordo com simulações de dinâmica molecular. Em oposição a este comportamento, átomos parceiros de uma ligação química em uma molécula podem permancer os mesmos por períodos geológicos, desde que a temperatura não eleve-se ao extremo (ou seja, que a energia térmica de vibração KT, K a constante de Boltzmann, não seja muito maior do que a energia de ligação dos átomos de uma molécula) ou que reações químicas não ocorram.

Do ponto de vista de sua estabilidade, ligações de hidrogênio aparentam-se muito mais com as forças de dispersão do que com as ligações químicas. A estabilidade de uma ligação de hidrogênio ainda é maior do que aquela das interações dispersivas, mas ainda assim pode ser considerada muito fraca, quando comparada à estabilidade das ligações químicas, como já citamos acima.

2.4 Representação e Divisão dos Potenciais Intermoleculares

A experiência tem demonstrado que métodos *ab initio* são muito dispendiosos computacionalmente, além de subestimar algumas contribuições, notadamente interações dispersivas. Todavia, contribuições individuais ao potencial de interação podem ser calculadas de maneira muito menos custosa e nos fornecem muito mais informações sobre a origem do potencial. Mesmo após um potencial ter sido calculado, na maioria das vezes é necessário fitar os pontos calculados de forma a parametrizá-lo numa forma funcional, porque não é muito prático efetuarmos cálculos *ab initio* para toda configuracão intermolecular de um sistema dinâmico, como os líquidos. Uma alternativa é dividir o potencial de interação molecular em suas respectivas contribuições, conforme já as descrevemos genericamente em seções anteriores. Podemos escrever então

$$V^{int} = V^{short} + V^{elec} + V^{ind} + V^{disp} \tag{2.7}$$

onde os quatro termos da direita são, respectivamente, as contribuições de curto alcance (*short range*), eletrostática, indução e dispersão. O termo de curto alcance inclui todos os efeitos químicos (iônicos e covalentes), incluindo interações repulsivas, e decai exponencialmente com a distância intermolecular. O termo eletrostático leva em consideração a interação entre os momentos de multipolo permanentes dos monômeros (e é zero se a molécula é, por exemplo, esfericamente simétrica). O termo de indução descreve o efeito da polarização da nuvem eletrônica de cada monômero devido a presença do

campo eletrostático do outro e, finalmente, o termo de dispersão descreve a interação dos multipolos induzidos dos monômeros. Esta é a única interação atrativa entre dois átomos de camada fechada.

A expansão apresentada na equação (2.7) tem sua origem na teoria de perturbação de *exchange* para forças intermoleculares [48]. Para longo alcance, onde a superposição de nuvens eletrônicas é insignificante, todos os termos podem ser definidos sem ambiguidade, mas a curto alcance qualquer tratamento perturbativo origina um grande número de termos e não temos uma maneira única de dividirmos o potencial intermolecular como feito na equação (2.7).

Uma divisão alternativa do potencial será

$$V^{int} = V^{SCF} + V^{intra} + V^{disp} \tag{2.8}$$

onde V^{SCF} é a energia de interação calculada a partir do método SCF para a supermolécula (que é o conjunto das moléculas do *cluster*), V^{intra} é a energia de correlação intramolecular de cada um dos monômeros e V^{disp} é a energia de dispersão que provém da energia de correlação eletrônica intermolecular. De um ponto de vista puramente operacional, é necessário estimar os termos da equação (2.7) sem termos que realizar cálculos detalhados para cada caso, mesmo que isso nos leve a resultados aproximados para cada um destes termos. Por exemplo, na prática é comum associar V^{SCF} como a soma de V^{short}, V^{elec} e V^{ind}, assim o potencial intermolecular será dado por

$$V^{int} = V^{SCF} + V^{disp} \tag{2.8}$$

cuja justificativa veremos quando falarmos detalhadamente de interação de dispersão. A parte da energia de correlação intramolecular está incluída no cálculo supermolecular, mas a equação (2.8) despreza qualquer dependência desta energia com as coordenadas intermoleculares, assim como alguns termos cruzados. Isto então despreza o efeito da correlação intramolecular sobre os potenciais eletrostáticos e de indução (através de mudanças nos momentos de multipolo e nas polarizabilidades dos monômeros, devido a mudanças nas densidades de carga dos mesmos). Contudo, temos evidências de que estes termos são pequenos [49, 50], o que pode dar-nos segurança quanto a aplicabilidade do método.

2.5 Interações de Curto Alcance

Na maioria das formulações perturbativas, o termo dominante no potencial de curto alcance é o chamado termo de repulsão de valência, que surge das interações coulombianas e de *exchange* que envolvem elétrons de diferentes monômeros. Em diferentes formulações as definições exatas deste termo mudam muito pouco e em primeira aproximação o termo de repulsão de valência é proporcional ao quadrado da integral de *overlap* entre os orbitais dos monômeros [48]. Como as funções de onda eletrônicas decaem exponencialmente com a distância no limite de longas distâncias, o termo de repulsão de valência também pode ser bem representado por exponenciais que envolvem a distância intermolecular R, pelo menos a longo alcance. Tal representação pode ser generalizada, ou usando a soma de exponenciais com diferentes expoentes ou multiplicando por potências de R, mas isso quase sempre não se faz necessário se os outros termos do potencial estão representados com bastante precisão. Em muitos casos há uma certa ambiguidade na definição dos potenciais eletrostático, de indução e dispersão a curto alcance, e temos que ter cuidado para não cometermos erros quando da sua inclusão em V^{SCF}.

O maior problema na definição de forças de curto alcance está na representação de sua dependência angular. Para sistemas pouco anisotrópicos, uma formulação adequada é expandir o potencial diretamente em termos de um conjunto completo de funções angulares. Como exemplo, o potencial de curto alcance de interação entre um átomo de gás nobre e uma molécula de H_2 (com a distância H-H fixa) pode ser escrito como

$$V^{short}(R,\theta) = \sum_{\lambda} A_{\lambda} \exp(-\beta_{\lambda} R) P_{\lambda}(\cos\theta) \tag{2.9}$$

onde as funções P_λ são os polinômios de Legendre [84] e A_λ e β_λ são constantes. Uma aproximação similar pode ser utilizado para o dímero de H_2, mas para moléculas maiores não funciona mais. A dificuldade pode ser vista mais simplesmente se considerarmos a interação entre um átomo e um elipsóide, representando uma molécula de CO_2, por exemplo. Neste caso, o potencial para um valor particular de R será zero ou muito pequeno, mas tenderá a infinito para ângulos onde houver interseção entre o átomo e o elipsóide. Tal potencial descontínuo não pode ser expandido em um número finito de termos angulares. O problema persiste para moléculas reais, onde o potencial repulsivo deve variar de maneira mais suave. A expansão de $V^{short}(R,\theta)$ em termos de funções angulares em geral é de

convergência lenta e este tipo de problema aumenta rapidamente com o aumento da molécula.

A solução mais satisfatória para este tipo de problema é expandir a *distância de referência* (o valor médio das distâncias intermoleculares em um líquido, por exemplo, ou o comprimento de uma ligação de hidrogênio) e o expoente, ao invés do próprio potencial, em termos de funções angulares. Assim, no caso do átomo interagindo com a molécula de CO_2 podemos expandir o potencial como

$$V^{short}(r,\theta) = A'\exp\left[-\beta(\theta)(R - R_{ref}(\theta))\right] \tag{2.10}$$

onde

$$\begin{aligned} R_{ref}(\theta) &= \sum_{\lambda} R_{ref}^{\lambda} P_{\lambda}(\cos\theta) \\ \beta(\theta) &= \sum_{\lambda} \beta_{\lambda} P_{\lambda}(\cos\theta) \end{aligned} \tag{2.11}$$

Tais expansões geralmente convergem mais rapidamente. Para sistemas mais complicados, envolvendo mais do que uma coordenada angular, as funções angulares necessárias são mais complicadas também, mas a mesma idéia pode ser aplicada [51].

As equações (2.10) e (2.11) podem descrever moléculas de qualquer formato e a priori não assumem nada a respeito do potencial. Contudo, no caso de aproximarmos ou mesmo termos poucas informações sobre o potencial, um modelo aditivo átomo-átomo para o potencial repulsivo pode ser muito útil [52]. Neste modelo, o potencial repulsivo, ou até mesmo todo o potencial de curto alcance, pode ser escrito na forma

$$V^{short}(R,\theta) = \sum_{ij} V_{ij}^{short}(R_{ij}) \tag{2.12}$$

onde o potencial de pares $V_{ij}^{short}(R_{ij})$ entre os átomos i e j depende somente da distância R_{ij} entre eles e, para interações de curto alcance, pode ser tomado como uma exponencial simples. Potenciais aditivos do tipo átomo-átomo não são aproximações muito rigorosas, mas oferecem uma série de vantagens: são convenientes e fáceis de serem calculados qualquer configuração intermolecular em particular, e oferecem algumas informações sobre a origem das forças repulsivas. Além do mais, podem ser usados para estudar como o potencial intermolecular pode variar com a vibração dos monômeros [52]. Todavia,

devemos notar que onde for possível fazer testes para a obtenção de informação detalhada sobre o potencial, modelos aditivos átomo-átomo podem não ser muito precisos e para alguns átomos, notadamente o hidrogênio, fornecem contribuições muito diferentes para o potencial repulsivo, dependendo da vizinhança em que o átomo se encontra [53].

2.6 Interações Eletrostáticas

A interação eletrostática, V^{elec}, de um par de moléculas é a interação entre suas distribuições permanentes de carga. Fazendo a aproximação que o *exchange* entre elétrons de diferentes moléculas é ignorado, a energia eletrostática é o valor esperado do operador de interação de Coulomb, que será tratado como uma perturbação [26]

$$V^{elec} = \frac{1}{4\pi\varepsilon_o}\int \Psi_a^{(o)*}\Psi_b^{(o)*}\sum_{ij}\frac{e_i^{(a)}e_j^{(b)}}{R_{ij}}\Psi_a^{(o)}\Psi_b^{(o)}dv_a dv_b \qquad (2.13)$$

onde $\Psi^{(o)}_a$ e $\Psi^{(o)}_b$ são as funções de onda não perturbadas do estado fundamental das moléculas a e b e R_{ij} é a distância entre a i-ésima carga $e^{(a)}_i$ de a e a j-ésima carga $e^{(b)}_j$ de b. A integração é sobre as coordenadas de cada molécula.

A interação modifica a distribuição de carga de cada monômero, mas este efeito contribui para a energia somente em segunda ou maior ordem [26]. A energia eletrostática é de primeira ordem para a interação coulombiana e como tal é aditiva para cada par. Dadas duas funções de onda, é possível calcularmos a integral na equação (2.13) diretamente. Isto é feito por métodos que particionam a energia de interação SCF [54, 55]. Todavia, não é prático realizarmos estes cálculos para cada orientação e separação das moléculas, assim, precisamos de uma forma mais funcional para a energia eletrostática.

Se a separação dos monômeros é grande em relação as duas dimensões, uma expansão em multipolos do Hamiltoniano que representa a interação pode ser feita, assim, a energia será expressa em termos dos momentos de multipolo permanentes de cada molécula [26]. Classicamente, os momentos de multipolo de um conjunto de cargas e_j são os tensores cartesianos (em unidades S.I.)

$$\xi^{(o)} = q = \sum_j e_j$$

$$\xi_\alpha^{(1)} = \mu_\alpha = \sum_j e_j r_{j\alpha}$$

$$\xi_{\alpha\beta}^{(2)} = \Theta_{\alpha\beta} = \frac{1}{2}\sum_j e_j (3r_{j\alpha}r_{j\beta} - r_j^2\delta_{\alpha\beta}) \tag{2.14}$$

$$\xi_{\alpha\beta\ldots\nu} = (-1)^n \sum_j r_j^{2n+1} \nabla_\alpha \nabla_\beta \ldots \nabla_\nu \left(\frac{1}{r_{ij}}\right)$$

onde q é a carga total, μ o dipolo, Θ o quadrupolo, etc. Em mecânica quântica as equações acima se tornam equações envolvendo operadores e o momento permanente é o valor esperado do operador correspondente.

A partir das definições acima, notamos facilmente que cada tensor é simétrico sob uma permutação de seus índices. Os momentos tem traço nulo, anulando-se a cada contração de qualquer par de índices (por exemplo, $\Theta_{xx} + \Theta_{yy} + \Theta_{zz} = 0$) e então o enésimo momento tem no mínimo 2n+1 componentes independentes. Argumentos de simetria molecular tendem a diminuir este número, para um átomo esférico e neutro todos os momentos são nulos, enquanto que para uma molécula linear cada tensor tem no máximo uma componente independente. Somente o primeiro momento não nulo é independente da escolha da origem para r_j. Então, para uma molécula neutra e polar, o momento de dipolo é independente da escolha da origem, mas o momento de quadrupolo por sua vez não o é [26]. Todos os dipolos de ordem ímpar (dipolo, octupolo, etc) são nulos para moléculas centrossimétricas se a origem é escolhida no centro das mesmas.

A expansão em multipolos da energia de interação eletrostática entre duas moléculas a e b então será

$$V^{elec} = Tq^{(a)}q^{(b)} + T_\alpha(q^{(a)}\mu_\alpha^{(b)} - q^{(b)}\mu_\alpha^{(a)}) + T_{\alpha\beta}\left(\frac{1}{3}q^{(a)}\Theta_{\alpha\beta}^{(b)} + \frac{1}{3}q^{(b)}\Theta_{\alpha\beta}^{(a)}\right) +$$

$$\frac{(-1)^{n'}}{(2n-1)!!(2n'-1)!!} T_{\alpha\beta\ldots\nu\alpha'\beta'\ldots\nu'} \xi_{\alpha\beta\ldots\nu}^{(n)(a)} \xi_{\alpha'\beta'\ldots\nu'}^{(n')(b)} \tag{2.15}$$

onde os tensores T são dados pelas derivadas sucessivas

$$
\begin{aligned}
T &= (4\pi\varepsilon_o)^{-1} R^{-1} \\
T_\alpha &= (4\pi\varepsilon_o)^{-1} \nabla_\alpha R^{-1} = -(4\pi\varepsilon_o)^{-1} R_\alpha R^{-3} \\
T_{\alpha\beta} &= (4\pi\varepsilon_o)^{-1} \nabla_\alpha \nabla_\beta R^{-1} = (4\pi\varepsilon_o)^{-1} (3R_\alpha R_\beta - R^2 \delta_{\alpha\beta}) R^{-5} \\
T_{\alpha\beta\ldots\nu} &= (4\pi\varepsilon_o)^{-1} \nabla_\alpha \nabla_\beta \ldots \nabla_\nu R^{-1}
\end{aligned}
\tag{2.16}
$$

onde R é o vetor que une a origem escolhida na molécula àquela escolhida na molécula b. Aqui e doravante índices gregos repetidos indicam somas sobre todas as três componentes cartesianas, e n!! = 1.3.5....n. A energia total obviamente é independente da escolha da origem, mas quando truncamos a série de multipolos a um n finito, temos a origem de termos espúrios que dependem da escolha da origem.

2.7 Interações de Indução

A energia de indução, V^{ind}, resulta da interação dos momentos de multipolo elétricos induzidos de cada molécula com as distribuições permanentes de cargas dos seus vizinhos. Como esta interação é essencialmente causada por uma relaxação das nuvens de carga, ela é sempre negativa para moléculas em seu estado fundamental e portanto produz uma interação atrativa entre as moléculas do sistema. A energia de indução raramente é a fonte de atração dominante entre moléculas e pode em alguns casos ser desprezada em comparação com as energias de interação eletrostática e de dispersão.

Em segunda ordem de teoria de perturbação, a energia de indução entre um par de moléculas a e b é dado por [56]

$$
V^{ind} = \frac{1}{4\pi\varepsilon_o}\left[\int \Psi_a^{(o)*}\Psi_b^{(o)*}\sum_{ij}\frac{e_i^{(a)}e_j^{(b)}}{R_{ij}}\Psi_a^{(o)}\Psi_b^{(1)}dv_a dv_b + \int \Psi_a^{(o)*}\Psi_b^{(o)*}\sum_{ij}\frac{e_i^{(a)}e_j^{(b)}}{R_{ij}}\Psi_a^{(1)}\Psi_b^{(o)}dv_a dv_b\right]
\tag{2.17}
$$

onde $\Psi^{(1)}_a$ é função de onda perturbada em primeira ordem da molécula a induzida pelo campo eletrostático de b. Como a presença de moléculas adicionais provocará mudanças nesta função de onda de primeira ordem e também adicionará termos adicionais no operador de interação de Coulomb, a energia de indução não é aditiva.

A energia de indução (também chamada de energia de polarização) pode ser calculada a partir de funções de onda *ab initio* para um par de moléculas a uma dada separação e orientação mútua. É comum trocar $\Psi^{(1)}$ nas integrais acima por expressões de soma sobre estados nestes tipos de cálculos. Tal como na energia eletrostática, é necessário expressarmos a energia de indução como uma função das propriedades dos monômeros a fim de facilitar seu cálculo a análise de resultados. A energia de indução resulta da distorção de uma molécula pelo campo elétrico devido a distribuição de cargas de seus vizinhos. No limite de longo alcance, podemos fazer uma expansão em Taylor para o campo a partir de uma origem conveniente na molécula. Assim, para um par de moléculas a e b a energia de indução é [56]

$$\begin{aligned} V^{ind} = & -\frac{1}{2}\alpha_{ij}^{(a)}F_i^{(b)}F_j^{(b)} - \frac{1}{3}A_{i,jk}^{(a)}F_i^{(b)}F_{jk}^{(b)} - \frac{1}{6}C_{ij,kl}^{(a)}F_{ij}^{(b)}F_{kl}^{(b)}\ldots \\ & -\frac{1}{2}\alpha_{ij}^{(b)}F_i^{(a)}F_j^{(a)} - \frac{1}{3}A_{i,jk}^{(b)}F_i^{(a)}F_{jk}^{(a)} - \frac{1}{6}C_{ij,kl}^{(b)}F_{ij}^{(a)}F_{kl}^{(a)}\ldots \end{aligned} \tag{2.18}$$

onde $\alpha^{(a)}$, $A^{(a)}$, $C^{(a)}$... são polarizabilidades de dipolo, dipolo-quadrupolo e quadrupolo, respectivamente, da molécula a e $F_i^{(a)}$, $F_{ij}^{(a)}$ são os campos estáticos e seus gradientes que tem origem na molécula b causados pelas cargas da molécula a. As polarizabilidades A, C... depedem da escolha da origem e devemos usar para o seu cálculo o campo e seu respectivo gradiente medidos na origem escolhida inicialmente. Esta expressão pode ser usada diretamente [57] se as polarizabilidades são conhecidas experimentalmente ou de outros cálculos já realizados.

A energia de indução não é aditiva porque a energia de uma molécula apenas é quadrática com relação ao campo elétrico do resto do sistema. Não-aditividade também aparece devido a energias de perturbação de ordens superiores, os chamados termos *back-induction* [58]. Como as moléculas são polarizáveis, seus momentos induzidos dependem do campo que elas experimentam, que por sua vez depende dos momentos totais (permanentes e induzidos) dos seus vizinhos. Para determinar a energia total de indução de N moléculas interagentes devemos requerer a solução autoconsistente de um conjunto de N

equações acopladas [59]. Considerações similares são aplicadas aos próprios momentos induzidos [60].

2.8 Interação de Dispersão

A teoria das forças de dispersão entre pares de moléculas tem sutilezas não tão bem entendidas como no caso eletrostático e de indução, particularmente na região onde as distâncias são da ordem dos raios de van der Waals dos átomos, onde o *overlap* das nuvens de carga das moléculas é importante. Contudo, como as forças de dispersão tem um papel importante em quase todos os sistemas e é a interação atrativa dominante entre moléculas neutras e apolares, é necessário encontrarmos um modelo tão preciso quanto possível. A discussão que apresentaremos em seguida estará centrada em sistemas atômicos, com a maior parte de seu desenvolvimento estensível a sistemas moleculares, embora com um considerável aumento de sua complexidade algébrica.

Para obtermos o termo principal na energia de dispersão para dois átomos nós consideraremos somente o segundo termo da equação (2.15). Para avaliar este termo utilizaremos teoria de perturbação em mecânica quântica, conforme já descrito na seção 1.3. A hamiltoniana do sistemas de dois átomos interagentes terá então a forma

$$H = H_a(i) + H_b(j) + U_e = H_o + U_e \tag{2.19}$$

onde $H_a(i)$ e $H_b(j)$ são as hamiltonianas não perturbadas para o movimento eletrônico dos átomos a e b, respectivamente. U_e é a perturbação, dada pelo segundo termo da expansão eletrostática da equação (2.15). Iremos supor também a e b estão nos estados quânticos denotados por q e q', respectivamente, que representam um conjunto de números quânticos. O estado q é um estado particular do conjunto completo de estados, denominado por μ, para o átomo a que tem autofunções $\varphi_\mu(i)$ e energias $E_{a\mu}$. A equação de Schrödinger pode ser escrita como

$$H_a(i)\ \varphi_\mu(i) = E_{a\mu}\varphi_\mu(i) \tag{2.20}$$

Analogamente, para o átomo b com autofunções $\varphi_\nu(j)$ e as correspondentes energias por $E_{b\nu}$ tem-se que

$$H_b(j)\ \varphi_\nu(j) = E_{b\nu}\varphi_\nu(j) \tag{2.21}$$

Dessa forma, o conjunto completo de funções de onda para a hamiltoniana não perturbada do sistema de dois átomos, H_o, é $\varphi_\mu(i)\ \varphi_\nu(j)$ e o correspondente valor de energia $E_{\mu\nu} = E_{a\mu} +$

$E_{b\nu}$. Para o caso onde os dois átomos estão nos estados q e q' a energia do sistema não perturbado será $E_{qq'}=E_{aq} + E_{bq'}$ e a função de onda de ordem zero será

$$\psi_o = \psi_{qq'} = \varphi_q(i)\ \varphi_{q'}(j) \tag{2.22}$$

Agora podemos escrever a função de onda para o sistema de dois átomos interagentes (a interação tratada perturbativamente), Ψ_o, como uma expansão em torno da função de onda de ordem zero e expandir a energia, E_o, de uma maneira análoga, ou seja,

$$\begin{aligned} \Psi_o &= \psi_o + \Psi_o^{(1)} + \Psi_o^{(2)} + \ldots \\ E_o &= E_{qq'} + E_o^{(1)} + E_o^{(2)} + \ldots \end{aligned} \tag{2.23}$$

assegurando que Ψ_o e ψ_o sejam normalizadas à unidade para qualquer ordem da expansão p que nós queiramos. Escrevemos então a normalizaçâo intermediária

$$\sum_{k=0}^{p} \left\langle \Psi_o^{(k)} \middle| \Psi_o^{(p-k)} \right\rangle = \delta_{po} \tag{2.24}$$

De acordo com a teoria de perturbação [6], os termos de expansão de energia (2.23) são definidos por

$$\begin{aligned} E_o^{(1)} &= \left\langle \psi_o \middle| U_e \middle| \psi_o \right\rangle \\ E_o^{(2)} &= \left\langle \psi_o \middle| U_e \middle| \Psi_o^{(1)} \right\rangle \end{aligned} \tag{2.25}$$

Em geral, se a função de onda é conhecida até a k-ésima ordem, a correção na energia pode ser calculada para uma ordem 2k+1. Se a função de onda $\Psi^{(k)}$, para k > 0, forem expandidas em um conjunto completo de funções de onda não perturbadas $\psi_{\mu\nu}$ é possível mostrar que

$$E_o^{(1)} = \left\langle \varphi_q(i)\varphi_{q'}(j) \middle| U_e \middle| \varphi_q(i)\varphi_{q'}(j) \right\rangle$$

$$E_0^{(2)} = -\sum_{\mu}^{'}\sum_{\nu}^{'} \frac{\left\langle \psi_{qq'} \middle| U_e \middle| \psi_{\mu\nu} \right\rangle \left\langle \psi_{\mu\nu} \middle| U_e \middle| \psi_{qq'} \right\rangle}{E_{\mu\nu} - E_{qq'}} = -\sum_{\mu}^{'}\sum_{\nu}^{'} \frac{\left| \left\langle \varphi_q(i)\varphi_{q'}(j) \middle| U_e \middle| \varphi_\mu(i)\varphi_\nu(j) \right\rangle \right|^2}{\left(E_{a\mu} - E_{aq}\right)\left(E_{b\nu} - E_{bq'}\right)}$$

(2.26)

onde a linha sobre os somatórios denotam uma soma sobre todos os estados discretos μ e ν concomitantemente com uma integral sobre os estados contínuos do sistema não perturbado, omitindo os estados com energia (2.27)

$$E_{qq'} = E_{aq} + E_{bq}$$

A energia potencial do sistema de dois átomos, a uma separação molecular especificada, que surge somente a partir de sua interação é a diferença entre a energia total do sistema naquela separação e a energia total a uma separação infinita, $E_{qq'}$. Então, o potencial molecular em segunda ordem será:

$$\begin{aligned} U &= (E_{qq'} + E_o^{(1)} + E_o^{(2)}) - E_{qq'} \\ &= E_o^{(1)} + E_o^{(2)} \end{aligned} \tag{2.28}$$

Nesta seção vamos avaliar a contribuição somente para a energia de dispersão. Assim, supomos que os dois átomos possuem momentos de multipolos permanentes nulos, em qualquer ordem, neste caso teremos um potencial $U_e(r)$ e as funções $\varphi_q(i)$ e $\varphi_{q'}(j)$ devem ser todos esfericamente simétricos. Como $E_o^{(1)}$ é simplesmente uma média de U_e tomada sobre a função de onda não perturbada, temos então que $E_o^{(1)}$ deve ser nulo. Portanto, o termo principal no potencial intermolecular de longo alcance é a energia de dispersão, que surge a partir de segunda ordem da energia de perturbação, $E_o^{(2)}$. Assim, temos então que para uma perturbação dipolar

$$V^{disp} = E_o^{(2)} \tag{2.29}$$

Inserindo a expansão para a energia eletrostática da seção 2.6 na equação (2.28), encontramos que o primeiro termo na expressão para a energia de dispersão é

$$V^{disp} = -\frac{1}{R^6} \sum_{\mu}{}' \sum_{\nu}{}' \frac{\left\{ \begin{array}{l} \langle \varphi_q(i) | x_a | \varphi_\mu(i) \rangle \langle \varphi_{q'}(j) | x_b | \varphi_\nu(j) \rangle \\ + \langle \varphi_q(i) | y_a | \varphi_\mu(i) \rangle \langle \varphi_{q'}(j) | y_b | \varphi_\nu(j) \rangle \\ - 2 \langle \varphi_q(i) | z_a | \varphi_\mu(i) \rangle \langle \varphi_{q'}(j) | z_b | \varphi_\nu(j) \rangle \end{array} \right\}^2}{(E_{a\mu} - E_{aq}) + (E_{b\nu} - E_{bq'})} \tag{2.30}$$

Onde

$$x_a = \sum_{i=1}^{n_a} x_i;$$

$$y_a = \sum_{i=1}^{n_a} y_i \qquad (2.31)$$

$$z_a = \sum_{i=1}^{n_a} z_i$$

Aqui x_a representa a somatória de todas as coordenadas dos n_a elétrons da molécula a, o mesmo para y_a e z_a. O mesmo pode ser definido para os n_b elétrons da molécula b. R representa a separação dos núcleos a e b é é medido ao longo do eixo z dos dois sistemas de coordenadas. Podemos notar que se q e q' representam os estados fundamentais dos átomos a e b, então o denominador de cada termo na equação (2.30) é necessariamente positivo, o mesmo ocorrendo com o numerador. Portanto, para átomos em seus estados fundamentais a energia de dispersão é sempre atrativa, como, por exemplo, é o caso de dois átomos de gases nobres em seus estados fundamentais $^1S_0$ Entretanto, para átomos em estados excitados, o denominador de alguns termos da equação (2.30) é negativo, fazendo com que a energia de dispersão não seja necessariamente atrativa. A interação de dois átomos de gases inertes em seus primeiros estados excitados, $^3P_1$, é um exemplo disto [61].

2.9 Interesses e Metodologia.

O objetivo deste trabalho é investigar a influência da ligação de hidrogênio em certas propriedades moleculares, focando nosso interesse no espectro de absorção no ultravioleta e em propriedades elétricas como (hiper)polarizabilidades de dipolo. Nesta seção mostraremos como estes resultados são obtidos na prática a partir do formalismo desenvolvido nestes dois primeiros capítulos.

2.9.1 Espectro Ultravioleta e Visível.

Este espectro é de fundamental interesse neste trabalho por ser exatamente aquele onde serão identificados os efeitos do solvatocromismo, que é o deslocamento dos picos no espectro de absorção molecular, causado pela interação entre a molécula de interesse

(soluto) e o meio solvente, que pode ser representado tanto por um contínuo ou por um modelo discreto de solvente. O modelo discreto utiliza um grande número de moléculas do solvente envolvendo a molécula de soluto estudada. Este ponto será exposto mais adiante.

A fim de se calcular o espectro eletrônico de uma molécula ou átomo pode-se escolher diversos métodos. O mais conveniente é o método *CI*. Este método, como já fora mencionado, calcula com precisão tanto a função de onda quanto a energia associada a um nível quântico. Desta forma, se revela bastante útil quando se calculam as probabilidades de transição entre os estados excitados e fundamental. Estas probabilidades fornecem a intensidade de transição entre o estado excitado e o estado fundamental. A freqüência de transição é obtida simplesmente pela diferença de energia entre os estados excitado e fundamental.

Existem alguns tipos de absorção eletrônica que são de nosso particular interesse:

- **Transição de Transferência de Carga:**

Nas transições de transferência de carga os estados inicial e final diferem em suas cargas atômicas. O elétron se move através de uma distância considerável, o que significa que o momento de dipolo da transição pode ser razoavelmente grande, e como as transições não são proibidas por paridade, a absorção é consideravelmente intensa. Esta transição é especialmente importante em compostos que possuem um grande valor da sua primeira hiperpolarizabilidade, pois é característico que a componente (na expressão de SOS, por exemplo, da equação 1.84) mais responsável pela geração de segundo harmônico seja exatamente este tipo de transição.

- **Transições $n \rightarrow \pi^*$:**

Esta é geralmente a transição responsável pela absorção em compostos orgânicos que apresentam grupo carbonil ou um anel aromático, como a piridina. É a transferência de um elétrons num par isolado (*lone pair*) do átomo de oxigênio para um orbital vazio π^* do grupo carbonil:

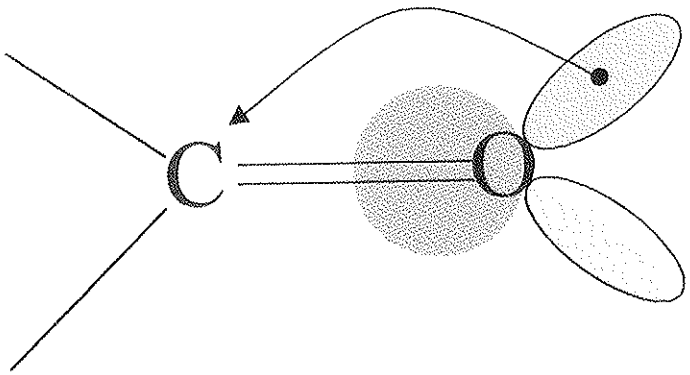

Figura 2.2

Nestas transições há uma grande variação entre os momentos de dipolo do estado inicial e final. Energias típicas para esta transição são da ordem de 4 eV (290nm), mas como estas transições são proibidas por simetria, geralmente sua intensidade é fraca.

- **Transições $\pi \rightarrow \pi^*$:**

Esta transição pode ser representada por uma absorção que excite um elétron π para um orbital vazio π^*. Energias típicas são de cerca de 7 eV (180nm no ultravioleta). Quando a ponte dupla é parte de uma cadeia conjugada, as energia dos orbitais moleculares são próximas e as energias associadas à transição pode chegar ao visível.

2.9.2 Energia de Interação Intermolecular.

No tratamento supermolecular, dois sistemas A e B (podendo ser átomos, moléculas, radicais, etc) estão separados por uma distância R. A energia de interação é definida como

$$E_{\text{int}}(AB) \equiv \Delta E(R) = E_{AB}(R) - [E_A + E_B] \tag{2.32}$$

Onde $E_{AB}(R)$ é a energia total do sistema interagente e E_A e E_B são as energias dos dois sistemas isolados. Todavia, só podemos computar $E_{AB}(R)$, E_A e E_B aproximadamente. Assim, a menos que o mesmo nível de aproximação de cálculo seja assegurado, $\Delta E(R)$ definida acima deve ser também uma manifestação da diferença no nível de aproximação em vez de energia de interação somente.

Se em um cálculo teórico, grandes conjuntos saturados de funções base são utilizados para A, B e AB, o melhor resultado possível deve ser obtido

$$\Delta E_S(R) = E_{AB,S}(R) - (E_{A,S} + E_{B,S}) \tag{2.33}$$

onde o sufixo S implica que um conjunto de funções base saturado é usado em todo o cálculo. Em outras palavras, se conjuntos base não saturados são utilizados,

$$\Delta E_{NS}(R) = E_{AB,NS}(R) - (E_{A,NS} + E_{B,NS}) \tag{2.34}$$

O erro devido ao truncamento do conjunto de funções base é dado por

$$E(R) = \Delta E_S(R) - \Delta E_{NS}(R) \tag{2.35}$$

Mantendo o mesmo nível de aproximação para $E_{AB,NS}(R)$ e $(E_{A,NS} + E_{B,NS})$, as energias obtidas são precárias porque um grau diferente de saturação (ou não saturação) do conjunto de funções base para A, B e AB é difícil de evitar. Aqui está a fonte do assim chamado Erro de Superposição de Funções Base (*Basis Set Superposition Error, BSSE*), que deve constituir a maior porção do erro de truncamento do conjunto de funções base $E(R)$ da equação (2.35). Embora o BSSE exista em todos os níveis de qualquer modelo teórico do cálculo molecular, a discussão a seguir será baseada no método SCF e no limite de Hartree-Fock, de forma a ter-se uma idéia clara do que está envolvido no BSSE. No limite de HF, a equação (2.32) pode ser escrita como

$$\Delta E_{HF}(R) = E_{HF}(R) - (E_{A,HF} + E_{B,HF}) \tag{2.36}$$

Se um grande conjunto base é utilizado no cálculo SCF para o sistema A, a energia calculada deve ser muito próxima à verdadeira energia de HF, $E_{A,HF}$. A energia não deve ser melhorada se mais algumas funções base forem adicionadas ao cálculo SCF. O conjunto base agirá como se estivesse saturado. O mesmo pode ser feito para o sistema B.

Agora colocando estes dois conjuntos de funções base saturadas nos sítios nucleares A e B a uma distância R, este conjunto de funções base não é suficiente para produzir um valor da energia SCF muito preciso do sistema molecular, $E_{AB,HF}(R)$. As assim chamadas funções de polarização devem ser adicionadas para formar os orbitais moleculares HF. Outras funções base provenientes dos sistemas A e B devem também ser reoptimizadas no ambiente molecular de forma a efetivamente saturar o conjunto de funções base molecular.

Uma situação completamente diferente surge quando conjuntos de funções base atômicos pequenos e não saturados são utilizados para calcular a energia atômica separadamente, denotada como $E_{A,NS}$ e $E_{B,NS}$ na equação (2.34). A energia atômica pode ser facilmente melhorada se mais algumas funções base são adicionadas ao conjunto de funções base não saturado. Se esses dois conjuntos não saturados são colocados nos sítios nucleares A e B e a energia de interação é calculada pela equação (2.34), deve-se examinar atentamente o que está envolvido em $E_{AB,NS}$ e consequentemente em $\Delta E_{NS}(R)$.

No caso de conjuntos de funções base saturados, a função base atômica localizada em B não melhora a energia do sistema A porque o conjunto de base em A é saturado. Entretanto, se o conjunto de base atômico em A não é saturado, a função base localizada em B deve melhorar o conjunto atômico em A na direção da saturação. Da mesma forma, o

conjunto base em B deve ser melhorado pelas funções base de A. Além disso, se funções de polarização são também colocadas em A e B com a intenção de deformar a função base atômica e tomando a forma dos orbitais moleculares, a função de polarização colocada em B deve ser parcialmente mobilizada para melhorar a energia de A e vice-versa. Portanto, $E_{AB,NS}(R)$ contém esse ganho de energia e $\Delta E_{NS}(R)$ também contém essa energia em adição à diferença propriamente descrita como a energia de interação entre A e B.

A superestimação da energia de interação discutida acima deve ser corrigida pelo uso da seguinte relação:

$$\Delta E_{NS}'(R) = E_{AB,NS}(R) - E_{A(B),NS}(R) - E_{B(A),NS}(R) \tag{2.37}$$

onde $E_{A(B),NS}(R)$ é a energia atômica de A calculada com ambos os conjuntos de funções base de A e B, incluindo as funções de polarização que houver, mas sem o átomo B. As funções base de B sem a presença do átomo B são usualmente chamadas de funções base "fantasmas" (*"ghost"*).

A equação (2.37) engloba o método de *counterpoise* proposto por Boys e Berbardi [62] para reduzir o erro em $E_{AB,NS}(R)$ devido a superposição de conjuntos de funções base atômicos. A diferença entre $\Delta E'_{NS}(R)$ e $\Delta E_{NS}(R)$ é dada por

$$E_{CP}(R) = \Delta E'_{NS}(R) - \Delta E_{NS}(R) \tag{2.38}$$

$E_{CP}(R)$ é sempre positiva e deve servir como um critério útil de completeza (ou grau de saturação) do conjunto base usado. Até o presente momento o método counterpoise de Boys e Bernardi é o mais utilizado na prática de corrigir o BSSE. Por esta razão, $E_{CP}(R)$ é frequentemente visto como uma definiçào de BBSE. Embora a definição de BSSE não seja única, sua existência baseia-se nos argumentos expostos nesta seção. É de ressaltar também que o BSSE surge a partir do truncamento das funções de onda do sistema, pois se fosse possível a utilização de um conjunto completo de funções a solução seria exata, sob este ponto de vista.

2.9.3 Cálculo de Propriedades Elétricas Moleculares

Passaremos agora a discussão das propriedades de moléculas orgânicas, dando como exemplo dois casos: um sistema em que o efeito de transferência de carga entre o sítio doador e o receptor de elétrons é bem pronunciado e outro exemplo já mostrando o efeito da ligação de hidrogênio nas propriedades elétricas da molécula de acetona.

- *Paranitroanilina e Lítio-(Benzeno)-Flúor.*

Como uma primeira aplicação, estudamos a paranitroanilina e um composto análogo, onde os radicais NH_2 e NO_2 foram substituídos por um átomo de lítio e outro de flúor. Tais sistemas são chamados na literatura de *"push-pull"* devido a alta contribuição β_{ct} ao valor de β. Basicamente nosso sistema compõem-se de um anel aromático em cujas extremidades opostas colocamos radicais com propriedades de eletroafinidade distintas, um doador e outro receptor de cargas. Como as moléculas foram alinhadas ao longo do eixo z, claramente o termo do tensor β mais relevante será β_{zzz}, como já comentamos na seção 1.5. O fato do nosso sistema ter sido analisado em comparação a paranitroanilina, é devido a este composto servir de referencial a qualquer outra molécula que se deseje estudar, devido as suas propriedades ópticas não lineares bastante pronunciadas e conhecidas [16, 18]. Assim, se um composto obtiver um valor de β semelhante ou superior ao da p-nitroanilina, tal composto pode ser promissor para aplicações. A escolha de nossa molécula deveu-se ao fato de colocarmos um elemento eletropositivo, lítio, oposto no anel a outro eletronegativo, flúor. Utilizamos nos cálculos *ab initio* o programa GAUSSIAN 94 [63]. Optimizamos as geometrias das duas moléculas em um cálculo MBPT(2) na base 6-31G. Após isso, obtivemos os valores de momento de dipolo, polarizabilidades e da primeira hiperpolarizabilidade em MBPT(4) utilizando as bases 3-21G e 6-31G. Os resultados estão nas tabelas (2.1) e (2.2).

Método	**μ (a.u.)**				**$\alpha_{zz}/10^2$ (a.u.)**				**$\beta_{zzz}/10^2$ (a.u.)**			
	B1	B2	B3	B4	B1	B2	B3	B4	B1	B2	B3	B4
SCF	1.778	1.667	1,724	1,708	1.178	1.142	1.200	1.245	-0.995	-1.016	-1.213	-1.225
MBPT(2)	1.514	1.405	1,461	1,441	1.248	1.215	1.283	1.353	-1.314	-1.482	-1.723	-1.787
MBPT(3)	1.529	1.427	1,475	1,449	1.215	1.182	1.246	1.306	-0.905	-1.089	-1.233	-1.248
MBPT(4)	1.505	1.385	1,438	1,426	1.266	1.232	1.303	1.376	-1.592	-1.724	-2.093	-2.162

Tabela 2.1: Polarizabilidades da PNA na direção do momento de dipolo

Bases utilizadas:

B1: 3-21G

B2: 6-31G

B3: 6-311G

B4: 6-31+G

Na tabela (2.1), os resultados para a PNA estão de acordo com o que é apresentado na literautura [114]. Observa-se que o efeito de correlação eletrônica é muito importante no cálculo de β, cujo valor aumenta de 80% ao irmos de um cálculo SCF para um MBPT(4), conforme visto em [16] e [114].

Observando a tabela (2.2), onde estão os resultados para o Lítio(Benzeno)Flúor, vemos que o momento de dipolo deste sistema é praticamente o dobro daquele obtido na PNA. Contudo, o destaque é mesmo a hiperpolarizabilidade, uma ordem de grandeza maior do que a obtida na PNA. Isto chama a atenção para a influência que a transferência de carga tem nas hiperpolarizabilidades de um composto. Neste caso, a influência da correlação eletrônica é ainda maior que na PNA. Ao comparamos o resultado com um cálculo SCF com o MBPT(4), o valor de β mais do que dobra para este composto.

Método	μ (a.u.)				α_{ZZ} /10				β_{ZZZ} /10^3			
	B1	B2	B3	B4	B1	B2	B3	B4	B1	B2	B3	B4
SCF	3,376	3,483	3,536	3,604	8.506	8.792	8.771	9.034	-1.332	-1.334	-1.138	-1.076
MBPT(2)	2,988	3,116	3,224	3,329	9.700	10.04	9.881	10.31	-2.790	-2.762	-2.278	-2.214
MBPT(3)	3,083	3,205	3,303	3,390	9.253	9.575	9.446	9.840	-2.259	-2.244	-1.837	-1.794
MBPT(4)	2,965	3,091	3,196	3,309	9.822	10.18	9.979	10.45	-3.116	-3.090	-2.515	-2.462

Tabela 2.2: Li(Benzeno)F, polarizabilidades na direção do momento de dipolo

- *Acetona e Água.*

Neste sistema procuramos observar a influência da ligação de hidrogênio nas propriedades elétricas da acetona, comparando os resultados obtidos da acetona em fase gasosa com aqueles do dímero acetona-água. Optimizamos a geometria em um cálculo MBPT(2) utilizando o conjunto de funções base 6-311++G** com o programa GAUSSIAN 94 e obtivemos uma distância O...H de 1.96 Å.

Neste sistema, o momento de dipolo está na direção da ligação dupla entre o carbono e o oxigênio, direção esta que definimos como sendo o eixo z.. Assim, utilizando o método de campo finito, calculamos com o método MBPT(4) na base 6-311++G** o momento de dipolo, μ, a polarizabilidade na direção do dipolo, α_{ZZ} e componente de β mais relevante neste caso, β_{ZZZ}. Observando a tabela (2.3), nas três propriedades observadas, a não aditividade destas é patente. O momento de dipolo do dímero resulta num valor menor do

que aquele encontrado para a acetona em fase gasosa, o que resulta em β_{ZZZ} menor do que em fase gasosa. As hiperpolarizabilidades tem um caráter notadamente não aditivo e em comparação com a polarizabilidade apresenta uma variação maior quando comparamos o resultado para a da acetona em fase gasosa com aquele do dímero.

	μ (a.u.)		α_{ZZ} (a.u.)		β_{ZZZ} (a.u.)	
	B1	B2	B1	B2	B1	B2
Acetona	0.765	0.714	1.615	1.621	2.760	2.640
Acetona+H_2O	0.465	0.442	1.938	1.970	1.041	0.940
H_2O	-0.403	-0.391	0.240	0.250	-2.89	-3.10

Tabela 2.3 Propriedades elétricas do dímero acetona-água

Bases utilizadas:

B1: 6-31+G*

B2: 6-311++G**

Outro resultado que obtivemos foi a energia de ligação deste dímero considerando a influência do Erro de Superposição de Base (BSSE) (tabela 2.4). Embora o BSSE seja desprezível no cálculo das polarizabilidades e hiperpolarizabilidades, ele é marcante na energia de ligação. Os resultados corrigidos pelo método de *counterpoise* revelaram ser esta correção imprescindível para a energia de ligação deste sistema [64]. Com a correção do BSSE obtivemos resultados de alto nível e similares aos disponíveis na literatura recente.[115]. Observando a tabela (2.4), nossos resultados concordam com os expostos em [115] no sentido que a energia de ligação é mais sensível a mudanças no conjunto de funções base do que no nível de correlação eletrônica empregado no cálculo. É interessante observar que no melhor nível de cálculo, CCSD(T), com a melhor base, 6-311++G**, a energia de ligação obtida é apenas 0,02 kcal/mol maior que no nível SCF. Isto mostra que na ligação de hidrogênio acetona-água os efeitos de correlação eletrônica se cancelam em diferentes ordens. A maior contribuição é, de fato, de natureza eletrostática e pode ser obtida no nível SCF com um bom conjunto de funções base que inclua tanto funções difusas quanto de polarização. Nossos melhores resultados para o sistema acetona-água prevêem uma energia de ligação de 5,6 kcal/mol, uma polarizabilidade (α_{ZZ}) de 1,97 a.u. (0.29 $Å^3$), pouco maior que soma das polarizabilidades individuais da acetona e da água e,

finalmente, uma hiperpolarizabilidade β_{zzz} de 0.94 a.u., menor que a soma das correspondentes hiperpolarizabilidades separadas.

	3-21G	6-311G	6-311+G	6-311++G**
SCF	4.96 (11.22)	6.86 (8.00)	7.17 (7.52)	5.54 (5.59)
MBPT(2)	3.48 (12.93)	5.63 (8.50)	6.25 (7.84)	5.66 (7.17)
MBPT(3)	3.60 (12.28)	5.88 (8.23)	6.44 (7.88)	5.71 (7.03)
DQ-MBPT(4)	3.27 (12.16)	5.54 (8.02)	6.11 (7.56)	5.42 (6.77)
SDQ-MBPT(4)	3.33 (12.45)	5.59 (8.32)	6.22 (7.76)	5.45 (6.84)
MBPT(4)	3.36 (12.77)	5.62 (8.62)	6.31 (8.03)	5.50 (7.11)
CCSD	3.31 (12.36)	5.61 (8.25)	6.24 (7.72)	5.46 (6.81)
CCSD(T)	3.36 (12.66)	5.70 (8.53)	6.38 (8.02)	5.56 (7.09)
Geometria	SCF	MBPT(2)	MBPT(2)	MBPT(2)
	3-21G	6-311G	6-311G	6-311++G*

Tabela 2.4: Efeitos de correlação e conjuntos de base na energia de ligação (kcal/mol)

Em parênteses, os resultados sem correção do BSSE

3. Líquidos Moleculares

É um fato bem conhecido atualmente que o meio em que uma molécula está embebida pode influenciar significativamente a estrutura, reatividade e espectroscopia, dentre outras propriedades, desta molécula [65]. Logo torna-se muito importante que esses efeitos do meio sejam incorporados dentro de modelos teóricos que tentem prever as propriedades de moléculas em fase condensada (ou em solução). Em físico-química um importante efeito do meio é a solvatação, já que a a grande maioria dos experimentos químicos sobre as propriedades de uma molécula (o soluto) são feitos em um meio em fase condensada (o solvente). Vários modelos teóricos tem sido desenvolvidos para prever efeitos solvente. Estes modelos podem ser divididos em duas categorias: a primeira são os modelos que utilizam um campo elétrico para representar a interação soluto-solvente (modelos de campo de reação autoconsistente, SCRF, também chamados de modelos contínuos) [66]. A segunda categoria desses modelos representa explicitamente cada molécula do solvente (modelos discretos de solvente) [67].

Neste capítulo discutiremos os representantes de cada categoria que utilizamos neste trabalho, para que posteriormente possamos observar as vantagens e desvantagens de cada um.

3.1 Modelo Contínuo de Solvente.

Este método de incorporar o efeito solvente em cálculos teóricos é baseado no uso de um campo elétrico para representar o solvente ao redor da molécula. Os desenvolvimentos mais populares utilizam um dielétrico contínuo para simular o solvente [68]. Estes métodos baseiam-se no pressuposto que as propriedades do *bulk* do solvente obtidas observando a solução são as mesmas que se obteriam ao levar em conta explicitamente as interações específicas entre as moléculas do solvente. Tais métodos tem sido amplamente utilizados em cálculos quânticos, já que são maneiras de ter-se os efeitos do solvente incluídos nos cálculos de maneira relativamente pouco custosa quando comparados a cálculos envolvendo somente a molécula do soluto.

Os modelos de dielétricos contínuos tem apresentado bons resultados quando não precisam ser levadas em conta as interações específicas soluto-solvente tais como ligações

de hidrogênio [69]. Isto é na verdade uma grande limitação do modelo, já que quase todas as interações soluto-solvente envolvendo moléculas de água apresentam ligações de hidrogênio e a água é um dos solventes mais importantes em processos biológicos e em várias áreas da química. Tentativas tem sido desenvolvidas no sentido de parametrizar o modelo de dielétrico contínuo para levar-se em consideração apropriadamente fortes interações soluto-solvente [70]. Embora estes métodos reproduzam alguns resultados experimentais, eles não modelam propriamente as propriedades físicas do sistema em estudo. Outros métodos utilizados para corrigir as deficiências do modelo do dielétrico contínuo tem sido a inclusão explícita de algumas moléculas do solvente no cálculo quântico [71]. Esta técnica funciona razoavelmente bem, desde que uma estrutura optimizada da supermolécula (que envolve o soluto e as moléculas explícitas do solvente) tenha sido previamente obtida.

O uso de um modelo contínuo para representar o solvente baseia-se no tratamento eletrostático clássico para sistemas interagentes formulado por Born, Onsager e Kirkwood [66]. A energia total de uma molécula ou íon com uma dada geometria pode ser vista como

$$E_{total} = E_{soluto} + E_{solvatação} \tag{3.1}$$

Onde E_{soluto} é a energia da molécula isolada ou em fase gasosa. A energia de solvatação, $E_{solvatação}$, tem três componentes

$$E_{solvatação} = E_{ele} + E_{dis} + E_{cav} \tag{3.2}$$

E_{ele} é a energia de ligação soluto-solvente proveniente da interação de multipolos permanentes e induzidos, E_{dis} é a energia de interação resultante das interações de dispersão e E_{cav} é a energia requerida para a formação de uma cavidade no solvente para acomodar a molécula do soluto. Os dois primeiros termos na equação (3.2) acima são negativos para interações atrativas enquanto que o último termo é sempre positivo. Cada um destes termos pode depender parametricamente de grandezas que variam como uma função da geometria e/ou conformação molecular.

O cálculo de E_{ele} é desenvolvido tomando-se um íon dipolar com carga Q e com momento de dipolo elétrico total *m* no centro de uma esfera de raio efetivo *a* embebida no solvente. O solvente é representado como um dielétrico polarizável contínuo de constante dielétrica ε. O soluto induz um campo de reação $\mathbf{E}_R$ no solvente que então age de volta sobre o soluto, conforme esquematizado na figura (3.1).

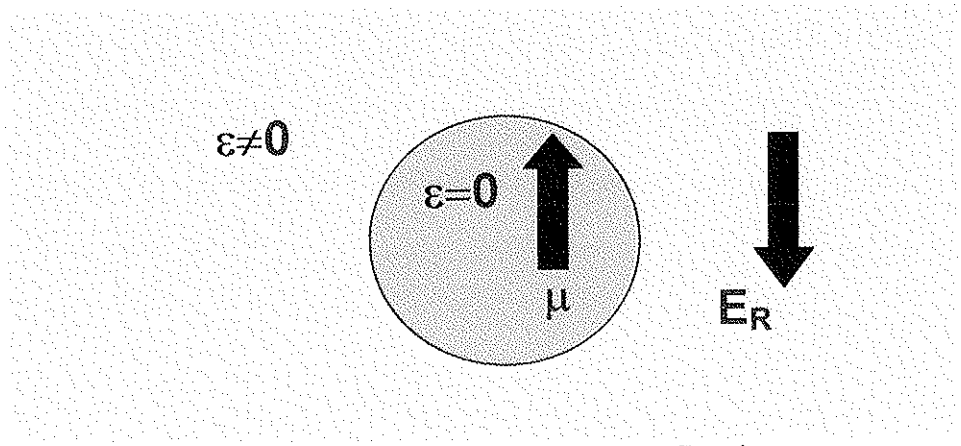

Figura 3.1: Campo de Reação Auto-Consistente.

Se a molécula do soluto é carregada, $E_{ele}^{(o)}$ é dada pelo termo de Born [66], escrito como

$$E_{ele}^{(o)} = \frac{1}{2}\frac{Q^2}{a}\left(1-\frac{1}{\varepsilon}\right) \tag{3.3}$$

com o campo de reação dado por

$$\mathbf{E_R} = \frac{2(\varepsilon-1)m}{(2\varepsilon-1)a^2} \tag{3.4}$$

tanto m como a dependem da conformação do sistema, m é calculado a partir da função de onda do soluto e a é a raio molecular da cavidade obtido ao igualar-se o volume molecular ao de uma esfera, que esta relacionado a densidade molecular.

$$a = \left(\frac{3}{4\pi}V\right)^{1/3} \tag{3.5}$$

O volume molecular é estimado a partir das coordenadas cartesianas dos átomos do soluto.

A energia de dispersão pode ser estimada usando-se

$$E_{dis} = \frac{\rho}{2}\int_0^\infty v^{ef}(r)g^2(r)4\pi r^2 dr \tag{3.6}$$

onde ρ é a densidade do solvente, v^{ef} é função potencial efetiva de pares para a interação soluto-solvente e $g^{(2)}(r)$ é uma função de distribuicão radial do solvente ao redor do soluto[1].

---

[1] No nosso estudo de modelo discreto de solvente, detalharemos as definições destas funções.

Por simplicidade, $g^{(2)}(r)$ é tomada como sendo zero para $r < a$ e igual a um para $r > a$. A energia de dispersão pode também ser determinada a partir do fato conhecido experimentalmente de que quanto maior a molécula, maior sua energia de dispersão e que esta é proporcional ao volume da molécula, por causa da polarizabilidade [72]

$$E_{dis} = cV \tag{3.7}$$

onde V é o volume molecular e c é um fator de proporcionalidade.

A energia de cavitação, E_{cav} é estimada da área da superfície da cavidade e da tensão superficial do solvente, γ, como sendo (3.8)

$$E_{cav} = f4\pi a^2\gamma$$

Onde f é um fator que relaciona dimensões macroscópicas com microscópicas.

Esta elaboração do modelo de dielétrico contínuo pode ser também ser definida em termos do operador de Fock. O campo de reação auto-consistente, aqui restrito ao termo de dipolo por simplicidade , é dado por uma equação de Fock modificada,

$$F' = F_o - \mu \bullet g \bullet \langle\phi|\mu|\phi\rangle \tag{3.9}$$

Onde F_o é o operador de Fock para um cálculo em fase gasosa, μ é o momento de dipolo elétrico do solvente contínuo, ϕ é a função de onda que descreve a molécula do soluto isolada e g é o termo de Onsager, dado por

$$g = \frac{(\varepsilon + 1)}{(2\varepsilon - 1)} a^{-3} \tag{3.10}$$

A elaboraração de um modelo de absorção de um fóton como um processo instântaneo em um cálculo CI é descrito na referência [71]. A diferença entre elaborar um modelo para interação entre o estado fundamental relaxado do solvente e uma absorção instantânea de um fóton usado em um cálculo CI-SCRF é mostrado na figura (3.2). As teorias SCRF tem a aproximação adicional de que é permitido que somente a polarização eletrônica do solvente reaja à absorção do fóton, como ilustrado na figura abaixo.

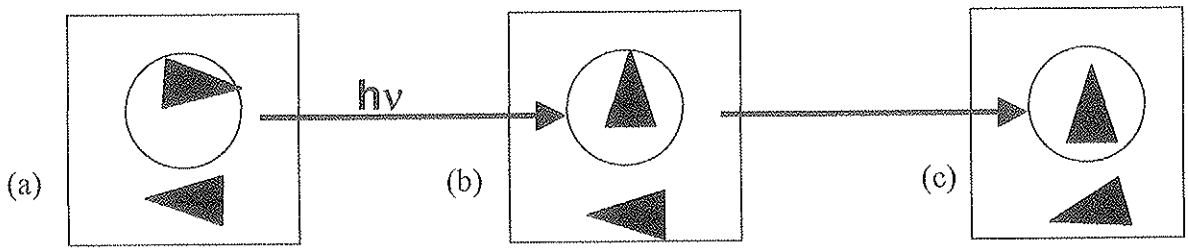

Figura 3.2

(a) Soluto no estado fundamental e campo de reação relaxado.

(b) Soluto no estado excitado e o campo de reação ainda relaxado, como no estado fundamental do soluto.

(c) Soluto no estado excitado e o campo de reação eletronicamente relaxado, somente a relaxação dos elétrons do solvente é permitida.

3.2 Modelo Discreto de Solvente.

3.2.1. Introdução.

O método SCRF descrito na seção anterior teve um razoável sucesso [68, 73]. Todavia, começou a ficar claro que modelos onde o soluto e o solvente são representados por funções de onda separadas que não apresentam *overlap* entre si era uma aproximação por demais pobre em alguns casos [69, 74]. Estudos de efeito solvente envolvendo a interação do soluto com solvente doador de prótons (os solventes próticos) quase sempre resultam em ligações de hidrogênio. Portanto, desprezar a superposição das densidades eletrônicas dos dois subsistemas é difícil de justificar. Uma dificuldade similar aparece em absorções onde temos transferência de elétron do soluto para o solvente ou vice-versa [75]. Finalmente, os modelos SCRF descartam totalmente a possibilidade de efeitos de *exchange* entre o soluto e o solvente. Uma tentativa de contornar estas dificuldades é explicitar algumas poucas moléculas do solvente em cálculos quânticos [71]. Embora este método chamado de supermolecular (com a supermolécula significando o soluto mais uma ou duas moléculas do solvente) inclua alguns importantes efeitos de curto alcance entre o soluto e o solvente ele ainda peca no ponto que em uma representação realista de uma solução (ou líquido) não há somente uma, mas um grande número de estruturas de supermoléculas igualmente prováveis, sendo um líquido um sistema dinâmico e com suas estruturas condicionadas a mudanças à temperatura.

Mais recentemente, métodos de simulação computacional tem se tornado uma ferramenta muito difundida no tratamento de sistemas líquidos. Logo, a idéia de gerar estruturas do líquido composto por uma molécula do soluto rodeada por várias moléculas do solvente se tornou muito útil. Todavia, como estes são sistemas moleculares grandes, compostos de centenas de moléculas, um cálculo quântico completo é, na grande maioria das vezes, impraticável. A dificuldade vem do fato que o líquido tem várias estruturas

diferentes e equiprováveis envolvendo as suas centenas de moléculas, logo, deve-se fazer algum tipo de média sobre *ensemble*, o que implica num grande número de cálculos quânticos.

Métodos de simulação de Monte Carlo e Dinâmica Molecular tem sido empregados para obter-se efeitos de solvente, principalmente deslocamentos de bandas no espectro de absorção no ultravioleta. Tratando o soluto quânticamente e aproximando o solvente por potenciais clássicos [76], estes métodos apresentam alguns problemas quando comparados com resultados experimentais, principalmente por não descrever efeitos de indução-polarização satisfatoriamente, além de desprezar completamente as forças de dispersão de London.

Neste trabalho utilizamos o método sequencial Monte Carlo-Mecânica Quântica para obtermos informações sobre a interação soluto-solvente a fim de observarmos o efeito de solvente sobre o deslocamento solvatocrômico e as hiperpolarizabilidades de dipolo de moléculas orgânicas. Primeiramente utilizamos o programa DICE [77], desenvolvido no nosso grupo de pesquisa no IFUSP, para uma simulação de Monte Carlo (MC) líquido soluto-solvente, mantendo o solvente como uma molécula rígida. Durante a simulação, estruturas moleculares são obtidas e separadas. Estas estruturas são posteriormente utilizadas em cálculos quânticos. Como uma simulação MC envolve milhares de passos para obter-se as médias termodinâmicas, um procedimento teve que ser desenvolvido para reduzir o número total de estruturas a serem utilizadas nos cálculos quânticos [78]. Para tanto, é utilizado o conceito de tempo de correlação. Portanto, ao invés de realizar um cálculo quântico para cada estrutura gerada na simulação MC, tal cálculo é feito somente sobre algumas estruturas pouco correlacionadas sem comprometer o resultado final, obtido com uma média sobre todos os resultados quânticos.

3.2.2. Simulação de Monte Carlo.

O programa DICE utiliza o algoritmo de Metropolis [79] e condições de contorno periódicas numa caixa cúbica. No nosso caso, utlizamos um *ensemble* NVT. O volume da caixa cúbica é determinado pela densidade do solvente e em todos os casos a temperatura é mantida fixa em T=298 K durante toda a simulação. As moléculas são rígidas, sendo utilizadas suas estruturas de equilíbrio e a interação intermolecular é dada pelo pontencial

de Lennard-Jones [80] com um termo adicional de Coulomb. A interação eletrostática é muito importante para sistemas que envolvem ligações de hidrogênio. Assim, o potencial intermolecular é dado por

$$U_{ab} = \sum_{i}^{a}\sum_{j}^{b} 4\varepsilon_{ij}\left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}}\right)^{6}\right] + \frac{1}{4\pi\varepsilon_o}\frac{q_i q_j e^2}{r_{ij}} \tag{3.11}$$

onde Σ^a denota a soma sobre todos os átomos da molécula a, Σ^b é a soma sobre todos os átomos da molécula b, $\varepsilon_{ij} = (\varepsilon_i\varepsilon_j)^{1/2}$, $\sigma_{ij} = (\sigma_i\sigma_j)^{1/2}$ e σ_i , ε_i e q_i são parâmetros do átomo i. Os parâmetros do potencial intermolecular para os sistemas estudados neste trabalho são todos bem conhecidos na literatura [81].

A fim de se obter os parâmetros da parte coulombiana do potencial, existem diversos métodos propostos [110], visto que a carga de um átomo em uma molécula não é definida como um valor esperado. Utilizaremos aqui o método CHELPG [111] (*Charges from Electrostatic Potential Grid*), corrente na literatura e presente em grande parte dos programas de química quântica hoje utilizados.

A configuração inicial do líquido é gerada aleatoriamente considerando a posição e orientação de cada molécula. Uma nova configuração, ou um novo passo de MC, é gerado

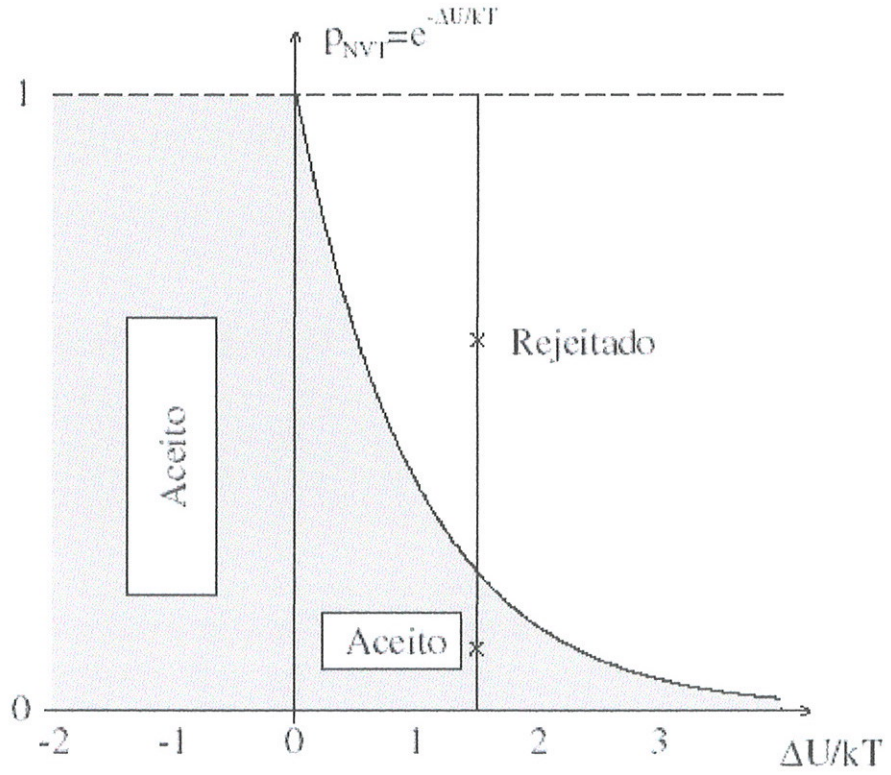

Figura 3.3: O algoritmo de Metrópolis

após **todas** as moléculas sequencialmente transladarem em todas as direções cartesianas e também após rotacionarem em relação a um eixo aleatoriamente escolhido (alguns autores usam a notação de multiplicar esta nossa definição de passo de MC pelo número total de moléculas envolvidas na simulação [81]).

A aceitação de cada movimento é regida pelo algoritmo de Metropolis [67], utilizando uma distribuição de probabilidades de Boltzmann, conforme visto na figura (3.3). No caso prático de uma simulação no ensemble NVT, temos que se uma molécula é movida para uma nova posição e a energia do sistema diminui ($U_{nova} < U_{anterior}$) então esta nova configuração é sempre aceita. Porém, se esta nova posição provoca um aumento de energia ($U_{nova} > U_{anterior}$) então um número aleatório ξ entre 0 e 1 é gerado e se este número for menor ou igual a probabilidade de transição

$$\pi_{nova,anterior} = \exp[-(U_{nova} - U_{anterior})/KT)] = \exp(-\Delta U / KT) \quad (3.12)$$

a nova configuração é aceita, apesar da energia ter aumentado. Contudo, se ξ for maior que a probabilidade de transição, a nova posição é rejeitada.

O deslocamento máximo de cada molécula é autoajustado após 50 passos de MC para permitir uma taxa de aceitação ao redor de 50%. A simulação completa do líquido envolve uma etapa de termalização entre 2000 e 3000 passos de MC que é seguida por uma etapa de ~50000 passos de MC, onde as configurações a serem colhidas para o posterior cálculo quântico são geradas e armazenadas. Propriedades termodinâmicas e funções de distribuição radiais de pares são obtidas também nesta etapa.

A RDF, função de distribuição radial de pares, pode ser obtidas experimentalmente por difração de raio-x e nêutrons [87] e espalhamento de raios-X [88]. Ela fornece a probabilidade de encontrar um par de átomos a uma distância *r*, relativa a probabilidade esperada para um sistema de mesma densidade e uma distribuição totalmente aleatória (gás ideal). A figura (3.4) é um exemplo de função de distribuição radial de pares (RDF). O valor médio da energia numa simulação de MC é dado pela média sobre uma cadeia de tamanho *l* dos valores obtidos instantaneamente para as configurações:

$$\langle E \rangle_l = \frac{1}{l}\sum_i^l E_i \quad (3.13)$$

A RDF está ilustrada na figura (3.4) abaixo. O átomo X no centro da figura é o centro a partir do qual calcularemos a RDF. No gráfico vemos o número de vizinhos do

átomo X em função da distância medida radialmente a partir de sua posição. A região A marcada no gráfico mostra o pico que é chamado de primeira camada de solvatação, que pode representar uma ligação de hidrogênio, dependendo do solvente. A região B é a segunda camada de solvatação do líquido ao redor de X. Note que a intensidade dos picos tende a diminuir, até que se tenha uma estrutura isotrópica do líquido a valores de r suficientemente grandes. Os efeitos de curto alcance são analisados tomando a primeira camada de solvatação, enquanto os efeitos de longo alcance são tomados a partir das camadas de solvatação posteriores e também das moléculas do solvente mais distantes do soluto, quem compõe os efeitos de *background* do líquido.

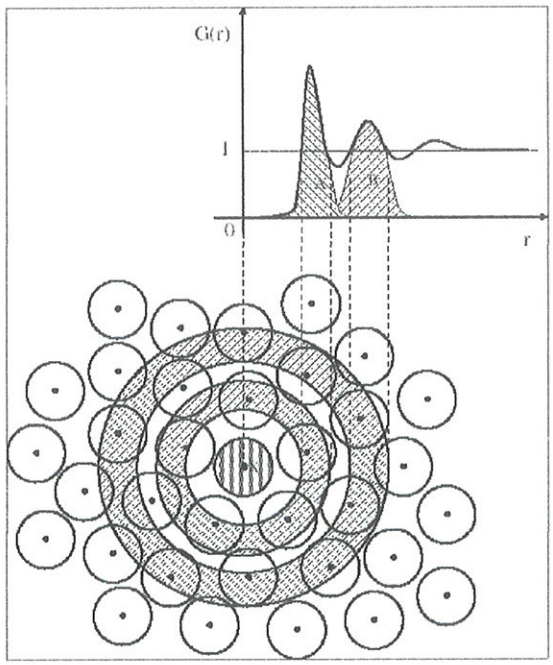

Figura 3.4: Cálculo de RDF

Matematicamente, $g_{ij}(r)$, a RDF entre os pares i e j, pode ser calculada por [67]:

$$g_{ij}(r) = \frac{N_{ij}(r, r+\Delta r)}{4\pi r^2 \Delta r \rho_j} \tag{3.14}$$

onde r é a separação entre os pares, $N_{ij}(r+\Delta r)$ é o número médio de átomos j encontrados numa camada esférica entre r e $r+\Delta r$ e centrada no átomo i; $4\pi r^2 \Delta r$ é o elemento de volume da camada esférica e ρ_j é a densidade média de átomos j no líquido. Como $g_{ij}(r)$ descreve a variação na distribuição dos átomos j em relação a distribuição vista em um gás ideal, a

grandes distâncias $g_{ij}(r)$ tende a 1, haja vista que um líquido é um sistema que apresenta uma estrutura local, mas que globalmente aproxima-se de um gás ideal.

Quando se calcula uma RDF, observamos máximos e mínimos nesta função. Cada região entre os picos, determinada pelo valor do mínimo local da função, forma uma camada de solvatação. Ao se integrar a equação (3.14) entre estes mínimos encontramos o número de vizinhos ou o número de coordenação C_{ij}:

$$C_{ij}(R_{12}) = \int_{R_1}^{R_2} g_{ij}(r)\rho_j 4\pi r^2 dr \tag{3.15}$$

Em uma simulação de MC com 50000 passos em princípio são geradas 50000 configurações. Torna-se pouco prático a realização de cálculos quânticos para todas estas estruturas com todas as moléculas representadas do solvente. A maioria dos métodos *ab initio* mais sofisticados apresentam dificuldades para a realização destes cálculos porque o número de funções base necessárias para uma descrição razoável de um sistema com tantos átomos torna-se impraticável com os atuais recursos computacionais. Em primeiro lugar, deve-se reduzir o número de moléculas do solvente a serem levadas em consideração no cálculo quântico. Isto é feito a partir da RDF. Se o motivo de interesse forem os efeitos de curto alcance, por exemplo, são incluídas as moléculas da primeira camada de solvatação. Tal redução já coloca os cálculos quânticos passíveis de resolução por métodos semiempíricos. Em seguida, deve-se reduzir o número de configurações geradas pelo MC que serão utilizadas no cálculo quântico e por fim terem os seus resultados incluídos no cálculo das propriedade médias do sistema soluto+solvente. Para um número *l* de estruturas de MC necessárias para a média sobre o *ensemble*, devemos mostrar como pode-se reduzir dramaticamente o número de todas as configurações necessárias para o cálculo das propriedades médias do líquido, sem que esta redução do número de configurações prejudique a fiabilidade da média calculada. Para isso devemos incluir o conceito de função de auto correlação. Para uma cadeia de tamanho *l*, esta função é definida por

$$C(t) = \frac{\langle E_i E_{i+t} \rangle_{l-t} - \langle E_i \rangle_{l-t} \langle E_{i+t} \rangle_{l-t}}{\langle E^2 \rangle_l - \langle E \rangle_l^2} \tag{3.16}$$

onde "tempo" *t* é medido em unidades de passos de MC.

O tempo de correlação T é obtido de

$$T = \int_{o}^{\infty} C(t)dt \tag{3.17}$$

Para processos Markovianos pode-se mostrar que [83]

$$C(t) = \exp(-t/T) \tag{3.18}$$

Portanto, calculando C(t) da equação (3.16) e fitando-o numa função exponencial como na equação (3.18) dará T para a simulação. Configurações obtidas entra passos de MC menores que T são fortemente correlacionadas entre si e não fornecem nova informação estatística relevante. Então aqui, neste trabalho, consideramos que configurações obtidas após $2T$ passos de MC são descorrelacionadas (na realidade são 85% descorrelacionadas). Assim, usando apenas as configurações descorrelacionadas no nosso cálculo quântico facilita enormemente o trabalho de calcular as propriedades espectroscópicas e elétricas dos nossos compostos de interesse em fase solvatada, sem comprometer o resultado final [67].

Um ponto adicional a ser comentado é o efeito de superfície causado pelo fato de termos um pequeno número de moléculas em comparação à um líquido real. Os efeitos de superfície provocados pela interação com as moléculas com as paredes da caixa são evitados através da utilização do método das imagens, acoplado ao uso de condições de contorno periódicas. Neste método replica-se a caixa em todas as direções do espaço [67]. Dessa forma, uma molécula na borda da caixa não interage com as paredes e sim com outras moléculas que são réplicas das existentes na caixa original. A fim de impedir a interação da molécula consigo mesma, introduz-se um raio de corte impedindo a interação entre moléculas cuja distância de centros de massa seja superior ao raio de corte.

4. Efeitos de Solvente em Líquidos Moleculares.

Passemos agora à discussão dos resultados de efeitos de solvente nas propriedades elétricas e espectroscópicas de moléculas orgânicas aplicando o modelo discreto para descrever as interações soluto-solvente. No nosso caso, como estamos interessados em observar uma interação específica, a ligação de hidrogênio, a adoção do modelo discreto se faz indispensável, com todas as vantagens que já descrevemos anteriormente.

Para modelar bem a influência da ligação de hidrogênio nas propriedades acima citadas de moléculas orgânicas, escolhemos uma classe de moléculas bem representativa. As azinas (ou azabenzenos, na literatura mais antiga) são benzenos que tem seus radicais C-H substituídos por átomos de nitrogênio e servem de bom modelo para dois tópicos muito em voga atualmente. Primeiramente, por apresentarem no seu anel aromático uma nuvem de elétrons π deslocalizados, são passíveis de estudo de óptica não linear em geração de segundo harmônico [85]. Em segundo lugar, por suas semelhanças com as bases nitrogenadas que compõe o DNA das células, o estudo em solução dessas moléculas enfocando a ligação de hidrogênio pode ajudar na compreensão da relevância desta interação específica em alguns processos biológicos [46]. Quanto aos solventes, a escolha recaiu sobre solventes polares (água, clorofórmio) e apolares (tetracloreto de carbono). Por solvente polar denominamos aquele que possui momento de dipolo elétrico permanente. O estudo da interação de moléculas polares ou apolares com solventes dos tipos já citados, envolvendo aí a estrutura do líquido resultante, tem sido alvo de constante interesse ultimamente [86].

Nosso estudo seguirá a seguinte orientação: começaremos estudando a estrutura do líquido, através de formação de ligações de hidrogênio e de suas camadas de solvatação. Neste trabalho vamos considerar apenas aquelas existentes entre o solvente e o sítio específico doador de elétrons do soluto, no nosso caso, os nitrogênios das azinas. Após isso, trabalharemos o solvatocromismo resultante da interação soluto-solvente, e, como, esta mesma interação é responsável por variações na primeira hiperpolarizabilidade de dipolo do soluto, que também será discutida para cada sistema.

4.1 Piridina

4.1.1 Simulação de Monte Carlo e Estrutura do Líquido

A piridina é um benzeno monosubstituído e é a azina mais simples. Desenvolvemos a simulação de MC utilizando três solventes diferentes: água, clorofórmio e tetracloreto de carbono. Todas as simulações foram feitas no *ensemble* NVT.

A primeira simulação envolveu uma molécula de piridina e 343 de água a uma temperatura de 298 K. O volume da caixa cúbica que contém o líquido é determinado pela densidade do solvente, neste caso a água (densidade = 0,998 g/cm^3). Os parâmetros utilizados no potencial de Lennard-Jones (cargas, ε, σ) foram obtidos na literatura [81]. Usualmente, e este é o caso, os grupos C-H são tratados, tanto em cargas como em parâmetros, conjuntamente, ou seja, como se fossem apenas um sítio. Isto é feito considerando-se o raio de van der Waals medido a partir do carbono seja maior que a distância C-H. No nosso trabalho fomos um pouco além e através do método CHELP-G obtivemos as cargas para todos os átomos da molécula do soluto. Na prática, isso significa incluir interação multipolar eletrostática no potencial, cujos resultados veremos adiante. Ao primeiro modelo chamaremos de modelo de 6 sítios e a este segundo, de 11 sítios. Para a água utilizamos o modelo SPC (*Single Point Charge*) também descrito na referência [81].

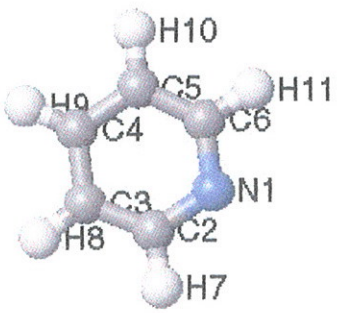

Figura 4.1: Piridina em sua geometria de equilíbrio

A geometria da molécula da piridina foi obtida no nível MBPT(2) com a base 6-311+G*. Optimizamos também o dímero piridina-água no mesmo nível de cálculo. Nenhuma mudança estrutural na piridina é observada. Na molécula de água, a ligação O-H participante da ligação de hidrogênio tem seu comprimento aumentado em 0.01 Å. A distância N...H é de 2.0 Å e o ângulo NOH tem o valor de 176°. Esta estrutura esta prevista nas referências [99, 100]. Utilizamos a geometria da piridina em fase gasosa em todas as simulações que tem a piridina como soluto nesta tese.

Sítio	q(e)	σ(Å)	ε(kcal/mol)
N1	-0.490	3.250	0.170
C2H7, C6H11	0.230	3.750	0.110
C3H8, C5H10	-0.030	3.750	0.110
C4H9	0.090	3.750	0.110

Tabela 4.1: Parâmetros LJ para a piridina (6 sítios)

Sítio	q(e)	σ(Å)	ε(kcal/mol)
N1	-0.707023	3.250	0.170
C2, C6	0.505813	3.750	0.110
C3, C5	-0.483756	3.750	0.110
C4	0.505813	3.750	0.110
H7, H11	0.007186	0.0	0.0
H8, H10	0.159585	0.0	0.0
H9	0.057567	0.0	0.0

Tabela 4.2: Parâmetros LJ para a piridina (11 sítios). Cargas obtidas pelo método CHELPG

Sítio	q(e)	σ(Å)	ε(kcal/mol)
O	-0.820	3.175	0.150
H	0.410	0.0	0.0

Tabela 4.3: Parâmetros LJ para a água (Potencial SPC)

Ligação	Distância(Å)
N-C	1.35
C2-C3	1.39
C3-C4	1.39
C-H	1.08
	Ângulo (graus)
CNC	116
NCC	124
C3C2H2	120
C2C3H3	120

Tabela 4.4: Piridina, geometria extraída do dímero piridina-água (MP2/6-311+G*)

Na etapa de termalização são dados 3000 passos de Monte Carlo (ou 1032000, como preferem alguns autores [81]), até que a energia do sistema estabilize (Fig. 4.2). Após isso, a última configuração obtida na etapa de termalização é tomada como passo incial para uma simulação de 50000 passos de MC, onde serão selecionadas as configurações relevantes para os cálculos quânticos. Calculando o tempo de correlação para este sistema, obtivemos que a cada 800 passos de MC as estruturas apresentam-se cerca de 85% descorrelacionadas, ou seja, obteremos cerca de 62 configurações descorrelacionadas para calcularmos as médias das propriedades moleculares, como relataremos mais adiante. Desta forma, utilizamos este tempo de correlação para todas as simulações nesta tese, para todos os solventes utilizados. A energia do sistema termalizou em –10,12 kcal/Mol (6 sítios) e –10,11 kcal/mol (11 sítios), respectivamente.

Podemos observar a estrutura do líquido em camadas de solvatação ao observarmos a figura (4.3), onde estão representadas as RDF's centradas no nitrogênio da piridina e que representam a distância entre este sítio e o hidrogênio mais próximo das moléculas de água. O fato de não termos tomado a RDF entre os centros de massa da piridina e das moléculas de água mais próximas, como também não escolhemos a RDF entre o nitrogênio da piridina e o oxigênio da água, é porque nosso principal interesse na estrutura do líquido é observar a formação de ligações de hidrogênio, melhor representada pela distância N...H. O pico inicial com máximo em r = 2,0 Å evidencia a formação de ligações de hidrogênio (HB) neste sistema [46, 89]. Integrando as curvas até r = 2.6 Å, posição do primeiro mínimo, obtemos um número de coordenação de 1.1 para o modelo de 6 sítios e de 1.5 para o modelo de 11 sítios. A explicação desta diferença

deve-se ao fato que no modelo de 11 sítios houve um rescalonamento de cargas onde a carga do nitrogênio aumentou, em módulo, conforme pode-se ver na tabelas (4.1) e (4.2).

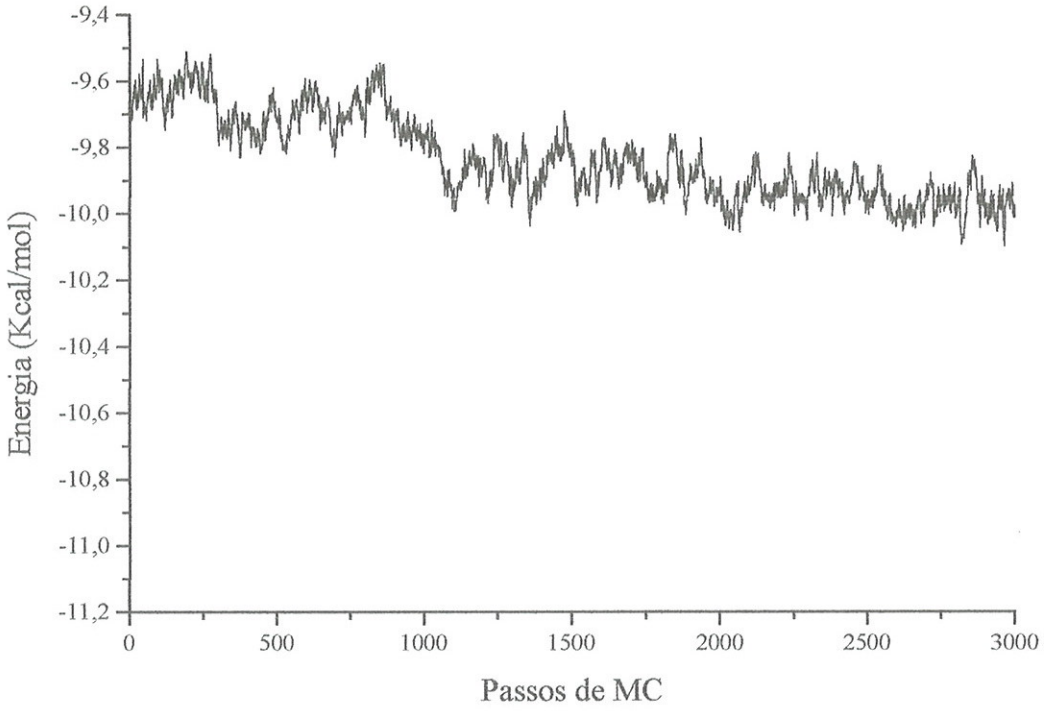

Figura 4.2: Etapa de termalização no MC

A primeira camada de solvatação no modelo de 6 sítios fecha-se no segundo mínimo (r = 6.35 Å) e a integração até este ponto demonstra que esta camada engloba cerca de 30 moléculas de água, incluindo-se as participantes da ligação de hidrogênio. No caso dos 11 sítios, a primeira camada de solvatação termina quando r = 6.75 Å e contém 42 moléculas do solvente. Isto está de acordo com o observado na referências [113, 116]. O número de moléculas de água na primeira camada de solvatação neste sistema é maior quando comparado a outros solventes [90] e aumenta a relevância das interações soluto-solvente de curto alcance, o que vem a ser um trunfo para o modelo discreto ao analisarmos os efeitos de solvente devidos às interações específicas como a ligação de hidrogênio, em comparação ao modelo contínuo (SCRF). Após a primeira camada de

solvatação, o comportamento das moléculas de água torna-se mais uniforme, com o valor da RDF tendendo a 1.

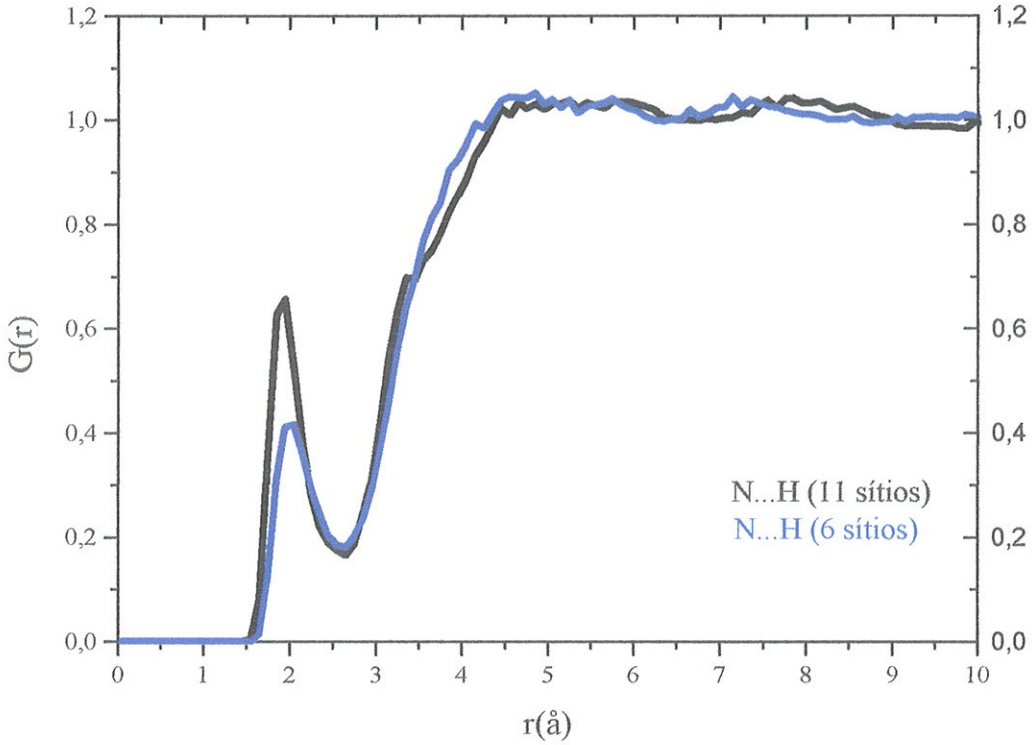

Figura 4.3: Função de distribuição radial de pares piridina-água

Através da integração do pico da RDF encontramos o número de moléculas que formam uma ligação de hidrogênio do tipo N...H, com o critério que a distância N...H deve estar ao redor de 2.0 Å [46]. Nas nossas simulações para os dois potenciais utilizados, este critério foi que a distância N...H deveria ser no máximo 2.6 Å. No entanto, devemos levar em consideração mais dois critérios. Primeiramente, outro critério ainda de caráter geométrico. A ligação de hidrogênio neste sistema surge devido ao *lone pair* de elétrons no nitrogênio da piridina e sua interação com a carga positiva no hidrogênio da água. Ou seja, temos uma ligação do tipo **N...H-O**. O ângulo formado por esta ligação não pode desviar-se mais do que 30°. Além deste critério, devemos observar que algumas moléculas de água ainda que obedeçam o critério do comprimento da ligação, apresentam uma energia de interação positiva com a piridina. Isto denota não ser

uma configuração com ligação entre a piridina e a molécula de água mais próxima. Este caráter pode ser observado na figura (4.4), onde ilustramos as energias de interação entre a piridina e água em uma configuração. Notamos que temos algumas moléculas de água que apresentam $R_{N...H}$ menor ou igual a 2.6 Å, mas contudo apresentam energia de interação positiva.

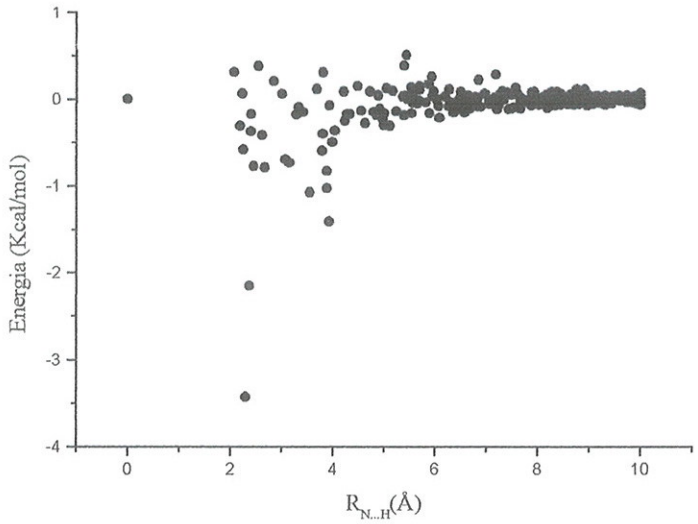

Figura 4.4

Ao fazermos as estatísticas sobre todas as configurações geradas pela simulação de MC, encontramos que no modelo de 6 sítios 76% das configurações passam pelo crivo dos três critérios acima citados, apresentando apenas uma HB e nenhuma configuração apresentando duas HB, ao passo que no modelo de 11 sítios todas as configurações obedecem aos critérios, e adicionalmente, 39% das configurações obedecem os mesmos critérios apresentando duas HB no nitrogênio da piridina. Um sumário da estatística das HB está na tabela (4.5).

	6 sítios	**11 sítios**
0 HB	24%	0%
1 HB	76%	61%
2 HB	0%	39%

Tabela 4.5: Estatística das HB no líquido piridina-água

Na simulação da piridina em clorofórmio ($CHCl_3$), utlizamos novamente uma molécula de piridina e 343 moléculas do clorofórmio. A densidade do líquido novamente foi tomada como sendo a do solvente (densidade = 1.418 g/cm^3) e os parâmetros para o potencial de Lennard-Jones foram retirados da literatura [81]. Neste caso utilizamos apenas o modelo de 6 sítios para a piridina por ser este o mais corrente na literatura, facilitando assim a comparação com outros resultados [113, 116].

Sítio	q(e)	σ(Å)	ε(kcal/mol)
Cl	-0.045	3.47	0.300
C	-0.050	3.80	0.075
H	0.185	0.00	0.000

Tabela 4.6: Parâmetros LJ para o Clorofórmio

Após uma etapa inicial de termalização com 3000 passos de MC, a energia do sistema estabilizou em –6.91 kcal/mol. Novamente para descorrelacionar as configurações utilizamos 800 passos, de modo que após a simulação envolvendo 50000 passos de MC, obtivemos 62 estruturas menos de 85 % descorrelacionadas para prosseguirmos os cálculos quânticos.

O clorofórmio é uma molécula polar, com momento de dipolo elétrico igual a 1,58 D. Embora exiba caráter menos polar que o da água (μ = 2.21 D), apresenta forte tendência a formação de HB [36]. A RDF para este sistema está representada na figura (4.5). Na curva que representa a distância do nitrogênio da piridina e o hidrogênio do clorofórmio (N...H) o pico com máximo em r = 2,2 Å demonstra claramente a existência de HB neste sistema. A região correspondente a este pico extende-se até a distância de 4,0 Å e fazendo a integração sob esta curva nesta região obtemos um número de coordenação de 1.48. Contudo, tal como fizemos com a água, aplicaremos também o outro critério geométrico, de caráter angular, e o critério energético. Na figura 4.6, onde estão representadas as 62 configurações extraídas do MC, mostramos que algumas das configurações na região do primeiro pico da RDF apresentam energia de interação positiva, ou seja, não caracteriza uma interação atrativa, o que já as descaracterizam com uma HB. Aplicando os critérios de caracterização de uma HB, chegamos ao resultado de que 60% das configurações apresentam uma ligação de hidrogênio (tabela 4.7)

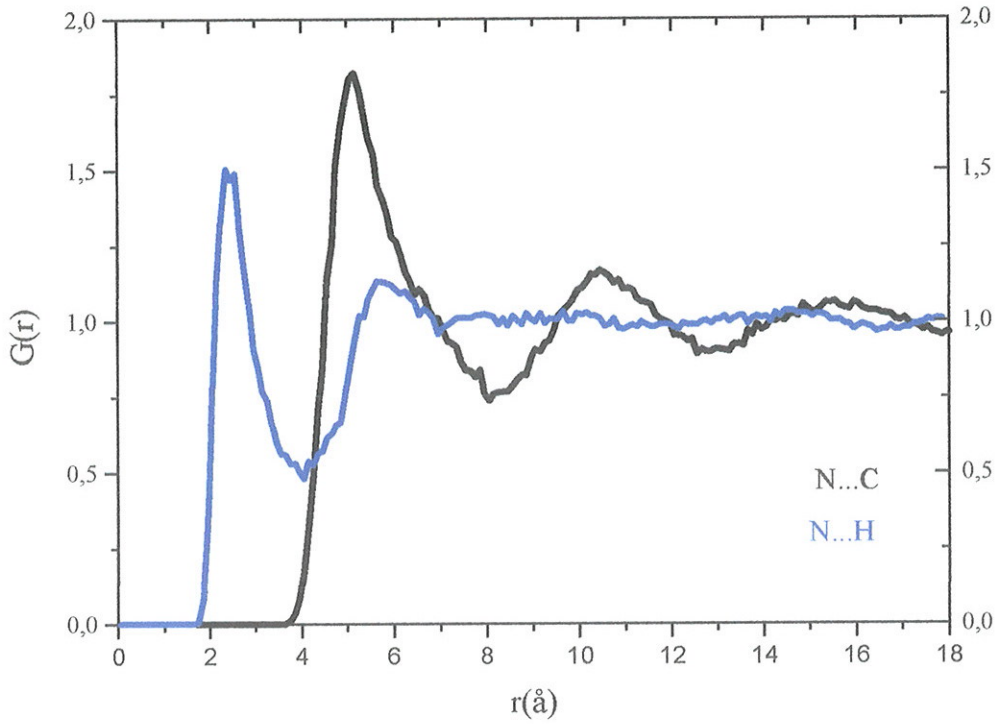

Figura 4.5: RDF do sistema Piridina-Clorofórmio

A diferença do comportamento do líquido em relação àquele visto na água baseia-se no fato de que mesmo o número de coordenação de moléculas de clorofórmio ao redor do nitrogênio da piridina sendo maior do que o obtido na água, o clorofórmio forma menos HB com a piridina. A interação das moléculas de água entre si próprias é mais forte do que aquela entre as moléculas do clorofórmio. Este fato permite que a água no seu estado líquido preserve a sua própria estrutura líquida, com as moléculas de água formando HB entre si [37], a longo alcance mais facilmente que o clorofórmio. Assim, a presença do soluto embebido em moléculas de água distorce menos a ordem do líquido a longo alcance do que no caso do clorofórmio. Assim, como as moléculas de clorofórmio estão menos ligadas entre si, elas orientam-se em maior número em direção a piridina. Contudo, a interação dipolar maior entre a água (que possui momento de dipolo elétrico maior que o do clorofórmio) e a piridina favorece a atração e um maior número de ligações de hidrogênio.

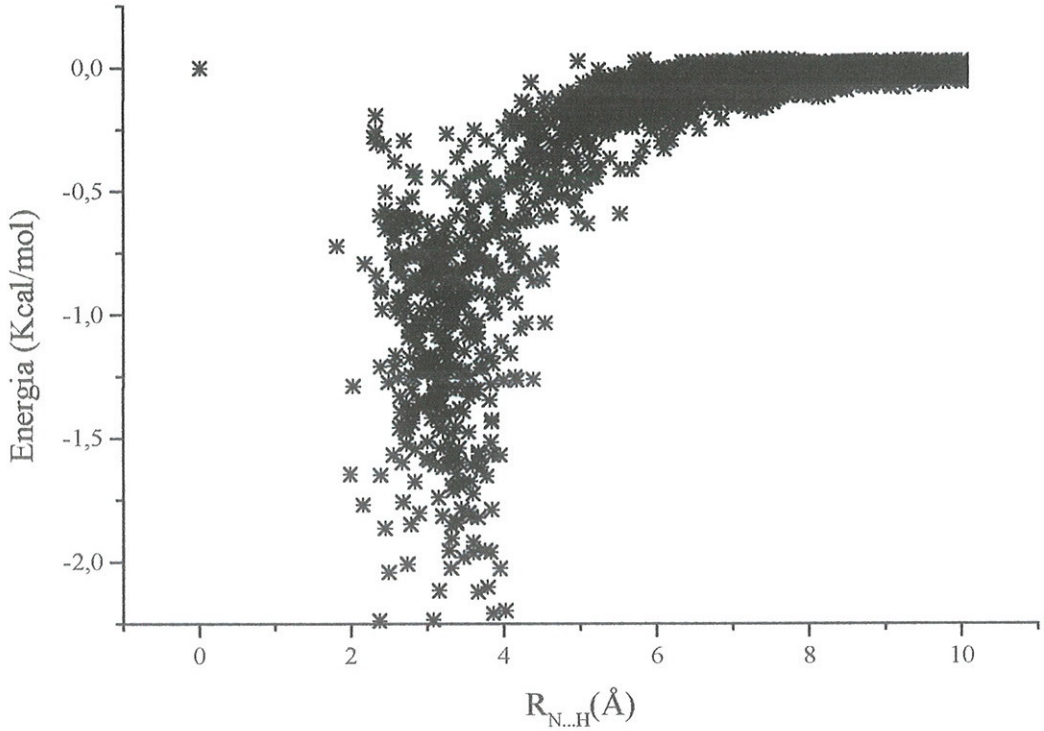

Figura 4.6

# de HB	% de configurações
0 HB	40%
1 HB	60%
2 HB	0%

Tabela 4.7: Estatística das HB no líquido piridina-clorofórmio

Analizando a RDF N...H na figura (4.5) notamos, que, após o primeiro pico que evidencia a existência de HB, a existência de mais um mínimo local ao redor 6,95 Å, que é o ponto onde termina a primeira camada de solvatação. Integrando-se a RDF até este ponto, encontramos que esta primeira camada neste sistema contém 10 moléculas de clorofórmio, incluindo aquela que participa da HB. Após isso, não há mais o registro do surgimento de estruturas, formando o resto das moléculas do solvente o chamado *background* para as interações soluto-solvente. A curva N...C também apresenta um pico evidenciando ligações de hidrogênio, a maior distância na figura entre os dois picos deve-

se a, além da distância C-H na molécula de clorofórmio, ao fato das RDF´s estarem centradas em sítios diferentes. Nesta curva a estratificação do líquido em camadas de solvatação é mais aparente. Existem 10 moléculas de clorofórmio na primeira camada de solvatação, incluindo aquela envolvida na ligação de hidrogênio com a piridina.

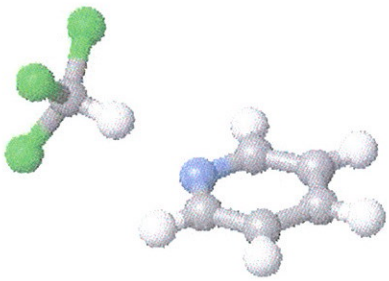

Figura 4.7: Ligação de Hidrogênio entre o clorofórmio e a piridina.

Passaremos agora ao estudo de um solvente não doador de prótons e apolar, o tetracloreto de carbono (CCl_4). Nesta simulação adotamos o mesmo procedimento, ou seja, uma termalização incial de 3000 passos, seguida de uma simulação de 50000 passos de MC. A energia do sistema estabilizou em torno de –7.81 Kcal/mol. Como o tempo de correlação continuou sendo de 800 passos MC, no final obtivemos 60 configurações descorrelacionadas. Os parâmetros LJ para a piridina são os de 6 sítios e para o CCl_4 são os mesmos encontrados na referência [81]. Como o solvente tem os átomos de cloro com cargas negativas, não é de se esperar a formação de ligação de hidrogênio com o nitrogênio do soluto. A análise da RDF (fig 4.8) confirma esta característica. Lá estão representadas as RDF's tendo como parâmetro as distâncias N...Cl e N...C.

Sítio	q(e)	σ(Å)	ε(Kcal/mol)
C	1.2	4.6	0.101632
Cl	-0.3	3.5	0.203264

Tabela 4.8: Parâmetros LJ para o CCl_4

Observando a curva referente a N...C observamos um pico com máximo em torno de 6,0 Å, o que indica uma grande concentração de moléculas do solvente no intervalo de 4.0 a 8.0 Å. Mas isto não pode ser considerado uma interação específica do mesmo caráter da ligação de hidrogênio, já que a posição do pico está em 5.0 Å, o que já não obedece o critério geométrico do comprimento de uma HB. Além disso, a HB se refere a um dos átomos mais externos da molécula, o que não é o caso do carbono, que é o átomo central do CCl_4. Finalmente, os átomos mais externos, os cloros, tem carga negativa, apresentando uma interação eletrostática repulsiva com o *lone pair* com o nitrogênio da piridina. Isto fica ainda mais evidente ao analisarmos a curva N...Cl , onde nenhum pico inicial é notado.

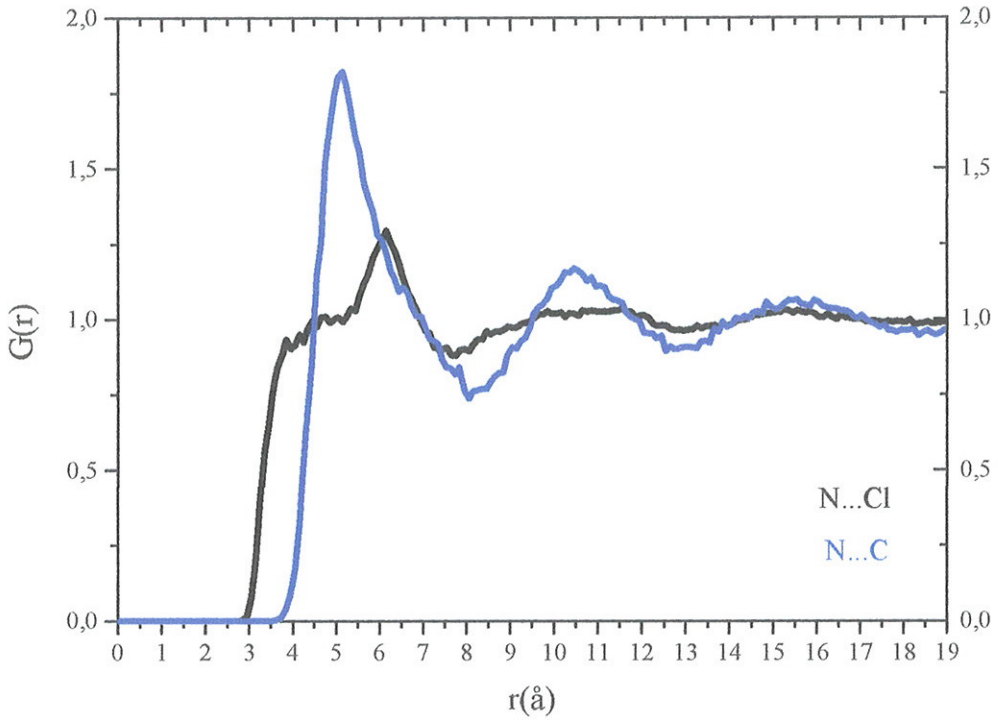

Figura 4.8: RDF do sistema piridina-CCl_4

Integrando a curva N...C no intervalo de 4,0 a 8,0 Å, obtemos um número de coordenação de 13 moléculas de CCl_4 relacionadas ao nitrogênio da piridina, formando assim a primeira camada de solvatação. O segundo mínimo local fornece a posição onde termina a segunda camada de solvatação, que engloba mais 41 moléculas. Na figura 8 temos um aspecto da interação da piridina com uma molécula próxima de CCl_4, com o

átomo de cloro mais próximo do nitrogênio a uma distância mínima do nitrogênio de 3,5 Å.

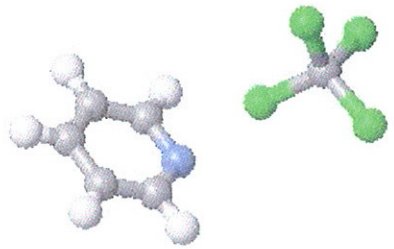

Figura 4.8: Piridina e uma molécula de CCl_4 próxima.

Na tabela abaixo temos um resumo do estudo da interação da piridina nos três líquidos aqui estudados. As energias de interação foram obtidas do potencial de Lennard-Jones + Coulomb, sem ter sido feito um cálculo quântico. O percentual de pontes por sítio já é tomado após levar em consideração os critérios energético e geométricos.

Solvente	0HB	1HB	2HB	Energia (Kcal/mol)
Água (6 sítios)	24%	76%	0%	-2.997
Água (11 sítios)	0%	61%	39%	-2.980
Clorofórmio	40%	60%	0%	-3.134
CCl_4	0%	0%	0%	-0.047[A]

Tabela 4.9: Resumo das HB

[A]Média calculada com todos as configurações, tomando apenas a molécula de CCl_4 mas próxima do nitrogênio

4.1.2. Deslocamento Solvatocrômico

Passemos agora a discussão dos resultados do deslocamento do primeiro pico no espectro de absorção ultravioleta (UV) da piridina devido à presença de um meio solvente.

Os primeiros estudos referentes a importância da ligação de hidrogênio no espectro de absorção de moléculas orgânicas remontam à década de 50, com o trabalho de Kasha [91], que a partir das observações experimentais de McConnell [92], empiricamente tentou relacionar a natureza do solvente com a magnitude do deslocamento dos picos no espectro de absorção. Mais adiante, Brealey e Kasha [93] observaram a importância das ligações de hidrogênio no deslocamento para o azul (*blue shift*) nos picos de absorção do espectro UV. Bayliss e McRae [94] interpretaram o fenômeno no âmbito das forças intermoleculares, mas coube a Pimentel [95] uma explicação mais completa, baseando-se no princípio de Frank-Condon. O efeito ocorre da seguinte forma: as distâncias e orientações de equilíbrio das moléculas do solvente ao redor do soluto são ditadas pela energética da solvatação. Se a molécula do soluto sofre uma transição eletrônica, a distribuição do solvente ao redor do soluto na configuração inicial não necessariamente será a mais estável após a transição, podendo inclusive ter caráter repulsivo. Pelo princípio de Frank-Condon, as moléculas do solvente não podem sofrer reorientação *durante* a transição eletrônica, assim, esta mudança na energia envolvendo o soluto e o solvente resultará numa mudança na energia de separação entre os dois estados eletrônicos envolvidos na separação, ou seja, teremos um deslocamento solvatocrômico. O papel da ligação de hidrogênio pode ser bem entendido ao observarmos o que ocorre com as azinas. O primeiro pico de absorção destas moléculas é uma transição $n \rightarrow \pi^*$ (conforme descrito na seção 2.9.1) que desloca o *lone pair* do átomo de nitrogênio para a nuvem π acima dos carbonos, diminuindo a densidade eletrônica no nitrogênio no plano do anel e aumentando a densidade de elétrons π da molécula por um elétron. Embora isto também possa resultar num aumento da densidade eletrônica π no próprio nitrogênio, o efeito líquido desta excitação é deixar o nitrogênio positivamente carregado no estado excitado por causa da deficiência de elétrons no orbital σ (no plano do anel). Isto resulta que o nitrogênio da piridina no estado excitado não se comporta mais como um sítio receptor de prótons. Logo, no estado excitado, as ligações de hidrogênio em líquidos que tem as azinas como soluto são desfeitas [96]. Assim, em sistemas como piridina-água, que apresentam HB, a transição $n \rightarrow \pi^*$ tem um *blue shift* correspondente a energia de formação da HB somada a energia de desestabilização devida ao princípio de Frank-Condon, que neste caso ocorre devido ao fato da energia do

estado fundamental baixar mais que a do estado excitado. Um outro ponto de vista é que a maioria das moléculas que possuem *lone pairs* tem momentos de dipolo apontando na direção do *lone pair*. A excitação do orbital onde está o *lone pair* para o orbital delocalizado π^* geralmente reduz drasticamente o valor do momento de dipolo da molécula. Como o estado que tem o maior valor do dipolo estabiliza mais sua energia, temos que o estado fundamental estabiliza mais do que o estado excitado e assim temos um *blue shift* [71]. No caso das azinas, *blue shifts* da ordem de 3000 cm^{-1} são comuns [96, 97]. Assim, no caso de solventes apróticos, que não apresentam HB, o uso de modelos contínuos de solvente pode explicar os deslocamentos solvatocrômicos de moléculas polares [71]. O outro tipo de transição, $\pi \rightarrow \pi^*$, o estado excitado estabiliza mais do que a do estado fundamental, diminuindo assim a diferença de energia da transição, ocasionando portanto um *red shift*. Em termos de momento de dipolo, isto pode ser interpretado pelo fato do estado excitado ter momento de dipolo maior do que o estado fundamental. No caso de sistemas apolares o *red shift* da transição $\pi \rightarrow \pi^*$ é devido a interação de dispersão. Este tipo de transição, contudo, não será estudada neste trabalho.

Posteriormente estudaremos a pirazina, uma molécula que tem momento de dipolo nulo tanto no estado fundamental como no excitado, de modo que deslocamentos solvatocrômicos muito pequenos são observados com solventes apróticos. Contudo, quando ocorre a formação de HB entre o solvente e o soluto, um *shift* considerável é observado. Assim, o modelo discreto surge como uma boa maneira de obtermos respostas corretas quando aparecem interações específicas como HB no sistema.

No nosso caso, calculamos inicialmente a frequência de transição da piridina isolada (geometria em fase gasosa) e encontramos um valor de 33650 cm^{-1}, para um resultado experimental de ~33300 cm^{-1} [97]. Após isso, procedemos aos cálculos quânticos, de acordo com os métodos semiempíricos já descritos anteriormente. Em todos os cálculos, tanto em fase gasosa como nos diferentes tipos de solvente utilizamos o mesmo tamanho para o CI, a saber 9 x 8 (9 orbitais ocupados x 8 orbitais virtuais). O tamanho do CI foi mantido constante para evitar deslocamentos artificiais que ocorrem ao variarmos o tamanho de um CI incompleto. Devido ao teorema de Hyleraas-Undheim-McDonald [7], o acréscimo de raízes no determinante do CI diminui o valor numérico da energia dos níveis anteriores. Contudo, convém lembrar que o tamanho do CI foi

escolhido quando as propriedades de interesse apresentavam saturação em relação ao tamanho do CI, ou seja, o efeito de variação do tamanho do CI deixava de influenciar no resultado numérico.

Começando com a água, selecionamos em todas as configurações obtidas da simulação utilizando o modelo de 6 sítios, apenas a molécula do solvente mais próxima do sítio doador de HB (nitrogênio). Neste ponto, tem que ficar claro que todas as configurações foram incluídas no cálculo da média, mesmo aquelas em que não há a formação de HB, de acordo com os três critérios descritos anteriormente. Isto foi feito porque embora estejamos interessados na influência da HB, como extraímos as configurações da simulação de um líquido, este por ser um sistema dinâmico, tem que ter todas as estruturas formadas para efeitos de estatística. Mas como observamos da análise das configurações, a grande maioria das configurações apresentam HB, os resultados obtidos serão creditados majoritariamente aos efeitos desta interação específica. O passo seguinte foi incluir a segunda molécula mais próxima. E, finalmente, colocamos as configurações que envolviam a molécula do soluto mais a molécula de água mais próxima dentro de uma cavidade dentro de um dielétrico com constante dielétrica da água, para simular os efeitos de *bulk*. Para compararmos os resultados envolvendo a simulação do líquido, comparamos os deslocamentos solvatocrômicos nas mesmas condições com os calculados para um *cluster* envolvendo o dímero piridina-água. A estrutura do dímero foi obtida com uma optimização de geometria *ab initio* em um cálculo MBPT(2)/6-31+G*. Esta geometria da piridina obtida na optimização do dímero é que será utilizado nos cálculos quânticos no modelo de solvente discreto. Com esta geometria a transição $n \rightarrow \pi^*$ em fase gasosa é 35450 cm^{-1}.

Os resultados obtidos para o solvatocromismo da transição $n \rightarrow \pi^*$ da piridina em água são mostrados na tabela 4.10. Usando-se a estrutura optimizada para o dímero piridina-água, onde estas moléculas estão ligadas por uma HB, obtivemos um resultado de 1150 cm^{-1}. Acrescentando-se efeitos de longo alcance através de um dielétrico contínuo no modelo SCRF este valor muda para 1760 cm^{-1}. É interessante observar que estes dois resultados sofrem de precisão conceitual. Primeiro, o dímero optimizado piridina-água não representa a estrutura do líquido onde a molécula de água interage com as outras moléculas de água do líquido diminuindo a interação final piridina-água.

Segundo, o dipolo usado no SCRF se refere ao sistema piridina-água e não ao dipolo da piridina isolada. De fato, como também mostra a tabela 4.10, a piridina isolada no modelo SCRF leva a um *blue shift* de apenas 260 cm^{-1}, consideravelmente menor que os dois resultados anteriores. No caso do sistema líquido os efeitos de temperatura geram uma grande variedade de estruturas e deve ser levado em conta. Nossos resultados são obtidos usando-se uma média sobre 62 estruturas extraídas da simulação de Monte Carlo. Cada estrutura consiste da piridina e da água mais próxima ao átomo de nitrogênio. Nestas 62 estruturas, 46 das moléculas de água mais próximas são de fato ligação de hidrogênio. O resultado calculado para o solvatocromismo é de 121 cm^{-1}. Este resultado está mais próximo daquele obtido pelo método SCRF e mostra que os efeitos do líquido são marcantes comparados ao caso do *cluster*. Sem dúvida, o uso de modelos optimizados de *clusters* cromóforo-solvente não representa a situação do líquido. Sugere-se assim que o solvatocromismo devido à ligação de hidrogênio é importante, porém menor numericamente do que anteriormente previsto para o caso piridina-água [113]. O valor obtido de 121 cm^{-1} está bem abaixo daquele previsto experimentalmente de cerca de 2100 cm^{-1}. Portanto é de esperar que efeitos de maior alcance sejam necessários. Neste estágio achamos conveniente calcular o solvatocromismo devido à primeira camada de solvatação, que consiste de 30 moléculas de água. Repetindo o procedimento anterior com as 62 estruturas de Monte Carlo consistindo de uma molécula de piridina e 30 moléculas de água, obtivemos um solvatocromismo de 700 cm^{-1}. Note que este resultado inclui os importantes efeitos de polarização do solvente sobre o soluto e do soluto sobre o solvente.

Do ponto de vista de cálculos *ab initio* algumas precauções devem ser tomadas. Normalmente o cálculo de espectros moleculares são realizados em nível superior ao CIS. Entretanto, no caso do solvatocromismo, onde o número de moléculas explícitas do solvente pode variar, há que se evitar métodos que não sejam extensivos. Portanto CIS é de fato um bom método de cálculo. Nosso resultado *ab initio* CIS/6-31+G* dá um solvatocromismo de 2200 cm^{-1} para a transição $n \rightarrow \pi^*$. Isto mostra que os resultados do *cluster* não são consequência do INDO/CIS e os mesmos resultados são obtidos com CIS/6-31+G*.

Líquido	$\Delta\nu$ (cm^{-1})
1 H_2O	121±30
1 H_2O+SCRF	485±30
Cluster	**$\Delta\nu$ (cm^{-1})**
1 H_2O	1150
1 H_2O+SCRF	1760
CIS/6-31+G*	2200
Só Piridina+SCRF	260
Experimental [96]	2100

Tabela 4.10: *Blue shift* da transição n→π* da piridina em água

Na figura 4.9 podemos observar um gráfico da dispersão* dos valores da frequência da transição para cada uma das 60 configurações utilizadas, além da reta que representa o valor médio. Observamos na fig. 4.9 que todas as configurações apresentam um *blue shift* e que a grande maioria concentra-se perto da média. Algumas configurações desviam-se mais do valor médio, como por exemplo, a de número 47 (ν = 34400 cm^{-1}). Para entendermos a diferença entre uma configuração como a de número 14 (ν = 35447,2 cm^{-1}), por exemplo, que está bem próxima do valor médio e a referida 47, observemos a estrutura do dímero piridina-água nestas condições.

Na figura 4.10, que ilustra a configuração 14, observamos que a estrutura formada é bem próxima daquela obtida em cálculos *ab initio* para o dímero piridina-água isoladamente [99, 100]. Embora a estrutura retratada seja também um dímero, devemos lembrar que esta foi retirada de um líquido, onde a molécula de água encontrava-se interagindo com outras moléculas presentes no líquido, o que faz diferir um pouco a geometria deste dímero ilustrado na figura 4.10 com o optimizado, que descrevemos na seção 4.1.1.

---

* Não confundir esta dispersão de valores calculados com a interação de dispersão de London. Seguiremos utilizando este termo.

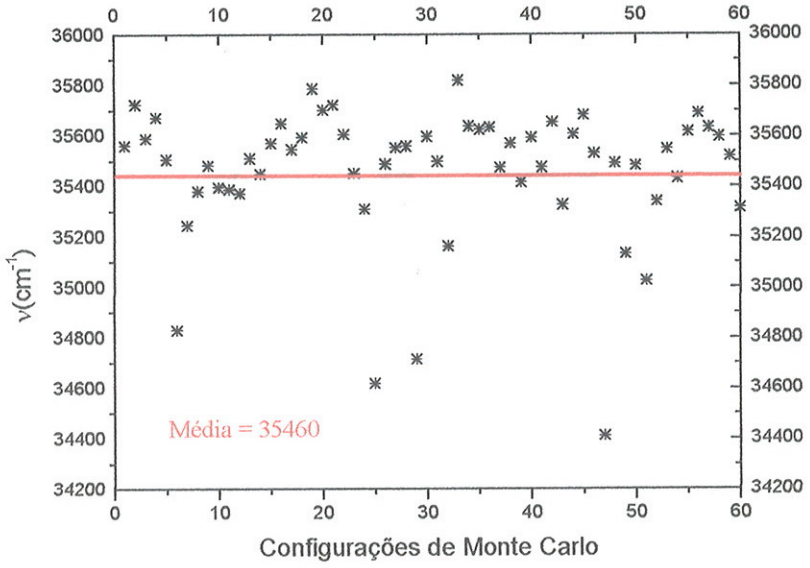

Figura 4.9: Energia da transição n→π* para as diferentes estruturas formadas por uma piridina e uma água mais próxima

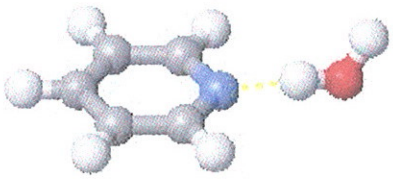

Figura 4.10: Estrutura mais frequente de HB retirada do líquido

No caso da configuração 47 (fig. 4.11) , observamos que é uma estrutura que não pode ser considerada como sendo uma HB, de acordo com os critérios estabelecidos anteriormente. Assim, a contribuição da molécula de água no *blue shift* é drasticamente reduzida, uma diferença de 1000 cm^{-1} em relação a média.

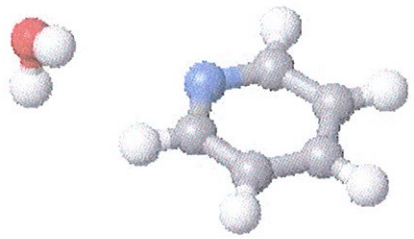

Figura 4.11: Estrutura retirada do líquido que não apresenta HB

O caráter direcional da ligação de hidrogênio então tem uma influência importante no efeito solvatocrômico para o nosso sistema. Este resultado espelha outros já obtidos para outros sistemas envolvendo interações específicas [68] e acentua a maior relevância da ligação de hidrogênio na contribuição de *shifts* espectroscópicos em detrimento das outras moléculas na vizinhança do soluto. Na figura 4.12, que retrata as configurações da piridina com suas duas moléculas de água mais próximas, temos um comportamento semelhante ao das configurações com apenas uma molécula de água, a maioria concentradas ao redor da média. Podemos observar um comportamento semelhante no que diz respeito a dispersão dos valores das frequências calculadas. Desvios grandes da média também podem ser interpretados como diferenças orientacionais das moléculas da água em relação à piridina. Na figura 4.13 temos a mesma representação para o caso em que temos somente a molécula de água mais próxima, com a diferença que incluimos uma cavidade dielétrica, numa tentativa de simular os efeitos de *bulk*. Comparando a dispersão dos valores calculados para as configurações nas três situações aqui retratadas são um indício de que a orientação da molécula mais próxima (aquela que forma a HB) é mais relevante que a do resto das moléculas do líquido.

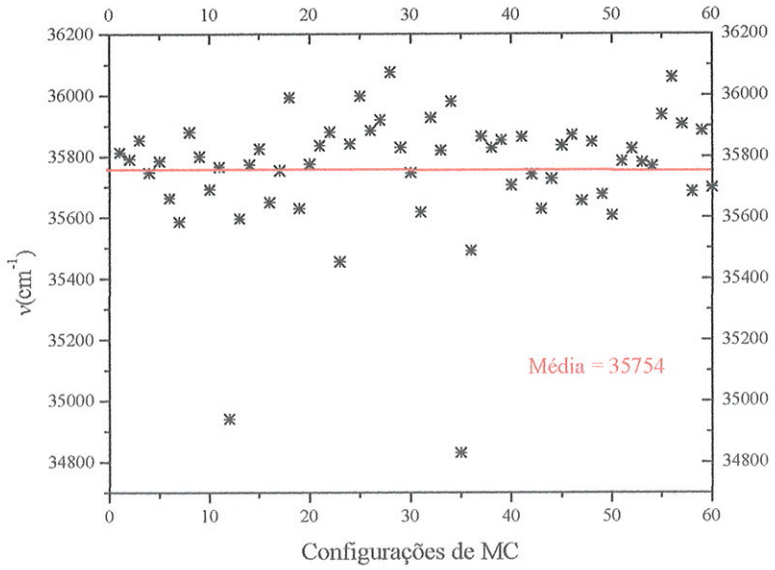

Figura 4.12: Energia da transição n→π* para as diferentes estruturas formadas por uma piridina e pelas duas águas mais próximas

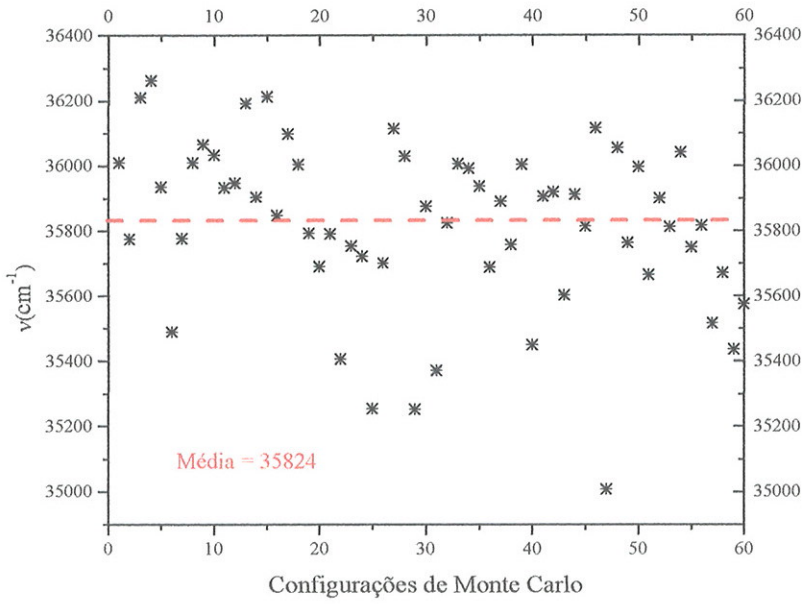

Figura 4.13: Energia da transição n→π* para as diferentes estruturas formadas por uma piridina e uma água mais próxima embebidas em um meio dielétrico

Passando agora para o clorofórmio como solvente, em linhas gerais todo o comportamento observado foi semelhante aquele apresentado quanto temos a água como solvente. Como o clorofórmio também forma HB com a piridina, esta interação específica contribui para o solvatocromismo. Conforme podemos observar na tabela 4.10, a molécula de clorofórmio mais próxima, ou seja, aquela que na maioria das vezes é a formadadora da HB é a grande responsável pelo *blue shift* observado. O resultado calculado, de 638 cm^{-1} está de acordo com as medidas experimentais [96] para este sistema, da ordem de 2500 cm^{-1}. Neste caso as HB contribuem cerca de 26% do *shift* total.

Número de moléculas de Clorofórmio	$\Delta\nu$ (cm^{-1})
1	638±30
2	661±30
1+cavidade	801±30

Tabela 4.10 *Blue shift* da transição n→π* da piridina em clorofórmio

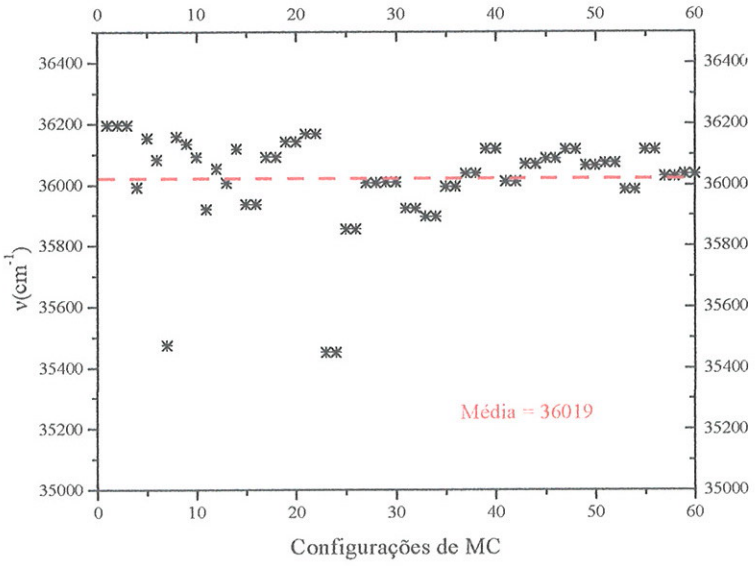

Figura 4.14: Energia da transição n→π* para as diferentes estruturas formadas por uma piridina e uma molécula de clorofórmio mais próxima.

A contribuição da segunda molécula de clorofórmio foi menor, cabendo ao dielétrico um *shift* de apenas 163 cm^{-1}. Então, em solventes polares doadores de prótons o papel da HB

no deslocamento solvatocrômico é indiscutivelmente o de maior relevância. O comportamento das configurações também é análogo ao que ocorre com a água.

Como podemos observar na figura 4.14, as configurações permanecem com valores calculados da banda de absorção perto do valor médio. Contudo, ainda observamos que algumas estruturas aparecem distante da média. As estruturas que obdecem aos critérios de formação de HB tem uma configuração como a da figura 4.7, com o átomo de hidrogênio do clorofórmio apontando diretamente para o nitrogênio. Mas podem ser vistas no líquido estruturas que não apresentam este comportamento mais regular, como a de número 6 (fig 4.15), que afasta-se da média cerca de 600 cm^{-1}.

Quando colocamos duas moléculas de clorofórmio compondo a supermolécula, observamos que neste caso as configurações estão bem concentradas perto da média, tal como na água.

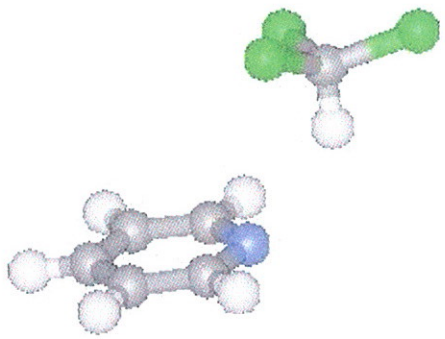

Fig. 4.15: Piridina e uma molécula de $CHCl_3$ com valor calculado do *blue shift* distante da média.

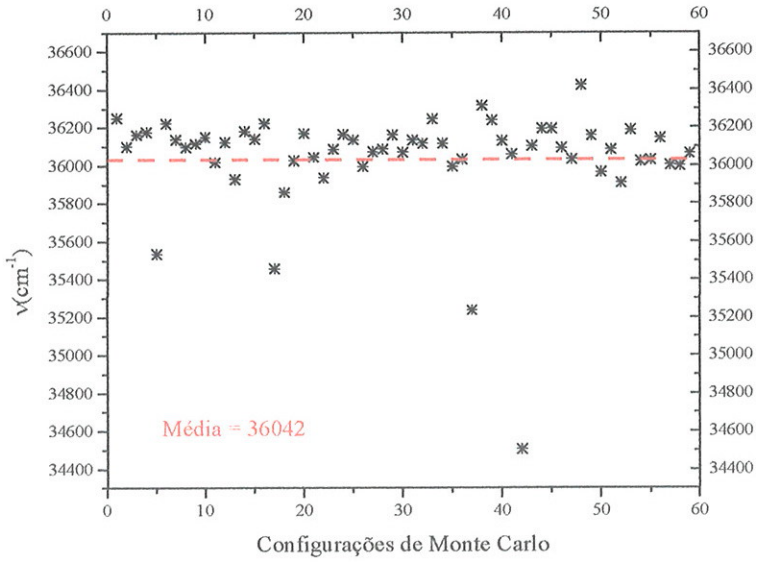

Figura 4.16: Energia da transição n→π* para as diferentes estruturas formadas por uma piridina e duas moléculas de clorofórmio mais próximas

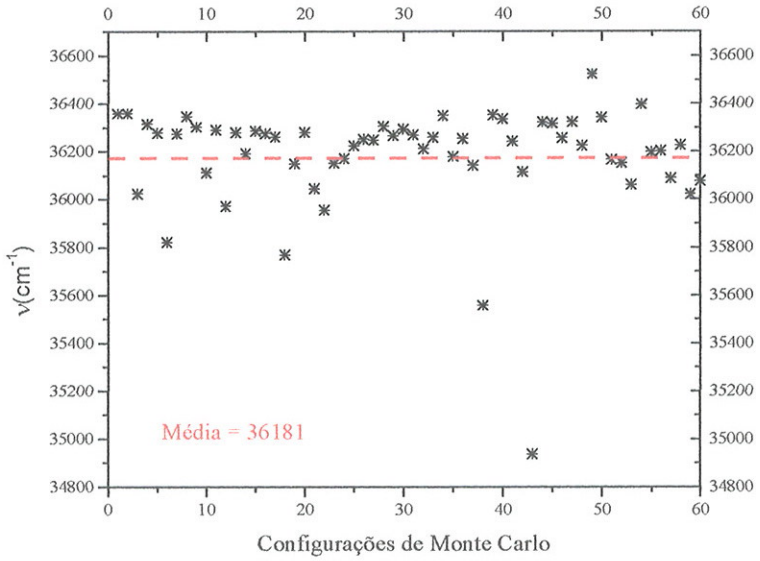

Figura 4.17: Energia da transição n→π* para as diferentes estruturas formadas por uma piridina e um clorofórmio mais próximo embebidas em um meio dielétrico

Finalmente, no caso de envolvermos a cavidade dielétrica, o aspecto geral é mantido. Atenção deve ser colocada no fato de que configurações que já estavam com um resultado distante da média continuam desta forma, como por exemplo a configuração 42. Isto vem de encontro com o fato de que efeitos orientacionais em interações específicas como HB tem relevância neste caso.

Assim, podemos concluir pelos resultados apresentados para os dois solventes acima, que o modelo discreto de solvente é indispensável para calcularmos *shifts* solvatocrômicos. Em um líquido que inclui interações específicas como ligações de hidrogênio a molécula do solvente mais próxima do sítio receptor de prótons (o nitrogênio) contribui de forma marcante para o efeito solvatocrômico.

O último solvente a que dedicamos nosso estudo foi o tetracloreto de carbono (CCl_4), uma molécula apolar. Como pudemos verificar na simulação de MC, pelas características da molécula, o sistema não apresenta formação de ligações de hidrogênio.

Número de moléculas de CCl_4	**$\Delta\nu$ (cm^{-1})**
1	-1227±28
2	-1213±25
1+cavidade	-1200±28

Tabela 4.11 *Shift* da transição n→π* da piridina em CCl_4

O solvatocromismo da transição n→π* é decorrente de duas contribuições distintas e com sinais diferentes. Por um lado existe a contribuição para o azul devido à diminuição do dipolo de transição. Por outro lado, a contribuição para o vermelho devido à interação de dipersão. Como complicador adicional o CCl_4 introduz orbitais moleculares na região de valência da piridina. Com isto ocorrem contribuições de transferência de carga solvente soluto. Ainda assim, mesmo não apresentando HB, vamos relatar os resultados para o sistema piridina-CCl_4 . Na tabela 4.11 verificamos um grande deslocamento para o vermelho que, após inclusão dos efeitos de longo alcance, é de 1200 cm^{-1}.

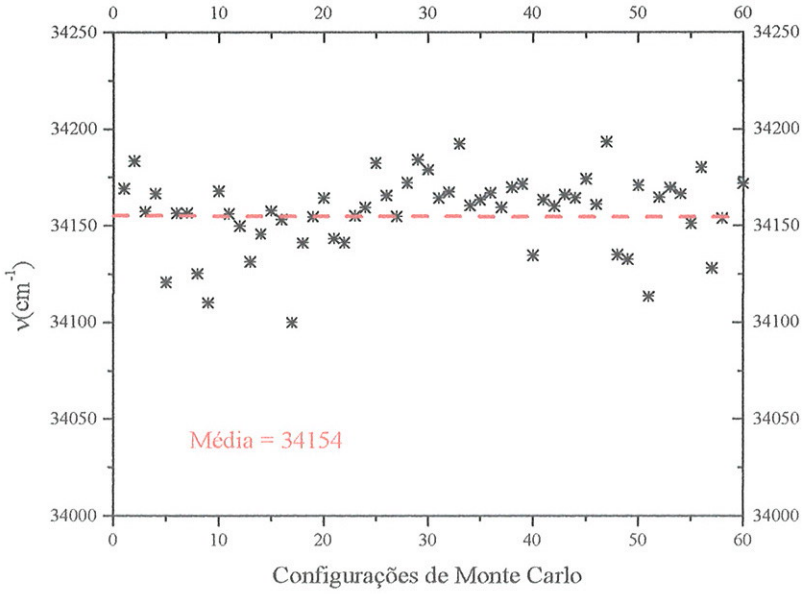

Figura 4.18: Energia da transição n→π* para as diferentes estruturas formadas por uma piridina e um CCl_4 mais próximo

Na figura 4.18 observamos que grande parte das configurações com apenas a primeira molécula vizinha do solvente apresentam valores próximos aos da média. Ainda assim, não observamos aqui o que ocorre na água e no clorofórmio, onde surgiam configurações que apresentavam grandes desvios da média. Este comportamento se repete na figura 4.19, no caso de incluírmos os dois primeiros vizinhos.

Partindo para a análise da última situação, onde colocamos a supermolécula contendo o soluto mais a molécula do solvente mais próxima, que está representada na figura 4.20, observamos o mesmo comportamento do caso onde não está incluído o dielétrico. Nem poderia ser diferente, afinal, as moléculas de CCl_4, ao não apresentarem interação específica com a piridina, não determinam um caráter direcional para o cálculo desta propriedade, então não seria o dielétrico, que simula o *bulk* que o faria.

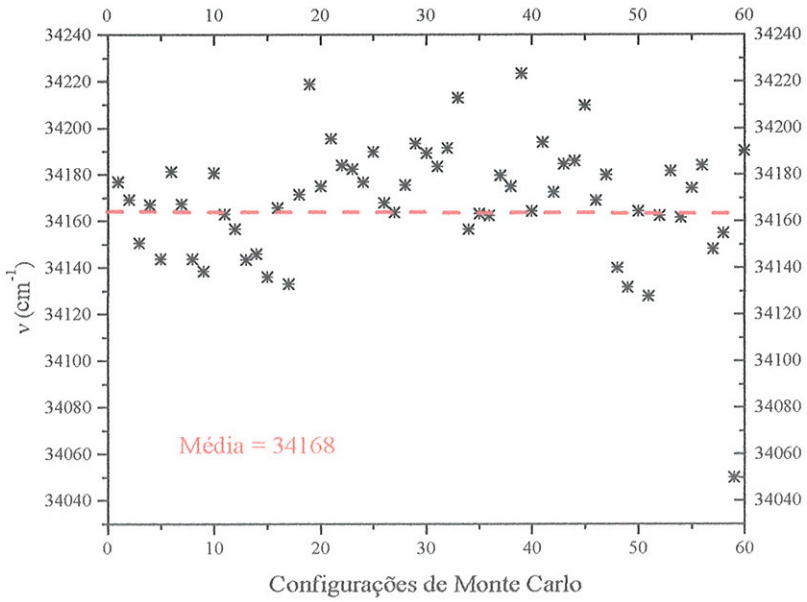

Figura 4.19: Energia da transição n→π* para as diferentes estruturas formadas por uma piridina e dois CCl_4 mais próximos

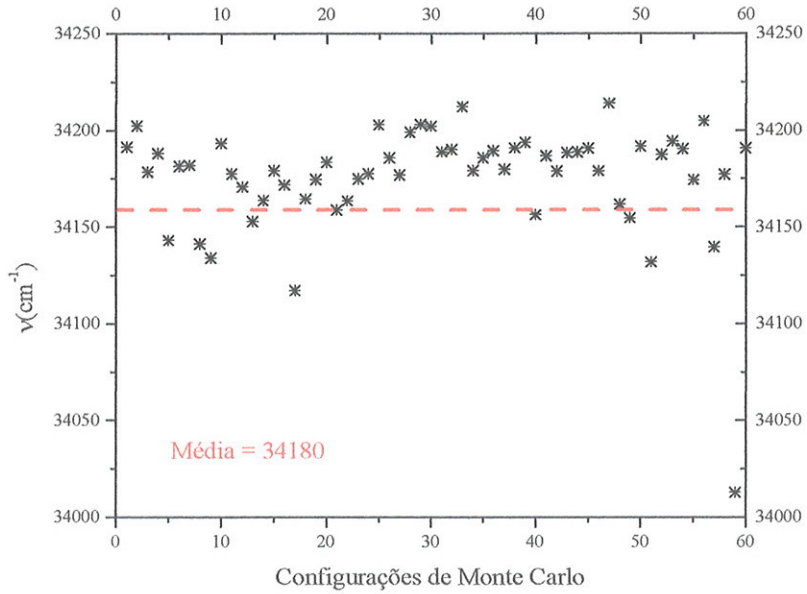

Figura 4.20: Energia da transição n→π* para as diferentes estruturas formadas por uma piridina e dois CCl_4 mais próximos

4.1.3 Hiperpolarizabilidades

Nesta seção nos dedicaremos à discussão do efeito de solvente nas propriedades elétricas das azinas solvatadas, notadamente a primeira hiperpolarizabilidade de dipolo. Antes, porém , vamos fazer uma breve digressão sobre alguns aspectos relevantes que concernem as hiperpolarizabilidades.

No caso do sistema piridina-água, existem na literatura referências a respeito do dímero formado pela molécula da piridina mais uma molécula de água [99]. Embora os resultados sejam passíveis de muita discussão, cálculos *ab initio* envolvendo tal sistema e algumas propriedades geométricas e físicas do sistema podem servir de referencial em alguns problemas. A dificuldade deste estudo pode ser bem descrita por Wanna, Menapace e Bernstein [101]: "Embora tenham sido feitos esforços intensivos com uma grande variedade de técnicas experimentais, *clusters* de azinas em água nunca foram observados". Assim, são necessários modelos que representem mais fielmente as condições experimentais. No caso da propriedade em que estamos agora interessados, a variedade de resultados experimentais [102] referem-se à geração de segundo harmônico com o sistema em fase líquida, enquanto que resultados *ab initio* [103] tratam mais da piridina em fase gasosa. Em termos experimentais, a hiperpolarizabilidade de dipolo (β) depende da frequência do campo externo aplicado e é vista como uma polarizabilidade de dipolo (α) de ordem superior, ou seja, medem o efeito de campos elétricos aplicados externos sobre o α. A diferença fundamental entre a espectroscopia, que tratamos na subseção anterior, e a óptica não linear é que nesta última um campo elétrico externo ao sistema está presente. Isto significa que o solvente faz duas coisas, cujos efeitos não devem ser confundidos: (1) muda o campo externo que é "sentido" pelo soluto, (2) muda a geometria e a distribuição eletrônica do soluto, tornando diferente aquelas obtidas em fase gasosa daquelas que o campo externo aplicado efetivamente "vê". Problemas envolvendo mudanças estruturais do soluto induzidas pelo solvente tem forte interesse atualmente [104], mas não será o nosso objeto de estudo aqui.

Quando tratamos sistema em fase líquida, a não aditividade das propriedades, que procuramos demonstrar no caso do dímero acima e do dímero acetona-água no capítulo 2, também se faz presente aqui. Então, o referencial do nosso estudo sempre será as propriedades do próprio soluto, que será dominante no sistema, como estabeleceram

Tapia e Goscinski [73]. Assim, embora a presença do solvente altere o momento de dipolo elétrico do soluto, a propriedade que procuramos, β_{vec} , mesmo ao ser projetada no momento de dipolo da supermolécula, guarda forte relação com β_{vec} em fase gasosa porque tanto o momento de dipolo e as componentes do tensor β calculados para a supermolécula são dominados por aquelas características referentes ao soluto. Outro ponto importante é o tamanho do CI aplicado no cálculo SOS de β_{vec} , haja vista o grande número de configurações monoexcitadas que podem aparecer em um sistema como o nosso. Contudo, vários trabalhos [105] apontam na direção de que para um CI com tamanho acima de 200, β_{vec} apresenta uma saturação no seu valor, e foi isso que pudemos constatar para o nosso sistema. Assim, procuramos o valor a partir do qual β_{vec} permanecia estável e o utilizamos para o cálculo das propriedades.

O modelo corrente na literatura para estudo de efeito solvente em (hiper)polarizabilidades é o modelo contínuo de solvente [105-9], aquele que coloca a molécula do soluto em uma cavidade com constante dielétrica igual a do solvente que se quer simular. Este modelo tem o inconveniente de que todas as propriedades ópticas calculadas dependem fortemente do raio da cavidade utilizada [108], o que não parece ter uma justificativa física. Propomos então o modelo discreto do solvente, com procedimento análogo àquele utilizado nos cálculos espectroscópicos. Em relação ao modelo contínuo do solvente, ao analisarmos dados comparativos, temos que ter o cuidado de lembrar que o modelo contínuo depende da constate dielétrica do meio, ao representar o *bulk*. Como as hiperpolarizabilidades tem forte dependência orientacional, junte-se a este fato que obviamente as nossas configurações do líquido retiradas do MC podem não representar fielmente o *bulk* em se tratando da constante dielétrica. Assim, mesmo tomando a média sobre todas as configurações geradas pelo MC os efeitos orientacionais, que desviam os resultados de *cluster* daqueles de *bulk* podem ser fazer presentes. Contudo, o nosso objetivo aqui será estudar apenas a influência da ligação de hidrogênio nestas propriedades.

Assim, nesta etapa inicial estudamos o dímero piridina-água optimizado com estrutura *ab initio* MBPT(2)/6-311+G* e após isso calculamos as hiperpolarizabilidades do sistema. A geometria da piridina é aqueles apresentada na tabela 4.4. As energias de ligação foram calculadas com nível de correlação eletrônica MBPT(4) com uma base 6-

311+G* . Os resultados, no entanto, incluem o BSSE. Para corrigí-los, utilizamos o método de Counterpoise [62]. Os resultados estão na tabela 4.11, que apresenta a energia de ligação sem correção Counterpoise (E_{LIG}) e com os valores já corrgidos (E_{CP}).

Método	E_{LIG}	E_{CP}
SCF	5.73	4.84
MBPT(2)	8.11	6.08
MBPT(3)	8.12	5.75
MBPT(4)	8.04	5.83

Tabela 4.11: Energias de ligação piridina-água (em kcal/mol)

No nível MBPT(2) a energia de ligação aumenta em relação ao resultado SCF, como também obtido em [100]. Após inclusão de efeitos de correlação em alto nível a energia de ligação diminui um pouco. O melhor resultado apresentado na tabela 4.11 indica que a energia de ligação piridina-água é 5.83 kcal/mol.

Para procedermos ao cálculo da influência das ligações de hidrogênio na hiperpolarizabilidades vamos analizar inicialmente a piridina isolada. A tabela 4.12 mostra alguns dos nossos resultados usando diferentes geometrias e modelos teóricos. Adicionalmente, estes resultados são comparados com outros da literatura. Nota-se que algumas componentes mostram variações distintas. A componente β_{zxx} é relativamente estável quanto aos modelos e geometrias utilizadas. A componente β_{zyy} mostra uma grande variação com os efeitos de correlação. Os valores obtidos no nível MBPT(2) são cerca de metade dos valores SCF. A dependência de β_{zzz} é mais sutil. Há variações com geometria, funções base e nível de cálculo. O resultado MBPT(2)/6-31+G* é semelhante aquele obtido por SCF/6-31+G(3d, 3p) em diferente geometria. Isto é indicativo que para β_{zzz} existem cancelamentos de contribuições numéricas. Curiosamente, β_{vec} mostra uma relativa estabilidade em torno de –32.0 a. u. O resultado obtido com MBPT(2)/6-311+G* na geometria da referência [89] é discrepante. Isto decorre de um valor majorado para β_{zzz}. Usando-se INDO/CIS com soma sobre estados obtivemos um valor de β_{vec} = -23.0 a. u. A análise da hiperpolarizabilidade no meio solvente implicará em cálculos envolvendo moléculas com distintas orientações com consequência severa nas componentes β_{ijk}. Desta forma estudaremos apenas β_{vec} usando o método de soma sobre estados como implementado no ZINDO. O valor experimental para a

INSTITUTO DE FÍSICA
Serviço de Biblioteca e Informação
Tombo: 3316 ex 1

hiperpolarizabilidade da piridina não é conhecido e resultados teóricos são limitados (ao nível SCF) e escassos. Assim, estamos aqui relatando não apenas os melhores valores para o β da piridina isolada, mas principalmente estabelecendo nossa referência para comparar os resultados em meio solvente. A tabela 4.12 mostra que o *cluster* optimizado piridina-água tem β_{vec} cerca de 2.0 a. u. menor (em módulo) que a piridina isolada.

	β_{zxx}	β_{zyy}	β_{zzz}	β_{vec}
SCF/6-31++G [103]	-28.6	-25.4	21.4	-32.6
SCF/6-31++G* [103]	-29.2	-21.0	17.6	-32.6
SCF/6-31++G(3d, 3p) [103]	-24.0	-18.7	11.2	-31.5
SCF/6-31++G[a]	-29.1	-26.8	23.0	-32.8
MBPT(2)/6-31++G[a]	-28.14	-9.88	12.13	-34.9
MBPT(2)/6-311++G[b]	-24.89	-8.39	30.22	-3.1
INDO/CIS (SOS)				-23.0 (-21.0)[c]

a) Geometria optimizada no nível MBPT(2)/6-31+G*

b) Geometria da referência [89]

c) Dímero piridina-água

z é o eixo C_2 da piridina é x é perpendicular ao plano.

Tabela 4.12: Hiperpolarizabilidades da piridina, em diferentes métodos de cálculo (dados em a.u.)

Passaremos agora a análise do cálculo da hiperpolarizabilidade em meio solvente, nos três solventes estudados até agora, cujas propriedades calculadas no nível MP2/6-311+G*, estão descritas na tabela 4.13:

Solvente	μ(Debye)	β_{vec}(a.u.)
H_2O	2.21	-3.04
$CHCl_3$	1.58	-16.40
CCl_4	0.0	0.0

Tabela 4.13: Momentos de dipolo e hiperpolarizabilidades dos solventes utilizados neste trabalho

Tomando a simulação da piridina em água e as respectivas 62 configurações resultantes, prosseguimos com a parte quântica, ao calcularmos β_{vec} de todas as configurações pelo método soma-sobre-estados (SOS) utilizando o programa ZINDO97. O tamanho do CI escolhido, após obtermos a estabilidade dos resultados calculados, foi de 225. Após isso tomamos a média sobre todas as configurações. A fim de observamos quais das moléculas vizinhas exerce maior influência no β_{vec} em fase líquida, repetimos os cálculos para 1, 2 e 5 moléculas de água. Os resultados podem ser vistos na tabela 4.14:

Número de moléculas de água	**β_{vec} (a.u.)**
1	-21.544±4.82
2	-22.673±6.36
5	-22.527±14.01

Tabela 4.14

Quando temos apenas a molécula de água mais próxima, o resultado é bem próximo daquele obtido para o dímero piridina-água optimizado. Como a estrutura do dímero surge como o modelo de geometria "ideal" de HB e a grande maioria das configurações geradas no MC apresentam HB que obedecem aos critérios energéticos e geométricos descritos anteriormente, este resultado assim se justifica. Vamos mostrar em seguida que a molécula mais próxima é aquela responsável pelo maior deslocamento no valor de β_{vec}, repetindo o que já tinha acontecido com o deslocamento solvatocrômico. De fato, ao observarmos a dispersão dos resultados calculados para todas as configurações (figura. 4.21), observamos uma dispersão considerável, embora a maioria das configurações estejam com valores perto da média. Olhando explicitamente para as configurações, aquelas que apresentam o comportamento típico de uma HB (figura 4.22) são aquelas que mais perto do valor médio estão. Temos também configurações que afastam-se da média, tomando valores menores em módulo (mais próximos de zero). Estas configurações apresentam a tendência de jogar a molécula de água mais próxima para cima do anel da piridina, conforme podemos observar na figura 4.23.

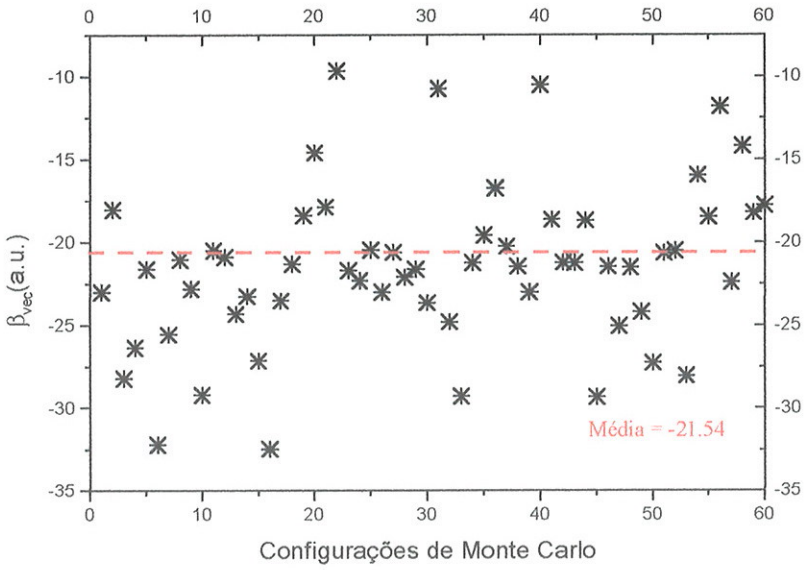

Figura 4.21: Valores de β_{vec} calculados para as configurações da piridina com uma molécula de água mais próxima

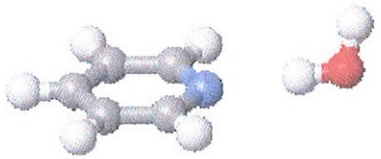

Figura 4.22: Configuração extraída do MC que mais se aproxima da média

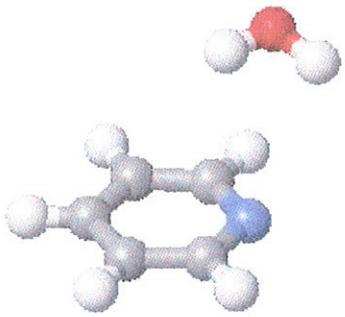

Figura 4.23: Configuração típica de valores menores em módulo que a média

O oposto também ocorre: algumas configurações apresentam valores de β_{vec} bem maiores em módulo do que a média calculada. Estas configurações mantém a molécula de água mais próxima ainda no mesmo plano do anel, contudo, com o oxigênio próximo ao nitrogênio da piridina, o que fortalece uma interação respulsiva entre eles. Um aspecto de tal configuração pode ser visto na figura 4.24:

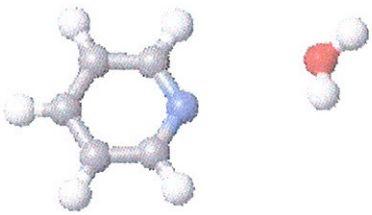

Figura 4.24 Configuração típica de valores maiores em módulo que a média

A explicação para estas variações no valor de β_{vec} de acordo com a disposição da molécula de água em relação a piridina pode ser dada da seguinte forma: na estrutura apresentada na figura (4.22), como a água encontra-se na configuração semelhante ao dímero optimizado, temos que $\beta_{vec} \cong \beta_Z$, considerando-se o eixo Z como sendo aquele do

momento de dipolo da piridina em fase gasosa.. Definindo o plano XZ como aquele que contém o anel da piridina, temos que a molécula de água estará contida no plano YZ, perpendicular ao primeiro. Assim, os vários elementos do tensor β não diagonais em Z serão praticamente nulos. Quando a molécula de água começa a se afastar do plano YZ, os elementos não diagonais começam agora a serem levados em consideração no cálculo de β_{vec}, acusando assim grandes diferenças de valor em relação à média. Daí vem a grande sensibilidade de β_{vec} em relação a mudanças de geometria.

Partindo agora para a análise da média quando temos as duas moléculas de água mais próximas, observamos que a média não chega a desviar de 10% da que foi obtida quando levamos em consideração apenas a primeira molécula mais próxima.

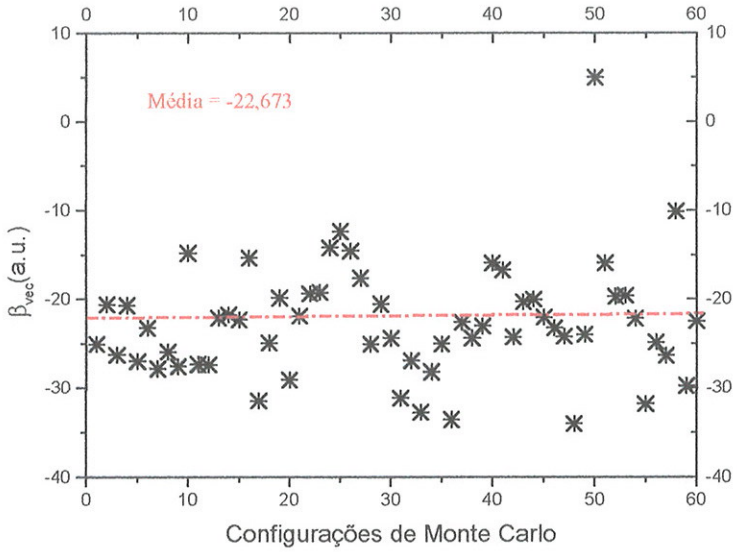

Figura 4.25: **Valores de β_{vec} calculados para as configurações da piridina com duas moléculas de água mais próximas**

O gráfico da dispersão dos valores de β_{vec} de cada configuração (figura 4.25) não apresenta grandes diferenças em relação ao caso anterior. Contudo, algumas configurações começam a tomar uma discrepância maior que a média. Como β_{vec} apresenta grandes variações com mudanças de geometria, o que ocorre é que a segunda molécula de água está bem menos ligada ao nitrogênio do que a primeira, formadora da HB. Assim, esta segunda molécula está mais livre para assumir uma geometria mais

diversa, o que tem seu reflexo no cálculo de β_{vec}. No caso de tomarmos as cinco primeiras moléculas de água vizinhas, a discrepância é ainda maior, pelos mesmos motivos expostos acima. As moléculas de água começam cada vez mais a privilegiar as interações entre si do que com o nitrogênio da piridina.

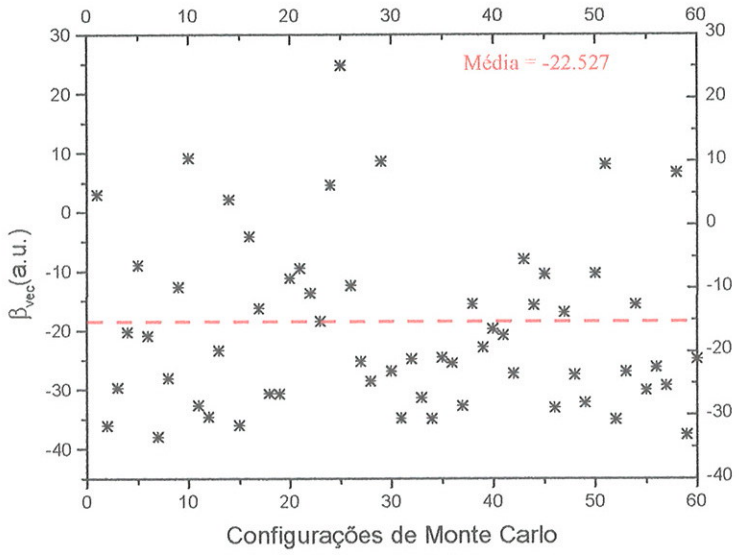

Figura 4.26: **Valores de β_{vec} calculados para as configurações da piridina com cinco moléculas de água mais próximas**

Partamos agora para a análise dos resultados quando temos o clorofórmio como solvente. Os resultados estão na tabela 4.14. Vemos então que este solvente, apesar de ter um momento de dipolo elétrico menor que o da água, fornece uma mudança maior no β_{vec} do sistema. Este resultado está de acordo com a referência [107], onde foi feita a observação que para sistemas com anéis como o presente na piridina, o solvente que fornece o maior valor do pico de absorção no espectro, vai apresentar uma maior variação no β_{vec}. Isto se deve ao processo de transferência de carga observado na interação da piridina com o clorofórmio, a partir dos átomos de cloro deste.

Número de moléculas de $CHCl_3$	β_{vec} (a.u.)
1	-15.335±21.6
2	-18.314±23.9
5	-19.705±27.4

Tabela 4.14

Note que a interação da HB é responsável por grande parte da mudança do β_{vec} do sistema. À medida que vai crescendo o número de moléculas vizinhas, a interação entre elas vai enfraquecendo a HB, o que diminui a influência desta sobre o valor total do β_{vec}. A dispersão dos valores obtidos para cada configuração (figura 4.27), contudo, é maior do que aquela da observada na água como solvente. Como as moléculas de clorofórmio têm uma interação entre elas mais fracas que as de água tem entre si, a estrutura do líquido vai ficando mais desordenada do que a água líquida, causando grandes variações no valor do β_{vec},

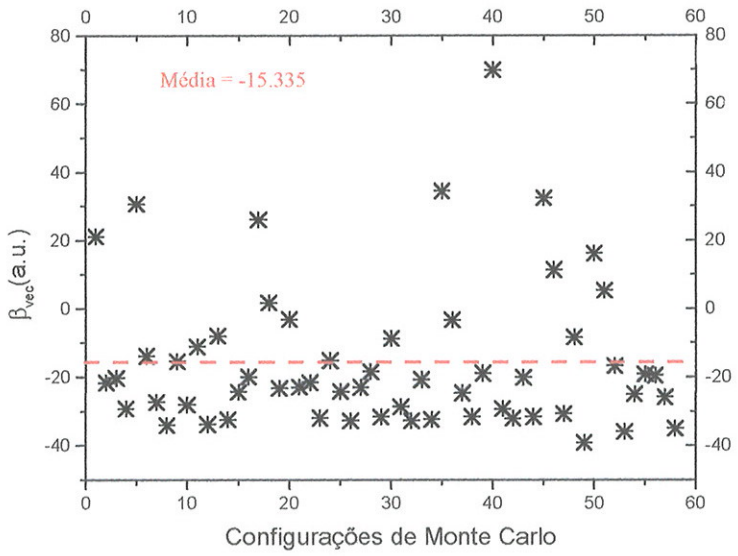

Figura 4.27: Valores de β_{vec} calculados para as configurações da piridina com uma molécula de $CHCl_3$ mais próxima

Os gráficos com o comportamento das configurações que levam em consideração as duas ou cinco moléculas de clorofórmio mais próximas, não são mostrados, mas tem aspecto semelhante e apresentam o mesmo comportamento de aumentar a dispersão à medida que vamos aumentando o número de vizinhos da piridina. Isso pode ser visto

também da tabela 4.14, onde a medida que vamos aumentando o número de moléculas do solvente, o desvio padrão da média vai aumentando.

Vamos agora considerar o solvente apolar, o tetracloreto de carbono. O tetracloreto de carbono apresenta momento de dipolo nulo e dos três solventes que estamos estudando, foi o que apresentou o menor deslocamento solvatocrômico visto no ítem anterior, devido a ausência de HB na estrutura do líquido. Contudo, ao compararmos os valores das médias sobre os líquidos compostos pelos três solventes utilizados até aqui, vemos que os valores da variação em β_{vec} são sensíveis, maiores até do que aqueles ocasionados pela água. Isso está de acordo com alguns resultados conhecidos [107], que enfatizam que solventes apolares, embora forneçam um pequeno deslocamento solvatocrômico, podem vir a fornecer uma grande variação em β_{vec} . Neste sistema é passível de acontecer transferência de carga dos átomos de cloro entre as moléculas do solvente e até para a do soluto. Contudo, para que haja esta variação sensivel no valor de β_{vec} é necessário um anel com elétrons π deslocalizados, que é uma das características da piridina.

Número de moléculas de CCl_4	**β_{vec} (a.u.)**
1	-18.011±3.35
2	-18.073±11.9
5	-18.910±13.2

Tabela 4.15

Neste caso, como não temos a formação de HB, note que β_{vec} apresenta um comportamento mais monotônico. Apenas quando aumentamos o número de coordenação do nitrogênio para 5 é que notamos alguma variação mais significativa. Isso vem confirmar a relevância da interação específica entre o solvente e o sítio do soluto que participa da interação. Sem HB, a variação dos valores de β_{vec} com o número de moléculas do solvente representadas explicitamente é praticamente constante.

O comportamento de β_{vec} em todas as configurações é mais homogêneo que o clorofórmio (fig. 4.28). Se na água, a dispersão dos resultados não é muito forte devido a forte interação da HB, neste caso a ausência de interações específicas diminui a importância de termos uma configuração das moléculas de CCl_4 ao redor do nitrogênio da

piridina arrumada de alguma maneira preferencial. O comportamento para as configurações envolvendo as duas e depois as cinco moléculas mais próximas do sítio do nitrogênio mantém o que foi observado nos outros solventes, a dispersão dos resultados vai aumentando.

A dependência de β_{vec} com a posição do máximo do pico de absorção no espectro e com a polaridade do solvente citada na referência [107] é que quanto mais um solvente provoca um *red shift* no espectro de absorção, maior será o valor de β_{vec}. O que nós observamos nos nossos resultados é que quanto maior for a magnitude do *shift*, não importando a sua direção, maior será o valor medido do β_{vec} do soluto naquele solvente. Na citada referência, todos os solventes provocavam *red shifts*. No nosso caso, todos provocaram *blue shift* e aquele que provocou o maior deslocamento do pico de absorção, o clorofórmio, também foi que forneceu a maior variação em β_{vec}.

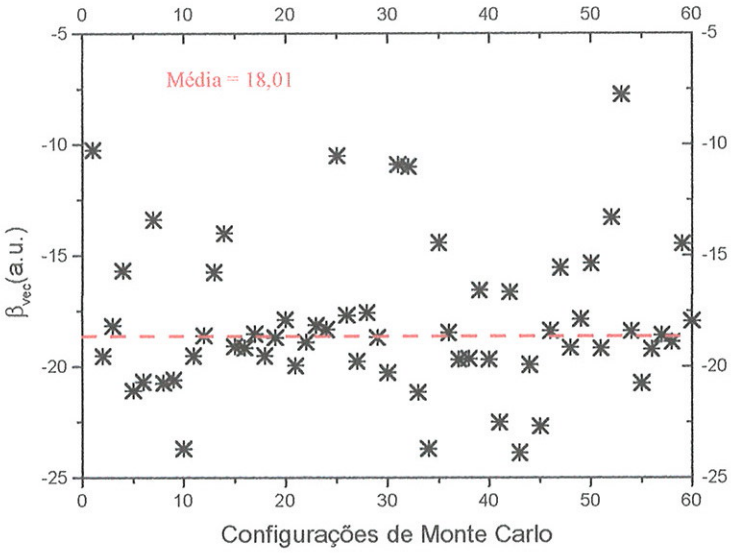

Figura 4.28: Valores de β_{vec} calculados para as configurações da piridina com uma molécula de CCl_4 mais próxima

Assim, nos parece que quando um solvente fornece um grande deslocamento no pico de absorção do espectro, não importa em que direção, também será grande a variação no valor de β_{vec}.

4.2 Pirazina

4.2.1 Simulação de Monte Carlo e Estrutura do Líquido

A pirazina é a única das diazinas que tem momento de dipolo nulo. Ela consiste de um benzeno em que dois grupos C-H foram substituídos por nitrogênios em posições diametralmente opostas no anel aromático. A fim de podermos fazer comparações com a piridina, a simulação de MC usou os mesmos parâmetros. Desenvolvemos nossa simulação de MC a uma temperatura de 298 K em um *ensemble* NVT e obedecendo as mesmas condições de contorno anteriormente utilizadas. A geometria utilizada para a pirazina foi optimizada no nível MBPT(2)/6-31+G* com duas moléculas de água formando uma HB em cada nitrogênio, cujos parâmetros podemos observar na tabela 4.16.

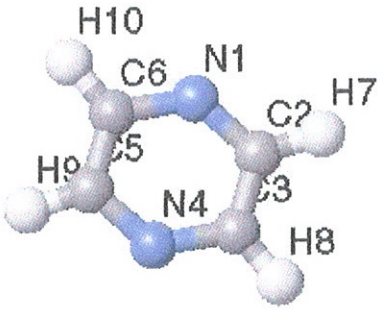

Figura 4.29: Geometria utilizada para a pirazina como soluto

Distância	Å
N-C	1.35
C-C	1.39
C-H	1.09
Ângulo	Graus
CNC	114
CCH	120

Tabela 4.16: Geometria da pirazina (MBPT(2)/6-31+G*) utilizada na simulação.

Os parâmetros de LJ para a pirazina e para os solventes são os mesmos já utilizados quando da simulação envolvendo piridina e também foram utilizados os usuais encontrados na literatura [81]. Da mesma forma que na simulação tendo a piridina como soluto, aqui nós também realizamos uma simulação onde colocamos cargas nos 6 e 10 sítios (átomos). Os parâmetros para a pirazina estão listados nas tabelas 4.17 e 4.18.

Sítio	q(e)	σ(Å)	ε(kcal/mol)
N	-0.490	3.250	0.170
CH	0.245	3.750	0.110

Tabela 4.17: Pirazina: Parâmetros LJ para o potencial de 6 sítios

Sítio	q(e)	σ(Å)	ε(kcal/mol)
N	-0.569	3.250	0.170
C	0.238	3.750	0.110
H	0.047	0.0	0.0

Tabela 4.18: Pirazina: Parâmetros LJ para o potencial de 10 sítios

A simulação de MC para a água como solvente envolveu uma etapa de termalização de 3000 passos de MC. Após o processo entrar em equilíbrio, seguimos com uma etapa de 50000 passos de MC. Como o tempo de correlação calculado foi de 800 passos, chegamos ao final da simulação com 60 configurações 85% descorrelacionadas para a utilização dos nossos cálculos quânticos. A energia do sistema termalizado foi de

–10.1 kcal/mol para os dois modelos de cargas. Na figura 4.30 mostramos a RDF centrada em um dos nitrogênios da pirazina e a distância deste até os hidrogênios das moléculas de água. Como a pirazina é uma molécula simétrica (simetria D_{2h}), temos que os dois sítios representados pelos nitrogênios são equivalentes. De fato, observamos que não há diferença entres as RDF's centradas nos dois nitrogênios. O aspecto da RDF aqui vista é semelhante ao observado na piridina. Isto é esperado porque os parâmetros de LJ são idênticos para as estas duas azinas. Assim, observamos o mesmo pico com máximo ao redor de 2.0 Å, que como já vimos, é típico de sistemas que formam HB [46, 89].

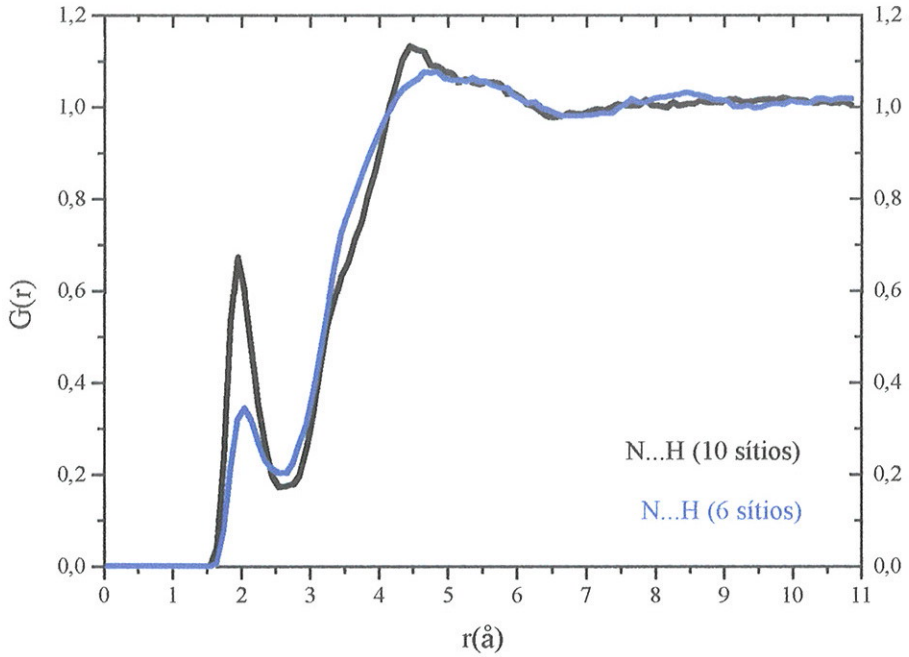

Figura 2: RDF pirazina-água

A integração sob os picos até o mínimo local em 2.5 Å nos fornece o número de coordenação do nitrogênio, que é de 0.8 para o modelo de 6 sítios e de 1.6 para o modelo de 10 sítios. Para o modelo de 6 sítios, temos que cerca de 80% das configurações formam uma HB, enquanto que para o modelo de 10 sítios, onde o nitrogênio tem uma carga maior, favorecendo a interação eletrostática com o hidrogênio da água, temos que todas as configurações formam HB, quando observamos apenas o critério da distância entre os sítios. Se levarmos em conta os critérios angular e energético iguais aos adotados na piridina, vemos que no caso do modelo de 6 sítios 76% das moléculas formam HB e

no modelo de 10 sítios, todas as configurações continuam apresentando HB, contudo, o número delas que formam uma segunda HB é de 52%.

	6 sítios	10 sítios
0 HB	24%	0%
1 HB	76%	48%
2 HB	0%	52%

Tabela 4.19: Estatística das HB no líquido pirazina-água

Um segundo mínimo ocorre na distância de 6.5 Å. Neste ponto é fechada a primeira camada de solvatacão. Esta camada tem o mesmo número de moléculas, 36, para os dois modelos. Mesmo na vizinhança da pirazina, as águas continuam interagindo entre si e uma vista de uma pirazina com as 10 moléculas de água mais próximas demonstram bem este caráter, como podemos ver na figura 4.31.

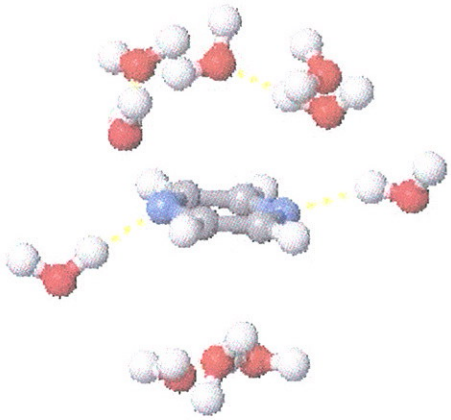

Figura 4.31: Pirazina e as moléculas de água em sua vizinhança

Por esta figura observamos não só as HB em cada nitrogênio mas também HB ligando as moléculas de água entre si. Neste caso nós não observamos o efeito hidrofóbico observado no caso do benzeno em água [112] por causa das HB entre soluto e solvente.

Na simulação envolvendo pirazina em clorofórmio, também utilizamos os mesmos potenciais de 6 sítios [81] utilizados na simulação tendo a piridina como

solvente. A etapa de termalização envolveu 3000 passos de MC, quando e energia do sistema resultou em –6,90 kcal/mol. Como o tempo de correlação usado também foi de 800 passos de MC, após 50000 passos de MC na simulação, obtivemos 60 configurações descorrelacionadas.

Por ser um solvente doador de prótons assim como a água, podemos observar na figura 4.32, onde representamos a RDF relacionando um dos nitrogênios da pirazina com o hidrogênio mais próximo do clorofórmio. Na curva que representa a RDF para N...H, temos o pico com máximo em 2,0 Å, novamente típico de formações de HB. Esta região dominada pelo pico vai até o primeiro mínimo em 4,0 Å. A integração sob a área nos fornece um número de coordenação para o nitrogênio de 1.2. Contudo, ao aplicarmos o critério geométrico angular e o critério de energia de formação das HB, que deve ser atrativa, temos que apenas cerca de 60% das configurações formam HB, resultado semelhante àquele encontrado para a piridina como soluto. A explicação permanece a mesma, ou seja, o número de HB formadas pela água é maior porque é mais simples uma molécula menos extensa como a água obedecer ao critério angular do que o clorofórmio. Alem disso, o clorofórmio tem 3 átomos de cloro com cargas negativas, o que em determinadas condições certamente vai provocar uma interação repulsiva com o *lone pair* encontrado no nitrogênio da pirazina.

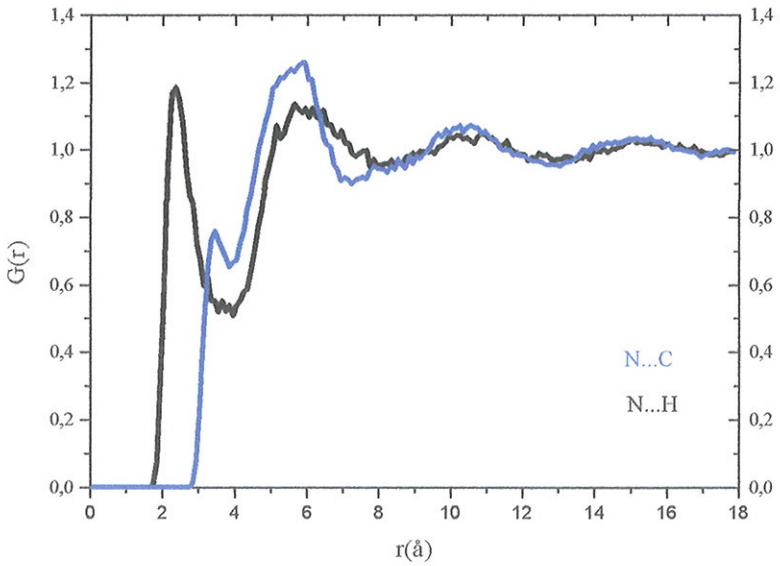

Figura 4.32: RDF pirazina-clorofórmio

# de HB	% de configurações
0 HB	40%
1 HB	60%
2 HB	0%

Tabela 4.20: Estatística das HB no líquido pirazina-clorofórmio usando o modelo de 6 sítios

Observando além a RDF, observamos um segundo mínimo quando r = 7.7 Å, que marca o fechamento da primeira camada de solvatação, que contém 14 moléculas de clorofórmio, sempre incluindo aquela formadora da HB. Após isso, a formação de mais estruturas pode ser vista quando r = 12,1 Å, que marca o fechamento de uma segunda camada de solvatação, contendo mais 41 moléculas. A partir daí, a RDF tende a 1, configurando assim o aspecto de *background* às demais moléculas de solvente. A curva N...C tem um aspecto semelhante, apenas não apresentado o pronunciado pico inicial, dado que a HB envolve apenas o átomo de hidrogênio ligado ao carbono do clorofórmio. Um aspecto da pirazina e dos dois clorofórmios formando HB com cada um dos nitrogênios pode ser visto na figura 4.33.

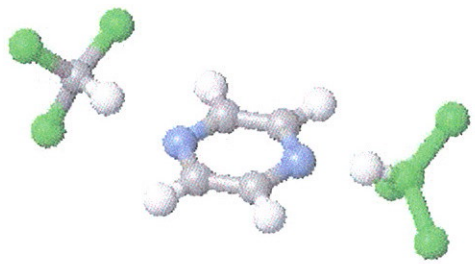

Figura 4.33: Pirazina e dois $CHCl_3$ formando HB

O último solvente analisado, o tetracloreto de carbono, conforme já discutimos no caso da piridina, não deve formar HB. A simulação envolveu os mesmos passos já descritos anteriormente: termalização de 3000 passos, onde o sistema atingiu uma energia de equilíbrio de –7.81 kcal/mol. Após isso, a simulação envolveu 50000 passos de MC e como o tempo de correlação usado foi de novo 800 passos de MC, obtemos 60 configurações mais de 85 % descorrelacionadas. A RDF centrada em um dos nitrogênios da pirazina está na figura 4.34. Assim como na piridina, não é possível notar qualquer indício de formação de HB. Nem poderia ser, afinal o cloro tem cargas negativas, o que confere um caráter repulsivo na interação N...Cl. Na curva N...C observamos a existência de uma primeira camada de solvatação bem pronunciada extendendo-se de 4.0 a 8.0 Å. O cálculo do número de coordenação nesta região nos fornece um número de 13 moléculas do solvente nesta camada de solvatacão. Após isso, uma segunda camada de solvatação terminando em r = 13,0 Å e contendo mais 44 moléculas. Em seguida, a RDF tende a 1, deixando o restante das moléculas do líquido com efeito de *background*.

Uma ilustração das moléculas de CCl_4 mais próximas de cada átomo de nitrogênio pode ser vista na figura 7. A distância N...Cl tem valores típicos de 3.5 Å.

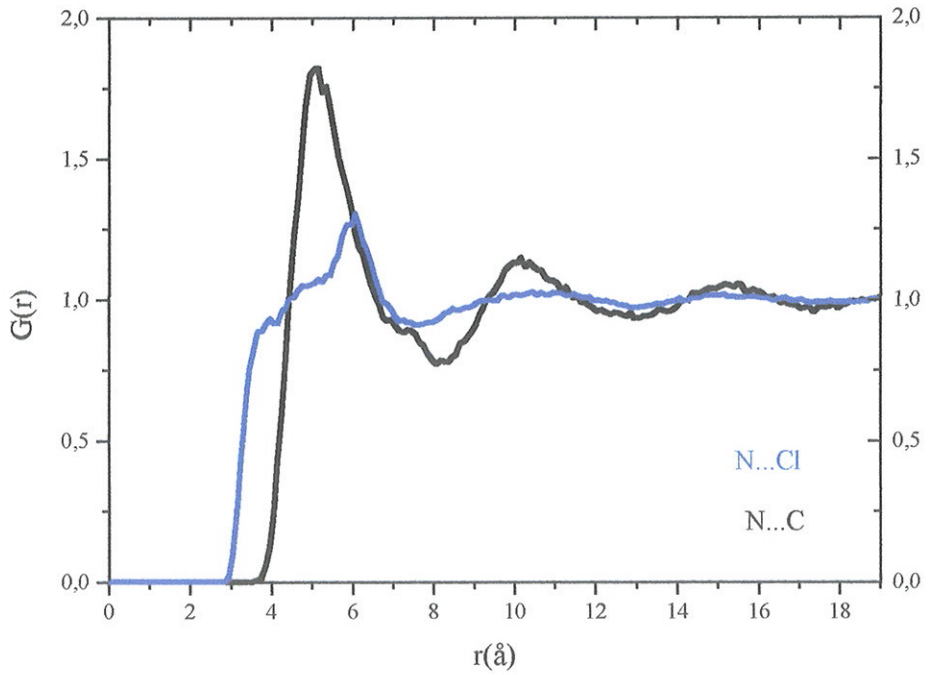

Figura 4.34: RDF pirazina CCl_4

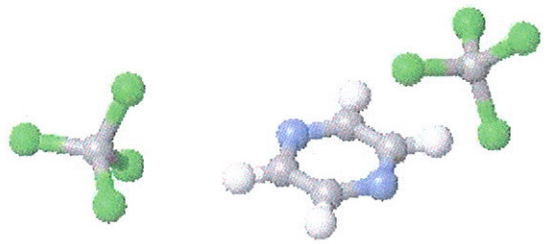

Figura 4.35: Pirazina e duas moléculas de CCl_4 mais próximas

Na tabela 4.21 temos um resumo das HB que ocorrem na simulação tendo a pirazina como soluto e os três solventes aqui descritos.

Solvente	0 HB	1 HB	2 HB	Energia (Kcal/mol)
Água (6 sítios)	24%	76%	0%	-2.433
Água (11 sítios)	0%	48%	52%	-2.444
Clorofórmio	40%	60%	0%	-2.835
CCl_4	0%	0%	0%	-0.046

Tabela 4.21 Estatística das HB da pirazina nos solventes utilizados neste trabalho

As percentagens de formação de pontes são semelhantes àquelas vistos na piridina como soluto, para qualquer um dos 3 solventes utilizados.

4.2.2. Deslocamento Solvatocrômico

Já iniciamos a discussão no começo da seção 4.1.2, sobre a pirazina, que tem momentos de dipolo nulo tanto no estado fundamental como no excitado. Modelos de

interação soluto-solvente baseados na interação dipolar não são capazes de descrever o solvatocromismo da pirazina. Isto é uma consequência da inexistência de dipolo elétrico na pirazina tanto no estado fundamental quanto no estado excitado. Dentre estes modelos se enquadra o SCRF. Embora a interação quadrupolar possa ser incluída, ela é muito pequena e não pode ser responsável pelo *blue shift* da interação $n \rightarrow \pi^*$ da pirazina em água, por exemplo, que é de cerca de 2800 cm^{-1} [96]. A interação de dispersão passa a ser então a mais importante. Entretanto é sabido que dispersão contribui com um *shift* para o vermelho [107, 117]. Assim, do ponto de vista de uma transição induzida por dipolo elétrico, *shifts* muito pequenos ou até mesmo inexistentes ou ainda na direção errada devem ser esperados. Ligações de hidrogênio, conforme vimos no caso da piridina, podem acrescentar algo a este problema. No nosso caso, a geometria de referência em fase gasosa difere um pouco da calculada quando colocamos optimizamos a gemotria com duas moléculas de água formando HB com os dois nitrogênios, conforme comentamos na seção 4.1.2.

A fenomenologia pode ser bem vista no caso da água. Como temos dois nitrogênios na pirazina, então na verdade teremos **duas** transições $n \rightarrow \pi^*$, cada uma correspondendo a um dos nitrogênios, conforme descrito nas referências [71, 113].

Utilizamos um CI de tamanho 9x7 (9 ocupados x 7 virtuais) para todos os cálculos descritos nesta seção. Consideramos como critério para o tamanho do CI quando as propriedades elétricas de interesse apresentaram estabilidade. Para a pirazina isolada e com sua geometria em fase gasosa, calculamos a transição $n \rightarrow \pi^*$ na posição de 30387 cm^{-1} , de acordo com a referência [71]. Fazendo o cálculo em uma cavidade em um meio dielétrico com constante dielétrica da água, não observamos nenhum deslocamento. Para pirazina em água, no modelo discreto, encontramos duas transições $n \rightarrow \pi^*$, com energias de 30671 e 35993 cm^{-1} com valores diferentes da força do oscilador. Ao colocarmos apenas a primeira banda de absorção referente a apenas uma transição $n \rightarrow \pi^*$, observamos um *shift* muito pequeno, da ordem de 290 cm^{-1}. Note que na pirazina em fase isolada os dois *lone pairs* são equivalentes por simetria e são deslocalizados na forma $n_+=n_1+n_2$.e $n_-=n_1-n_2$. Isto dá origem a duas transições $n \rightarrow \pi^*$: $n_+ \rightarrow \pi^*$ e $n_- \rightarrow \pi^*$ que não são degeneradas. No entanto, estas duas transições não são bem resolvidas quando medidas em solventes e aparecem como uma única banda de absorção, um pouco

alargada pela resolução. Por esta razão não é incomum considerar uma média entre estas transições [71]. Assim, ao considerarmos as duas transições $n \rightarrow \pi^*$ que ocorrem na pirazina no espectro de absorção, encontramos uma energia média de 33402 cm^{-1}, para um resultado experimental de 33160 cm^{-1} , em excelente concordância com a referência [96]. O resumo destes dados podemos ver na tabela 4.22:

Configuração	$\Delta\nu$ (cm^{-1})
Fase gasosa (30387 cm^{-1})	0.0
Cavidade dielétrica	0.0
1 H_2O em cada N	3015±158
2 H_2O em cada N	3054±154
1 H_2O em cada N+ cavidade dielétrica	3024±155
Experimental [96]	2773

Tabela 4.22: *Blue shift* da transição $n \rightarrow \pi^*$ da pirazina em água

O resultado obtido aqui de cerca de 3000 cm^{-1} para a contribuição das ligações de hidrogênio está em boa concordância com o resultado experimental de 2800 cm^{-1} [96] para o *shift* espectral da transição $n \rightarrow \pi^*$ da pirazina em água. Isto parece indicar que o efeito da ligação de hidrogênio é dominante. Por outro lado, este resultado teórico pode ser aprimorado levando em consideração uma média ponderada das intensidades das transições $n_+ \rightarrow \pi^*$ e $n_- \rightarrow \pi^*$. Como estas intensidades são pequenas e a resolução experimental é baixa preferimos neste estágio manter uma média aritmética simples.

Como podemos observar, de acordo com o comentário inicial, na ausência de interações específicas o *shift* solvatocrômico foi nulo. Contudo, ao incluirmos as HB em cada nitrogênio, obtemos um valor do *shift* bem próximo ao valor experimental. Incluindo uma segunda molécula de água em cada nitrogênio fornece um resultado bem semelhante ao simularmos o efeito de *bulk*, com a cavidade dielétrica. Isso vem reforçar a idéia que interações dispersivas resultam em um *shift* muito pequeno, portanto, sem uma interação específica, moléculas apolares praticamente não apresentam deslocamento solvatocrômico na transição $n \rightarrow \pi^*$.

Na figura 4.36 podemos ver a dispersão dos valores das energias de dispersão calculadas para configuração de MC no caso de incluirmos apenas uma

molécula de água em cada nitrogênio, justamente aquela formadora de HB. O comportamento aqui é um pouco mais disperso do que aquele observado para a piridina em relação a água. O que é compreensível porque agora temos duas moléculas de água, uma ligada a cada nitrogênio da pirazina. O comportamento considerado ideal para diminuir a dispersão dos dados seria que cada uma das duas moléculas de água supracitadas seguisse o comportamento do dímero piridina-água optimizado, conforme vimos na nossa discussão para o cálculo de β no sistema piridina-água.

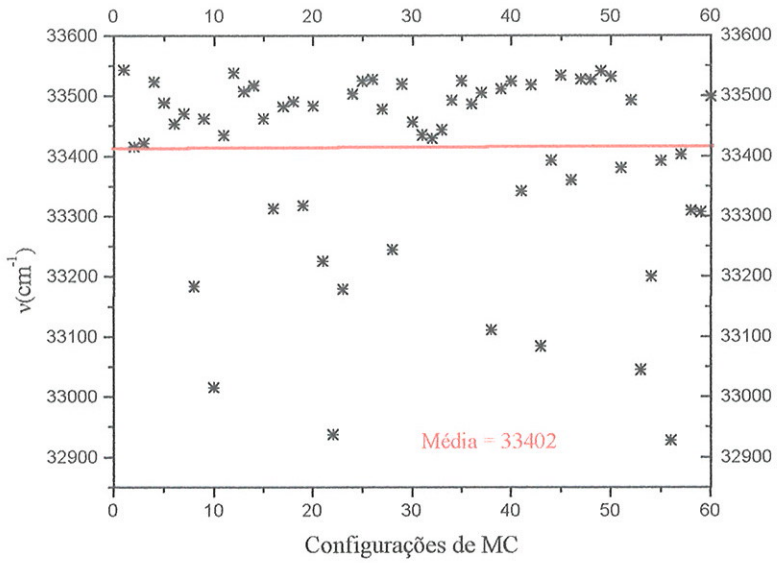

Figura 4.36: Energia da transição n→π* para as diferentes estruturas formadas por uma pirazina e pelas duas águas mais próximas, uma ligada a cada nitrogênio

As configurações cujos valores das energias de transição mais se afastam da média são aquelas que possuem uma geometria mais diferente daquelas configurações que tem valores das energias de transição bem próximas da média. Quando colocamos duas moléculas de água em cada nitrogênio ou quando adicionamos a cavidade em um meio dielétrico ao cálculo supermolecular, o gráfico da dispersão dos resultados não se altera. Aquelas configurações que já se afastavam da média mantém o seu comportamento, como podemos ver através dos desvios das médias na tabela 4.22, o que

comprova que a geometria da HB tem uma grande influência no calculo do deslocamento solvatocrômico.

Vamos analisar agora o caso do clorofórmio como solvente na pirazina. Como ele também forma HB com a pirazina, é de se esperar o mesmo comportamento observado para a água. De fato, ao considerarmos apenas a primeira transição n→π*, encontramos um pico de absorção referente a esta transição de 30697 cm^{-1}, ou seja, um *shift* de cerca de 400 cm^{-1}. Contudo, da mesma maneira que fizemos na água, ao considerarmos a segunda transição n→π*, que ocorre a 36241 cm^{-1} e tirando a média do valor das duas transições, obtemos o valor de 33563 cm^{-1}. Não dispomos de dados experimentais para a pirazina neste solvente, mas nossa opinião é que os dados apontam na direção correta, já que fisicamente o processo é o mesmo que tendo a água como solvente, que é a maior relevância da HB para o solvatocromismo do que os efeitos de *bulk*. Além do mais, a proporção entre o *shift* para estes dois solventes na pirazina é semelhante aquele encontrado para a piridina. Um resumo dos dados está na tabela 4.23.

Configuração	**$\Delta\nu$ (cm^{-1})**
Fase gasosa (30387 cm^{-1})	-
Cavidade dielétrica	0.0
1 $CHCl_3$ em cada N	3015±158
2 $CHCl_3$ em cada N	3054±154
1 $CHCl_3$ em cada N + cavidade dielétrica	3024±155

Tabela 4.23: *Blue shift* da transição n→π* da pirazina em clorofórmio

Novamente, a pirazina numa cavidade em um meio dielétrico com constante dielétrica do clorofórmio (ε=4.806), não acarreta nenhum *shift*. No caso do modelo discreto de solvente a primeira molécula de água ligada a cada nitrogênio continua sendo responsável por quase todo o *shift* calculado. A semelhança de resultados entre colocar duas moléculas de água ligadas a cada nitrogênio e colocar apenas uma por nitrogênio somada a cavidade dielétrica (*bulk*) demonstra a pequena influência no solvatocromismo

deste sistema, sendo de fato a maior influência devido à molécula mais próxima a cada nitrogênio.

O gráfico da dispersão dos resultados calculados para cada configuração (figura 4.37) também é bastante semelhante àquele encontrado para a água.

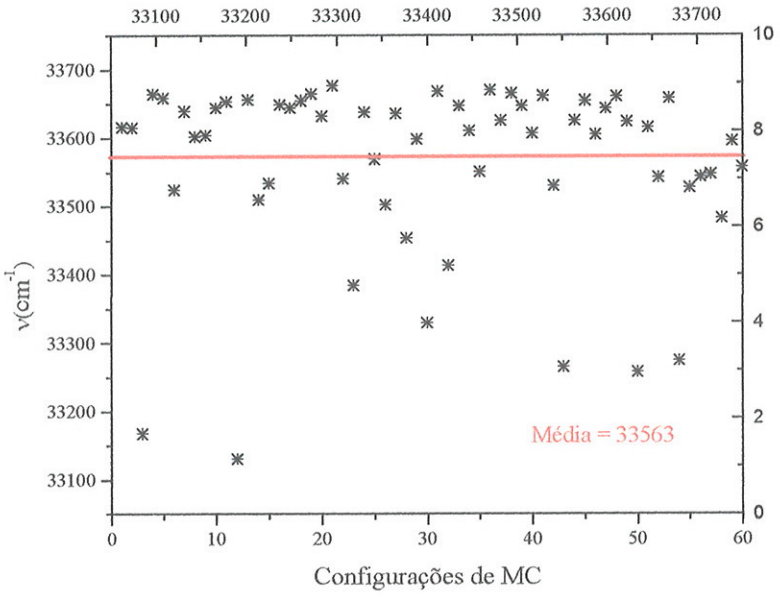

Figura 4.37: Energia da transição n→π* para as diferentes estruturas formadas por uma pirazina e pelas duas moléculas de clorofórmio mais próximas, uma ligada a cada nitrogênio

Notamos que a maioria das configurações permanecem perto da reta que representa a média. Aquelas que não o fazem, obtém valores distantes da média devido às configurações geométricas diversas daquelas configurações que estão perto da média. Observando a tabela (4.23), vemos que o comportamento esperado da dispersão das energias de transição calculadas para as configurações extraídas do MC quando temos duas moléculas de clorofórmio em cada nitrogênio da pirazina ou quando temos somente uma molécula de água por nitrogênio envolvida num dielétrico, a julgar pelos desvios da média ali expostos, são semelhantes. Assim como na água, a geometria da primeira ponte é preponderante na determinação do resultado.

No caso do tetracloreto de carbono, que é uma molécular apolar e ademais não forma HB com a pirazina, é de esperar um *shift* muito pequeno ou até mesmo inexistente [71]. Observando as transições que ocorreram neste sistema, observamos que as duas transições n→π*, que ocorrem, não diferem muito daquela em fase gasosa. A média entre as duas está representada na tabela 4.24.

Configuração	Δν (cm^{-1})
Fase gasosa (30387 cm^{-1})	-
Cavidade em um meio dielétrico	0.0
1 CCl_4 em cada N	436±29
2 CCl_4 em cada N	470±37
1 CCl_4 em cada N+ cavidade dielétrica	436±30

Tabela 4.24: *Blue shift* da transição n→π* da pirazina em CCl_4

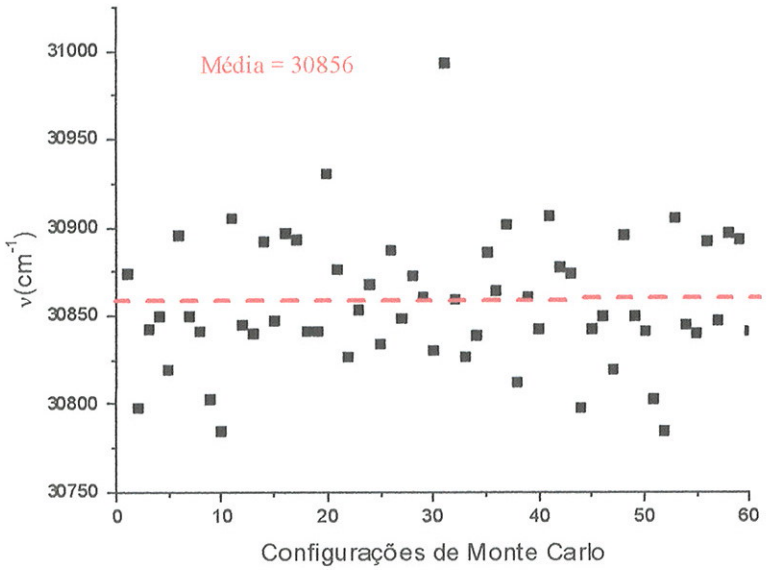

Figura 4.38: Energia da transição n→π* para as diferentes estruturas formadas por uma pirazina e pelas duas moléculas de CCl_4 mais próximas, cada uma delas mais próxima a cada nitrogênio.

Na referência [71] como solvente apolar é utilizado o isoctano, que naquela referência não apresenta nenhum *shift*. Neste caso aqui estudado, vemos que um pequeno *shift* ocorre quando não temos a interação específica entre o soluto e o solvente. O resultado para o dielétrico sozinho envolvendo a pirazina não fornece nenhum *shift*. Nas outras três situações representadas na tabela, os resultados são bem semelhantes, inclusive em seus desvios da média, comparativamente menores do que os descritos para os solventes polares. Isso era de se esperar, afinal, se não temos interação específica entre o soluto e o solvente, diminui a importância da orientação das moléculas do solvente em relação à do soluto. O aspecto do gráfico de dispersão de resultados para o caso de apenas uma molécula de tetracloreto de carbono para cada nitrogênio está representado na figura (4.38)

4.2.3 Hiperpolarizabilidades

Por suas propriedades de simetria, a pirazina tem momento de dipolo nulo, assim como a sua primeira hiperpolarizabilidade. Assim, as ligações de hidrogênio podem modificar o resultado de β_{VEC} para este soluto por algumas razões, como por exemplo alteração da nuvem eletrônica da pirazina, provocando o surgimento de dipolos induzidos; a não aditividade entre o β_{VEC} nulo da pirazina e outro não nulo de um solvente. De uma maneira qualitativa, a discussão que fizemos sobre a variação em β_{VEC} no sistema piridina-água (seção 4.1.2) também é útil aqui. Podemos ver uma molécula próxima do solvente, com suas respectivas distribuições de cargas e momento de dipolo, tendo como efeito destruir a simetria molecular apresentada pela pirazina isoladamente. Assim, não só devem surgir termos não nulos no β_{VEC}, mas inclusive termos não diagonais, que no caso de moléculas simétricas tornam pouco previsíveis as relações entre β_{VEC} e a disposição geométrica da molécula do solvente com relação a do soluto. Vamos resumir na tabela 4.25 os momentos de dipolo e as hiperpolarizabilidades calculadas no nível MP2/6-311+G* das moléculas dos solventes estudados.

Solvente	μ(Debye)	β_{vec}(a.u.)
H_2O	2.21	-3.04
$CHCl_3$	1.58	-16.40
CCl_4	0.0	0.0

Tabela 4.25: Momentos de dipolo e hiperpolarizabilidades dos solventes utilizados neste trabalho

Faremos os nossos cálculos de β_{VEC} com as estruturas obtidas da simulação de Monte Carlo utilizando um CI de tamanho 225, que já é suficiente para garantir a estabilidade dos resultados com relação ao número de raízes do determinante [105].

Agora que teremos duas moléculas do solvente ligando-se uma a cada átomo de nitrogênio, temos então um número enorme de configurações possíveis. Como o objetivo do nosso trabalho é observar o papel da ligação de hidrogênio sobre as hiperpolarizabilidades, vamos então nos ater às primeiras moléculas da vizinhança, que como vimos da estrutura do líquido, são aquelas responsáveis pela ligação de hidrogênio. Na tabela (4.26), mostramos a variação de β_{VEC} com relação aos tipos de solventes utilizados, sempre lembrando que estamos olhando as duas moléculas mais próximas aos nitrogênios, uma de cada lado, como mostrado nas figuras (4.33) e (4.35), no caso do clorofórmio e do tetracloreto de carbono, respectivamente.

Solvente	Pirazina + Solvente: β_{vec}(a.u.)
H_2O	-2.38±3.03
$CHCl_3$	-1.13±20.5
CCl_4	2.07±7.5

Tabela 4.26: Hiperpolarizabilidades da pirazina nos solventes relacionados

Os resultados mostram a não aditividade de β_{VEC} para qualquer sistema. A diferença no sinal de β_{vec} para os sistemas acima denota uma diferença na orientação do dipolo da supermolécula. A interação de tetracloreto de carbono com a pirazina não forma HB, note que este solvente induziu um comportamento diferente neste aspecto.

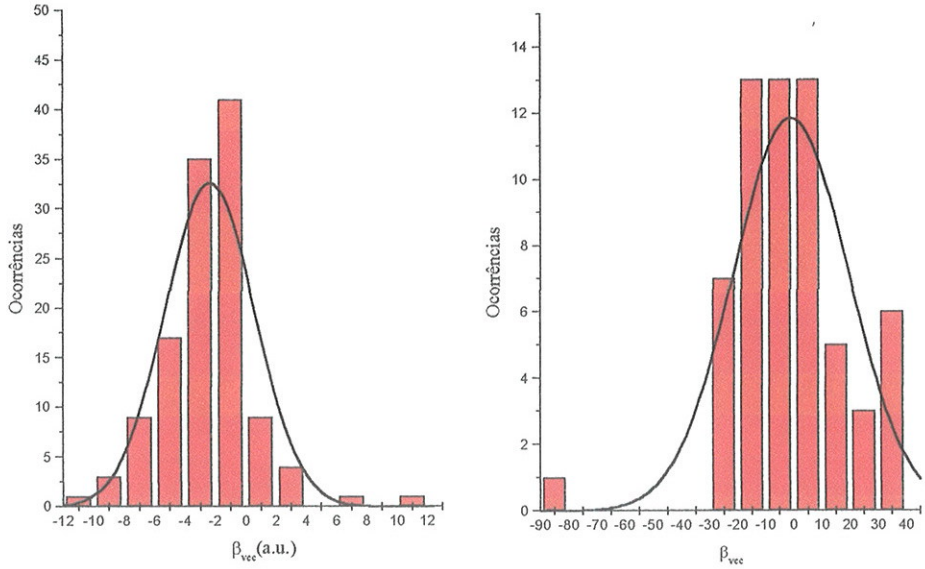

Figura 4.39: Histograma representando a ocorrência dos valores de β_{vec} da pirazina quando o solvente é água (esquerda) ou clorofórmio (direita)

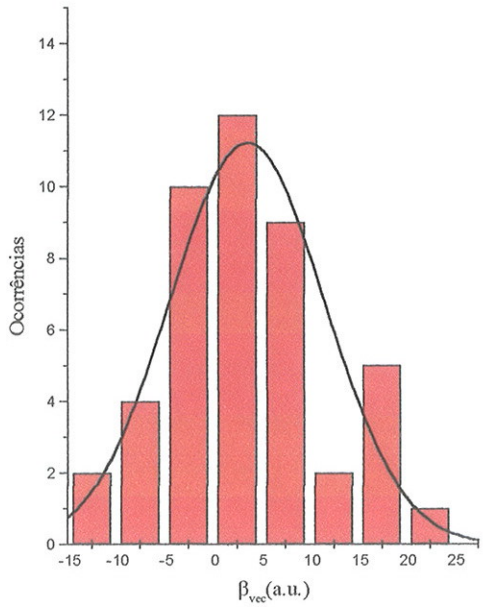

Figura 4.40: Histograma representando a ocorrência dos valores de β_{vec} da pirazina quando o solvente é o CCl_4

Vamos avaliar a dispersão dos resultados aqui apresentados com um histograma, para podermos obervar a diferença no comportamento de β_{VEC} calculado para cada configuração. Podemos notar que a água e o tetracloreto de carbono tem uma distribuição mais próxima da curva normal plotada sobre os respectivos histogramas, dentro de um comportamento mais condizente com a curva normal fitada. Isso pode ser explicado pela geometria das ligações de hidrogênio, no caso da água, e na ausência de interações específicas, no caso do tetracloreto de carbono. No caso do clorofórmio, a largura do seu histograma indica uma variedade maior de estruturas possíveis envolvendo o soluto e as moléculas mais próximas a cada nitrogênio. Configurações como a representada na figura (4.41) tendem a tornar o valor de β_{vec} longe da média. Note que nesta configuração são as moléculas mais próximas de cada nitrogênio, contudo, uma delas aponta o seu hidrogênio para o nitrogênio. De acordo com o critério geométrico angular, isto não pode ser considerado uma ligação de hidrogênio. A outra molécula de $CHCl_3$,ao contrário, tem os seus cloros voltados para o anel da pirazina, uma interação que tende a ser eletrostaticamente repulsiva.

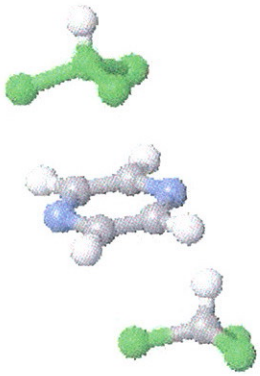

Figura 4.41: Configuração de dois $CHCl_3$ que fornecem valor de β_{vec} distante da média.

Na figura 4.42 temos uma outra configuração que apresenta um β_{vec} (20,2 a.u.) também distante da média . Nesta configuração uma das moléculas até que está formando uma ligação de hidrogênio com a pirazina, mas a outra está na orientação contrária ao que seria de se esperar numa HB.

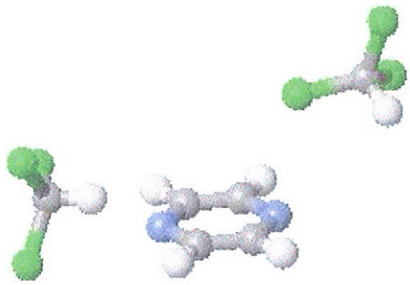

Figura4.42: Outra configuração pirazina-clorofórmio

Daqui concluímos que o método supermolecular para o estudo de hiperpolarizabilidades é útil para estimarmos a contribuição das moléculas mais próximas. O ponto ideal seria o crescimento do número de vizinhos até um ponto onde poderia-se extrapolar o comportamento para o *bulk*, mas este não é o objetivo deste trabalho.

5. Conclusões e Perspectivas

O objetivo deste trabalho foi de investigar as ligações de hidrogênio e sua influência nas propriedades espectroscópicas, através do deslocamento solvatocrômico no espectro de absorção UV, e nas propriedades elétricas, a primeira hiperpolarizabilidade de dipolo.

No caso das hiperpolarizabilidades o tipo de cálculo empregado pode influir decisivamente na determinação desta propriedade. Os efeitos de correlação eletrônica encontrados no estudo da hiperpolarizabilidade da paranitroanilina em fase gasosa foi uma aplicação que demonstrou bem este fato. Ao montarmos uma molécula modelo semelhante, o Lítio-Benzeno-Flúor, obtivemos um sistema fisicamente semelhante ao da paranitroanilina. Assim, podemos observar novamente os efeitos de correlação eletrônica, que ao se passar de um cálculo *ab initio* SCF para um MBPT(4), o valor encontrado da hiperpolarizabilidade praticamente dobra. Ao idealizarmos o Lítio-Benzeno-Flúor, tivemos como preceito aumentar a transferência interna de carga de um átomo mais eletronegativo, o flúor, para outro como uma eletronegatividade oposta. Os resultados apontaram que este composto modelo obteve uma hiperpolarizabilidade cerca de uma ordem de grandeza maior que o da paranitroanilina o que pode vir a ser um bom caminho a ser trilhado no *design* de novos compostos para aplicações de geração de segundo harmônico (SHG), tão importante na optoeletrônica.

Após observarmos que o método de cálculo empregado exerce influência no resultado no caso das hiperpolarizabilidades, passamos a observar o comportamento destas propriedades em uma molécula, a acetona, quando na presença de uma molécula de água na vizinhança. Conforme observado na optimização de geometria deste dímero, ocorre a formação de ligação de hidrogênio entre a acetona e a água. O método de cálculo aqui também deve ser observado com cuidado, já que efeitos de erros de superposição de conjuntos de base, comuns em cálculos *ab initio* supermoleculares devem ser corrigidos através do método de *counterpoise*, caso contrário se paga o preço de uma energia de ligação entre as moléculas majorada por artefatos de cálculo. A ligação de hidrogênio, uma interação intermolecular específica, exerce uma influência considerável na determinação das hiperpolarizabilidades da acetona. O caráter da interação exerceu uma

influência não aditiva na determinação da propriedade de interesse. Embora o estudo de dímeros *ab initio* seja de grande utilidade como guia no nosso estudo, são estruturas só encontradas na natureza em condições muito especiais, como vaporização por laser, *jet cooling* e espectroscopia de masssa.

O estudo de moléculas em meio solvente já tinha dado indícios de sua exeqüibilidade quando da introdução do método de Onsager-Kirkwood onde se coloca a molécula de interesse dentro de uma cavidade em um meio dielétrico (SCRF), que através de parâmetros como a constante dielétrica, simula a existência de um meio ao redor da molécula. Contudo, no caso do estado líquido, os tipos de interação específica entre as moléculas do soluto e do solvente podem ser determinantes no resultado final e estas interações não são tratadas no método SCRF. Assim, isto levou a introdução de um modelo que resolvesse este problema, e isto foi feito simulando a estrutura do líquido com o método Monte Carlo, levando em conta as interações de todas as moléculas do líquido entre si. Com este método podemos obter as várias estruturas presentes no líquido, bem como incluir efeitos de temperatura na simulação.

Os resultados da estrutura do líquido envolvendo piridina ou pirazina em um meio líquido, mostrou uma diferença marcante quando estamos estudando um líquido onde temos a ocorrência de ligação de hidrogênio entre a molécula do soluto e a do solvente. Através do estudo do líquido a partir da função de distribuição radial de pares (RDF) notamos a presença de um pico na distribuição das moléculas ao redor do sítio formador de ligações de hidrogênio, o nitrogênio da azina. Este pico, sempre ao redor de 2.0 Å de distância do nitrogênio, indicava claramente a existência de ligações de hidrogênio. Isto ocorreu no caso de termos a água ou o clorofórmio como solvente. Ao estudarmos o líquido tendo o tetracloreto de carbono como solvente, não notamos algo que sinalizasse para a formação de alguma interação específica como ligação de hidrogênio para este solvente. Em suma, embora fosse possível observar a formação de estruturas no líquido, como camadas de solvatação, somente nos solventes doadores de prótons (H_2O e $CHCl_3$) observamos a formação de HB.

Identificadas as estruturas formadas com HB, realizamos os cálculos quânticos. Nas duas azinas que tratamos, já era conhecido experimentalmente o fato delas apresentarem deslocamento para o azul na transição $n \rightarrow \pi^*$ do espectro de absorção. A

explicação para a magnitude destes deslocamentos em solução até hoje causa discussão na literatura. Procuramos demonstrar que a ligação de hidrogênio dá uma contribuição importante para este problema. Os nossos resultados podem ser sumarizados da seguinte forma:

1. Piridina em água ou clorofórmio: solventes próticos, que causam a formação de HB. No caso da água, menos que 10% do deslocamento observado deve-se à contribuição direta da ligação de hidrogênio no nitrogênio das configurações obtidas da simulação do líquido. Para um *cluster* a situação é bem diferente dando *shifts* marcantes de até 2000 cm^{-1}. No caso do clorofórmio, esta contribuição sobe um pouco. A mudança estrutural no soluto resultante da formação de HB com moléculas do solvente tem contribuição desprezível na magnitude do *shift* solvatocrômico.
2. Piridina em tetracloreto de carbono: este solvente é apolar e não é doador de prótons. Assim, não ocorrendo a formação de HB, neste caso o deslocamento solvatocrômico é decorrente da interação indutiva e até o sinal é indefinido.
3. Pirazina em água ou clorofórmio: ocorreu o mesmo observado no caso análogo ao da piridina, mas aqui é necessário considerar as transições $n_+ \rightarrow \pi^*$ e $n_- \rightarrow \pi^*$. Como neste caso o soluto tem momento de dipolo nulo tanto no estado excitado como no fundamental, grande parte do deslocamento solvatocrômico deve-se as HB.
4. Pirazina em tetracloreto de carbono: se na piridina o fato de termos uma variação de momento de dipolo associado a transição $n \rightarrow \pi^*$ ainda garantiu um deslocamento espectral, aqui isto não ocorre. Assim, o pequeno *shift* obtido aqui deve-se à estabilização dos estados fundamental e excitado, numa escala menor que na piridina.

Em suma, a influência da HB sobre o deslocamento solvatocrômico é muito importante. Solventes que não formam HB podem ser modelados pelo método SCRF, quando estamos tratando de solutos polares. No caso da ocorrência de interações específicas, o método discreto de solvente fornece toda a grande diferença entre o método SCRF e os resultados experimentais.

O passo seguinte foi o cálculo das hiperpolarizabilidades de todas as configurações, pelo método de soma sobre estados (SOS), onde depois foi tomada a média sobre as configurações. Para a piridina tomamos configurações envolvendo 1, 2 e as 5 primeiras moléculas vizinhas do soluto no líquido. O resultado que encontramos foi

que, assim como no caso do deslocamento solvatocrômico, a variação do valor de β_{vec} do soluto deve-se majoritariamente à molécula mais próxima do soluto, quando são formadas ligações de hidrogênio, mostrando que tal interação específica também opera uma grande influêica no cálculo de (hiper)polarizabilidades em meio solvente. No caso do solvente que não forma HB, o CCl_4, observamos também uma variação no valor de β_{vec}. Contudo, ao aumentarmos o número de vizinhos neste solvente, não observamos nenhuma mudança no caráter da variação de β_{vec}, ou seja, neste caso onde não temos HB, a variação em β_{vec} deve-se muito mais ao efeito do solvente como um todo do que de uma única molécula que desenvolve uma interação específica com o soluto.

O cálculo de hiperpolarizabilidades da pirazina em meio solvente vem corroborar duas observações que já tinhamos notado para a piridina nos solventes utilizados. O primeiro foi a não aditividade das propriedades elétricas do soluto e do solvente, também observada no caso acetona-água. A segunda foi a influência nos resultados da geometria de cada configuração tomada para cálculo. As configurações que formam HB e tem a geometria que obedece os critérios geométricos de formação da HB são aquelas que mais apresentam valores próximos à média obtida para o líquido. Quanto mais uma configuração se afasta dos critérios geométricos e energéticos que definem uma HB, mais o resultado dos cálculos da hiperpolarizabilidade afasta-se da média. No caso do CCl_4, que não apresenta HB com o soluto, esta dependência geométrica no resultado é bem menor.

Assim, a variação das propriedades das azinas estudadas nesta tese se deve majoritariamente a existência de interações específicas entre o soluto e o solvente.

Referências

[1] R. McWeeny, *Methods of Molecular Quantum Mechanics*, Academic Press, London (1992).

[2] T. Koopmans, *Physica*, **1**, 104 (1933).

[3] K. Wittel, S. P. McGlynn, *Chem. Rev.* **77**, 745 (1977).

[4] C. Froese-Fischer, *Comput. Phys. Comm.* **43**, 355 (1987)

[5] P. E. M. Siegbahn, *Methods in Computational Molecular Physics*, eds. G. H. F. Diercksen, S. Wilson, D. Reidel. Publ. Dordrecht (1983).

[6] A. Szabo, N. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry,* Dover, New York. (1996).

[7] E. A. Hyleraas, B. Undheim, *Z. Phys.***65**, 759 (1930); J. K. L. McDonald, *Phys. Rev.***43**, 830 (1933).

[8] S. Canuto, *Introdução a Teoria de Perturbação de Muitos Corpos*, I Escola Brasileira de Estrutura Eletrônica (1987).

[9] C. Moller, M. S. Plesset, *Phys. Rev.* **46**, 618 (1934).

[10] K. A. Brueckner, *Phys. Rev.* **100**, 36 (1955).

[11] J. Goldstone, *Proc. Roy. Soc. (London) A* **239**, 267 (1957).

[12] J. A. Pople, G. A. Segal, *J. Chem. Phys.* **43**, 136 (1965).

[13] J. A. Pople, D. L. Beveridge, P. A. Dobosh, *J. Chem. Phys.* **47**, 2026 (1967).

[14] J. E. Ridley, M. C. Zerner, *Theor. Chem. Acta* **32**, 111 (1973).

[15] N.S. Bayliss, *J. Chem. Phys.* **18**, 292 (1950).

[16] J. F. Ward, *Rev. Mod. Phys.* **37**, 1 (1965).
G. J. M. Velders, D. Feil, *J. Phys. Chem.* **96**, 10725 (1992)
B. J. Orr, J. F. Ward, *Molec. Phys.* **20,** 513 (1971).
P. N. Langhoff, S. T. Epstein, M. Karplus, *Rev. Mod. Phys.* **44**, 602 (1972)
W. A. Parkinson, M. C. Zerner, *J. Chem. Phys.* **90**, 5606 (1989).
J. L. Oudar, *J. Chem. Phys.* **67**, 446 (1977).
P. N. Prasad, S. P. Karna, *Int. J. Quantum Chem.* **S28**, 395 (1994).

[17] D. R. Kanis, M. A. Ratner, T. J. Marks, *Chem. Rev.* **94**, 195 (1994)

[18] J. L. Oudar, D. S. Chemla, *J. Chem. Phys.* **66**, 2664 (1977).

[19] J. M. Andre, C. Barbier, V. P. Bodart, , J. Delhalle, *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals.* Eds. D. S. Chemla, J. Zyss. Academic Press, London (1987).

[20] P. Chopra, L. Carlacci, H. F. King, P. N. Prasad, *J. Phys. Chem.* **93**, 7120 (1989).

[21] C. Nelin, B. Roos, A. Sadlej, P. E. M. Siegbahn, *J. Chem. Phys.* **77**, 3607 (1982).
G. H. F. Diercksen, B. Roos, A, Sadlej, *J. Chem. Phys.* **59**, 29 (1981).

[22] J. A. Arrmstrong, N. Bloembergen, J. Ducuing, P. S. Pershan, *Phys. Rev.* **127**, 1918 (1962).

[23] J. F. Ward, *Rev. Mod. Phys.* **37**, 1 (1965).

[24] J. O. Morley, D. Pugh, *Spec. Publ. R. Soc. Chem.* **69**, 28, (1989).

[25] A. Ulman, C. S. Wiland, W. Kohler, D. R. Robello, D. J. Willams, L. Handley, *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 7083 (1990).

[26] A. D. Buckingham, *Adv. Chem. Phys.* **12**, 107 (1967).

[27] H. Margenau, N. R. Kestner, *Theory of Intermolecular Forces*, Pergamon, Oxford (1969).

[28] T. S. Moore, T. F. Winmill, *J. Chem. Soc.* **101**, 1635 (1912).

[29] M. Huggins, *Science* **55**, 459 (1922).
M. Huggins, *J. Phys. Chem.* **26**, 601 (1922).
M. Huggins, *Phys. Rev.* **19**, 346 (1922).

[30] M. Huggins, *Angew. Chem. Int. Edit.* **10**, 147 (1971)

[31] W. M. Latimer, W. H. Rodebush, *J. Am. Chem. Soc.* **42**, 1419 (1920).

[32] G. N. Lewis, *Valence and Structure of Atoms and Molecules*, The Chemical Catalog Co, New York (1922).

[33] L. Pauling, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*. **14**, 359 (1928).
L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* **42**, 1419 (1931)

[34] G. C. Pimentel, A. L. McClellan, *The Hydrogen Bonding*, Freeman, San Francisco (1960).

[35] A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* **88**, 899 (1988).

[36] P. L. Huyskens, W. Luck, T. Zeegers-Huyskens, *Intermolecular Forces*, Springer Verlag, Berlin (1991).

[37] K. Liu, J. D. Cruzan, R. J. Saykally, *Science* **271**, 929 (1996).

[38] C. R. Cantor, P. R. Schimmel, *Biophysical Chemistry*, Vol.1, Freeman, San Francisco (1980).

[39] E. N. Baker, R. E. Hubbard, *Prog. Biophys. Molec. Biol.* **44**, 97 (1984)

[40] M. C. Shiber, L. Lavelle, J. A. Fossela, J. R. Fresco, *Biochem* **34**, 14293 (1995).

[41] L. L. Kiefer, S. A. Paterno, C. A. Fierke, *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 6831 (1995).

[42] C. A. Lesburg, D. W. Christianson, *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 6838 (1995).

[43] M. Harel, D. M. Quinn, H. K. Nair, I. Silman, J. L. Sussman, *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 2340 (1996).

[44] W. A. P. Luck, *Acta Chim Hungar* **121**, 119 (1986).

[45] A. Novak , *Structure and Bonding,* **18**, 177 (1974).

[46] S. Scheiner, *Hydrogen Bonding: A Theoretical Perspective*., Oxford University Press, Oxford (1997).

[47] T. Zeegers-Huyskens, P. L. Huyskens, in *Molecular Interactions*, Eds. H. Ratajczak, W. J. Jorville-Thomas, Vol 2. Wiley, New York (1980).

[48] J. N. Murrel, in *Orbital Theories of Molecules and Solids*, N. H. March, Ed,; Claredon, Oxford (1974).

[49] C. Douketis, G. Scoles, S. Marchetti, M. Zen, J. A. Thakkar, *J. Chem. Phys.* **76**, 3057 (1982).

[50] K. T. Tang, J. P. Toennies, *J. Chem. Phys.* **80**, 3726 (1984).

[51] S. L. Price, A. J. Stone, *Mol. Phys.* **40**, 805 (1980).

[52] A. D. Buckingham, P. W. Fowler, J. M. Hutson, *Chem. Rev.* **88**, 963 (1988).

[53] J. M. Hutson, B. J. Howard, *Mol. Phys.* **45**, 805 (1980).

[54] K. Morokuma, *J. Chem. Phys.* **55**, 1236 (1971).

[55] I. C. Hayes, A. J. Stone, *Mol. Phys.* **53**, 69 (1984).

[56] A. D. Buckingham in *Intermolecular Forces: From Diatomics to Biopolymers*, Ed. B. Pullman, Wiley, New York (1978).

[57] P. W. Fowler, A. D. Buckingham, *Mol. Phys.* **50**, 1349 (1983).

[58] J. Applequist, *Acc. Chem. Res.* **10**, 79 (1977)

[59] S. Liu, C. Dykstra, *Chem. Phys.* **107**, 343 (1986).

[60] P. W. Fowler, A. J. Stone, *J. Phys. Chem.* **91**, 509 (1987).

[61] Carlos R. Martins da Cunha, Tese de Doutoramento, IFUSP (1997).

[62] S.F. Boys, F. Bernardi, *Mol. Phys.* **19**, 553 (1970).

[63] Gaussian 94, Revision D.4,
M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill,
B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith,
G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari,
M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman,
J. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe,
C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres,
E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox,
J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart,
M. Head-Gordon, C. Gonzalez, and J. A. Pople,
Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1995.

[64] K. Coutinho, N. Saavedra, S. Canuto, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **466**, 69 (1999)

[65] C. Reichardt, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, VCH Publishers, New York (1990)

W. P. Hayes, C. J. Timmons, *Spec. Acta,* **21**, 529 (1965)

M. B. Ledger, P. Suppan, *Spec. Acta, Part A* **23**, 641 (1967)

M. S. Walker, T. W. Bendar, R. Lumry, *J. Chem. Phys* **47**, 1020 (1967)

[66] M. Born, *Z. Phys* **1**, 45 (1920)

J. G. Kirkwood, *J. Chem. Phys.* **78**, 2626 (1983)

L. Onsager, *J. Am. Chem. Soc.* , **58**, 1486 (1936)

[67] K. Coutinho, S. Canuto, *Adv. Quantum Chem.* **28**, 89 (1997).

[68] B. Menucci, M. Cossi, J. Tomasi, *J. Chem. Phys.* **102**, 6837 (1995).

M. Karelson, M. C. Zerner, *J. Chem. Phys.* **96**, 6949 (1992).

[69] A. H. de Vries, P. Th. van Duijnen, A. H. Juffer, *Int. J. Quantum Chem.* **27**, 451 (1993).

[70]C. J. Cramer, D. G. Thrular, *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 8305 (1991).

[71] M. Karelson, M. C. Zerner, *J. Am. Chem. Soc.*. **112**, 9405 (1990).

[72] P. W. Atkins, *Physical Chemistry*, 5th Ed. Oxford University Press, Oxford (1994)

[73] O. Tapia, O. Goscinski, *Molec. Phys.* **29**, 1653 (1975).
J. Wu, M. C. Zerner, *J. Chem. Phys.* **100**, 7487 (1994).

[74] D. M. Chipman, *J. Chem. Phys.* **104**, 3276 (1996).

[75] M. J. Blandamer, M. F. Fox, *Chem. Rev.* **70**, 59 (1970).

[76] J. T. Blair, K. Krogh-Jespersen, R. M. Levy, *J. Am. Chem. Soc.* **111**, 6948 (1989).
J. Gao, X. Xia, *Science* **258**, 631 (1992).

[77] K. Coutinho, S. Canuto, *DICE: A Monte Carlo program for molecular liquid simulation*, Universidade de São Paulo, 1997.

[78] K. Coutinho, S. Canuto, *Adv. Quantum. Chem.* **28**, 89 (1997).

[79] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller, E. Teller, *J. Chem. Phys.* **21**, 1087 (1953).

[80] J. E. Lennard-Jonnes, *Proc. Phys. Soc.* **52**, 729 (1940).

[81] W. L. Jorgensen, J. D. Madura, C. J. Swenson, *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 6638 (1984)

W. L. Jorgensen, J. Chandrasekar, J. D. Madura, *J. Chem. Phys.* **79**, 926 (1983)
W. L. Jorgensen, J. M. Briggs, M. L. Contreras, *J. Phys. Chem.* **94**, 1683 (1984).

[82] Kaline Coutinho, tese de doutoramento, IFUSP, 1997.

[83] C. Chatfield, *The Analysis of Time Series. An Introduction.* 3ª Ed. Chapman and Hall (1983).

[84] E. Butkov, *Mathematical Physics*, Addison-Wesley (1968).

[85] D. M. Bishop, *Int. Rev. Phys. Chem.* **13**, 21 (1994)

[86] A. J. Gotch, T. S. Zwier, *J. Chem. Phys.* **96**, 3388 (1992)
K. Liu, J. D. Cruzan, R. J. Saykally, *Science* **271**, 929 (1996)
P. Hobza, H. L. Selzle, E. W. Schlag, *Chem. Rev.* **94**, 1767 (1994)

[87] S. R. Elliot, *Physics of Amorphous Materials*, 2ª. Edição, Longman Scientific, New York (1990)

[88] N. S. Gingrich, *Rev. Mod. Phys.* **15**, 90 (1943)
A. Guinier, G. Fournet, C. B. Walker, K. L. Yudowitch, "*Small Angle Scattering of X-ray*", Wiley, New York (1955)

[89] J. E. Del Bene, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 5330 (1975)

[90] J. Zeng, J. S. Craw, N. S. Hush, J. R. Reimers *Chem. Phys. Lett* **206**, 323 (1993)

[91] M. Kasha, *Disc. Faraday Soc.* **9**, 14 (1950)

[92] H. McConnell, *J. Chem. Phys.* **20**, 700 (1952)

[93] G. J. Brealey, M. Kasha, *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 4462 (1955)

[94] N. S. Bayliss, E. G. McRae, *J. Phys. Chem.* **58**, 1002 (1954)

[95] G. C. Pimentel, *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 3323 (1957)

[96] H. Baba, L. Goodman, P. C. Valenti, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 5410 (1966)

[97] K. K. Innes, I. G. Ross, W. R. Moomaw, *J. Mol. Spec.* **132**, 492 (1988)
K. K. Innes, J. P. Byrne, I. G. Ross, *J. Mol. Spec.* **22**, 125 (1967)

[98] J. P. Doering, J. H. Moore, *J. Chem. Phys.* **58**, 5832 (1973)

[99] Nestor Saavedra, Sylvio Canuto, em preparação.

[100] M. A. Martoprawiro, G. B. Bacskay, *Mol. Phys.* **85**, 573 (1995)

[101] J. Wanna, J. A. Menapace, E. R. Bernstein, *J. Chem. Phys.* **85**, 1795 (1986)

[102] A. Willetts, J. E. Rice, D. M. Burland, D.P. Shelton, *J. Chem. Phys.* **10**, 7591 (1992)

[103] A. Hinchliffe, H. J. Soscún, *J. Mol. Struct (Theochem)* **304**, 109 (1994)

[104] A. Serrano, S. Canuto, *Int. J. Quantum Chem.* **70**, 745 (1998)

[105] J. Yu, M. C. Zerner, *Chem. Phys.* **100**, 7487 (1994)

[106] K. V. Mikkelsen, Yi Luo, H. Ågren, P. Jørgensen, *J. Chem. Phys.* **100**, 8240 (1994)

[107] M. Stähelin, D. M. Burland, J. E. Rice, *Chem. Phys. Lett.* **191**, 245 (1992)

[108] A. Willetts, J. E. Rice, *J. Chem. Phys.* **99**, 426 (1993)

[109] S. Di Bella, T. J. Marks, M. A. Ratner, *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 4440 (1994)

[110] W. J. Hehre, L. Radom, P. v. R. Schleyer, J. A. Pople, "*Ab Initio Molecular Orbital Theory*", Wiley, New York (1986)

[111] C. M. Breneman, K. B. Wiber, *J. Comp. Chem.* **14**, 799 (1993)

[112] S. Urahata, K. Coutinho, S. Canuto, *Chem. Phys. Lett.* **274**, 269 (1997)

[113] J. Zeng, N. S. Hush, J. R. Reimers, *J. Chem. Phys.* **99**, 1496 (1993)

[114] F. Sim, S. Chin, M. Dupuis. J. E. Rice, *J. Phys. Chem.* **97**, 1158 (1993)

[115] D. W. Liao, A. M. Mebel, Y. T. Chen, S. H. Lin, *J. Phys. Chem. A*, **101**, 9925 (1997)

[116] A. L. L. Siniti, J. R. D. S. Politi, L. C. G. Freitas, *J. Braz. Chem. Soc.* **7**, 33 (1996).

[117] W. Liptay, *Modern Quantum Chemistry*, Ed. O. Sinanoglu, Part II, p. 173, Academic Press (1966).