Universidade de São Paulo

Instituto de Física

**Estudo Teórico de Propriedades de Moléculas Isoladas e
em Meio Solvente**

Agostinho Serrano de Andrade Neto

Tese apresentada ao Instituto
de Física da Universidade de
São Paulo para obtenção do
título de Doutor em Ciências

Prof. Dr. Sylvio R. A. Canuto

Orientador

Comissão de avaliação:

Prof. Dr. Sylvio R. A. Canuto (*orientador*)

Prof. Dr. Antônio José Roque da Silva

Prof. Dr. Mário José de Oliveira

Prof. Dr. Ricardo Bicca de Alencastro

Prof. Dr. Wagner Batista de Almeida

Sylvio Canuto

Sylvio Canuto
Prof. Dr. Sylvio R. A. Canuto
Presidente da Comissão de Pós-Graduação

Canuto 11/06
São Paulo

1999

530.12
A553₂
D
ex. 1

ESTUDO TEORICO DE PROPRIEDADES

SBI/IFUSP 305M8103080

FICHA CATALOGRÁFICA

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

Andrade Neto, Agostinho Serrano

Estudo Teórico de Propriedades de Moléculas
Isoladas e 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 R. Accioly Canuto
Área de Concentração: Física Nuclear

Unitermos: 1. Propriedades Elétricas e Óticas;
2. Espectroscopia uv-visível; 3. Solvatocromismo;
4. Monte Carlo; Cálculos *AB-initio*.

USP/IF/SBI-038/99

Dedico este trabalho aos meus pais, pelo seu exemplo de honestidade e
dedicação ao trabalho e aos filhos.

Agradecimentos

Agradeço ao Prof. Dr. Sylvio Canuto que, com sua dedicação, labor e amizade, tanto me ajudou no desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço à minha família que sempre foi fonte de contínuo incentivo em todas as etapas deste trabalho e de minha vida.

Agradeço à minha esposa Herenice, que, com seu amor e compreensão, me apoiou para que fosse possível a conclusão deste trabalho.

Agradeço à família Moreira, pela confiança e apoio insubstituíveis.

Agradeço aos amigos Bruno C. da Cunha, César Martins, Ivan Pontual e Nestor Saavedra pela amizade e apoio durante a execução deste trabalho.

Agradeço aos colegas de trabalho Carlos Cunha, Kaline Coutinho, Marcelo Costa, Renato Medeiros e Sérgio Urahata pela convivência e ajuda na execução deste trabalho.

Agradeço a todos os colegas de pós-graduação, professores e funcionários deste departamento pela agradável convivência e ajuda durante estes anos de doutoramento.

Agradeço ao Prof. Dr. Iberê Luiz Caldas, pela orientação prestada durante o início da pós-graduação e aos amigos Gesil Sampaio, José Moraes, José Sevidanes, Kai Ulmann e Murilo Baptista, bem como a todos os outros do Departamento de Física dos Plasmas, que direta ou indiretamente me auxiliaram no trabalho ali realizado.

Agradeço a Margarida e Sandra, da Comissão de Graduação, pela sua simpatia e eficiência.

Agradeço a Bruno Campello, Fernando Moraes, Paul Gondim e Robert Gondim a amizade e suporte, entre outros amigos que tenho em Recife.

Agradeço a Renata e Luís, e a todos os outros amigos que fiz em São Paulo, aos quais o pouco espaço me impede de fazer justiça.

Agradeço pelo apoio financeiro e técnico a LCCA/USP, CENAPAD/SP, CNPq, CAPES e FAPESP.

Abstract

This work is divided in two parts. In the first part isolated molecules are studied, in the second part the interest is in molecules in solvent media.

In the first part of this work, high level quantum mechanical correlation methods are employed to characterise the ground state of the *CaC* molecule. Electrical and optical properties of this molecule and also of the *MgH* molecule are obtained using the finite field method. The study of these molecules is of interest to Astrophysics.

The second part of this work focuses on the theoretical study of the solvatochromism of the *4-[(4-dimethylamino)phenyl]imino]-2,5-cyclohexadien-1-one* molecule, or DIA (Dimethylaminoindoaniline). This molecule also presents a large variation of its measured first hyperpolarizability in solution. It is known that in solution this molecule exists in a combination of two extreme forms, the charge-separated *eno* form and the neutral *keto* form. After these two structures are theoretically optimised, a Monte Carlo simulation is performed in a number of polar and non-polar solvent molecules. Analysis of the solvent structure around each solute is performed using radial distribution function. Hydrogen bonding analysis for each *eno* or *keto* structure 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 hyperpolarizability. Only statistically non-correlated superstructures were used in the calculation. The results are analysed and compared to experimental results in solution and theoretical results in gas-phase.

All interpretations suggest that the *eno* structure is responsible for the experimental UV-Visible absorption spectrum, both in polar and non-polar solvents. The *eno* structure has also a calculated first hyperpolarizability that agrees well with that observed for some solvents. For chloroform the first hyperpolarizability of DIA is ten times greater than in other solvents.

Resumo

Este trabalho é dividido em duas partes. Na primeira parte são estudadas moléculas isoladas, na segunda, moléculas em meio solvente.

Em sua primeira parte, métodos de mecânica quântica de alto nível de correlação são utilizados para caracterizar o estado fundamental da molécula de *CaC*. Propriedades elétricas e óticas desta molécula, como também da molécula de *MgH*, são obtidas usando-se o método de campo finito. O estudo dessas moléculas é de interesse para a Astrofísica.

A segunda parte deste trabalho foca o estudo teórico do solvatocromismo da molécula de *4-[(4-dimethylamino)phenyl]imino]-2,5-cyclohexadien-1-one*, ou DIA (*Dimethylaminoindoaniline*). Esta molécula apresenta também uma grande variação da sua primeira hiperpolarizabilidade medida em solução. Sabe-se que ela existe em solução como uma combinação de duas formas extremas: a forma com separação de cargas *eno* e a forma neutra *ceto*. Após otimizarmos teoricamente as estruturas dessas duas formas, realizamos uma simulação Monte Carlo em um número de moléculas de solventes polares e apolares. A análise da estrutura do solvente, em torno de cada soluto, é realizada usando-se funções de distribuição radial de pares. É feita, também, a análise das pontes de hidrogênio para cada estrutura *eno* ou *ceto*.

Estruturas supermoleculares, envolvendo o soluto com as 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 superestruturas estatisticamente descorrelacionadas foram usadas no cálculo. Os resultados são analisados e comparados com resultados experimentais em solução e com resultados teóricos em fase gasosa.

Todas as interpretações sugerem que a estrutura *eno* é responsável pelos espectros experimentais de absorção UV-visível, tanto em solvente polares quanto em apolares. A estrutura *eno* tem também uma primeira hiperpolarizabilidade calculada que concorda adequadamente com aquelas observadas em alguns solventes. Para clorofórmio a primeira hiperpolarizabilidade do DIA é dez vezes maior que em outros solventes.

Esta tese é baseada parcialmente nas seguintes publicações:

- A. Serrano e S. Canuto, "Quest for the ground state characterization of CaC", *Chem. Phys. Lett.* **269**, 193 (1997).
- A. Serrano e S. Canuto, "Calculated polarizabilities and gradients: Rayleigh and Raman scattering activities for the MgH molecule", *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **432**, 69 (1998).
- A. Serrano, S. Canuto e M. Castro, "Calculated Raman and Rayleigh properties of the CaC molecule", aceito para publicação no *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*.
- A. Serrano e S. Canuto, "Structure dependence of the low-lying excited states and the first dipole hyperpolarizability of phenol blue", *Int. J. Quantum Chem.* **70**, 745 (1998).
- A. Serrano e S. Canuto, "Monte Carlo simulation of Phenol Blue in water and chloroform", em confecção.
- A. Serrano e S. Canuto, "The UV-visible absorption spectrum of Phenol Blue in water and chloroform", em confecção.

INTRODUÇÃO.....	1
CAPÍTULO 1 - Métodos Quânticos.....	3
1.1 O MÉTODO DE HARTREE-FOCK.....	3
1.1.1 A Aproximação de Born-Oppenheimer.....	3
1.1.2 Funções de Onda Determinantes e o Princípio de Pauli.....	6
1.1.3 Valores Esperados de Função de Onda Determinante.....	7
1.1.4 As Equações de Hartree-Fock.....	9
1.1.5 O Problema do Spin e A Teoria UHF.....	15
1.1.6 A Expansão LCAO.....	18
1.1.7 As Equações de Roothaan.....	19
1.1.8 O Procedimento SCF.....	20
1.2 O CÁLCULO DE CORRELAÇÃO.....	21
1.2.1 O Método de Interação de Configurações (CI).....	23
1.2.2 Métodos Perturbativos.....	26
1.2.3 O Método de "Coupled Cluster" (CC).....	35
1.3 RESUMO DOS MÉTODOS QUÂNTICOS.....	41
1.3.1 SCF.....	41
1.3.2 CI(Configuration Interaction).....	41
1.3.3 MBPT (Many-Body Perturbation Theory).....	42
1.3.4 CC(Coupled-Cluster).....	42
1.3.5 A Escolha dos Orbitais de Correlação.....	43
CAPÍTULO 2 - Cálculo de Propriedades Moleculares.....	44
2.1 PROPRIEDADES DE MOLÉCULAS EM ESTADO GASOSO.....	44
2.1.1 Otimização de Mínimos de Energia.....	45
2.1.2 Propriedades Elétricas de Moléculas.....	49
2.1.3 Propriedades Óticas.....	58
2.1.4 Espectro UV-Visível.....	61
CAPÍTULO 3 - Métodos Clássicos.....	62
3.1 INTRODUÇÃO – O CÁLCULO DE PROPRIEDADES DE UM LÍQUIDO.....	62
3.2 O POTENCIAL DE LENNARD-JONES.....	63
3.3 O TERMO DE COULOMB.....	65
3.3.1 O Método "CHELPG".....	66
3.4 SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL.....	67
3.5 DESCRIÇÃO DA SIMULAÇÃO PELO MÉTODO MONTE CARLO.....	69
3.5.1 O Cálculo de Propriedades em uma Simulação MC.....	71

3.6	AS PONTES DE HIDROGÊNIO.....	73
3.6.1	<i>O Cálculo das Pontes de Hidrogênio em uma Simulação de MC.....</i>	75
3.7	O MÉTODO SCRF.....	75
CAPÍTULO 4 - Moléculas Isoladas.....		79
4.1	INTRODUÇÃO.....	79
4.2	O ESTADO FUNDAMENTAL DA MOLÉCULA DE CARBETO DE CÁLCIO.....	80
4.2.1	<i>Método de Cálculo.....</i>	80
4.2.2	<i>Resultados e Discussões.....</i>	82
4.2.3	<i>Sumário e Conclusões.....</i>	88
4.3	POLARIZABILIDADES E GRADIENTES CALCULADOS: ATIVIDADES DE ESPALHAMENTO RAYLEIGH E RAMAN PARA A MOLÉCULA DE MGH.....	88
4.3.1	<i>Introdução.....</i>	88
4.3.2	<i>Procedimento Teórico.....</i>	89
4.3.3	<i>Resultados e Discussões.....</i>	93
4.4	PROPRIEDADES RAMAN E RAYLEIGH CALCULADAS PARA A MOLÉCULA DE CAC.....	96
CAPÍTULO 5 - Moléculas em meio líquido: resultados do método Monte Carlo.....		103
5.1	INTRODUÇÃO.....	103
5.2	CÁLCULO DAS ESTRUTURAS EM FASE GASOSA.....	105
5.2.1	<i>BOA e BLA.....</i>	106
5.2.2	<i>Método das Cargas Pontuais.....</i>	109
5.2.3	<i>Método do Próton.....</i>	110
5.3	PRIMEIRO PICO DE ABSORÇÃO UV E PRIMEIRA HIPERPOLARIZABILIDADE DAS ESTRUTURAS EM FASE GASOSA.....	113
5.4	A ESCOLHA DO POTENCIAL DE INTERAÇÃO.....	118
5.5	A SIMULAÇÃO MONTE CARLO.....	121
5.5.1	<i>Funções de Distribuição Radial.....</i>	122
5.6	AS PONTES DE HIDROGÊNIO.....	140
	CÁLCULO DO TEMPO DE CORRELAÇÃO.....	144
CAPÍTULO 6 - Moléculas em meio líquido: resultados quânticos.....		147
6.1	ANÁLISE DAS MOLÉCULAS DE SOLVENTE MAIS PRÓXIMAS.....	147
6.2	ANÁLISE DAS PONTES DE HIDROGÊNIO.....	161
CAPÍTULO 7 - Conclusão e Perspectivas.....		172

INTRODUÇÃO

O estudo da estrutura da matéria molecular é objeto de pesquisa há muitos anos. Inicialmente os esforços foram focados na compreensão dos fenômenos que ocorrem em átomos e moléculas isolados.

O desenvolvimento da teoria quântica e o uso de computadores para a resolução das equações envolvidas forneceram resultados teóricos que mostraram a capacidade destes métodos em descrever resultados experimentais. Posteriormente, os limites destas teorias e aproximações puderam ser investigados e correções a estas limitações foram propostas.

Hoje em dia estes métodos podem fazer previsões seguras e acuradas das propriedades de sistemas atômicos e de moléculas pequenas, com a utilização de teorias e algoritmos bastante sofisticados.

Este trabalho de tese se inicia com a exposição destes métodos poderosos (Capítulos 1 e 2). Posteriormente, sistemas moleculares são investigados com o uso de tais métodos com o intuito de caracterizar suas propriedades (Capítulo 4). A maioria destes sistemas isolados pode ser experimentalmente investigada tanto em laboratório como em astrofísica, onde tais sistemas existem sem interagir com outras moléculas. Dessa forma, foram calculadas propriedades de interesse para a astrofísica, bem como propriedades elétricas e ópticas, cujo interesse permeia quase todos os problemas abordados nesta tese, quer em moléculas isoladas quer em meio solvente.

Depois de estudarmos as características e propriedades de moléculas em estado isolado, o nosso trabalho se voltou para o estudo de moléculas em meio solvente. Com essa finalidade, foi escolhida a molécula de *Dimethylaminoindoaniline* ou DIA, uma vez que, em solução, apresenta um conjunto de propriedades que, como é sabido, se alteram, em grau bastante elevado.

A inclusão de outras moléculas interagindo com a molécula de interesse, ou a inclusão do solvente, tem sido estudada basicamente com a utilização ou não do solvente em forma discreta. A utilização do solvente como um meio contínuo tem, por um lado, a vantagem de não aumentar o número de corpos

envolvidos no cálculo mas, por outro lado, apresenta a desvantagem de não calcular interações específicas que advêm da inclusão do solvente a nível molecular.

Neste trabalho foi utilizado o solvente em forma discreta, visto que é de particular interesse saber o papel das pontes de hidrogênio que são formadas quando se insere a molécula de DIA em meio solvente. Esse interesse é tanto teórico, a fim de se conhecer a importância das pontes de hidrogênio na modificação das propriedades moleculares em meio solvente, quanto prático, visto que essa molécula em particular exibe um efeito solvente que não é totalmente compreendido, pelo que se suspeita que as pontes de hidrogênio têm papel fundamental.

Com a utilização desse ferramental teórico que emprega técnicas clássicas de simulação Monte Carlo (Capítulo 3) e de cálculos quânticos, a molécula de DIA foi investigada em diferentes solventes e suas propriedades foram comparadas com resultados experimentais em solução e com resultados teóricos da molécula isolada.

Os resultados da simulação Monte Carlo são expostos no Capítulo 5 e os resultados dos cálculos quânticos no capítulo posterior (Capítulo 6). Esses resultados mostram que, de fato, as pontes de hidrogênio têm um papel fundamental no solvatocromismo, ou seja, na modificação das propriedades da molécula em solução. Como determinadas regiões da molécula são mais importante na definição das propriedades moleculares em solução, a estas regiões é necessário dar um tratamento mais detalhado.

Além disso, diferentes regiões apresentaram diferentes efeitos para cada solvente utilizado, bem como se diferenciaram também quando se modifica o solvente.

Por fim, no Capítulo 7 serão expostas as conclusões a que chegamos e as perspectivas futuras que vislumbramos.

CAPÍTULO 1 - MÉTODOS QUÂNTICOS.

1.1 O Método de Hartree-Fock.

O método de Hartree-Fock introduz naturalmente o conceito de orbitais e foi capaz de mostrar a utilidade da Química Quântica para o cálculo de propriedades de moléculas em geral. Este método foi introduzido por Hartree¹ e sistematizado por Fock² e Slater³. Se o sistema a ser tratado for o de uma molécula se faz, inicialmente, a separação de Born-Oppenheimer. A partir daí se fazem duas aproximações que caracterizam o método de Hartree-Fock e se referem ao particionamento do hamiltoniano de muitos corpos. A primeira aproximação é a separação dos elétrons e o uso do modelo de partícula independente. A segunda, é a utilização de um único determinante para a descrição do sistema quântico. Essas aproximações são responsáveis pela inexistência de correlação dinâmica e estática fazendo com que a solução de Hartree-Fock não seja suficiente para a descrição de boa parte dos fenômenos físicos e químicos de interesse. Parte relevante do esforço atual visa corrigir essas aproximações, por meio de cálculos de correlação, que serão expostos na seção 1.2. Essas teorias se encontram bem detalhadas em livros, como o Szabo⁴, McWeeny⁵, em notas de escolas^{6,7} e em teses^{8,9,10}.

1.1.1A Aproximação de Born-Oppenheimer.

O hamiltoniano total e não relativístico para um sistema de N partículas carregadas é (escrito em unidades atômicas, a serem utilizadas em todo este texto):

$$H = \sum_a \frac{1}{2m_a} \nabla_a^2 + \sum_{a < b} \frac{Q_a Q_b}{|\vec{r}_a - \vec{r}_b|}$$

onde

$$\nabla_a^2 = \frac{d^2}{dx_a^2} + \frac{d^2}{dy_a^2} + \frac{d^2}{dz_a^2} \quad (1-0)$$

$$(1-1)$$

e os índices $a, b, \dots$ se referem às partículas do sistema, independentemente de qual seja sua natureza; m_a são as massas dessas partículas, $\vec{r}_a$ suas posições e Q_a as suas cargas.

Separando-se essas partículas em dois conjuntos, os núcleons (com coordenadas $\{R\}$, e índices $\mu, \nu, \dots$) e os elétrons (com coordenadas $\{r\}$, e índices $i, j, \dots$) é possível reescrever a expressão para o hamiltoniano da Equação 1-0 como:

$$H = T_{nuc} + H_{el} \quad (1-2)$$

onde

$$T_{nuc} = -\sum_{\mu} \frac{1}{2m_{\mu}} \nabla_{\mu}^2 \quad (1-3)$$

e

$$H_{el} = -\sum_i \frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{\mu < i} \frac{Q_{\mu}}{|\vec{r}_{\mu} - \vec{r}_i|} + \sum_{i < j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{\mu < \nu} \frac{Q_{\mu} Q_{\nu}}{|\vec{r}_{\mu} - \vec{r}_{\nu}|} \quad (1-4)$$

É importante ressaltar que a separação não é simétrica em elétrons e núcleons. O hamiltoniano eletrônico (Equação 1-4) depende parametricamente das posições nucleares – as coordenadas nucleares aparecem no hamiltoniano eletrônico, mas as derivadas pertinentes a essas coordenadas não estão presentes – e o problema eletrônico pode, portanto, ser resolvido para núcleons que estejam momentaneamente “fixos” ou parados no espaço:

$$H_{el}(r; R) \Psi_{el}(r; R) = E_{el}(R) \Psi_{el}(r; R) \quad (1-5)$$

Note-se que a energia e a função de onda eletrônica ainda são funções das coordenadas nucleares R . Pode-se, assim, aproximar a função de onda total por um produto,

$$\Psi_{tot}(r; R) = \Psi_{nuc}(R) \Psi_{el}(r; R) \quad (1-6)$$

onde a função de onda nuclear $\Psi_{nuc}(R)$ é a solução da equação

$$\{T_{nuc}(R) + E_{el}(R)\} \Psi_{nuc}(R) = E \Psi_{nuc}(R) \quad (1-7)$$

Essa aproximação é chamada de Aproximação de Born-Oppenheimer, e é aceita, quase universalmente, na física molecular atual. Ela é baseada na

diferença de massa entre o elétron e os núcleons (um fator de $10^3 - 10^5$), e assume que os elétrons se movem numa escala de tempo diferente daquela dos núcleons, de tal forma que se pode dizer que os elétrons seguem os núcleons “instantaneamente” durante o movimentos desses mesmos núcleons.

Para se avaliar o que foi perdido com a aproximação de Born-Oppenheimer, basta aplicar o hamiltoniano total na função de onda B-O (Equação 1-6):

$$\begin{aligned}
 H\Psi_{BO} &= [H_{el} + T_{nuc}] \Psi_{nuc}(R) \Psi_{el}(r; R) = \Psi_{nuc}(R) H_{el} \Psi_{el}(r; R) \\
 &+ T_{nuc} [\Psi_{nuc}(R) \Psi_{el}(r; R)] = \Psi_{nuc}(R) E_{el}(R) \Psi_{el}(r; R) \\
 &+ \Psi_{el}(r; R) T_{nuc} \Psi_{nuc}(R) \\
 &- \sum_{\mu} \frac{1}{2m\mu} \{ 2[\nabla_{\mu} \Psi_{el}(r; R)] \cdot [\nabla_{\mu} \Psi_{nuc}(R)] + \nabla_{\mu}^2 \Psi_{el}(r; R) \}
 \end{aligned} \tag{1-8}$$

onde ∇_{μ} é o gradiente para as coordenadas do núcleon μ . É importante aqui se observar que, como a função de onda eletrônica depende das coordenadas nucleares, o operador de energia cinética nuclear atua nessa função de onda eletrônica. A separação de Born-Oppenheimer se baseia no fato de que, apesar da dependência que a função de onda eletrônica possui das coordenadas nucleares, essa dependência pode geralmente ser ignorada, devido à grande diferença de massa e, portanto, de inércia, entre os elétrons e os núcleons. Dessa forma, é admissível desprezar $\nabla_{\mu} \Psi_{el}(r; R)$ e $\nabla_{\mu}^2 \Psi_{el}(r; R)$, ou seja, o último termo da Equação 1-8, o termo do somatório.

Os erros introduzidos com essa aproximação são pequenos. É importante ressaltar que inúmeros conceitos básicos em química, como o de superfícies de energia potencial e o da noção de geometria molecular, entre outros, são resultados implícitos da aproximação de Born-Oppenheimer.

Essa é, basicamente, a primeira aproximação feita em direção à formulação de Hartree-Fock. Apesar de bastante significativa, pois são desprezados, na resolução da equação de Schrödinger, todos os núcleons, ainda se está longe de se ter uma equação simples o suficiente para ser resolvida a contento sem outras aproximações, porquanto equações diferenciais parciais, como a equação de Schrödinger, mesmo quando aplicadas apenas para os elétrons, tornam-se impossíveis de serem resolvidas quando temos mais de dois elétrons.

1.1.2 Funções de Onda Determinantes e o Princípio de Pauli.

Com a aproximação de Born-Oppenheimer, é possível falar apenas de funções multi-eletrônicas, e para se resolver a equação de Schrödinger para elétrons é natural se usar uma função tentativa que seja o produto das funções de onda de apenas um elétron, ou seja, o produto de Hartree:

$$\Theta(1,2,3\dots n) = \varphi_1(1)\varphi_2(2)\varphi_3(3)\dots \quad (1-9)$$

onde φ_i são as funções orbitais de onda que descrevem um único elétron (1-elétron). Como os elétrons são partículas idênticas, a função de onda total deve refletir isso; de fato, a densidade de probabilidade ($|\Psi|^2$) não pode se alterar se *permutarmos* as coordenadas espaciais de dois elétrons quaisquer. Desta forma, podemos dizer que:

$$P_{ij}\Psi = -\Psi \quad (1-10)$$

Este é o **Princípio de Exclusão de Pauli**, que impõe a anti-simetria da função de onda em relação à permutação das coordenadas de dois elétrons. Este princípio reflete um dado experimental básico, sendo assim aceito como um postulado. Para partículas fermiônicas o autovalor do operador permutação, conforme definido na Equação 1-10, é -1 . Se as partículas fossem bosônicas, seu autovalor seria $+1$.

A fim de se satisfazer o Princípio de Exclusão de Pauli, é necessário reescrever a Equação 1-9 como sendo:

$$\Psi(1,2,\dots n) = \sum_p (-1)^p P\Psi(1,2,\dots n) \quad (1-11)$$

que é o resultado da aplicação do operador “permutação anti-simétrica” na função de onda total (Ψ). A soma na Equação 1-11 é a soma de todas as possíveis permutações P dos elétrons $1,2,\dots n$, e p é a paridade da permutação P . Pode-se reescrever a Equação 1-11 como um determinante assim:

$$\Psi = D = (n!)^{-1/2} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \varphi_2(1) & \circ & \circ & \varphi_n(1) \\ \varphi_1(2) & \varphi_2(2) & \circ & \circ & \varphi_n(1) \\ \varphi_1(3) & \circ & \circ & \circ & \circ \\ \circ & \circ & \circ & \circ & \circ \\ \varphi_1(n) & \varphi_2(n) & \circ & \circ & \varphi_n(1) \end{vmatrix} \quad (1-12)$$

onde $\{\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3 \dots \varphi_n\} = \tilde{\varphi}^*$ é um conjunto de orbitais de 1-elétron. Os determinantes do tipo da Equação 1-12 são chamados de **Determinantes de Slater[†]**.

A essência do método de Hartree-Fock é que a função de onda é escrita como um determinante de orbitais de 1-elétron. Por simplificação será aceito que os orbitais são ortonormais.

1.1.3 Valores Esperados de Função de Onda Determinante.

O hamiltoniano eletrônico pode ser escrito em termos de funções de 0, de 1 e de 2-elétrons:

$$H = h_0 + \sum_i^n h_i + \sum_{i < j}^n g_{ij}, \quad (1-13)$$

onde

$$h_0 = \sum_{\mu \neq \nu} \frac{Q_\mu Q_\nu}{|r_\mu - r_\nu|} \quad (1-14)$$

é uma constante aditiva trivial (só depende das coordenadas nucleares, que estão fixas, desde a aplicação da separação de Born-Oppenheimer) e será deixada de lado;

$$h_i = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_\mu \frac{Q_\mu}{r_{i\mu}} \quad (1-15)$$

depende das coordenadas de um único elétron, e o operador de 2-elétrons:

$$g_{ij} = \frac{1}{r_{ij}} \quad (1-16)$$

Sendo assim, o valor esperado de h_i será:

$$\left\langle \Psi \sum_i^n h_i \Psi \right\rangle = \sum_i \left\langle \varphi_i | h_i | \varphi_i \right\rangle \quad (1-17)$$

* A utilização de caracteres com um til denota matrizes ou vetores em n dimensões.

† Para abreviar a utilização desses determinantes, será utilizada a notação $D = |\varphi_1 \varphi_2 \varphi_3 \dots \varphi_n\rangle$.

onde a_i pode assumir qualquer valor, já que a ortonormalidade só impõe que $\langle \varphi_k | \varphi_{a_k} \rangle$ seja nulo se $a_k \neq k$, sem mais nenhuma condição para a Equação 1-17.

Para o operador de 2-elétrons, a situação é bem mais complicada:

$$\begin{aligned} \left\langle \Psi \sum_{i < j}^n g_{ij} \Psi \right\rangle &= \frac{1}{2} \sum \left\{ \langle \varphi_i \varphi_j | g | \varphi_i \varphi_j \rangle - \langle \varphi_i \varphi_j | g | \varphi_j \varphi_i \rangle \right\} \\ &= \frac{1}{2} \sum_i \langle \varphi_i \{J - K\} \varphi_i \rangle \equiv \frac{1}{2} \sum_i \langle \varphi_i \varphi_j | \varphi_i \varphi_j \rangle \end{aligned}$$

onde foi introduzida a notação para $\langle \varphi_i \varphi_j | \varphi_i \varphi_j \rangle$ e onde J e K são, respectivamente, os operadores de **Coulomb** e de **Troca**. Mais explicitamente, podemos redefini-los (pela sua atuação em uma função arbitrária $\theta(1)$) como sendo:

$$J_j \theta(1) = \int \frac{\varphi_j(2)^* \varphi_j(2)}{r_{12}} dr_2 \theta(1) \quad (1-19)$$

$$K_j \theta(1) = \int \frac{\varphi_j(2) \theta(2)}{r_{12}} dr_2 \varphi_j(1) \quad (1-20)$$

e também os operadores de Totais de Coulomb e de Troca:

$$J = \sum_i^n J_i \quad (1-21)$$

$$K = \sum_i^n K_i \quad (1-22)$$

O valor esperado do hamiltoniano com funções de onda determinante é então:

$$E(\Psi) = \langle \Psi H \Psi \rangle = \sum_i^n \langle \varphi_i h \varphi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_i^n \langle \varphi_i (J - K) \varphi_i \rangle \quad (1-23)$$

que é um resultado desejável – uma expressão para a energia total (eletrônica) para um determinante de Slater, resultante de um valor esperado do hamiltoniano.

É importante salientar que, dentro da aproximação de Born-Oppenheimer, o hamiltoniano não relativístico usado aqui é exato, portanto, a única aproximação feita até então é a de uma função de onda na forma de um determinante único.

1.1.4 As Equações de Hartree-Fock.

Até agora foi possível calcular valores esperados de uma função de onda determinante (subproduto da aplicação do Princípio de Pauli, através do Operador anti-simetrizador numa função de onda eletrônica). No entanto, não foi feita nenhuma consideração a respeito dos orbitais utilizados, e é exatamente este ponto que será analisado nesta seção.

A aplicação do princípio variacional para a expressão de energia obtida na seção anterior resulta em:

$$\begin{aligned}
 E(\Psi) \Rightarrow E(\Psi) + \delta E(\Psi) &= \sum_i^n \langle (\varphi_i + \delta\varphi_i) | h(\varphi_i + \delta\varphi_i) \rangle + \\
 &\quad \frac{1}{2} \sum_{i,j}^n \langle (\varphi_i + \delta\varphi_i)(\varphi_j + \delta\varphi_j) | g | (\varphi_i + \delta\varphi_i)(\varphi_j + \delta\varphi_j) \rangle \\
 &\quad - \frac{1}{2} \sum_{i,j}^n \langle (\varphi_i + \delta\varphi_i)(\varphi_j + \delta\varphi_j) | g | (\varphi_j + \delta\varphi_j)(\varphi_i + \delta\varphi_i) \rangle
 \end{aligned} \tag{1-24}$$

e, portanto, (em primeira ordem):

$$\begin{aligned}
 \delta E(\Psi) &= \sum_i^n \langle \delta\varphi_i | h \varphi_i \rangle + \sum_i^n \langle \delta\varphi_i | (J - K) \varphi_i \rangle + c.c. = \\
 &\quad \sum_i^n \langle \delta\varphi_i | F \varphi_i \rangle + c.c.
 \end{aligned} \tag{1-25}$$

para a variação da energia. Aí "c.c." se refere ao complexo conjugado e F é o **Operador de Fock**,

$$F = h + J - K \tag{1-26}$$

É possível agora minimizar a energia, com exigência de que a Equação 1-25 seja nula. Entretanto, nenhuma restrição foi feita aos orbitais, e para se manter a ortonormalidade, será feita tal restrição. Desta forma, a quantidade a ser variada é:

$$E = E(\Psi) - \sum_{i,i}^n \lambda_{ii} (\langle \varphi_i | \varphi_i \rangle - \delta_{ii}) \tag{1-27}$$

onde foi utilizada a técnica dos multiplicadores de Lagrange. A variação da energia torna-se:

$$\delta E = \sum_i^n \left\langle \delta \varphi_i \left\{ F - \sum_j^n \lambda_j \right\} \varphi_j \right\rangle + c.c. \quad (1-28)$$

Assim se tem uma expressão que deve ser nula não importando os valores das funções orbitais. Isto só pode ser conseguido se a expressão entre chaves na Equação 1-28 for nula, ou seja,

$$F \varphi_i - \sum_j^n \lambda_j \varphi_j = 0 \quad (1-29)$$

ou, em notação matricial:

$$F \tilde{\varphi} = \tilde{\varphi} \tilde{\lambda} \quad (1-30)$$

Essas são as equações de Hartree-Fock. Em essência elas definem os orbitais como sendo aqueles que fornecem a menor energia para o sistema que está sendo calculado.

Será que a equação de Hartree-Fock é a única que oferece forma de escolhas dos orbitais ou a mais simples escolha? Se for realizada uma transformação linear dos orbitais:

$$\tilde{\varphi}' = \tilde{\varphi} \tilde{W} \quad (1-31)$$

e se o determinante de Slater (Equação 1-12) for escrito como:

$$\Psi(1,2 \dots n) = (n!)^{-1/2} \det \tilde{A} \quad (1-32)$$

tem-se, obviamente, que:

$$\Psi'(1,2 \dots n) = \det \tilde{A}' = \det \tilde{A} \tilde{W} = \det \tilde{A} \det \tilde{W} \quad (1-33)$$

ou seja, como o segundo determinante na equação acima é meramente uma constante, a nova função de onda é a mesma que a anterior, exceto por uma renormalização trivial. Pode-se então afirmar que a função de onda Hartree-Fock é invariante (exceto por uma renormalização) a transformações

lineares entre os orbitais. Na realidade, essa propriedade é uma consequência simples de propriedades básicas de determinantes.

Como a função de onda é invariante por uma transformação linear dos orbitais, a energia, por ser um valor esperado da função de onda, também o é. Dessa forma, é possível definir matrizes $\tilde{V}$ e $\tilde{\epsilon}$ como sendo as que, obedecendo a equação:

$$\tilde{\lambda}\tilde{V} = \tilde{V}\tilde{\epsilon} \quad (1-34)$$

tenham $\tilde{\epsilon}$ como diagonal. Se forem usadas essas matrizes para se definir um novo conjunto de orbitais:

$$\tilde{\varphi}' = \tilde{\varphi}\tilde{V} \quad (1-35)$$

então, se usando as Equações 1-34 e 1-30, tem-se

$$F\tilde{\varphi} = \tilde{\varphi}\tilde{\epsilon} \quad (1-36)$$

Esta é a equação canônica de Hartree-Fock. Como é uma equação de autovalores, pode ser interpretada como um conjunto de equações de Schrödinger de 1-elétron efetivo para os orbitais. Os orbitais correspondentes são os orbitais canônicos de Hartree-Fock e os autovalores $\tilde{\epsilon}$ são as energias dos orbitais.

É importante salientar alguns pontos:

A forma simples da Equação 1-36 pode ser obtida porque todos orbitais estão sendo tratados como equivalentes, e a energia portanto é invariante a transformações lineares entre os orbitais.

Devemos observar que a energia dos orbitais é dada por:

$$\epsilon_i = \langle \varphi_i | F | \varphi_i \rangle \quad (1-37)$$

onde a energia total do sistema é:

$$E = \sum_i^n \epsilon_i - \frac{1}{2} \sum_i^n \langle \varphi_i | (J - K) | \varphi_i \rangle \neq \sum_i^n \epsilon_i \quad (1-38)$$

Ou seja, a soma da energia de todos orbitais individuais é diferente da energia total, visto que é preciso retirar a contribuição da interação de Coulomb e de Troca, senão as mesmas estão sendo incluídas repetidas vezes (a energia de interação entre dois orbitais diferentes é levada em conta duas vezes, na energia ϵ_i do primeiro e, também, na ϵ_j do segundo). Algumas teorias

semi-empíricas desprezam o segundo termo da Equação 1-38 acima, mas, evidentemente, não é o caso da teoria de Hartree-Fock.

Devido à utilização do modelo de partículas independentes no modelo de Hartree-Fock, surge, inerentemente, o erro de correlação. Tal erro consiste em, dentro do modelo de partículas independentes, considerar apenas o efeito de um campo médio de todos os elétrons influenciando o movimento de cada um, sem necessariamente correlacionar um elétron com o movimento de outro.

É importante observar agora que não foi considerado o spin de cada elétron em particular. Todos os cálculos foram feitos com a utilização do conceito de orbitais, onde se assume que existem dois elétrons com spins opostos em cada orbital. É lógico, portanto, nesta hipótese assumida, que não existiriam sistemas com *camada aberta*! Isto será discutido na próxima seção 1.1.5.

Todos os sistemas com camada fechada podem ser descritos na forma de um determinante único e, então, preservam-se as propriedades de spin do sistema, onde o resultado é necessariamente um estado singlete ($S=0$). A maioria dos sistemas estudados neste trabalho de tese são de camada fechada e, portanto, podem ser eles representados, a nível de Hartree-Fock, como um determinante único. Os sistemas *Carbeto de Cálcio (CaC)* e *Hidreto de Magnésio (MgH)* não se enquadram, evidentemente, nesta categoria, e, portanto, necessitam de outro tratamento.

1.1.4.1 A Relação de Koopmans.

Antes de terminar esta seção 1.1.4, é conveniente demonstrar a relação de Koopmans¹¹. Escrevendo-se a energia total de um sistema de N elétrons, Equação 1-23 como sendo:

$$E_N(\Psi) = \langle \Psi H \Psi \rangle = \sum_i^n \langle \varphi_i | h | \varphi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^n \langle \varphi_i | (J - K) | \varphi_j \rangle =$$

$$\sum_i^n \langle \varphi_i | h | \varphi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^n \langle \varphi_i | \varphi_j \rangle \langle \varphi_j | \varphi_i \rangle \quad (1-39)$$

a energia total de um sistema de $N-1$ elétrons obtida com os mesmos orbitais excetuando-se apenas o elétron k , que foi arrancado será:

$$E_{N-1}(\Psi)_K = \sum_{i \neq k}^n \langle \varphi_i | h | \varphi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ (\neq k)}}^n \langle \varphi_i \varphi_j | \varphi_i \varphi_j \rangle \quad (1-40)$$

$$= \sum_i^n \langle \varphi_i | h | \varphi_i \rangle - \langle \varphi_k | h | \varphi_k \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^n \langle \varphi_i \varphi_j | \varphi_i \varphi_j \rangle - \frac{1}{2} \sum_i^n \langle \varphi_i \varphi_k | \varphi_i \varphi_k \rangle + \langle \varphi_k \varphi_i | \varphi_k \varphi_i \rangle$$

A energia de ionização de um sistema neutro de camada fechada será:

$$I_k = E_{N-1}(\Psi)_K - E_N(\Psi) \quad (1-41)$$

Dessa forma, juntando-se as Equações 1-39, 1-40 e 1-41, teremos:

$$I_k = -\langle \varphi_k | h | \varphi_k \rangle - \sum_i^n \langle \varphi_i \varphi_k | \varphi_i \varphi_k \rangle \quad (1-42)$$

$$= -\langle \varphi_k | F | \varphi_k \rangle = -\varepsilon_k$$

ou seja, a energia necessária para se arrancar um elétron de um sistema de camada fechada ($S=0$) é exatamente a energia do orbital ocupado por este elétron, se não houver reorganização dos elétrons durante este processo. Esta é a relação de Koopmans.

É fácil perceber a relação de Koopmans pelo diagrama abaixo:

Removendo-se a linha e a coluna 'k', remove-se também a entrada matricial A_{kk} duas vezes (o termo A_{ij} é $\langle \varphi_i \varphi_j | g | \varphi_i \varphi_j \rangle - \langle \varphi_i \varphi_j | g | \varphi_j \varphi_i \rangle$, que é retirado duas vezes durante a subtração, na somatória em 'i' e na somatória em 'j'), o que está implícito na segunda parte da Equação 1-40, que foi reescrita

alterado, apenas, o somatório em 'i' e retirada a parte em 'j', que formalmente existe, mas em sendo nulo A_{kk} , foi obviamente supressa.

Essa relação de Koopmans endossa o que já seria intuitivo para a interpretação da energia do orbital ε_k , como sendo a energia de ionização do elétron presente naquele orbital.

A energia de ionização derivada do cálculo de Koopmans não leva em conta a *reorganização* natural que ocorre com o sistema real, que necessariamente terá energia menor que a configuração anterior (visto que a aplicação de um método variacional fornece necessariamente uma energia menor para a configuração otimizada em relação a qualquer outra!).

A energia de ionização na realidade pode ser calculada realizando-se dois cálculos HF, um com o sistema com N elétrons e o outro com o sistema menos o elétron arrancado, subtraindo-se um do doutro. A diferença entre a energia, calculada com este esquema denominado ΔE_{HF} , da energia do orbital ε_k é a energia de relaxação.

Ainda existe o erro de correlação, pois se assume que a energia de correlação dos dois sistemas (neutro e ionizado) é a mesma. Ambos esses erros (de relaxação e de correlação de diferentes energias) são de alguns elétron-Volts, mas, felizmente, têm eles, freqüentemente, sinais opostos e a mesma magnitude. É este cancelamento de erros que torna a relação de Koopmans útil para a previsão de potenciais experimentais de ionização.

E o que diremos quanto à afinidade eletrônica (EA)? É natural se supor que, uma vez que se subtraia da energia, de um sistema de N elétrons, a energia de um sistema de $N-1$ elétrons e se obtenha o potencial de ionização, pode-se inverter o cálculo e assumir que a energia necessária para adicionar um elétron ao sistema seja $E_N - E_{N-1}$. Na realidade, seria encontrada formalmente uma expressão similar àquela encontrada para a energia de ionização, mas neste caso, os erros já discutidos têm o mesmo sinal, e portanto, se adicionam, gerando um total de erro, em relação ao resultado experimental, de vários elétron-volts.

Para a ionização de dois elétrons podemos novamente utilizar o argumento da remoção de termos da matriz:

É fácil perceber a importância da consideração de Koopmans, nesse caso. Ao se tentar retirar duas linhas e duas colunas da matriz acima, é retirada também duas vezes 4 entradas da matriz, e duas delas, A_{kl} e A_{lk} , são não-diagonais, e portanto, não são necessariamente nulas. A expressão simples da Equação 1-42, no caso de dupla ionização, teria de ser adicionada com esses dois termos.

1.1.5O Problema do Spin e A Teoria UHF

Foi introduzido neste texto o spin de forma “*ad hoc*”, quando foi determinado que as funções de onda tinham que ser antissimétricas (Princípio de Pauli). A razão disso é a exigência de spin para partículas fermiônicas, como os elétrons, que obrigam os orbitais a terem no máximo 2 elétrons (cada um com spin oposto). Como foi usado, unicamente, o conceito de orbitais (cada um contendo 2 elétrons) nesta exposição, não foi necessária uma análise maior desta questão. Este tratamento é completamente válido no caso de sistemas de N elétrons com camada fechada ($S=0$). Mas o problema de camadas abertas necessita de uma análise mais profunda do papel do spin na função de onda multi-eletrônica.

Para que os spins sejam introduzidos na teoria dos orbitais moleculares, é necessário que os orbitais sejam função deles. Como existem apenas dois

casos para elétrons (spin +1/2, aqui chamado de α , e spin -1/2, aqui chamado de β), podemos construir assim **spin-orbitais**:

$$\begin{aligned}\varphi_k^\alpha &= \psi_k^\alpha(\vec{r})\alpha \\ \varphi_l^\beta &= \psi_l^\beta(\vec{r})\beta\end{aligned}\tag{1-43}$$

onde ψ são orbitais espaciais, ou seja, dependem apenas das coordenadas espaciais, e α e β são as partes de spin. Juntos, eles formam os spin-orbitais.

É sabido que funções de onda multi-eletrônicas EXATAS são autofunções do operador de spin total (S^2) e de S_z .

A aplicação do operador S_z no determinante de Slater (que é uma função de onda multi-eletrônica na forma de uma multiplicação de funções de onda de 1-elétron, cada um com sua parte de spin) resulta em somatório do resultado da aplicação de S_z em cada função de 1-elétron+spin. Isto fornece, naturalmente, o seguinte resultado:

$$S_z \Psi = \frac{1}{2}(n_\alpha - n_\beta) \Psi\tag{1-44}$$

Entretanto, o mesmo raciocínio não pode ser usado para o operador de spin total S^2 , o que é o grande problema, quando se trata de camadas abertas.

Para se resolver esses sistemas de camadas abertas, a solução mais simples é considerar o resultados da integração de spin:

$$\begin{aligned}\langle \alpha | \alpha \rangle &= \langle \beta | \beta \rangle = 1 \\ \langle \alpha | \beta \rangle &= 0\end{aligned}\tag{1-45}$$

e, também, observar que a parte de spin é completamente independente da parte espacial, devendo-se, portanto, tratá-las independentemente na integração. Desta forma, é natural que o valor esperado da energia, da Equação 1-23 seja agora:

$$E(\Psi) = \sum_i \langle i | h | i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i(\alpha)j(\alpha)} \langle ij | ij \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i(\beta)j(\beta)} \langle ij | ij \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i(\alpha)j(\beta)} \langle ij | ij \rangle\tag{1-46}$$

O termo de Coulomb está sempre presente e não é afetado pela integração de spin, mas a interação de troca não está sempre presente. É, por isso que a última parte da equação acima tem apenas “uma barra” no bracket, significando que se tem apenas a parte de Coulomb nessa integração. Para o

operador de Fock é necessário fazer distinção entre orbitais diferentes; teremos, portanto, um operador de Fock para cada orbital, seja ele α ou β :

$$\begin{aligned} F^{(\alpha)} &= h + J - K^{(\alpha)} \\ F^{(\beta)} &= h + J - K^{(\beta)} \end{aligned} \tag{1-47}$$

onde os operadores de 1-elétron e de Coulomb são os mesmos, mas o operador de troca, da mesma forma que na Equação 1-46, depende apenas dos spins α ou β , respectivamente. Esta é, sucintamente, a Teoria de Hartree-Fock não-restrita (UHF)¹².

Dessa forma, é possível tratar sistemas de camada fechada, por meio da teoria de HF, e assim tratar também sistemas de camada aberta, conforme já foi discutido nesta seção. O sistema de camada fechada é sempre autofunção de S_z e S^2 , mas um sistema de camada aberta é autofunção somente de S_z , e não de S^2 . É possível resolver então este último sistema considerando-o dois sistemas independentes, cada um com spins diferentes.

Existe, contudo, a possibilidade, como acontece em sistemas de camadas fechadas, de se poder escrever uma função de onda que seja, simultaneamente, autofunção de S_z e S^2 , mas, em geral, essa função não pode ser escrita com um determinante único. Mesmo assim, é possível resolver sistemas dessa forma, conforme demonstrou Roothaan¹³, numa teoria chamada de ROHF (*restricted open-shell HF*).

Ao se utilizar ROHF, geralmente, não é possível escrever a função de onda usando-se um determinante único (dificultando, assim, a inclusão de correlação, visto que a maioria dos métodos de correlação foram desenvolvidos para um único determinante de referência), mas os determinantes são autofunções de S^2 , representando, dessa forma, estados espectroscópicos. Já ao se utilizar UHF não é possível, em geral, ter a função de onda determinante como sendo uma autofunção de S^2 , e, portanto, a função de onda será uma mistura de diferentes multiplicidades e não representará nenhum estado espectroscópico puro. No entanto, por ser uma teoria de um único determinante, pode-se usar este determinante em diversos métodos de correlação, que, como será visto, invariavelmente "corrigem" a função de onda de referência e a tornam autofunção de S^2 . Este dilema será abordado na seção de resultados, por ocasião da discussão da molécula de Carbetó de

Cálcio (CaC), ou mais especificamente na abordagem de seus efeitos em propriedades elétricas desta mesma molécula.

Para finalizar, deve-se salientar que a energia obtida por UHF é sempre menor ou igual à obtida por ROHF, visto que aquela tem menos vínculos que esta.

1.1.6A Expansão LCAO.

Até este ponto foi possível simplificar substancialmente a tarefa de resolução do hamiltoniano de muitos corpos, que culminou com a aproximação de Hartree-Fock. Apesar disso, as equação resultantes são demasiadamente complicadas para serem resolvidas para a maioria dos sistemas físicos de interesse. Objetivando enfrentar esta situação, foi desenvolvido o método de expansão em LCAO (*Linear Combination of approximate Atomic Orbitals*),

$$\begin{aligned}\psi_i(\vec{r}) &= \sum_p^N C_{pi} \chi_p(\vec{r}) \\ \tilde{\psi} &= \tilde{\chi} \tilde{C}\end{aligned}\tag{1-48}$$

onde os $\chi_p(\vec{r})$ são os orbitais atômicos ou funções-base e N é o número de orbitais. Com esta mudança de base, N , o número de bases, não é necessariamente infinito, e, na prática, não o é. Quando esta expansão é finita não é mais possível chamá-la de solução das equações de Hartree-Fock, mas de SCF (*Self Consistent Field*). Convencionou-se, assim, ser factível chamar esta solução SCF de “solução limite de HF” quando a expansão fosse suficientemente eficiente para não necessitar mais de outros termos, ou seja, quando:

$$\langle \psi_i^{N+1} | H | \psi_i^{N+1} \rangle - \langle \psi_i^N | H | \psi_i^N \rangle \approx 0\tag{1-49}$$

para um N finito.

Como um sistema LCAO envolve cálculo de integrais de 2-elétrons, no qual é possível permutar os índices dos 4 orbitais de diversas maneiras sem essencialmente mudar o valor da integral resultante, restam, para serem calculadas, um número total de $N^4/8$ integrais. Com tão grande número de integrais, é natural que não se evite trabalhar com um conjunto completo de funções-base, e, mais ainda, quando se toma consciência de que, “um conjunto completo truncado é tão incompleto como um conjunto incompleto qualquer”,

podendo ser vantajoso optar-se pelo último termo. Em química quântica geralmente se opta pela utilização de funções gaussianas, que, por serem exponenciais, simplificam bastante o cálculo de integrais de muitos centros.

1.1.7 As Equações de Roothaan.

Se a Equação 1-48, da expansão em LCAO for inserida nas Equações de HF (Equação 1-37), se obtém:

$$\tilde{F}\tilde{\chi}\tilde{C} = \tilde{\chi}\tilde{C}\tilde{\epsilon} \quad (1-50)$$

Multiplicando-se cada lado por $\tilde{\chi}^*$ e integrando, se conclui que:

$$\tilde{F}\tilde{C} = \tilde{S}\tilde{C}\tilde{\epsilon} \quad (1-51)$$

onde

$$\begin{aligned} F_{ij} &= \langle \chi_i | F | \chi_j \rangle \\ S_{ij} &= \langle \chi_i | \chi_j \rangle \end{aligned} \quad (1-52)$$

A Equação 1-51 acima, ou melhor, o conjunto de equações 1-52 é chamado de Equações de Roothaan.¹⁴

Esse conjunto pode ser colocado em forma convencional com a utilização do processo de ortogonalização de Löwdin⁷:

Seja

$$\tilde{C} = \tilde{S}^{-1/2} \tilde{C}', \quad (1-53)$$

Então, se o operador de Fock na Equação 1-51 for visto como sofrendo uma transformação pela matriz $\tilde{S}^{-1/2}$, é obtido:

$$\tilde{F}\tilde{C} = \tilde{C}\tilde{\epsilon} \quad (1-54)$$

que é uma equação de autovalores, onde a matriz $\tilde{\epsilon}$ é uma matriz diagonal tendo as energias dos orbitais como entradas.

1.1.7.1 O Princípio Aufbau

O propósito da utilização da teoria de Hartree-Fock é de determinar os orbitais com o intuito de se construir a função de onda molecular, e portanto, é necessário tantos orbitais (aqui se entendendo por spin-orbitais) quantos elétrons existirem no sistema. No entanto, o número de soluções (spin-orbitais) iguala o número de funções-base usados na expansão, e não o número de

elétrons. Na maioria das vezes, é usado um número de funções-base maior que o número de elétrons (em todos os problemas estudados nesta tese foi assim), e, portanto, há, em geral, mais orbitais do que elétrons.

Em algumas teorias semi-empíricas, a energia do sistema é dada pela soma das energias dos orbitais, conforme foi dito no final da seção 1.1.4, e, portanto, escolhem-se os n (onde n é o número de elétrons) orbitais de energia mais baixa e desprezam-se os outros $N-n$ (onde N é o número de funções-base) orbitais. Esta receita simples e óbvia é chamada de Princípio Aufbau e indica quais autofunções do operador de Fock serão utilizadas como orbitais, chamados de *orbitais ocupados*, e os demais serão chamados de *orbitais virtuais*.

É importante, contudo, ressaltar que, conforme foi visto na seção 1.1.4, Equação 1-38, o princípio Aufbau não garante que seja escolhido o conjunto de orbitais que, usados para se calcular a energia total do sistema pela Equação 1-38, nos forneça sempre a menor energia total. No entanto, este princípio funciona na maioria dos casos.

1.1.80 Procedimento SCF.

Para se construir o operador de Fock (Equação 1-54) utilizam-se os orbitais; no entanto, os orbitais são autofunções do operador de Fock. Para se resolver este dilema adota-se uma solução tão simples quanto pragmática: deve-se construir o operador de Fock com uma função tentativa e então resolvê-lo. Usa-se, então, estes orbitais-soluções para outra resolução do operador de Fock até não se observar mais mudanças nos orbitais, dentro da precisão desejada.

Este é o método SCF (*Self-Consistent Field*), chamado assim para diferenciá-lo da solução de Hartree-Fock, que se convencionou ser a solução exata da Equação 1-51. Isto pode ser obtido idealmente com um conjunto completo (e, portanto, infinito) de bases, ou por solução numérica, factível para átomos ou moléculas diatômicos¹⁵.

Durante as últimas décadas procedeu-se como descrito acima. O custo de utilização de CPU (tempo de processamento) era extremamente alto e portanto só possibilitava a resolução de sistemas muito pequenos, visto que o

computador teria de ser capaz de resolver um número imenso de integrais (que escalam com $N^4/8$, conforme visto anteriormente). Quando estas integrais eram calculadas, eram armazenadas imediatamente em disco, possibilitando realizar todos os “loops” de convergência sem o cálculo destas integrais a cada “loop”.

Atualmente, como a indústria de computadores tornou-se capaz de lançar no mercado CPUs cada vez mais rápidas (estima-se que a capacidade de processamento dobre a cada dois anos) o tamanho do sistema a ser resolvido dentro da teoria de HF cresceu a ponto de, hoje em dia, ser capaz de resolver sistemas com cerca de 1000 funções-base, conforme será descrito posteriormente. Dessa forma, o número de integrais pode ser extremamente elevado e, embora as CPUs sejam capazes de lidar com o cálculo destas integrais, as unidades de armazenamento em disco foram incapazes de arcar com a memória necessária para seu armazenamento. Portanto, o problema, que, em décadas passadas era da CPU, passou a ser o de armazenamento em disco das integrais de 1 e 2-elétrons. Assim se criou¹⁶ um esquema amplamente utilizado hoje em dia, onde as integrais são recalculadas a cada “loop” de convergência, sem necessidade de armazenamento em disco. A este esquema se convencionou chamar SCF Direto¹⁶.

1.2 O Cálculo de Correlação.

O método de Hartree-Fock consegue, com muita eficiência, descrever 99% da energia total de um sistema molecular na geometria de equilíbrio. Infelizmente, mesmo dentro destas condições, o 1% restante é indispensável para a física atômica e molecular, visto que é necessário uma precisão da ordem de unidades de kilocalorias para se compreenderem reações químicas. Os métodos a serem discutidos a seguir são realmente capazes de obter mais de 99% da energia restante, ou seja, a sua aplicação fornece uma precisão de 99,99% sobre a energia do sistema atômico ou molecular.

Convencionou-se^{17,18} chamar a energia de correlação como sendo:

$$E_{corr} = E_{exata} - E_{HF} \quad (1-55)$$

onde a energia exata não inclui efeitos relativísticos. É possível entender a energia de correlação como sendo o erro imposto por dois fatores:

1. O uso da aproximação RHF (um único determinante): este erro, chamado de erro de correlação não dinâmica ou estática, é evidente em, por exemplo, sistemas em geometrias fora do equilíbrio, onde o uso de um único determinante é insuficiente no caso de dissociação de moléculas;
2. O fato que, dentro de HF, no modelo de partículas independentes, cada elétron se move num “campo médio” gerado pelos outros elétrons, sem estar necessariamente “correlacionado” com a posição instantânea dos outros elétrons: este erro é chamado de erro de correlação dinâmica.

Os métodos que serão apresentados a seguir corrigem, especificamente, em maior ou menor grau, cada um desses erros. Cada método apresenta vantagens e desvantagens específicas, é claro, sempre se tendo em mente que, uma vez que se use um conjunto completo de funções para o cálculo de Hartree-Fock, chega-se à mesma resposta. Mas, como na vida real é impossível, para a vasta maioria dos sistemas de interesse, se processar um cálculo de correlação com um conjunto completo de funções, e, portanto, tendo-se que usar um conjunto truncado, deve-se escolher o método a ser usado mediante observação de suas características e limitações quando aplicado a esse conjunto truncado.

Os métodos são derivados da aplicação do princípio variacional (CI), de teoria de perturbação (MBPT) e de um método advindo da mecânica estatística (CC).

1.2.1 O Método de Interação de Configurações (CI).

O mais simples e direto método para se lidar com a energia de correlação é o método de Interação de Configurações (CI, *Configuration Interaction*). Nele a função de onda é expandida em uma combinação linear de determinantes onde seus coeficientes são otimizados variacionalmente. Os determinantes usados são gerados a partir de um cálculo HF anterior, onde os elétrons são retirados dos orbitais ocupados (ver seção 1.1.7.1) e colocados nos orbitais virtuais, em todas as combinações possíveis. Então¹⁹:

onde o primeiro termo é o determinante do estado de referência (de um

$$\Psi = \Phi_{SCF} + \sum_{i,a} c_i^a \varphi_i^a + \sum_{i < j, a < b} c_{ij}^{ab} \varphi_{ij}^{ab} + \dots \quad (1-56)$$

cálculo SCF anterior); φ_i^a é a configuração obtida substituindo-se o orbital ocupado φ_i pelo orbital virtual φ^a do determinante de referência e finalmente φ_{ij}^{ab} tem os orbitais φ_i e φ_j substituídos pelos virtuais φ^a e φ^b . Os "c's" são os coeficientes desta expansão, otimizados com o método variacional.

Escrevendo-se a energia como um funcional E da função de onda aproximada Ψ descrita acima:

$$E = \frac{\langle \Psi | \tilde{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (1-57)$$

e minimizando-se este funcional com respeito aos parâmetros ("c's") da Equação 1-56, temos um conjunto de equações de autovalores:

$$\det[\tilde{H} - E\tilde{I}] = 0 \quad (1-58)$$

onde os autovetores correspondentes são obtidos de:

$$(\tilde{H} - E_\eta \tilde{1})\tilde{C}_\eta = 0 \quad (1-59)$$

Como se vê, este método é conceitualmente simples de ser exposto, entretanto, é difícil de se computar; de fato, o número do total de configurações de um sistema com N elétrons e m funções base é²⁰:

$$\frac{1}{m+1} \binom{m+1}{N/2} \binom{m+1}{m-N/2} \quad (1-60)$$

Isso cria sérias dificuldades, mas vale a pena mencionar o desenvolvimento conseguido com a utilização de grupos unitários²¹, especialmente para CI grandes. Quando é possível se expandir a Equação 1-56 em todos os seus termos, diz-se estar realizando um cálculo de *Full-CI*, que satisfaz todas as propriedades da função de onda exata para o conjunto de funções-base escolhido. Quando esta expansão é truncada, ela é denominada conforme o nível de truncamento, ou seja, ao se truncar exatamente no ponto expresso na Equação 1-56, este cálculo é chamado de *CI/SD*, pois está se incluindo as substituições (excitações) simples e as duplas. Existe um problema inerente ao truncamento da expansão da Equação 1-56, o problema da extensividade no cálculo do *CI*, que será abordado adiante.

A solução das Equações 1-58 e 1-59 resulta em tantas raízes quanto é a ordem da matriz Hamiltoniana. Cada raiz será um limite superior para um nível do espectro exato do hamiltoniano (teorema de Hylleraas-Undheim-McDonald²²). Ou seja, cada vez que é incluído um novo termo na expansão da Equação 1-56, atinge-se um novo valor menor ou igual para os autovalores de energia dos termos anteriores.

1.2.1.1 O Teorema de Brillouin e Interações Indiretas.

O Teorema de Brillouin indica que “A função de onda *Hartree-Fock* não interage diretamente com as configurações monoexcitadas através do hamiltoniano”:

$$\langle \varphi_i | H | \Phi_{sc} \rangle = 0 \quad (1-61)$$

Este resultado é natural, visto que o hamiltoniano envolve apenas operadores de 1 e 2-partículas e os orbitais φ_i que são ortonormais:

$$\langle \varphi_i^a | H | \Phi_{SCF} \rangle = \langle \varphi_i | h | \varphi_a \rangle + \sum_j \langle \varphi_i \varphi_j | \varphi_a \varphi_j \rangle = \langle \varphi_i | F | \varphi_a \rangle = 0$$

Um fato derivado do Teorema de Brillouin é que se forem utilizadas apenas excitações simples na expansão da Equação 1-56, ou seja, retirando-se o seu último termo e realizando-se um cálculo CI/S, teremos como matriz hamiltoniana:

$$H = \begin{vmatrix} \langle \Phi_{SCF} | H | \Phi_{SCF} \rangle & \langle \Phi_{SCF} | H | \varphi_i^a \rangle = 0 \\ \langle \varphi_i^a | H | \Phi_{SCF} \rangle = 0 & \langle \varphi_i^a | H | \varphi_j^b \rangle \end{vmatrix} \quad (1-63)$$

onde a raiz mais baixa do determinante secular será o termo de SCF. Dessa forma, apenas quando são incluídas as excitações duplas é que ocorre mudança na energia do estado fundamental. É importante lembrar que as excitações simples interagem com as duplas que por sua vez interagem com o estado de referência e, portanto, não se pode desprezar as interações simples. Além do mais, o cálculo do espectro eletrônico e do momento de dipolo são essencialmente operações de 1-partícula, portanto, dependem fortemente das excitações simples.

Excitações de ordem superiores a dois (excitações triplas em diante) também não interagem diretamente com o hamiltoniano, que é um operador de 1 e 2-partículas.

1.2.1.2 O Problema da Extensividade (*Size-Consistency*)

Um método se diz extensivo²³ se a energia de um sistema composto por partes A e B, a uma distância infinita entre si (sem interação), for igual a energia da parte A somada à energia da parte B:

$$\lim_{r \rightarrow \infty} E(A+B) = E(A) + E(B) \quad (1-64)$$

Alguns métodos como o método de Hartree-Fock e o CI completo (*Full CI*) são extensivos, mas o método de CI truncado não o é²⁴. O método de CI tem a grande vantagem de ser variacional, mas, infelizmente, não é extensivo. Os métodos que serão expostos na seção 1.2.2 são perturbativos, e, portanto, não contam com a vantagem de serem variacionais; entretanto, são extensivos, coisa que o CI truncado geralmente não o é.

Apenas quando o *CI* é truncado em algumas partes específicas ele é extensivo. Este é exatamente o caso do *CI/S*²⁵. Como alguns problemas tratados neste trabalho incluem o efeito solvente, com inclusão específica do solvente, é de fundamental importância, neste caso específico, usar métodos que possam gozar desta propriedade de extensividade.

1.2.1.3 Aproximação ZDO.

Muitas vezes o cálculo que utiliza a teoria de Hartree-Fock é computacionalmente dispendioso. Faz-se, portanto, necessário algum tipo de aproximação dentro da teoria de Hartree-Fock. Esses cálculos aproximados, geralmente chamados de semi-empíricos, e podem ser divididos em dois grupos: 1º) métodos que utilizam para cálculo da energia total do sistema apenas o somatório das energias dos orbitais de menor energia (termos de 1-elétron) até se atingir o número total de elétrons (como o método de Hückel²⁶) e 2º) métodos que incluem adicionalmente termos de repulsão de 2-elétrons, como os métodos ZDO (*Zero Differential Overlap*), que substituem as integrais:

$$\langle ij|kl\rangle = \delta_{ij}\delta_{kl}\langle ii|kk\rangle = \delta_{ij}\delta_{kl}\gamma_{ik} \quad (1-65)$$

Dessa forma, todas integrais de três e quatro centros são ignoradas, preservando-se apenas algumas integrais de 2 centros, que por sua vez são tratadas como parâmetros empíricos, daí o nome dos métodos.

Dentre os métodos semi-empíricos que usam ZDO²⁷ e variações estão os CNDO²⁸, INDO²⁹, MINDO³⁰ e PNDO³¹. Neste trabalho é usado o método INDO como implementado no programa ZINDO^{32,33}, que tem a vantagem adicional de utilizar uma parametrização específica para o cálculo de espectro de absorção.

1.2.2 Métodos Perturbativos.

Enquanto no método de Interação de Configurações (*CI*) foi feito um tratamento variacional para uma expansão de determinantes, uma outra forma de se incluírem efeitos de correlação é se dar um tratamento perturbativo^{34,35}, onde se procuram incluir apenas as contribuições mais importantes.

A maneira mais natural é a aplicação da teoria de perturbação de Rayleigh-Schrödinger (RSPT), mas a função não-perturbada tem de ser uma solução exata do hamiltoniano não perturbado.

A forma mais comum de aplicar este tratamento ao cálculo da energia de correlação é com o uso da partição do hamiltoniano dado por Møller e Plesset³⁵. Este particionamento possui a vantagem adicional de a energia advinda do cálculo prévio de Hartree-Fock ser já correta em primeira ordem, necessitando de correção apenas a partir da segunda ordem. A maior vantagem comparativa da utilização de métodos perturbativos em relação ao método de *CI* é o fato de serem extensivos em qualquer ordem de aproximação, devido à utilização do Teorema de *linked-cluster*^{24,34,36,37,38}, para a geração do método MBPT, a forma mais utilizada da teoria de perturbação.

1.2.2.1 O Hamiltoniano de Møller-Plesset.

Ao se escrever o hamiltoniano de muitos corpos como sendo a soma de um hamiltoniano não perturbado e de uma perturbação:

$$H = H_0 + V \quad (1-66)$$

é possível encontrar um hamiltoniano não perturbado que possibilite a solução exata de:

$$H_0 \Psi_0^{(0)} = E_0^{(0)} \Psi_0^{(0)} ? \quad (1-67)$$

Møller e Plesset³⁵ sugeriram a utilização de:

$$H_0 = \sum_i^N F(i) \quad (1-68)$$

onde F é o operador de Fock e a soma se estende sobre todos os orbitais ocupados. Este hamiltoniano H_0 tem como autovetores e autovalores:

$$H_0 \left| \Phi_{ijk\dots}^{abc\dots} \right\rangle = E_{ijk\dots}^{(abc\dots)} \left| \Phi_{ijk\dots}^{abc\dots} \right\rangle \quad (1-69)$$

onde o autovalor $E_{ijk\dots}^{(abc\dots)}$ é formado pela soma dos orbitais ocupados em $\left| \Phi_{ijk\dots}^{abc\dots} \right\rangle$, onde esta função de onda pode ser formada pela substituição: de ordem 0 (determinante de Hartree-Fock); de ordem 1 (determinante de Hartree-Fock com 1 substituição do orbital ocupado i pelo orbital virtual a); de ordem 2 (determinante de Hartree-Fock com 2 substituições, do orbital ocupado i e j

pelo orbital virtual a e b) e assim por diante; da mesma forma que para a Equação 1-56.

Assim, o autovalor deste hamiltoniano H_0 de autovetor $|\Phi_{ijk\dots}^{abc\dots}\rangle$ é a somatória dos orbitais ocupados (vide Equação 1-38).

De acordo com a Equação 1-66, estando definido o hamiltoniano H_0 , falta definir a perturbação V :

$$V = H - H_0 = \sum_i^N h_i + \sum_{i<j}^N g_{ij} - \sum_i^N F_i = \sum_i^N g_{ii} - \sum_i^N v_i^{HF} \quad (1-70)$$

onde:

$$v_i^{HF} = \sum_j \langle j || j \rangle = \sum_j (J_j - K_j) \quad (1-71)$$

Dessa forma, a correção de primeira ordem é, segundo a teoria de perturbação de Rayleigh-Schrödinger:

$$E_0^{(1)} = \langle \Phi_0 | V | \Phi_0 \rangle \quad (1-72)$$

onde Φ_0 é a solução de Hartree-Fock.

Então, das Equações 1-18, 1-70 e 1-71 se consegue:

$$E_0^{(1)} = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} \langle ij || ij \rangle \quad (1-73)$$

Portanto,

$$E = \sum_i \varepsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{i,j} \langle ij || ij \rangle = E_{SCF} \quad (1-74)$$

A energia de Hartree-Fock é correta até a primeira ordem. Isto é natural, pois durante a construção da Equação 1-66, definimos o hamiltoniano H (que foi resolvido por Hartree-Fock) como sendo $H_0 + V$.

Quanto à segunda ordem, temos que, de acordo como a RSPT (Teoria de Perturbação de Rayleigh-Schrödinger):

$$E_0^{(2)} = \sum_{n \neq 0} \frac{|\langle \Phi_0 | V | h_n \rangle|^2}{E_0^{(0)} - E_n^{(0)}} \quad (1-75)$$

onde os h_n são as autofunções não perturbadas (Equação 1-69).

Quais configurações contribuem?

- as Monoexcitadas: Φ_i^a

$$\langle \Phi_0 | V | \Phi_i^a \rangle = \underbrace{\langle \Phi_0 | H | \Phi_i^a \rangle}_{=0 \text{ (Teorema de Brillouin)}} - \overbrace{\langle \Phi_0 | H_0 | \Phi_i^a \rangle}^{\sum_i \epsilon_i \langle \Phi_0 | \Phi_i^a \rangle = 0} = 0 \quad (1-76)$$

Em outras palavras, as configurações advindas de excitações simples não contribuem para a correção de energia em segunda ordem.

- As Triplamente excitadas ou de ordem superior não contribuem pois o hamiltoniano envolvido apresenta apenas operadores de 1 e 2-partículas, portanto, nenhuma excitação de ordem superior a 2 contribui.

Desta forma, resta a Equação 1-75:

$$E_0^{(2)} = \sum_{\substack{i < j \\ a < b}} \frac{|\langle ij | ab \rangle|^2}{\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_a - \epsilon_b} = \overbrace{\frac{1}{4} \sum_{\substack{i, j \\ a, b}} \frac{|\langle ij | ab \rangle|^2}{\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_a - \epsilon_b}}^{\text{Forma de Brandon}} \quad (1-77)$$

pois, no numerador, apenas as configurações duplamente excitadas foram incluídas ($|\langle ij | ab \rangle|^2 = |\langle \Phi_0 | \Phi_{ij}^{ab} \rangle|^2$). O denominador é simplesmente a subtração entre a energia do estado de referência (que é, em ordem 0, a soma das energias dos orbitais ocupados) e do estado considerado (que, em ordem 0, é a energia do estado de referência tirando-se a energia dos dois orbitais ocupados “a” e “b” e colocando-se a energia dos orbitais virtuais “α” e “β”).

1.2.2.2 “Size-extensivity” e “Size-consistency”.

A extensividade²³ (*size-consistency*) em cálculos de mecânica quântica já foi discutida antes para o caso de tratamento de energia de correlação por CI (Interação de Configurações), nas seção 1.2.1.2, onde foi observado que CI não é extensivo. Isto seria uma desvantagem inerente ao cálculo de CI, ao lado de uma grande vantagem, a de ser variacional, ou seja, é sempre possível compararem-se diferentes cálculos em termos de energia apenas, pois uma energia menor é necessariamente mais próxima do resultado “Exato” (onde, mais uma vez, o conceito de exato como sendo dentro dos limites do hamiltoniano usado) uma vez que todo cálculo variacional sempre fornece para a energia um resultado que é limite superior do resultado exato.

Nesta seção será discutido o problema da extensividade em cálculos de teoria de perturbação.

O problema da extensividade foi percebido durante cálculos de teoria de perturbação em matéria nuclear³⁹, onde a energia para uma densidade constante (proporcional ao número de partículas) possuiria termos de RSPT quadráticos, cúbicos ou de ordem superior.

Este problema foi resolvido inicialmente por Brückner³⁷, demonstrando o cancelamento destes termos não-lineares nas primeiras ordens de RSPT. Finalmente Goldstone³⁸ demonstrou o cancelamento em qualquer ordem. Desta forma, não existe nenhum motivo para o cálculo de termos não-físicos (uma vez que eles se cancelarão entre si), e a aplicação desta idéia levou ao desenvolvimento de MBPT (*Many-Body Perturbation Theory*, ou Teoria de Perturbação de Muitos Corpos), que será desenvolvido na próxima seção.

O uso de teoria diagramática⁴⁰ foi bastante útil para o reconhecimento de termos físicos e não físicos (e assim se pode apenas escolher os físicos em MBPT). Os termos físicos são dados por diagramas “*linked*” e os termos não físicos por diagramas “*unlinked*”. Não é obrigatório o uso de teoria diagramática, pois sempre é possível reconhecer termos não-físicos, mas a obtenção dos 39 termos físicos em quarta ordem ou, pior, dos 840 termos físicos em quinta ordem sem o uso da teoria diagramática teria sido uma grande perda de tempo.

São estes termos não-físicos que aparecem, por exemplo, durante o cálculo de *CI*. Nesse caso, estes termos não se cancelam numa mesma ordem de cálculo. Como exemplo já citado, *CI/S* (vide seção 1.2.1.2) é extensivo, mas, no entanto, *CI/SD* não é extensivo, pois os termos não-físicos que aparecem na introdução de excitações duplas só serão (parcialmente) cancelados se forem introduzidas excitações quádruplas (*CI/SDQ*), na realidade, todos termos não-físicos só serão cancelados num cálculo de *Full-CI*.

Como exemplo, considere-se a determinação da energia de ligação do dímero de água: $(H_2O)_2 \rightarrow 2H_2O$.

Com um cálculo MBPT(2), tem-se que a energia da molécula de água seria $-76.24602 E_h$ e -152.49975 seria a energia do dímero. Ou seja, em MBPT(2) a energia de ligação é de 4.8 kcal/mol.

Já com a utilização de *CI/SD*, a energia da molécula de água é -76.24572 , enquanto a do dímero é -152.47869 . Isto fornece uma energia da

ligação em *CI/SD* de -8.0 kcal/mol, o que é um resultado fisicamente inconsistente.

Ao se realizar um cálculo do dímero com uma distância molecular grande, obtém-se para MBPT(2) aproximadamente o dobro da energia da molécula de água individual, mas ao se fazer o mesmo com *CI/SD*, tem-se um resultado que é 12 kcal/mol inferior ao dobro da energia da molécula de água individual. Tal resultado esdrúxulo (ver Equação 1-64) demonstra claramente a natureza não extensiva do cálculo de *CI* truncado.

A consistência de dissociação⁴¹ (*size-extensivity*), é um conceito mais genérico que a extensividade (*size-consistency*), por ser uma propriedade de escala da energia, podendo ser aplicada inclusive para problemas atômicos, ao contrário da extensividade. Por exemplo, ao se comparar um cálculo de energia de um átomo com correlação, usando todos os seus orbitais, com um cálculo, usando apenas os orbitais de valência para o cálculo de correlação e deixando de lado os átomos do caroço (geralmente sua contribuição pode ser desprezada), o método usado para o cálculo deve escalar corretamente com o número de elétrons.

É mais fácil definir “*size-extensivity*” por um processo de dissociação. A molécula de N_2 , por exemplo, dissocia-se, para o estado fracamente ligado ${}^7\Sigma_u^+$ em átomos:

um processo que é qualitativamente bem descrito por um tratamento HF (RHF ou UHF). Entretanto, a dissociação:

não é adequadamente descrita por um tratamento RHF, somente com um tratamento UHF esta dissociação é bem descrita qualitativamente.

Desta forma, embora RHF e UHF sejam ambos extensivos (*size-consistent*), apenas UHF é consistente em dissociações (*size-extensive*).

Neste trabalho de tese serão discutidos problemas que necessitam tanto de extensividade “*size-consistency*” (como todos problemas que envolvem o cálculo quântico de efeito solvente), quanto “*size-extensivity*”, para o problema da molécula de CaC .

Em suma, é importante lembrar que:

- RSPT é extensivo em qualquer ordem (conforme demonstrado por Brückener e Goldstone), pois os termos não-físicos se cancelam ordem a ordem.
- MBPT é extensivo em qualquer ordem ou nível, pois apenas termos físicos são usados no cálculo.

1.2.2.3 Teoria de Perturbação de Muitos Corpos (MBPT).

Tomando-se as Equações 1-66, 1-67 e 1-68, pretende-se resolver $H\Psi = E\Psi$. Utilizando-se a normalização intermediária de RSPT⁴, tem-se:

$$\Delta E = E - E^{(0)} = \langle \Phi_0 | V | \Psi \rangle \quad (1-78)$$

onde todos os termos foram definidos nas Equações 1-66 até 1-70.

Definindo-se os projetores:

$$\begin{aligned} 0 &= |\Phi_0\rangle\langle\Phi_0| \\ P &= 1 - 0 = 1 - |\Phi_0\rangle\langle\Phi_0| = \sum_n |\Phi_n\rangle\langle\Phi_n| \end{aligned} \quad (1-79)$$

onde os Φ_n são dados pela Equação 1-69,

é fácil observar que:

$$|\Psi\rangle = |\Phi_0\rangle + P|\Psi\rangle \quad (1-80)$$

$$\begin{aligned} (E^{(0)} - H_0)|\Psi\rangle &= (E^{(0)} + V - H)|\Psi\rangle = (E^{(0)} - E + V)|\Psi\rangle \Rightarrow \\ |\Psi\rangle &= (E^{(0)} - H_0)^{-1} (E^{(0)} - E + V)|\Psi\rangle \end{aligned} \quad (1-81)$$

Portanto, das Equações 1-80 e 1-81,

$$|\Psi\rangle = |\Phi_0\rangle + P(E^{(0)} - H_0)^{-1} (E^{(0)} - E + V)|\Psi\rangle \quad (1-82)$$

pode ser iterada, fornecendo:

$$|\Psi\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} \left[P(E^{(0)} - H_0)^{-1} (E^{(0)} - E + V) \right]^n |\Phi_0\rangle \quad (1-83)$$

e introduzindo-se na Equação 1-78, temos:

$$\Delta E = E - E^{(0)} = \sum_{n=0}^{\infty} \langle \Phi_0 | V \left[P(E^{(0)} - H_0)^{-1} (E^{(0)} - E + V) \right]^n | \Phi_0 \rangle \quad (1-84)$$

que é a energia em RSPT. Como o termo de ordem zero mais o termo de ordem um acima é a energia de Hartree-Fock, temos:

$$\begin{aligned} E_{corr} &= E - (E^{(1)} + E^{(0)}) = E - E_{HF} = \\ &= \sum_{n=1}^{\infty} \langle \Phi_0 | V [P(E^{(0)} - H_0)^{-1} (E^{(0)} - E + V)]^n | \Phi_0 \rangle \end{aligned} \quad (1-85)$$

Procedendo-se, então, ao cancelamento dos termos “unlinked”, é obtido a expressão de energia em MBPT³⁸:

$$E_{corr} = \sum_{n=1}^{\infty} \langle \Phi_0 | V [(E^{(0)} - H_0)^{-1} V]^n | \Phi_0 \rangle_L \quad (1-86)$$

onde L indica a inclusão de apenas diagramas “linked”.

É possível expandir a equação acima, para a energia de correlação, em uma série perturbada do tipo:

$$E_{corr} = \sum_{k=2}^{\infty} E_k \quad (1-87)$$

onde cada termo representa uma ordem de correlação e cada um individualmente pode ser expandido novamente em uma série finita:

$$E_k = \Delta E_{corr}^{MBPT}(k) = E_k^S + E_k^D + E_k^T + E_k^Q + \dots \quad (1-88)$$

Os termos acima escritos representam excitações simples, duplas, etc.

É importante, agora, dividir as contribuições em ordens diferentes:

I. MBPT(2):

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

ou seja,

$$\underbrace{MBPT(2)}_{\text{Correção de Segunda Ordem para a Energia de Hartree-Fock}} = E_2^D \quad (1-89)$$

Conforme exposto anteriormente, teoria de Perturbação, não é variacional, ou seja, em geral, cada contribuição do somatório da Equação 1-87 não é necessariamente negativa, ou seja, não **diminui** a energia. No entanto, a contribuição de segunda ordem para o estado fundamental (vide a Equação 1-77) é sempre negativa, pois o numerador é positivo-definido e o denominador é sempre negativo.

II. MBPT(3):

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

Pois em terceira ordem também apenas as excitações duplas contribuem.

$$MBPT(3) = E_2^D + E_3^D \quad (1-90)$$

III. MBPT(4):

$$\Delta E_{corr}^{MBPT}(4) = E_4^S + E_4^D + E_4^T + E_4^Q$$

Nesta ordem contribuem excitações simples, duplas, triplas e quádruplas.

$$MBPT(4) = E_2^D + E_3^D + E_4^S + E_4^D + E_4^T + E_4^Q \quad (1-91)$$

Devido à extensividade de MBPT em qualquer nível ou ordem, existem diversos truncamentos de quarta ordem⁴² que são importantes de serem considerados:

- $SDQ - MBPT(4) = E_2^D + E_3^D + E_4^S + E_4^D + E_4^Q \quad (1-92a)$

Este é um truncamento no qual as excitações triplas em quarta ordem foram abandonadas, devido ao seu grande consumo de CPU durante o cálculo. Entretanto, a contribuição das excitações triplas em quarta ordem freqüentemente⁴³ é relevante e esta aproximação deve ser vista com reservas.

Entretanto, o uso deste truncamento é freqüentemente usado para a análise de contribuições de excitações simples e duplas em ordens superiores, visto que, durante um cálculo todas os termos usados em SDQ-MBPT(4) estão presentes, além de todos os termos de ordem superior advindos de excitações simples e duplas.

- $DQ - MBPT(4) = E_2^D + E_3^D + E_4^D + E_4^{D'} \quad (1-92b)$

Esse cálculo pode, também, da mesma forma que no item anterior em relação a SDQ-MBPT(4), indicar, se subtraído de um cálculo CCD, a contribuição das excitações duplas em alta ordem.

- $SD - MBPT(4) = E_2^D + E_3^D + E_4^S + E_4^D + E_4^Q \quad (1-92c)$

Esta contribuição pode ser derivada como uma aproximação do tratamento variacional da energia de correlação⁴⁴, portanto pode ser útil o seu cálculo. É importante lembrar que RSPT é apenas extensivo em cada ordem, e que se deve esperar que algumas excitações quádruplas cancelem termos de excitações duplas não-físicos.

Deve-se observar que com um tratamento perturbativo, a energia é mais confiável do que a função de onda (que requer uma boa aproximação em todos os pontos do espaço). Desta forma, propriedades elétricas, que podem ser obtidas diretamente como derivadas da energia (conforme será visto mais adiante) devem ser obtidas, quando calculadas com um método perturbativo. Um cálculo CI pode usar uma rota diferente (avaliando o momento de dipolo, por exemplo, como um valor esperado, o que é aliás, neste caso específico, extremamente conveniente).

Experiência acumulada⁴⁵ mostra que freqüentemente MBPT não apresenta sérios problemas de convergências. MBPT(4) é capaz de obter tipicamente 99.5% da energia de correlação, enquanto MBPT(2) consegue obter 80%^{24,34,45}. Exceções, no entanto, são cálculos fora da geometria de equilíbrio em moléculas e cálculos UHF, onde a série de perturbação é lentamente convergente em um e outro caso, devido a existências de configurações com degenerescência próxima e a contaminação de spin, respectivamente.

É comum utilizar-se a notação MP(n) para MBPT(n) em alguns periódicos, devendo-se esclarecer que significam a mesma coisa.

1.2.30 Método de “Coupled Cluster” (CC).

A função de onda CI pode ser escrita como sendo (vide Equação 1-56):

$$\Psi = (1 + T_1 + T_2 + T_3 + \dots)\Phi_0 \quad (1-93)$$

onde os

$$T_n = \sum_{\substack{i < j \\ a < b}} t_{ij\dots}^{ab\dots} a_a^+ a_b^+ a_j^- a_i^- \dots \quad (1-94)$$

são operadores de cluster, a e a^+ são operadores de criação e destruição.

Este é o chamado “*ansatz linear*”, pois os termos da Equação 1-93 estão expandidos linearmente.

Fazendo-se o chamado “*ansatz exponencial*”^{46,47}

$$\Psi = e^{(T_1 + T_2 + T_3 + \dots)}\Phi_0 \quad (1-95)$$

e calculando-se o valor esperado do hamiltoniano nesta função:

$$\begin{aligned}
E &= \langle \Phi_0 | e^{-T} H e^T | \Phi_0 \rangle = \\
&= \left\langle \Phi_0 \left| H + [H, T] + \frac{1}{2} [[H, T], T] + \frac{1}{3!} [[[H, T], T], T] + \dots \right| \Phi_0 \right\rangle \quad (1-96)
\end{aligned}$$

Expansão de Hausdorff

temos como resultado o valor esperado de uma expansão infinita.

Isto é, no entanto, ilusório, visto que:

$$\begin{aligned}
[T, a_a^+ a_i^-] &= 0 \\
[a_p^+ a_q^-, a_a^+ a_i^-] &= \delta_{aq} a_p^+ a_i^- - \delta_{pi} a_a^+ a_i^- \quad (1-97)
\end{aligned}$$

e, portanto, como o hamiltoniano em segunda quantização tem a forma:

$$H = \sum_{p,q} \langle p|h|q \rangle a_p^+ a_q^- + \frac{1}{2} \sum_{p,q,r,s} \langle pr||qs \rangle a_p^+ a_r^+ a_s^- a_q^- \quad (1-98)$$

é possível usar as relações da Equação 1-97 e a Equação 1-98 na Equação 1-96. Desta forma, eliminam-se os operadores de criação e destruição gerais p, q, r e s . Depois de quatro destas eliminações, os únicos operadores restantes são operadores de excitação, como o $a_a^+ a_i^-$, que comutam com T . Assim, a expansão infinita na Equação 1-96 tem apenas os 5 primeiros termos. Desta forma, é possível escrever a Equação 1-86 como:

$$\begin{aligned}
&\left\langle \Phi_0 \left| H + [H, T] + \frac{1}{2} [[H, T], T] + \frac{1}{3!} [[[H, T], T], T] + \frac{1}{4} [[[[H, T], T], T], T] \right| \Phi_0 \right\rangle = E \\
&\left\langle \Phi_{ijk\dots}^{abc\dots} \left| H + [H, T] + \frac{1}{2} [[H, T], T] + \frac{1}{3!} [[[H, T], T], T] + \frac{1}{4} [[[[H, T], T], T], T] \right| \Phi_0 \right\rangle = 0 \quad (1-99)
\end{aligned}$$

Estas são as equações de CC (*Coupled-Cluster*).

Na prática, de novo, é necessário truncar a expansão de cluster. Portanto, para CCSD, na Equação 1-95 utilizam-se T_1 e T_2 . A dependência aproximada do tempo de cálculo com o número de funções-base é de N^6 para CCSD e, por exemplo, N^8 para CCSDT (neste caso o “*ansatz exponencial*” é truncado em T_3). Dentro do modelo exposto de CC, atualmente o estado da arte deste tipo de cálculo é CCSD (com a inclusão parcial das excitações triplas, conforme será exposto posteriormente).

É importante mencionar que CC é extensivo (*size-consistent*), colocando-se, portanto, ao lado dos métodos perturbativos como bastante conveniente para cálculos de propriedades de sistemas em solução. Não se

deve esquecer que este método não é variacional, no entanto. É fácil demonstrar a sua extensividade, dadas as propriedades de multiplicação de

$$\text{funções exponenciais: } \left\{ \begin{array}{l} \Psi^1 = e^T \Phi_0^1 \\ \Psi^2 = e^{T'} \Phi_0^2 \end{array} \right\} \Psi^{1+2} = e^{T+T'} \Phi_0^1 \Phi_0^2$$

1.2.3.1 CCD: Um exemplo.

Como exemplo de resolução de CC, considere-se o caso CCD (onde o expoente da Equação 1-95 é apenas T_2). Diretamente da Equação 1-96, tem-se:

$$E = \langle \Phi_0 | e^{-T_2} H e^{T_2} | \Phi_0 \rangle = E_0 + \sum_{\substack{i < j \\ a < b}} \langle ij || ab \rangle t_{ij}^{ab} \quad (1-100)$$

que é a primeira equação de *cluster* (Equação 1-99). A próxima equação é:

$$\langle \Phi_y^{ab} | e^{-T_2} H e^{T_2} | \Phi_0 \rangle = E \langle \Phi_y^{ab} | \Phi_0 \rangle = 0 \quad (1-101)$$

Expandindo-se o lado esquerdo da equação acima, obtem-se^{25,47}:

$$(\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b) t_{ij}^{ab} = \langle ij || ab \rangle + bt + ctt \quad (1-102)$$

onde bt e ctt são termos (vários) lineares e quadráticos em t . É importante observar que se usou apenas duas das Equações 1-99, a da energia e apenas uma com as excitações duplas (pois foi usado apenas T_2). No caso de CCSD, usar-se-iam as mesmas equações usadas em CCD com a adição de outra equação semelhante a Equação 1-101 para as excitações simples.

Essas equações são resolvidas iterativamente:

- **Iteração 0:** Excluem-se os termos bt e ctt da Equação 1-102:

$$t_{ij}^{ab} = \langle ij || ab \rangle (\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b)^{-1} \quad (1-103)$$

isto fornece:

$$E_{CCD(0)} = \sum_{\substack{i < j \\ a < b}} \frac{|\langle ij || ab \rangle|^2}{(\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b)} = MBPT(2) \quad (1-104)$$

- **Iteração 1:** incluem-se agora, os termos lineares bt .

Isto fornece:

$$(1-105)$$

$$E_{CCD(1)} = MBPT(3)$$

- **Iteração 2:** incluem-se agora, os termos quadráticos *ctt*.

$$E_{CCD(2)} = DQ - MBPT(4) \quad (1-106)$$

Prosseguindo-se até a convergência, obtém-se os termos de ordem infinita.

Revedo o que foi discutido anteriormente, a relação entre teoria de muitos corpos (MBPT) e teoria de “*coupled-cluster*”, Equações 1-92a, 1-92b, 1-93c, temos as seguintes relações:

- $E_{CCD} = DQ - MBPT(4) + (\text{Excitações duplas de ordem superiores})$
- $E_{CCSD} = SDQ - MBPT(4) + (\text{Excitações simples e duplas de ordem superiores})$
- $E_{CCSDT} = MBPT(5) + (\text{Excitações simples, duplas e triplas de ordem superiores})$

1.2.3.2 CCSD(T): Inclusão Parcial de Excitações Triplas.

Uma forma alternativa de se incluírem parcialmente excitações triplas em um cálculo de *cluster* foi proposta^{48,49,50}. Neste caso não se incluem todas as excitações triplas como em CCSDT mas só importantes termos são incluídos usando-se expressões perturbativas.

Por exemplo, quando se realiza um cálculo CCSD, pode-se incluir adicionalmente o cálculo das triplas em quarta ordem de MBPT e assim, naturalmente, é obtido um cálculo que inclui completamente MBPT(4). Este procedimento é denominado CCSD+T(4)⁴⁸:

$$T(4) = \sum_{i < j < k} \sum_{a > b > c} (D_{ijk}^{abc})^{-1} |W_{ijk}^{abc}|^2 \quad (1-107)$$

onde

$$D_{ijk}^{abc} = \varepsilon_i + \varepsilon_j + \varepsilon_k - \varepsilon_a - \varepsilon_b - \varepsilon_c \quad (1-108)$$

e

$$W_{ijk}^{abc} = \frac{1}{4} P_{ijk}^{abc} \left\{ \sum_{d'} \langle bc || dk \rangle t_{ij}^{ad'}(1) - \sum_l \langle lc || jk \rangle t_{il}^{ab}(1) \right\} \quad (1-109)$$

com

$$P_{ijk}^{abc} = P_{ijk} P^{abc},$$

$$P_{ijk}(ijk) = ijk - ikj + jkl - jlk + kij - kji$$

Na Equação acima está escrito implicitamente:

$$t_{ij}^{ab} = \frac{\langle ab || ij \rangle}{\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b}, \quad (1-110)$$

as amplitudes das duplas incluídas por teoria de perturbação em primeira ordem.

Ao invés de usar as amplitudes das duplas em primeira ordem de teoria de perturbação é possível também usar as amplitudes convergidas das duplas de CC? Tais amplitudes incluem termos de ordem superior aos incluídos apenas usando as amplitudes das duplas obtidas em teoria de perturbação, já que CC inclui termos em ordem infinita. Esta técnica de inclusão das triplas é chamada de CCSD+T(CCSD)⁴⁹.

Uma melhoria adicional a estas inclusões das triplas é obtida notando-se que existe um termo em quinta ordem, envolvendo amplitudes simples, da forma⁵⁰:

$$\sum_{i < j < k} \sum_{a < b < c} (D_{ijk}^{abc})^{-1} V_{ijk}^{abc} W_{ijk}^{abc}, \quad (1-111)$$

onde

$$V_{ijk}^{abc} = \frac{1}{4} P_{ijk}^{abc} \langle bc || jk \rangle t_i^a$$

O uso das correções CCSD+T(CCSD) com a inclusão dos termos acima é chamado de CCSD(T). Esta é provavelmente a forma mais usada de inclusão das triplas em CCSD. Algumas questões podem ser levantadas. Por que a utilização de uma contribuição específica em quinta ordem em detrimento de todas as outras contribuições, inclusive de terceira, quarta e até mesmo outras de quinta ordem ? Uma resposta prática para a inclusão desta correção e da sua popularização é, em primeiro lugar, que este termo é geralmente positivo e, portanto, “diminui” os efeitos de T(CCSD), que pode ser, em alguns caso, muito exagerado (não se deve esquecer que as triplas foram incluídas de forma perturbativa, portanto, não há nenhum controle sobre superestimação de correção).

Outra razão da inclusão dos termos de excitações simples em quinta ordem está relacionada com o comportamento do método CCSD, e, em

particular, com a importância das excitações simples como indicador de efeitos de correlação estática (ou seja, pelo fato de se usar um único determinante).

Esse fenômeno relacionado com as contribuições de excitações simples é chamado de “*diagnóstico T_1* ”⁵¹, e basicamente consiste em usar a amplitude de excitações simples para se “medir” o efeito da correlação estática. Se estes efeitos forem grandes, os orbitais de HF não serão tão eficientes para a descrição das configurações excitadas na expansão de função de onda, e se pode esperar que a contribuição de relaxação dos orbitais seja grande (uma vez que se pode reduzir esta ineficiência dos orbitais de HF na descrição de efeitos de correlação estática com sua relaxação). E a relaxação dos orbitais é predominantemente dada por excitações simples. Dessa forma, se a contribuição das excitações simples for grande, tem-se um efeito grande de correlação estática, e, portanto, CCSD, por ser um método que usa um determinante único, torna-se ineficiente. Neste caso, deve-se procurar um equilíbrio: escolher um método que lide eficientemente com correlação estática, como método de vários determinantes, que, entretanto, não possuem, atualmente, muitas possibilidades de inclusão posterior de correlação dinâmica; ou permanecer com um tratamento de único determinante e contar com todos os métodos de correlação, por exemplo, discutidos até aqui, incluindo, é claro, os métodos de “*Coupled-Cluster*”. É importante lembrar que a divisão entre correlação dinâmica e estática tem existência mais nítida do ponto de vista matemático do que do ponto de vista físico, visto que o objetivo principal é incluir correlação na função de onda original (geralmente HF ou derivados) e se atingir a solução “*Full-CI*” mais rapidamente. Nesta linha de raciocínio, não importa a escolha de um caminho ou do outro, o importante é corrigir, o mais eficiente possível, a solução original.

É interessante saber que CCSD tem uma formulação de spin-orbitais⁵², portanto é adequado para o tratamento de correlação em uma função de onda UHF.

Atualmente se pode afirmar que CCSD(T) é o melhor método disponível para tratamento de correlação com o uso de um único determinante, o que é “barato” o suficiente para ser usado em um bom número de sistemas, e, neste

trabalho, foi considerado o melhor método disponível para cálculos de correlação.

1.3 Resumo dos Métodos Quânticos.

Para finalizar este capítulo, é importante ressaltar algumas propriedades dos métodos considerados:

1.3.1 SCF

Todos os métodos utilizados neste trabalho de tese não lidam suficientemente bem com correlação estática. No entanto, o uso de correlação dinâmica a nível de CCSD(T), por exemplo, pode corrigir esta deficiência⁴⁸, é claro, quando o problema não é tão crítico. Em todo caso, conforme apontado anteriormente (seção 1.2.3.2) é conveniente analisar a contribuição das excitações simples. No caso particular dos trabalhos estudados nesta tese, nenhum problema necessita de tratamento específico de correlação estática, sendo muito mais conveniente a utilização de métodos como CCSD(T), que incluem um alto grau de correlação dinâmica.

SCF é o ponto de partida para todos os cálculos de correlação considerados. Não se deve esquecer que UHF é “*size-extensive*”, enquanto RHF não o é. Portanto, RHF não deve ser usado para cálculos de dissociação, por exemplo, como no caso da molécula de CaC. Neste caso específico foi utilizado um cálculo UHF (visto que esta molécula não possui um número par de elétrons), e, portanto, preservou-se a característica de “*size-extensivity*”.

SCF é variacional e também extensivo (*size-consistent*). Esta é a única metodologia usada nesta tese porque possui ambas estas qualidades.

1.3.2 CI(Configuration Interaction)

Interação de Configurações é provavelmente o método mais antigo de lidar com o problema de correlação. Sua maior vantagem reside no fato de ser variacional e, segundo o teorema de Hylleraas-Undheim-McDonald²², cada raiz é um limite superior para um nível do espectro exato do hamiltoniano. Portanto, ao se incluir mais termos na expansão, se melhora o cálculo de uma maneira sistemática.

A maior desvantagem com um cálculo *CI* é que não é extensivo (*size-consistent*) quando truncado, exceto para *CI/S*. No entanto, quando usado em toda sua expansão (*Full-CI*), é usado inclusive como referência de calibração de outras teorias.

CI é muito utilizado para cálculos de espectroscopia visível e UV, e neste trabalho é utilizado primordialmente com este fim (onde foi utilizado um método semi-empírico, derivado de *CI/S*, a fim de conservar a extensividade do cálculo). Mas também pode ser utilizado para avaliar propriedades elétricas, e também neste trabalho de tese foram avaliadas propriedades elétricas com a utilização deste método (ver próximo capítulo). Vale a pena, contudo, fazer a ressalva que, para o cálculo de propriedades elétricas, métodos perturbativos e de CC são mais convenientes.

1.3.3 MBPT (*Many-Body Perturbation Theory*).

Por receber todo um tratamento diagramático em que foram abandonados todos os termos não-extensivos, MBPT tem a grande vantagem de ser extensivo (*size-consistent*), mas não é variacional, portanto, não há como garantir que a inclusão de um novo termo superior de ordem “*n*” aproxime mais o resultado do resultado exato, pois a inclusão do próximo termo “*n+1*” pode ter sinal diferente do anterior e assim cancelar uma contribuição excessiva advinda do termo “*n*”.

Entretanto, tem-se observado que, quando utilizado até a quarta ordem, MBPT(4), os resultados são “bem comportados” e geralmente bastante satisfatórios.

Quando se tenta obter, por exemplo, propriedades derivadas da energia, como propriedades elétricas e ópticas, a utilização de teoria de perturbação é bem melhor que a utilização de *CI*. Não se deve esquecer que *CI*, mesmo tendo bons resultados em *CI/SD* comparado com MBPT(2), por exemplo, não é extensivo.

1.3.4 CC (*Coupled-Cluster*).

Este é, atualmente, o “estado da arte”. Em particular, a utilização de CCSD(T) premia-se com a quase exatidão numérica dos resultados. Mais uma vez um cuidado que se deve ter é com sistemas que possuam um alto grau de

correlação estática, para os quais, felizmente, a inclusão de excitações simples em quinta ordem melhora o resultado e fornece meios de diagnóstico.

Da mesma forma que na teoria de perturbação, propriedades derivadas da energia são calculadas com bastante precisão com CC. Este é considerado o método mais eficiente utilizado neste trabalho.

CC é extensivo (*size-consistent*).

1.3.5A Escolha dos Orbitais de Correlação.

Uma aproximação importante e que nem sempre é observada é que cálculos de correlação geralmente se limitam à utilização apenas dos orbitais de valência para a inclusão de correlação. Esta aproximação reside no fato de que os orbitais de valência raramente necessitam de ser incluídos em cálculos quânticos em geral (exceto, é claro, quando há processos envolvendo os mesmos, como por exemplo, a chamada ionização de camadas profundas). Em todos os problemas abordados neste trabalho essa aproximação foi cuidadosamente revisada e, em alguns casos, o cálculo de correlação envolveu também os elétrons de camadas internas.

CAPÍTULO 2 - CÁLCULO DE PROPRIEDADES MOLECULARES.

2.1 Propriedades de Moléculas em Estado Gasoso.

Tendo-se definidos os métodos quânticos que serão utilizados durante a tese, podem-se usar esses métodos para o cálculo de propriedades de moléculas ou átomos em estado gasoso, ou seja, sem interação com outras moléculas. O estudo desses sistemas é importante principalmente do ponto de vista teórico, pois historicamente, face às limitações de cálculo, foi importante para a compreensão e teste dos modelos descritos anteriormente.

Geralmente, à medida que se avança na direção de uma teoria mais precisa, mais próxima da solução exata da equação de Schrödinger para muitos corpos, também vão aumentando a complexidade de cálculo e de recursos necessários. Dessa forma, o estudo de moléculas isoladas deve permanecer durante um bom tempo como a principal forma de teste de modelos teóricos mais avançados e precisos.

É importante também lembrar que um número grande de técnicas experimentais extremamente precisas foram confeccionadas para a caracterização de moléculas isoladas – um exemplo típico é a espectroscopia UV acima de 50.000 cm^{-1} , realizada necessariamente em vácuo, pois o ar começa a absorver nesta região do espectro UV-visível – e, portanto, não é raro já dispor de resultados experimentais para se confrontar com uma teoria desenvolvida recentemente.

A definição da geometria de equilíbrio de uma molécula é um passo importante para o posterior cálculo das propriedades que caracterizam a molécula. Ao mesmo tempo que se obtém a geometria de equilíbrio se obtém também o espectro rotacional da molécula como consequência (seção Capítulo 1 -)

As propriedades de maior interesse neste trabalho de tese são as propriedades elétricas (seção 2.1.2) e óticas de moléculas (seção 2.1.3), tanto em estado gasoso como líquido. Outra propriedade importante é o espectro de absorção de moléculas na região UV-Visível (seção 2.1.4.)

2.1.1 Otimização de Mínimos de Energia.

Conforme dito no capítulo 1, a separação de Born-Oppenheimer cria, automaticamente, a noção de superfícies de energia. O Hamiltoniano eletrônico depende parametricamente da posição dos núcleos, e, portanto, se um conjunto de pontos definindo critérios geométricos for escolhido, pode-se calcular a energia da molécula em cada um destes pontos e depois descobrir o seu mínimo de energia. Para uma molécula diatômica, por exemplo, a variável de interesse é a separação entre os dois núcleos, e, portanto, ao se calcular a energia da molécula variando-se este valor pode-se encontrar um mínimo que definirá o mínimo de energia da molécula.

Vários métodos existem para a otimização de mínimos de energia, e o mais conveniente é o modelo quadrático e suas variações. Dado que um mínimo de energia é definido por:

$$\left. \begin{array}{l} \nabla f(x^*) = 0 \\ \text{In} \nabla^2 f(x^*) = [n, 0, 0] \end{array} \right\} \Rightarrow \text{mínimo} \quad (2-1)$$

$$\nabla f = \begin{bmatrix} \frac{\partial f}{\partial x_1} \\ \vdots \\ \frac{\partial f}{\partial x_n} \end{bmatrix}, \quad \nabla^2 f = \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 f}{\partial x_1^2} & \dots & \frac{\partial^2 f}{\partial x_1 \partial x_n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial^2 f}{\partial x_n \partial x_1} & \dots & \frac{\partial^2 f}{\partial x_n^2} \end{bmatrix} \quad (2-2)$$

e a inércia $\text{In} M = [\pi(M), \nu(M), \delta(M)]$, onde $\pi(M)$ é o número de autovalores positivos de M , então, $\nu(M)$ e $\delta(M)$ são, respectivamente, o número de autovalores negativos e zero.

Em outras palavras, pode-se dizer que um ponto de mínimo é caracterizado por um valor nulo do gradiente, mas também isto é característica de máximos ou pontos de sela, mas a exigência de que todos autovalores sejam positivos é característica única de mínimo (todos autovalores negativos caracterizam um máximo assim como uma mistura de negativos e positivos caracterizam um ponto de sela, que por sua vez definem estados excitados).

O modelo quadrático é definido⁵³ por:

$$m_{SO}(s) = f(x_c) + \tilde{g}_c s + \frac{1}{2} \tilde{G}_c s^2 \quad (2-3)$$

É chamado, também, de Modelo de Segunda Ordem (MSO) por ser a expansão em série de Taylor até segunda ordem ao redor do equilíbrio. É um modelo custoso computacionalmente pois requer o cálculo do gradiente e também do Hessiano, mas fornece informações mais completas a respeito da curvatura ao redor do ponto analisado, coisa que o Modelo Linear – onde se trunca a equação acima no segundo termo – não fornece.

Para se descobrir o ponto de mínimo, se diferenciam as Equações 2-3 e iguala-se o resultado a zero. Obtém-se um conjunto linear de equações:

$$B_c s = -g_c \quad (2-4)$$

que apresenta a solução:

$$s_N = -G_c^{-1} g_c \quad (2-5)$$

e é chamado de “passo de Newton”, base do Método de Newton. Esse método (e pequenas variações) será usado para calcular o mínimo de energia das moléculas estudadas. O gradiente e o Hessiano serão explorados mais adiante na seção 2.1.2

A única exceção no método para se conseguir a otimização da energia da molécula será o cálculo do mínimo da curva de energia potencial de moléculas diatômicas, que envolve apenas uma variável, a distância internuclear, e onde será utilizado um cálculo do gráfico da energia versus a distância internuclear. A razão para se utilizar este método simplificado é a necessidade de utilizar modelos mais avançados como CCSD(T), onde não existem ainda disponíveis gradientes e Hessianos em forma analítica, portanto, dificultando o uso do esquema acima exposto.

2.1.1.1 Espectro Rotacional de Moléculas Diatômicas.

Uma vez calculado o mínimo, pode-se calcular o espectro rotacional da molécula usando-se simplesmente o valor da geometria de equilíbrio. No caso de moléculas diatômicas^{54,55}:

$$E_r = BJ(J+1) \quad (2-6)$$

onde

$$B = \frac{h}{8\pi^2 cI} = \frac{h}{8\pi^2 c\mu r^2} \quad (2-7)$$

é a constante rotacional e r a distância de equilíbrio. Todas as unidades estão em cm^{-1} .

Como uma molécula diatômica não é completamente rígida, existirá uma componente associada à distorção da ligação entre os dois núcleos:

$$E_{r+vib} = BJ(J+1) - DJ^2(J+1)^2 + \dots \quad (2-8)$$

onde

$$D = \frac{4B^3}{\omega^2} \quad (2-9)$$

é a constante centrífuga e ω é a frequência de vibração da molécula diatômica.

Neste trabalho de tese será interessante a caracterização do espectro rotacional de moléculas diatômicas, relevante para a astrofísica, porquanto a maioria das moléculas estudadas nesta tese podem ser encontradas no espaço interestelar, onde estão em condições de isolamento, equivalente às mesmas condições de tratamento da molécula isolada. Ao mesmo tempo, é importante que a caracterização dessa molécula seja bem precisa, para sua correta identificação, daí a necessidade de se usarem modelos teóricos bem mais avançados. No caso específico do espectro rotacional, o interesse é justificado por se situar na região do espectro eletromagnético característico das microondas, que são fáceis de se identificarem com a utilização de radiotelescópios.

2.1.1.2 Espectro Vibracional de Moléculas Diatômicas.

Numa primeira aproximação, o espectro vibracional de uma molécula diatômica pode ser representado pelo modelo do oscilador harmônico:

$$E(n) = \omega \left(n + \frac{1}{2} \right), \quad (2-10)$$

onde ω é a frequência de oscilação.

Existem diversas formas de se calcular a frequência de oscilação, que envolve o cálculo do gradiente e Hessiano; mas no caso de moléculas diatômicas, neste trabalho de tese, foi adotada a seguinte sistemática:

- i. ao se otimizar a energia da molécula foi construído o gráfico da energia “versus” distância internuclear;
- ii. tomando-se este gráfico e os pontos próximos ao mínimo de energia, pode-se aproximar o gráfico em torno do mínimo por uma função quadrática (oscilador harmônico), na forma $V = \frac{1}{2}k(r - r_{\min})^2$;
- iii. e, sendo $k = 4\pi^2\mu\omega^2c^2$, tem-se o valor da frequência de oscilação.

Nenhum problema abordado por esta tese tem como objetivo primário a caracterização do espectro vibracional de moléculas, não se deve, contudo, minimizar a importância desse para a definição experimental da geometria da molécula estudada. Este espectro se situa na região infravermelha do espectro eletromagnético.

O espectro rotacional, por seu lado, tem uma grande importância no caso de moléculas diatômicas; no caso, porém, de moléculas poliatômicas, em geral, como as três constantes rotacionais que caracterizam esse espectro (cada constante para cada eixo de rotação do corpo no espaço) não são iguais, não detalham a estrutura geométrica da molécula. Já o espectro vibracional pode fornecer detalhes sobre distâncias e ângulos da geometria da molécula poliatômica, tendo tantos níveis espectrais quantas forem as raízes do Hessiano, que depende exclusivamente do número de graus de liberdade interno da molécula. A razão para isto é que o espectro rotacional possui um número máximo de três níveis, referentes ao máximo de três graus de liberdade externo de rotação uma molécula.

Neste trabalho de tese, o espectro vibracional é necessário para o cálculo da energia de ligação de uma molécula, intimamente relacionada com o nível mais baixo do espectro vibracional.

O cálculo do espectro eletrônico, referente à região UV-visível, da molécula é uma característica molecular particularmente importante para este trabalho de tese e será abordado mais profundamente nas próximas seções.

2.1.2 Propriedades Elétricas de Moléculas.

Propriedades elétricas como o momento de dipolo ($\bar{\mu}$), polarizabilidade ($\tilde{\alpha}$) e termos superiores como as hiperpolarizabilidades ($\tilde{\beta}, \tilde{\gamma}$, etc.) são importantes para as diversas áreas da ciência e tecnologia, como, por exemplo, para a indústria opto-eletrônica (onde existe uma demanda⁵⁶ por materiais que exibam estas propriedades com alta “performance”). Estas propriedades intrínsecas podem ser calculadas ou medidas pela consequência da aplicação de um campo elétrico externo numa molécula ou átomo e definidas, por exemplo, pela resposta da energia da molécula a esse estímulo⁵⁷:

$$E = E_0 - \mu_i F_i - \frac{1}{2!} \alpha_{ij} F_i F_j - \frac{1}{3!} \beta_{ijk} F_i F_j F_k - \frac{1}{4!} \gamma_{ijkl} F_i F_j F_k F_l - \dots \quad (2-11)$$

□ **Momento de Dipolo Elétrico:**

O momento de dipolo elétrico é a propriedade elétrica mais importante⁵⁸. Uma molécula é dita polar se possuir momento de dipolo elétrico permanente, enquanto as moléculas apolares não o possuem permanente. Os momentos de dipolo elétrico são responsáveis pelas interações mais fortes em moléculas neutras e, em moléculas polares como a água, ocorrem, geralmente, pontes de hidrogênio.

□ **Polarizabilidade:**

A polarizabilidade é a primeira resposta linear da energia de uma molécula a um campo elétrico. Este termo é responsável por propriedades como a permissividade⁵⁹ e o índice de refração de uma substância.

Na expansão da energia (Equação 2-11), esta propriedade é uma matriz 3x3.

□ **Primeira Hiperpolarizabilidade:**

A primeira hiperpolarizabilidade é o primeiro termo não-linear⁶⁰, e é responsável por efeitos como efeito Pockels e geração de segundo-harmônico, entre outros.

A geração de segundo harmônico é a característica de certos materiais de, recebendo o estímulo de um campo elétrico externo (em geral um “laser” de frequência ω), produzir uma frequência dobrada. Isto pode ser ilustrado pela Figura 2-1 onde uma molécula absorve dois fótons com frequência ω e emite um fóton de frequência 2ω .

Figura 2-1: Ilustração dos processos de geração de segundo harmônico⁶⁵

Um exemplo⁶¹ típico é o cristal de fosfato dihidrogenado de potássio: ao se passar um pulso de “laser” infravermelho (de frequência $\lambda=1064\text{nm}$) por este cristal, pode-se obter um pulso verde ($\lambda=532\text{nm}$).

Já o efeito Pockels, ou efeito eléctrico-óptico linear, é o efeito no qual o índice de refração do material ótico pode ser controlado com a aplicação de um campo eléctrico externo. Este efeito pode ser usado, por exemplo, quando combinado com propriedades fotocondutoras, para armazenar informações opticamente por meio de modulação espacial do índice de refração de uma material fotorefrator.

Essa é uma das principais propriedades moleculares abordadas neste trabalho de tese, e é um tensor de ordem 3. É importante ressaltar que é propriedade nula se a molécula for centrossimétrica, pois é um termo de ordem ímpar, como o é o momento de dipolo eléctrico.

❑ Segunda Hiperpolarizabilidade:

A Segunda Hiperpolarizabilidade é responsável pela geração de terceiro harmônico, entre outros efeitos. É um termo de equação que está sempre presente ao lado da polarizabilidade, e que pode ser estudada através da escolha de moléculas centrossimétricas, posto será o primeiro termo antes da

polarizabilidade, a exibir a geração de harmônicos já que não existe geração de harmônicos com a polarizabilidade.

Moléculas orgânicas têm várias características que as fazem importantes em tecnologia de informação. Em particular, demonstram não linearidades de tamanho expressivo, com respostas ultra-rápidas porque a polarização eletrônica é quase instantânea. Além do mais, sistemas orgânicos poliméricos oferecem potencialidades outras a sistemas que integrem tecnologia fotônica com metodologia de silício. Essa integração seria assaz difícil com materiais inorgânicos⁶¹.

Veremos que existem diversas formas de calcular estes termos, como será mostrado a seguir.

2.1.2.1 Derivada da Energia – O Método de Campo Finito (FF).

Quando um sistema eletrônico molecular é perturbado de alguma maneira, sua energia eletrônica total muda:

$$E(\xi) = E^{(0)} + \tilde{\xi}^T \tilde{E}^{(1)} + \frac{1}{2} \tilde{\xi}^T \tilde{E}^{(2)} \tilde{\xi} + O(\tilde{\xi}^3) \quad (2-12)$$

Os coeficientes $\tilde{E}^{(n)}$ desta expansão descrevem a resposta de um sistema molecular a uma perturbação externa e são conhecidos como *propriedades moleculares*. As propriedades moleculares são características de um sistema molecular e seus estados quânticos. Quando a perturbação é estática, as propriedades podem ser calculadas pela diferenciação em $\tilde{\xi} = 0$:

$$\begin{aligned} E^{(1)} &= \left. \frac{dE}{d\tilde{\xi}} \right|_0 \\ E^{(2)} &= \left. \frac{d^2 E}{d\tilde{\xi}^2} \right|_0 \end{aligned} \quad (2-13)$$

No caso da perturbação ser uma força externa, obtém-se a expressão da Equação 2-3; se for um campo magnético, obtém-se propriedades magnéticas; se um campo elétrico, propriedades elétricas.

No caso de propriedades elétricas, sabe-se que a perturbação $\tilde{\xi} \equiv \tilde{F}$, na Equação 2-12, apresenta um campo elétrico uniforme e estático. As

propriedades da Equação 2-13 são, respectivamente, os momentos de dipolo elétrico e da polarizabilidade de dipolo.

Essas equações formam a base do método conhecido como **Método do Campo Finito (FF)** ^{62,63}. Para campos elétricos paralelos(F_z) e perpendiculares(F_x) ao eixo de uma molécula diatômica, têm-se, respectivamente:

$$E = E_0 - \mu F_z - \frac{1}{2} \alpha_{zz} F_z^2 - \frac{1}{6} \beta_{zzz} F_z^3 - \frac{1}{24} \gamma_{zzzz} F_z^4 + \dots \quad (2-14)$$

e

$$E = E_0 - \frac{1}{2} \alpha_{xx} F_x^2 - \frac{1}{24} \gamma_{xxxx} F_x^4 + \dots \quad (2-15)$$

Podem-se calcular, assim, os valores dessas componentes pela inversão das equações e pela utilização de um conjunto de valores diferentes de campo para obter um conjunto de equações igual (ou superior) ao número de variáveis escolhidas. Portanto, no caso da avaliação do momento de dipolo elétrico na Equação 2-14, deve-se calcular a energia da molécula sem campo externo (a energia E^0), e depois aplicar um campo para obtenção do valor do momento de dipolo:

$$\mu = \frac{(E_0 - E)}{F_z} \quad (2-16)$$

Como se pode aplicar o campo F_z , ao longo do eixo da molécula, em qualquer sentido, para melhor avaliação do valor do momento de dipolo elétrico (permanente) no limite de campo nulo (a essência do método de campo finito, visto que ao se aumentar o valor do campo prejudica-se, necessariamente, a expansão da Equação 2-12, feita para perturbações pequenas) devem-se usar dois campo em sentidos contrários, e, portanto

$$\mu = \frac{1}{2} \frac{(2E_0 - (E_{+z} + E_{-z}))}{F_z} \quad (2-17)$$

o que, na prática, significa usar não o valor da energia com a perturbação num sentido apenas, e sim usar o valor médio da perturbação nos dois sentidos. Neste caso foram utilizados dois campos de mesmo módulo do momento de dipolo, mas com sentidos opostos.

Da mesma forma se procede para a obtenção de termos superiores, usando-se, obviamente, tantos pares de campos em sentidos opostos quantos

forem o número de termos a serem obtidos. No caso de moléculas homonucleares, a Equação 2-14 se transforma numa equação similar à Equação 2-15.

É importante observar que esse método pode ser usado com razoável segurança para cálculos que utilizem, por exemplo, teoria de perturbação como método para introduzir correlação eletrônica, visto que, conforme dito no capítulo 1, tal método oferece razoável precisão na região de equilíbrio para o valor da energia da molécula. É útil, também, para cálculos de CC, *coupled-cluster*. Uma vantagem desse sobre outros métodos é que se deve avaliar apenas a energia, e não se precisa conhecer explicitamente a função de onda, de cujo cálculo prescinde, tanto quanto de gradientes e Hessianos, sendo, portanto, computacionalmente barato.

De grande importância, também, é a necessidade de precisão para a avaliação de termos superiores na expansão da Equação 2-12. Por um lado se for necessário um compromisso entre campos pequenos (necessários ao procedimento de campo finito) também o é entre campos maiores para que os termos superiores da expansão modifiquem o valor da energia. Deve-se, assim, obter precisão suficiente no cálculo de energia para não ser necessário usar campos grandes e, assim, impedir a avaliação do limite de campo zero. Na prática, os valores desses campos são de tipicamente 10^{-4} - 10^{-3} u.a., para o que se faz necessária uma precisão na convergência da energia de 10^{-8} ou superior!. Uma outra alternativa seria o cálculo de variáveis superiores diretamente da função de onda, como, por exemplo, o momento de dipolo elétrico ao invés da energia:

$$\mu_i = \frac{\partial E}{\partial F_i} = \mu_i^{(0)} + \alpha_{ij} F_j + \beta_{ijk} F_j F_k + \dots \quad (2-18)$$

Reduz-se, assim, significativamente a necessidade de precisão no cálculo da energia, pois agora a variável é a derivada da energia. Existem, entretanto, sérios problemas advindos da diferenciação na utilização do momento de dipolo, ou termos superiores, ao invés da utilização da expansão da energia, como será visto a seguir.

De qualquer forma, é necessário atenção na utilização de funções-base. Uma base suficiente para um cálculo de energia, por exemplo, não tem que ser

capaz de fornecer precisão na região em torno do núcleo (a fim de computar com precisão termos $1/r$). Ela pode, também, ser utilizada para cálculos de propriedades elétricas, mesmo que a região de interesse esteja mais afastada do núcleo (termos proporcionais a r). Isso será exposto com mais detalhes mais adiante.

Algumas grandezas derivadas dos tensores α_{ij} e β_{ijk} podem ser obtidas^{57,60}:

$$\beta_i = \beta_{ii} + \frac{1}{3} \sum_{j \neq i} (\beta_{ijj} + \beta_{jii} + \beta_{jji}) \quad (2-19a)$$

$$\beta_{TOT} = (\beta_x^2 + \beta_y^2 + \beta_z^2)^{1/2} \quad (2-19b)$$

$$\beta_{vec} = \frac{\vec{\mu} \cdot \vec{\beta}}{\|\vec{\mu}\|} = \frac{\mu_x \beta_x + \mu_y \beta_y + \mu_z \beta_z}{(\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2)^{1/2}} \quad (2-19c)$$

onde os β_{ijk} são as 27 variáveis componentes do tensor da primeira hiperpolarizabilidade. A Equação 2-19a fornece as componentes “vetoriais” deste tensor. β_{TOT} é o módulo deste tensor e β_{vec} é a componente deste vetor na direção do momento de dipolo elétrico da molécula. Esta componente é particularmente interessante, visto que é normalmente o resultado experimental de medidas da primeira hiperpolarizabilidade, devido essencialmente à técnicas EFISH⁵⁷ utilizadas para a medição.

No caso de moléculas diatômicas, algumas variáveis componentes são nulas por simetria, e obtém-se apenas o seguinte:

$$\bar{\alpha} = \frac{1}{3}(\alpha_{zz} + 2\alpha_{xx}), \quad (2-20a)$$

$$\Delta\alpha = \alpha_{zz} - \alpha_{xx}, \quad (2-20b)$$

$$\bar{\beta} = \frac{3}{5}(\beta_{zzz} + 2\beta_{zzx}) \quad (2-20c)$$

onde $\bar{\alpha}$ é a polarizabilidade média, $\Delta\alpha$ é a polarizabilidade anisotrópica, e $\bar{\beta}$ é a média da primeira hiperpolarizabilidade.

2.1.2.1.1 A Teoria do Gradiente Analítico e o Teorema de Hellmann-Feynman.

Suponha que a energia eletrônica seja totalmente variacional com respeito a parâmetros $\tilde{\lambda}$:

$$E(\tilde{x}) = E(\tilde{x}, \tilde{\lambda}^*) \quad (2-21)$$

onde os parâmetros $\tilde{\lambda}$ são parâmetros da função de onda ou eletrônicos (quando assume o valor $\tilde{\lambda}^*$ está totalmente otimizada a energia acima), como por exemplo (diretamente ou indiretamente) os orbitais moleculares (MOs), os coeficientes de CI ou as amplitudes de *clusters* de CC; já $\tilde{x}$ é um conjunto de parâmetros externos, como geometria molecular, campo elétrico externo etc.

$$\left. \frac{\partial E(\tilde{x}, \tilde{\lambda})}{\partial \tilde{\lambda}} \right|_{\tilde{\lambda}=\tilde{\lambda}^*} = 0, \forall \tilde{x} \quad (2-22)$$

É importante fazer algumas considerações sobre a natureza do termo “totalmente variacional”, usado acima. Tal expressão indica que todas as condições da equação acima satisfazem a todos os parâmetros eletrônicos que definem a função de onda. Um cálculo CI truncado, portanto, não é totalmente variacional, pois apenas os coeficientes foram otimizados variacionalmente, e não os orbitais.

Calculando-se, por exemplo, o gradiente:

$$\frac{dE(\tilde{x})}{d\tilde{x}} = \left. \frac{\partial E(\tilde{x}, \tilde{\lambda})}{\partial \tilde{x}} \right|_{\tilde{\lambda}=\tilde{\lambda}^*} + \left. \frac{\partial E(\tilde{x}, \tilde{\lambda})}{\partial \tilde{\lambda}} \right|_{\tilde{\lambda}=\tilde{\lambda}^*} \frac{\partial \tilde{\lambda}}{\partial \tilde{x}} \quad (2-23)$$

e usando-se a Equação 2-22, tem-se:

$$\frac{dE(\tilde{x})}{d\tilde{x}} = \left. \frac{\partial E(\tilde{x}, \tilde{\lambda})}{\partial \tilde{x}} \right|_{\tilde{\lambda}=\tilde{\lambda}^*} \quad (2-24)$$

que naturalmente só é válido para uma função de onda totalmente variacional. Está demonstrado, portanto, que para uma função de onda totalmente variacional, não é necessário o cálculo da resposta da função de onda $\frac{\partial \tilde{\lambda}}{\partial \tilde{x}}$.

Usando-se a Equação 2-22, pode-se observar que se a função de onda for totalmente variacional e sua energia for:

$$E(\tilde{x}, \tilde{\lambda}) = \langle \tilde{\lambda} | \hat{H}(\tilde{x}) | \tilde{\lambda} \rangle, \quad (2-25)$$

então o gradiente será:

$$\frac{dE(\tilde{x}; \tilde{\lambda})}{d\tilde{x}} = \left\langle \tilde{\lambda}^* \left| \frac{\partial \hat{H}(\tilde{x})}{\partial \tilde{x}} \right| \tilde{\lambda}^* \right\rangle, \quad (2-26)$$

Então, usando-se:

$$\hat{H}(\tilde{x}) = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_{i,K} \frac{Z_K}{r_{iK}} + \sum_{K>L} \frac{Z_K Z_L}{R_{KL}} \quad (2-27)$$

chega-se a seguinte expressão para o gradiente do K-ésimo núcleo:

$$\tilde{F}_K = -Z_K \left\langle \tilde{\lambda}^* \left| \sum_i \frac{\tilde{r}_{iK}}{r_{iK}^3} \right| \tilde{\lambda}^* \right\rangle + Z_K \sum_{L \neq K} Z_L \frac{\tilde{R}_{LK}}{R_{LK}^3} \quad (2-28)$$

onde $\tilde{R}_{LK}$, por exemplo, é a posição do núcleo L relativa ao núcleo K.

Este resultado é conhecido como Teorema de Hellmann-Feynman.

O interesse principal nesta dedução pode ser exposta da seguinte forma:

$$\beta_{ijk} = \frac{\partial^2 \mu_i}{\partial F_j \partial F_k} = \frac{\partial^2}{\partial F_j \partial F_k} \left(-\frac{\partial E}{\partial F} \right) = -\frac{\partial^3 E}{\partial F_i \partial F_j \partial F_k} \Big|_{F=0} \quad (2-29)$$

ou seja, isso só vale se a função de onda for totalmente variacional, pois o gradiente é, dessa forma, a Equação 2-24, e não possui o termo de resposta da função de onda da Equação 2-23. Não é possível, assim, diferenciar o momento de dipolo, como na Equação 2-18. Apenas a energia pode ser diferenciada em busca das variáveis componentes de dipolo e daquelas componentes superiores, excetuando-se, é claro, métodos como SCF, que possuem a função de onda totalmente variacional. Métodos perturbativos, CC e CI truncado não são totalmente variacionais.

2.1.2.2 O Método da Soma sobre Estados (SOS).

O método de soma sobre estados (SOS, *Sum Over States*), pode ser definido através da aplicação da teoria de perturbação de muitos corpos tomando-se como função de referência o hamiltoniano H_0 da Equação 1-68 onde a perturbação V da Equação 1-66 é $-\mu F$, μ é o momento de dipolo total da molécula, e F é o campo elétrico uniforme externo aplicado. Usando-se teoria de perturbação diagramática, tem-se:

$$\alpha_{ij}^{(0)} = -2E_0^{(2)} = S(ij) \sum_{ar} \frac{\langle a | \mu_i | r \rangle \langle r | \mu_j | a \rangle}{\epsilon_r^{(0)} - \epsilon_a^{(0)}} \quad (2-30)$$

$$\beta_{ijk}^{(0)} = 8E_0^{(3)} = S(ijk) \left[\sum_{ars} \frac{\langle r|\mu_i|a\rangle \langle a|\mu_j|s\rangle \langle s|\mu_k|r\rangle}{(\varepsilon_r^{(0)} - \varepsilon_a^{(0)})(\varepsilon_s^{(0)} - \varepsilon_a^{(0)})} - \sum_{abr} \frac{\langle r|\mu_i|a\rangle \langle a|\mu_j|b\rangle \langle b|\mu_k|r\rangle}{(\varepsilon_r^{(0)} - \varepsilon_a^{(0)})(\varepsilon_r^{(0)} - \varepsilon_b^{(0)})} \right] \quad (2-31)$$

onde os $S(ij)$ e $S(ijk)$ significam a simetrização das expressões correspondentes sobre os índices ij e ijk . Os tensores de polarizabilidade e hiperpolarizabilidade, em relação a esses índices podem sim ser considerados simétricos, quando o campo aplicado é estático, não, quando o campo é dependente do tempo, e se tem a seguinte expressão⁵⁷:

$$\beta_{ijk}^{SHG} = \sum_{n \neq g} \sum_{n \neq g} \left\{ \begin{aligned} & \left(r_{gn}^j r_{nn}^i r_{gn}^k + r_{gn}^k r_{nn}^i r_{gn}^j \right) \left(\frac{1}{(\omega_{ng} - \omega)(\omega_{ng} + \omega)} + \frac{1}{(\omega_{ng} + \omega)(\omega_{ng} - \omega)} \right) + \\ & \left(r_{gn}^j r_{nn}^j r_{gn}^k + r_{gn}^k r_{nn}^j r_{gn}^j \right) \left(\frac{1}{(\omega_{ng} + 2\omega)(\omega_{ng} + \omega)} + \frac{1}{(\omega_{ng} - 2\omega)(\omega_{ng} - \omega)} \right) + \\ & \left(r_{gn}^j r_{nn}^k r_{gn}^i + r_{gn}^k r_{nn}^j r_{gn}^i \right) \left(\frac{1}{(\omega_{ng} - \omega)(\omega_{ng} - 2\omega)} + \frac{1}{(\omega_{ng} + \omega)(\omega_{ng} + 2\omega)} \right) \end{aligned} \right\} + \quad (2-32)$$

$$4 \sum_{n \neq g} \frac{r_{gn}^j r_{gn}^k \Delta r_n^i (\omega_{ng}^2 - 4\omega^2) + r_{gn}^i (r_{gn}^k \Delta r_n^j + r_{gn}^j \Delta r_n^k) (\omega_{ng}^2 + 2\omega^2)}{(\omega_{ng}^2 - \omega^2)(\omega_{ng}^2 - 4\omega^2)}$$

onde $r_{nn}^i = \langle \psi_n | r^i | \psi_n \rangle$, $\omega_{ng} = \varepsilon_g - \varepsilon_n$ é a diferença de energia entre o estado fundamental (g) e um estado excitado (n) e finalmente $\Delta r_n^i = r_{nn}^i - r_{gg}^i$ é a diferença de momento de dipolo entre o estado excitado e o fundamental.

Note-se que o número de termos dos somatórios das Equações 2-30, 2-31 e 2-32 é infinito. Na prática, o somatório tem tantos termos quantos os estados excitados. Dessa forma, é natural se fazer um truncamento na série deste somatório após sua aparente convergência. Essa é uma das críticas ao método de soma sobre estados. Na prática se procede a uma ordenação dos estados para que, durante a soma, termos menores sejam adicionados após termos maiores.

Existem, no entanto, trabalhos^{64,65} que mostram que a convergência, no caso da primeira hiperpolarizabilidade é rápida e geralmente não se necessitam mais do que 50 estados excitados para se atingir um valor satisfatório. Isso não acontece para o caso de polarizabilidade, por exemplo, visto que (Equação 2-30) todos os termos do somatório são positivos para o estado fundamental, e portanto, de lenta convergência. É importante observar

que isso também indica que a polarizabilidade só pode ter valores positivos, assim como o termo de segunda ordem da correção de energia em MBPT.

Como o método de soma sobre estados envolve, explicitamente, o cálculo da função de onda, é natural que seja utilizado, por exemplo, em cálculos CI, onde se obtém naturalmente, ao mesmo tempo, o valor da energia dos estados excitados e de suas funções de onda, à medida em que se adicionam excitações na expansão do CI. Métodos perturbativos, por exemplo, são explorados de forma mais satisfatória com cálculos de campo finito (FF), visto que privilegiam a solução no estado fundamental e fornecem uma precisão maior para a energia em regiões próximas ao mínimo (conforme foi dito no capítulo 1) e, portanto, podem arcar com as exigências de convergência necessárias a um cálculo confiável usando campo finito (FF). No entanto, devido ao truncamento no somatório das Equações 2-30 a 2-32, é mais comum associar tal método não a métodos “*ab-initio*”, mas a métodos semi-empíricos como o CI/S na aproximação ZDO, detalhado no capítulo 1. Esse método foi exaustivamente explorado para o cálculo de primeira hiperpolarizabilidade em diversos tipos de sistemas, desde moléculas orgânicas até ferrometálicas, com resultados satisfatoriamente próximos aos resultados experimentais. Estudos mais detalhados podem ser encontrados na literatura⁵⁷.

2.1.3 Propriedades Óticas.

Podem-se derivar o momento de dipolo elétrico e as componentes dos tensores de polarizabilidade e superiores, individualmente, em função de propriedades geométricas e obteremos propriedades óticas⁶⁶ de importância.

Para moléculas diatômicas:

I. Espectro Infravermelho:

Derivando-se o valor do momento de dipolo em função da distância internuclear, obtém-se o espectro infravermelho da molécula diatômica. Como a molécula diatômica possui apenas um grau de liberdade interno, a distância nuclear, esta é a única componente do seu espectro vibracional. Utilizando o teorema do valor médio:

$$\left. \frac{\partial Q}{\partial r} \right|_{r=r_0} = \frac{Q(r_0 + \delta) - Q(r_0 - \delta)}{2\delta} \quad (2-33)$$

onde Q é a propriedade que se quer derivar (momento de dipolo, polarizabilidade, etc.), r_0 é a distância de equilíbrio e δ é a variação (que deve ser pequena, visto que a Equação 2-33 acima é válida no limite quando δ tende a zero) da distância internuclear.

Dessa forma, pode-se diferenciar o momento de dipolo utilizando-se esse esquema. O resultado, elevado ao quadrado, dá a atividade infravermelha da molécula diatômica considerada.

II. Atividade Raman e Rayleigh:

Quando um feixe de luz incide sobre uma molécula, ela o espalha em uma direção diferente da direção de incidência. Observa-se que a frequência da luz incidente pode ser alterada durante o espalhamento. Este fenômeno, que envolve espalhamento de luz e mudança de frequência, é denominado espalhamento Raman e foi descoberto por C. V. Raman em 1928⁶⁷.

O espalhamento Raman pode ser obtido do momento de dipolo induzido pela luz incidente. Como o momento de dipolo induzido é função das polarizabilidades,

$$\pi_i = \sum_j \alpha_{ij} E_j, \quad (2-33a)$$

e as mesmas podem ser escritas como

$$\alpha_{ij} = (\alpha_{ij})_0 + \sum_k \left\{ \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial q_k} \right)_0 q_k \right\} \quad (2-33b)$$

podem-se juntar as equações acima para se obter a atividade Raman em função das derivadas espaciais das polarizabilidades.

O termo constante da Equação 2-33b acima, referente à polarizabilidade de dipolo permanente (que é sempre não nula em qualquer molécula), provoca a ocorrência do espalhamento Rayleigh, ou clássico, que é o espalhamento da luz incidente em direções diferentes da direção de emissão. A diferença desse espalhamento para o Raman é que este se refere ao segundo termo do lado direito da Equação 2-33b (a derivada da polarizabilidade em função das coordenadas espaciais), ou seja ao espalhamento da luz com *freqüência diferente* da luz incidente. Já aquele, o espalhamento Rayleigh, se refere ao primeiro termo constante da referida equação, ou seja ao espalhamento da luz com a *mesma freqüência* da luz incidente.

Pode-se também calcular o grau de depolarização da luz natural incidente, ou seja, a fração entre a intensidade de luz espalhada e a intensidade da luz incidente.

Ao se utilizar o mesmo procedimento descrito anteriormente para a diferenciação de $\bar{\alpha}$ e $\Delta\alpha$ (Equações 2-20a e 2-20b, respectivamente), pode-se calcular (sabendo-se que $\bar{\alpha}' = \frac{\partial \bar{\alpha}}{\partial r} \Big|_{r=r_0}$, valendo, também, para a polarizabilidade anisotrópica):

$$A_n = 45(\bar{\alpha}')^2 + 13(\Delta\alpha')^2, \quad \rho_n = \frac{6(\Delta\alpha')^2}{45(\bar{\alpha}')^2 + 7(\Delta\alpha')^2}, \quad (2-34)$$

$$A_p = 45(\bar{\alpha}')^2 + 7(\Delta\alpha')^2, \quad \rho_p = \frac{3(\Delta\alpha')^2}{45(\bar{\alpha}')^2 + 4(\Delta\alpha')^2} \quad (2-35)$$

que são os valores quer das atividade de espalhamento (A_n e A_p) quer do grau de depolarização (ρ_n e ρ_p) para luz natural e planamente polarizada na direção incidente, respectivamente, que estão relacionadas com a intensidade Raman^{68,69}. A propriedade de depolarização pode ser subsequente derivada para se descobrirem os seus máximos de 6/7 para luz natural e 3/4 para luz planamente polarizada na direção incidente.

No caso do espalhamento Rayleigh podem-se calcular as mesmas quantidades, bastando, para isso, trocarem-se as derivadas das Equações 2-34 e 2-35 pelas próprias variáveis não diferenciadas, ou seja, $\bar{\alpha}'$ por $\bar{\alpha}$ e $\Delta\alpha'$ por $\Delta\alpha$. Neste caso, os valores máximos da depolarização ocorrem quando $\Delta\alpha = 3\bar{\alpha}$ e são eles 1/2 e 1/3, respectivamente, para a luz natural e para aquela planamente polarizada na direção incidente.

Há interesse, também, na obtenção da depolarização para a luz circularmente polarizada, cujo grau de depolarização é dado por:

$$\rho_c = \frac{\rho_n}{1 - \rho_n} \quad (2-36)$$

e pode ser calculado tanto para espalhamento Raman quanto para espalhamento Rayleigh. Seus valores máximos são, respectivamente, 6 e 1.

2.1.4 Espectro UV-Visível.

Este espectro é de fundamental interesse neste trabalho de tese por ser a chave de identificação dos efeitos do solvatocromismo causado pela interação entre a molécula de interesse (soluto) e o meio solvente (representado tanto por um contínuo ou por um modelo discreto de solvente onde se utiliza grande número de moléculas do mesmo envolvendo a molécula de soluto estudada). Isso será mais bem exposto mais adiante.

A fim de se calcular o espectro eletrônico de uma molécula ou átomo podem-se escolher diversos métodos, mas o mais conveniente é se utilizar o método *CI*. Esse método, como já foi esclarecido, calcula com precisão tanto a função de onda quanto a energia associada a um nível quântico. Revela-se, assim, bastante útil quando se calculam as probabilidades de transição representadas pelo valor esperado do momento de dipolo elétrico entre estados excitados e fundamentais. O quadrado destas probabilidades representa a intensidade de transição entre o estado excitado e o estado fundamental. A frequência de transição é dada simplesmente pela diferença de energia entre o estado excitado e o fundamental.

CAPÍTULO 3 - MÉTODOS CLÁSSICOS.

3.1 Introdução – O Cálculo de Propriedades de um Líquido.

Durante o capítulo anterior foram discutidos métodos que viabilizam o cálculo de propriedades em átomos e moléculas isoladas. Tais métodos serão utilizados nesta tese para o cálculo de diversos sistemas isolados de interesse, mas não foi discutida a possível aplicação desses métodos para o cálculo de sistemas moleculares (ou atômicos) na presença de outras moléculas (ou átomos).

Neste capítulo esta questão será abordada. A utilização de um tratamento quântico para um sistema composto de um grande número de moléculas, como, por exemplo, um líquido, é impossível exatamente devido à dimensão gigantesca do sistema.

Suponhamos que seja efetuado um “salto” na capacidade computacional de nossas máquinas de tal forma que se dobre a capacidade de cálculo. Mesmo assim, cálculos “*ab-initio*” simples como SCF escalam com N^4 e, portanto, é impossível que o avanço computacional hipotético se reflita em um aumento significativo para o tamanho do sistema a ser calculado.

Isto posto, diversos modelos foram adotados para tentar incluir efeitos de moléculas de solvente na molécula de soluto, em estudo, sem a inclusão específica das moléculas de solvente. Tais modelos serão utilizados para a descrição de propriedades de moléculas em solução neste trabalho de tese, em particular o modelo SCRF⁷⁰ (*Self-Consistent Reaction Field*), que tenta representar o solvente como um meio contínuo.

Existem, no entanto, diversas críticas ao modelo SCRF (que serão discutidas mais adiante) e boa parte delas poderiam ser evitadas simplesmente pela utilização do solvente de maneira explícita no cálculo das propriedades do líquido estudado, quando, de novo, se depara com a dificuldade de cálculo advinda do crescimento do número de átomos a serem calculados.

Além disso, sistemas semi-desordenados, como os líquidos, requerem a previsão de arranjos geométricos das moléculas do solvente ao redor da molécula de soluto. Essas previsões devem levar em conta, pelo menos em primeira ordem, efeitos dominantes de forças intermoleculares soluto-solvente e solvente-solvente, que determinarão a ordem local característica de líquidos.

Para se gerarem arranjos geométricos das moléculas de solvente em torno da molécula de soluto, pode ser necessária a utilização de modelos simplificados de cálculo das forças intermoleculares. Por isso é comum a utilização de potenciais clássicos ou semi-clássicos para a descrição dessas interações e também para possibilitar prever o arranjo geométrico do solvente em torno do soluto.

3.2 O Potencial de Lennard-Jones.

O potencial intermolecular mais utilizado na descrição das forças intermoleculares dentro de um líquido é o potencial clássico de Lennard-Jones(LJ)⁷¹:

$$U(r_{ij}) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] = \frac{A}{r_{ij}^{12}} - \frac{C}{r_{ij}^6}, \quad (3-0)$$

Este potencial é composto de uma parte atrativa e outra repulsiva.

A parte atrativa do potencial de LJ é dividida em três tipos de interação: eletrostática, indução e dispersão^{72,73,74,75,76,77}.

- **Eletrostática:**

A interação eletrostática descreve as interações dos momentos de multipolos permanentes⁷⁸: cargas (q), dipolos (μ), quadrupolos (Q) etc. Diversos termos do potencial eletrostático entre duas moléculas dependem da orientação dos multipolos. No entanto, para grandes separações entre as moléculas, ou altas temperaturas (quando o potencial entre as moléculas é muito menor que kT), as moléculas estarão oscilando em torno do valor de equilíbrio. Pode-se, então, fazer uma média orientacional (dos ângulos entre as duas moléculas) para se calcular o potencial efetivo. Utilizando-se o fator de Boltzmann, que fornece um peso a cada ângulo de orientação, obtém-se⁷⁸:

$$U_{ab}(r) = \frac{q_a q_b}{r} - \frac{1}{kT} \left[\frac{q_a^2 \mu_b^2}{3r^4} + \frac{q_a^2 Q_b^2}{20r^6} + \frac{2\mu_a^2 \mu_b^2}{3r^6} + \frac{\mu_a^2 Q_b^2}{r^8} + \frac{7Q_a^2 Q_b^2}{40r^{10}} + \dots \right] \quad (3-1)$$

Como todos os sistemas a serem tratados neste trabalho são neutros, o primeiro termo da equação acima é nulo, assim como os primeiros dois termos entre colchetes. Os outros são dependentes da temperatura e também são atrativos. O termo dominante para sistemas neutros é o termo de Keesom⁷⁹ que decai com r^{-6} .

- **Indução:**

As interações de indução são termos de origem quântica que descrevem a interação entre multipolos permanentes e induzidos⁷⁶ (aqui mostrados apenas como termos independentes da carga):

$$U_{ab}(r) = -\frac{1}{2} \alpha_a \left[\frac{2\mu_b^2}{r^6} + \frac{3Q_b^2}{r^8} + \dots \right] - \frac{1}{2} \alpha_b \left[\frac{2\mu_a^2}{r^6} + \frac{3Q_a^2}{r^8} + \dots \right] \quad (3-2)$$

onde α_i é a polarizabilidade da molécula i . Para sistemas neutros, o termo dominante decai com r^{-6} . Este é o termo de Debye⁸⁰ e representa a interação entre dipolos permanentes e induzidos.

- **Dispersão:**

As interações de indução, também de origem quântica, são consideradas as mais importantes por estarem sempre presentes, diferentemente das anteriores que dependem da existência de multipolos permanentes. Uma forma aproximada desta interação pode ser escrita usando-se as polarizabilidades⁸¹:

$$U_{ab}(r) = -\frac{3}{2} \frac{\alpha_a \alpha_b}{r^6} \frac{\hbar \omega_a \omega_b}{(\omega_a + \omega_b)}$$

Esta é a fórmula de London para a energia de dispersão, onde ω_i é a energia “média”, ou energia característica de absorção eletrônica da molécula i .

Como o termo atrativo de LJ varia (vide Equação 3-0) com r^{-6} , ele tenta interpolar as interações descritas acima.

Já o termo repulsivo de LJ surge da interação entre as nuvens eletrônicas dos átomos, conhecidas como forças de troca, forças de caroço duro e forças estéricas. Caracterizam-se por terem curtíssimo alcance e crescerem rapidamente com o inverso da distância interatômica.

Existem diversas propostas para a descrição matemática dessas forças de origem quântica^{72,73,75,82}. O potencial $U(r) = \lambda r^{-m} - \nu r^{-n}$ foi escolhido⁸³ por Lennard-Jones como sendo o que apresenta propriedades simples e elegantes. O valor de n foi escolhido conforme a teoria exposta acima, enquanto o valor de m , característico da força de repulsão, foi escolhido, após diversos testes com valores variando entre 5 e 25, para $m=12$, porque apresentava a melhor descrição matemática de propriedades experimentais como viscosidade, propriedades estruturais dos sólidos, calor de sublimação, temperatura crítica etc.

Na prática, ao se usar um potencial LJ, os valores das constantes do potencial da Equação 3-0 são escolhidos por meio de diversos testes na tentativa de se otimizar o potencial a fim de se descrever da melhor forma propriedades experimentais do sistema de interesse⁸⁴. Essas propriedades podem ser estruturais, como função de distribuição radial de pares (a ser explorada mais tarde) ou propriedades macroscópicas, como calor de vaporização, densidade do material etc.

3.3 O Termo de Coulomb.

O potencial de LJ foi desenvolvido para uma grande gama de sistemas neutros, desde gases até sólidos. Ele descreve razoavelmente bem a interação entre as nuvens eletrônicas dos átomos que interagem entre si⁷⁷. Mesmo assim, é importante acrescentar um termo que descreva a interação coulombiana entre os pares de átomos, que será o responsável pela descrição das pontes de hidrogênio que ocorram entre moléculas. Apesar das moléculas tratadas serem neutras, podem-se atribuir cargas parciais aos seus átomos a fim de descrever de forma adequada o momento de dipolo ou até mesmo momentos de ordem superior, que possam ser importantes na caracterização das propriedades do líquido.

O potencial a ser adotado neste trabalho a fim de se obter a estrutura do solvente em torno do soluto é:

$$U(r_{ij}) = 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (3-4)$$

onde $\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_j}$, $\sigma_{ij} = \sqrt{\sigma_i \sigma_j}$, ε_i, σ_i e q_i são os parâmetros do potencial do sítio ou átomo i . Podem-se adotar mais ou menos sítios ao invés de átomos, a fim de simplificar o potencial ou acrescentar mais termos a um potencial a fim de descrever melhor suas características. É o que acontece na realidade, mesmo porque o potencial “real” é quântico, e a Equação 3-4 é apenas uma aproximação clássica (embora bastante eficiente, conforme será visto).

Conforme foi descrito na seção anterior, os parâmetros da parte LJ do potencial da Equação 3-4, são obtidos através de tentativas de se reproduzirem as propriedades do líquido em questão. Já os parâmetros do potencial de Coulomb, apesar de se poder usar um método semelhante ao usado na obtenção dos parâmetros do potencial LJ, podem ser obtidos de forma diferente.

3.3.1 O Método “CHELPG”⁸⁵.

A fim de se obterem os parâmetros do potencial de Coulomb, existem diversos métodos propostos⁸⁶, visto que a carga em um átomo dentro de uma molécula não é definida como um valor esperado. Neste trabalho será utilizado o método CHELPG⁸⁷ (“Charges from Electrostatic Potential Grid based”).

O Potencial eletrostático molecular para um ponto i na posição $\vec{x}_i$ em torno de uma molécula composta de N_a átomos e N_e elétrons pode ser definido como⁸⁸:

$$V_i = \sum_{j=1}^{N_a} \frac{Z_j}{|\vec{r} - \vec{R}_j|} - \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}_i - \vec{r}'|} d\vec{r}' \quad (3-5)$$

onde Z_j é a carga nuclear do átomo j centrado na posição R_j e ρ é a densidade eletrônica. Ou, se for usado o formalismo LCAO, o segundo termo da equação acima é o valor esperado do operado inverso da distância:

$$V_i = \sum_{j=1}^{N_a} \frac{Z_j}{|\vec{r} - \vec{R}_j|} - 2 \sum_{k=1}^{occ} \sum_{\mu=1}^{N_e} \sum_{\nu=1}^{N_e} C_{\mu k} C_{\nu k} \int \chi_{\mu} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}'|} \chi_{\nu} d\vec{r}' \quad (3-6)$$

onde occ é o número de orbitais duplamente ocupados, $\{\chi_{\mu}\}$ é o conjunto de funções-base, e os C são os coeficientes da combinação linear de funções-base para o k -ésimo orbital molecular, conforme LCAO.

Pode-se, também, representar o potencial eletrostático molecular por uma expansão em multipolos atômicos. Na aproximação de monopolos, ou cargas atômicas, tem-se:

$$E_i(q_1, q_2, \dots, q_n) = \sum_{j=1}^{N_a} \frac{q_j}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|} \quad (3-7)$$

onde os q_j são as “cargas líquidas” dos átomos. Desta forma, o método CHELPG apenas tenta reproduzir o potencial da Equação 3-6 em diversos pontos do espaço (uma matriz de pontos tridimensionais em torno dos átomos da molécula) por meio da aproximação do potencial da Equação 3-7. Para isso, é utilizado o método dos mínimos quadrados a fim de se minimizar o funcional definido pelo quadrado da diferença das Equações 3-6 e 3-7:

$$Y(q_1, q_2, \dots, q_n) = \sum_{j=1}^{N_p} [V_j - E_i(q_1, q_2, \dots, q_n)]^2 \quad (3-8)$$

onde N_p é o número de pontos da matriz onde o potencial será calculado. Quanto maior for o número de pontos, melhor o “fit”. A única condição de vínculo utilizada é a de que o somatório das “cargas líquidas” da Equação 3-7 seja igual à carga da molécula, ou seja, para todas as moléculas usadas nesta tese, nula.

Este método será utilizado a fim de serem obtidas as cargas para serem usadas como parâmetros de potencial de Coulomb da Equação 3-4. Como está sendo realizado um cálculo quântico, os métodos descritos no capítulo 1 serão utilizados, e será dada atenção à estabilidade dos resultados variando-se os métodos e funções-bases.

Uma vez escolhidos os parâmetros de Coulomb do potencial (para cada átomo do soluto ou solvente), selecionam-se os parâmetros característicos do potencial LJ da Equação 3-4 por meio de comparação com resultados provenientes da literatura⁸⁴. Elegem-se grupos atômicos que sejam semelhantes aos grupos presentes na molécula, levando-se em conta os diversos aspectos químicos que envolvem esses mesmos grupos.

3.4 Simulação Computacional.

Na seção 3.1 foi dito que, devido ao tamanho do sistema em solução é necessário utilizar potenciais simplificados conforme descritos na seção acima.

O potencial simplificado descreve a interação entre a molécula de soluto e as moléculas de solvente (e, também, a interação das moléculas de solvente entre si).

Agora, é possível desenvolver um método a fim de se obterem as configurações do líquido, dentro dos parâmetros definidos previamente, como temperatura, pressão etc.

A simples minimização da energia do sistema como um todo não possibilita a inclusão, por exemplo, da temperatura no sistema, visto que o mínimo de energia configuraria a situação onde as moléculas estejam em temperatura próximas do zero absoluto.

Basicamente existem duas formas de obtenção das configurações⁸⁹ do líquido: a dinâmica molecular e o método Monte Carlo.

Na dinâmica molecular, o potencial molecular utilizado (Equação 3-4) é usado para se resolverem as equações de Newton e, portanto, para descrever o movimento do sistema. No equilíbrio térmico, a configuração do sistema deve obedecer à distribuição de probabilidades de Gibbs. Este processo será lento, visto que é necessária a resolução de um grande número de equações diferenciais.

No método Monte Carlo (MC), o processo estocástico é utilizado para gerar configurações. As posições atômicas sucessivas são selecionadas aleatoriamente e novas configurações são geradas, de tal forma a satisfazerem a distribuição de probabilidades de Gibbs.

Cada método possui vantagens e desvantagens:

Dinâmica Molecular	Monte Carlo
<u>Desvantagens:</u> <ul style="list-style-type: none"> • De difícil implementação. • Computacionalmente custosa. 	<u>Desvantagens:</u> <ul style="list-style-type: none"> • Não pode estudar propriedades dependentes do tempo. • Não pode acompanhar a evolução temporal das propriedades do sistema. • Necessita⁹⁰ que o processo seja ergódico⁸⁹ e, para tanto, requer simulações longas.
<u>Vantagens:</u> <ul style="list-style-type: none"> • Pode estudar dependências temporais das propriedades do sistema. • Pode estudar propriedades derivadas do tempo, como difusão. 	<u>Vantagens:</u> <ul style="list-style-type: none"> • De fácil implementação • Computacionalmente barato. • Permite rapidamente a visita a diferentes regiões de estabilidade no potencial.

Neste trabalho foi escolhido o método Monte Carlo, visto que o objetivo principal é a geração de configurações geométricas que possibilitem o posterior estudo quântico da molécula de soluto em solução. Além disso, deseja-se um cálculo estatístico a respeito das pontes de hidrogênio presentes no líquido, facilmente obtido das próprias configurações, prescindindo de um acompanhamento temporal. Todo o trabalho foi desenvolvido utilizando-se um algoritmo desenvolvido⁹¹ no grupo de trabalho do doutorando.

3.5 Descrição da Simulação pelo Método Monte Carlo.

Uma vez definidos os parâmetros de potencial conforme descrito na seção 3.3.1, inicia-se uma simulação MC com uma configuração inicial qualquer de um sistema com N moléculas confinadas em uma caixa de volume V a uma temperatura T . Neste trabalho se utiliza o “ensemble NVT”, e portanto, se define a densidade do sistema ρ .

A evolução da simulação se dá através de sucessão de passos de MC. Um passo é definido quando todas as moléculas do sistema são seqüencialmente visitadas.

Em cada visita a uma molécula, 5 números aleatórios são gerados: δx , δy , δz num intervalo de $\pm \delta r_{\max}$; o eixo, que pode assumir 3 valores: x , y e z ; e, finalmente, $\delta \theta$ num intervalo de ± 15 graus. Estes números aleatórios correspondem a uma possível translação de $(\delta x, \delta y, \delta z)$ e uma possível rotação de $\delta \theta$ no eixo x , y ou z .

Utiliza-se a distribuição de probabilidade de Gibbs para ajustar o sistema. Para tanto, se utiliza a técnica de amostragem de metrópolis⁹² para se aceitar ou não o movimento sorteado: se a nova configuração, de energia U_{new} , tiver energia menor que a configuração original, antes do movimento da molécula em questão, U_{old} , então se aceita o movimento, translacional ou rotacional. Se, no entanto, $U_{\text{new}} > U_{\text{old}}$, então se gera um sexto número aleatório entre 0 e 1. Se este número for menor ou igual à probabilidade de transição $e^{-(U_{\text{new}} - U_{\text{old}})/kT}$ então se aceita a nova configuração, apesar do aumento da energia; caso contrário, o deslocamento é rejeitado. Isto pode ser representado pela figura abaixo:

Figura 3-1: Aceitação de um movimento pelo algoritmo de Metrópolis. Na Região à esquerda do zero sempre é aceito o movimento. Na região positiva, só são aceitos movimentos cujo sorteio caia na região escura⁹

Isto define de que forma se procede a simulação. Portanto, quando todas as moléculas do líquido tentam deslocamentos individuais translacionais ou rotacionais, é definido um passo Monte Carlo.

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

Em termos práticos, inicia-se a simulação com uma configuração gerada aleatoriamente, de energia geralmente muito alta. Afim de que se atinja

rapidamente uma energia mais baixa, executa-se o processo de deslocamento aleatório descrito acima, desprezando-se, contudo, o método de Metrópolis, e se aceitam-se somente deslocamentos que diminuam a energia do sistema. Isto é efetuado tipicamente para 1000 passos de MC. Após esta etapa inicial, procede-se a uma termalização onde o método de Metrópolis é utilizado, seguindo-se por mais uma quantidade de passos, geralmente entre 3.000 e 6.000 passos, dependendo do sistema a ser simulado.

A última configuração das moléculas do solvente e do soluto gerada na etapa de termalização descrita no parágrafo anterior é utilizada como configuração inicial para a etapa de simulação propriamente dita. Procede-se, assim, a mais de 200.000 passos Monte Carlo onde propriedades do sistema são calculadas e configurações são obtidas.

3.5.1 O Cálculo de Propriedades em uma Simulação MC.

Diversas propriedades podem ser calculadas durante a simulação Monte Carlo. As propriedades de interesse para este trabalho são:

□ **Energia:**

A energia pode ser definida como o valor do potencial de LJ mais Coulomb (Equação 3-4), calculada entre todos os pares (obviamente se excluem pares iguais do somatório):

$$\langle U \rangle = \frac{1}{T} \sum_{n=1}^T \sum_{a < b}^{N_{mol}} \sum_{i(a) < j(b)}^{N_{comb}} U(r_{ij}) \quad (3-9)$$

onde T é o número total de configurações, N_{mol} é o número total de moléculas a e b , N_{comb} é o número de combinações entre os conjuntos de átomos (ou sítios) da molécula a com o conjunto de átomos (ou sítios) da molécula b (ver figura abaixo), representados por $i(a)$ e $j(b)$, formados pelas moléculas a e b respectivamente. $U(r_{ij})$ é definido pela Equação 3-4.

□ **Energia interna:**

$$\langle E \rangle = \frac{3+v}{2} NkT + \langle U \rangle \quad (3-10)$$

onde v são os graus de liberdade além da translação.

□ **RDF (Radial Distribution Function):**

As RDF, função de distribuição radial de pares, podem ser obtidas experimentalmente por difração de raio-X e nêutrons⁹³ e espalhamento de raio-

X^{94} . Elas fornecem a probabilidade de encontrar um par de átomos a uma distância r , relativa à probabilidade esperada para um sistema de mesma densidade e de distribuição totalmente aleatória (gás ideal).

Em termos matemáticos, $g_{ij}(r)$, a RDF entre os pares i e j , pode ser calculada por:

$$g_{ij}(r) = \frac{N_{ij}(r, r+\Delta r)}{4\pi r^2 \Delta r \rho_j} \quad (3-11)$$

onde r é a separação entre os pares, $N_{ij}(r, r+\Delta r)$ é o número médio de átomos j encontrados na camada esférica entre r e $r+\Delta r$ 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 à distribuição vista em um gás ideal, em grandes distâncias, visto que um líquido é um sistema que apresenta estruturas locais, mas do ponto de vista global deve se aproximar de um gás ideal, e $g_{ij}(r)$ deve tender a 1 a grandes distâncias r .

□ Número de Coordenação:

Quando se calculam as RDF, observam-se picos e vales nesta função. Cada região entre picos, delimitada pelo valor mínimo da função, forma uma camada de solvatação. Ao se integrar a Equação 3-11, entre estes mínimos, calcula-se o número de vizinhos ou número de coordenação C_{ij} :

$$C_{ij}(R_{1-2}) = \int_{R_1}^{R_2} g_{ij}(r) \rho_j 4\pi r^2 dr \quad (3-12)$$

onde R_1 e R_2 delimitam a camada de solvatação.

□ Tempo de Correlação:

Para se avaliar a eficiência de uma simulação, pode-se calcular⁸⁹ o tempo de correlação e a ineficiência estatística.

O tempo de correlação sobre uma cadeia de tamanho l é:

$$C(t) = \frac{\langle U_l U_{l+t} \rangle_{l-t} - \langle U_l \rangle_{l-t} \langle U_{l+t} \rangle_{l-t}}{\langle U^2 \rangle_l - \langle U \rangle_l^2} \quad (3-13)$$

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

O tempo de correlação τ é obtido de:

$$\tau = \int_0^\infty C(t) dt \quad (3-14)$$

Para um processo markoviano pode se demonstrar⁹⁵ que:

$$C(t) = \sum_i^n c_i e^{-t/\tau_i} \quad (\tau_1 > \tau_2 > \dots > \tau_n > 0) \quad (3-15)$$

Portanto, observando-se a Equação 3-13 em uma função exponencial como a Equação 3-15 acima, obtém-se $\tau = \sum_i^n c_i \tau_i$ para a simulação. No decorrer deste trabalho, tem-se observado que a forma mais eficiente da Equação 3-15 é:

$$C(t) = c_1 e^{-t/\tau_1} + c_2 e^{-t/\tau_2},$$

onde $\tau \approx c_1 \tau_1 + c_2 \tau_2$.

□ Ineficiência Estatística:

É possível, também, se calcular a ineficiência estatística s^{96} :

$$s = \lim_{l_b \rightarrow \infty} \frac{l_b \langle \delta U^2 \rangle_b}{\langle \delta U^2 \rangle} \quad (3-16)$$

onde:

$$\langle \delta U^2 \rangle_b = \frac{1}{n_b} \sum_{b=1}^{n_b} (\langle U \rangle_b - \langle U \rangle_t)^2 \quad (3-17)$$

e $\langle U \rangle_b$ é a média da energia em uma parte n_b de uma cadeia de tamanho l (uma cadeia de tamanho l é dividida em n_b segmentos de tamanho l_b . $l = n_b l_b$).

Na prática, calcula-se o segundo termo da Equação 3-16, sem se tomar o limite, para vários valores t_b . Se a cadeia de configurações é formada por configurações correlacionadas, então este termo cresce com t_b até atingir um valor limite s . Deve-se salientar, no entanto, que isto só ocorrerá se o tamanho do bloco t_b for tão grande que deixe de existir correlação entre os blocos.

3.6 As Pontes de Hidrogênio.

As pontes de hidrogênio, ou ligações de hidrogênio, são interações específicas que ocorrem⁷⁷ quando um grupo molecular doador de próton (que possui o hidrogênio, propriamente dito) se aproxima de um grupo receptor de próton (tipicamente N, O, S etc.). Existem características básicas nestas ligações:

- As pontes de hidrogênio diminuem a distância entre o próton e o núcleo, aos quais o par isolado de elétrons pertence. Esta distância é muito menor

que a soma dos raios de Van der Waals dos átomos correspondentes. Numa ponte de etanol-piridina, a distância cai de aproximadamente 2.7 para 1.8 Å. Naturalmente esta não é a distância de 1.0 Å encontrada na ligação de valência N-H, mas mostra que a ponte de hidrogênio tem uma distância que corresponde àquela da ligação de dispersão coesiva (típica de gases nobres liquêfeitos) e a de uma ligação química verdadeira.

- As pontes de hidrogênio diminuem a energia da ligação química A-H, mas fortalece muito mais a energia de coesão entre o próton e o outro parceiro da ponte de hidrogênio.
- Pontes de hidrogênio entre moléculas neutras provocam um aumento do momento de dipolo permanente na direção da ponte específica. Para o complexo etanol – acetona, este aumento é da ordem de 0.4 D⁹⁷. Para pontes entre fenóis e trietilamina, este aumento é maior, da ordem de 1 – 8 D⁹⁸.
- As pontes de hidrogênio possuem uma grande dependência orientacional.

Essas pontes possuem uma característica predominantemente eletrostática. Isso somado ao fato de que o número de elétrons emparelhados nos monômeros AH+B e no dímero AH...B são idênticos (o que permite “desprezar” a energia de correlação, visto que é mais ou menos a mesma em ambos os casos), permite o cálculo de propriedades importantes com pontes de hidrogênio a nível SCF. Como exemplo, pode-se calcular a geometria do dímero e a evolução da energia da ponte. No entanto, para se incluírem efeitos de forças de dispersão é obviamente necessário incluir correlação eletrônica, visto que este fenômeno pode ser visto como a resposta instantânea da posição dos elétrons num monômero em função da posição dos elétrons no outro. Dessa forma, o cálculo da energia da ponte necessita, além de correlação, de uma função base suficientemente grande.

As pontes de hidrogênio hoje em dia são Figura 3-1: Aceitação de um movimento pelo algoritmo de Metrópolis. reconhecidas por serem de fundamental importância em uma série de fenômenos, inclusive fenômenos bioquímicos⁷⁷.

O estudo do papel das pontes de hidrogênio em propriedades estruturais, espectroscópicas e de geração de segundo harmônico, é um dos

objetivos da abordagem, no contexto desta tese, de problemas envolvendo simulação de MC e cálculos quânticos.

3.6.1 O Cálculo das Pontes de Hidrogênio em uma Simulação de MC.

Podem-se usar as configurações geradas pela simulação de MC para contar e estudar as pontes de hidrogênio. Geralmente as pontes de hidrogênio são identificadas pela sua geometria da ligação. No entanto, devido ao grande número de configurações geradas e por se tratar de dímeros (ou mais que duas moléculas), será também utilizado neste trabalho um critério envolvendo energia.

Pontes de hidrogênio possuem energia e geometria características em relação às outras moléculas que por ventura possam estar ligadas ou próximas a determinado centro ou átomo. Este processo será exemplificado mais tarde, quando o problema da molécula de *Dimethylaminoindoline* (DIA) em solução for abordado.

Em geral, observou-se em nosso trabalho que o critério de energia de ligação mínima a ser aceito por pontes de hidrogênio é de cerca de 2 kcal/mol de energia de ligação. As características geométricas podem ser definidas para uma ponte de hidrogênio como sendo de distância entre o átomo doador de próton (hidrogênio) e o átomo receptor de menos de 4 Å (sendo a ponte esquematicamente definida como A-H...B, A é o átomo doador de prótons e B o receptor). Existe também um critério orientacional importante, conforme observado acima, onde o ângulo entre $\hat{A}\hat{H}\hat{B}$ é de no máximo de 30°. Este será o critério usado para se definir uma ponte de hidrogênio, afora exceções que serão explicitadas.

Estas pontes serão usadas para o cálculo de diversas propriedades quânticas com a inclusão de efeitos específicos.

3.7 O Método SCRF.

SCRF ("Self-Consistent Reaction Field") é um método que prescinde da inclusão específica do solvente. Ele basicamente modela o solvente como um

meio contínuo e foi desenvolvido⁹⁹ originalmente com a utilização da interação clássica eletrostática entre sistemas.

Dado¹⁰⁰ que é possível escrever como a energia de um soluto em um meio solvente assim:

$$E_{\text{soluto}} = E_{\text{gas}} + E_{\text{solvatação}} \quad (3-18)$$

onde E_{gas} é a energia da molécula de soluto em estado gasoso e $E_{\text{solvatação}}$ é a energia de solvatação, que pode ser escrita também como:

$$E_{\text{solvatação}} = E_{\text{el}} + E_{\text{dis}} + E_{\text{cav}} \quad (3-19)$$

onde E_{el} é a energia de interação eletrostática entre o solvente e o soluto, advinda da interação entre dipolos permanentes; então E_{dis} é a energia de interação advinda de forças de dispersão e E_{cav} é a energia necessária para se formar a cavidade no solvente e para se acomodar o soluto. Todos os termos podem ser negativos, ou seja, podem diminuir a energia da molécula do soluto e contribuir para a estabilização da molécula em meio solvente, com a exceção do último termo, E_{cav} , que é sempre positivo.

O modelo SCRF, conforme mencionado acima⁹⁹, consiste em calcular os termos da Equação 3-19, considerando-se o soluto como tendo momento de dipolo μ_0 residindo no centro de uma esfera de raio r_0 , embebida no solvente, por sua vez representado como um meio dielétrico polarizável contínuo de constante dielétrica ϵ . O soluto, portanto, induz um *campo de reação* (E_r) no solvente que por sua vez reage de volta no soluto (Figura 3-2)

Dessa forma,

Figura 3-2: Método SCRF. O momento de dipolo do soluto (círculo interior) induz uma reação no solvente¹⁰⁰.

$$E_r = \frac{2(\epsilon - 1)\mu_0}{(2\epsilon - 1)r_0^3}.$$

Tanto μ_0 como r_0 dependem da conformação; μ_0 é calculado da função de onda e r_0 é raio da cavidade.

A energia de dispersão pode ser calculada como

$$E_{dis} = \frac{\rho}{2} \int_0^\infty v^{eff}(r) g^{(2)}(r) 4\pi r^2 dr \quad (3-21)$$

onde ρ é a densidade do solvente, v^{eff} é a função potencial de pares, efetiva para a interação solvente – soluto. $g^{(2)}$ é a RDF, mas por simplificação, é tida como nula para regiões interiores à cavidade e como 1 para as exteriores.

A energia de cavitação é estimada da área superficial da cavidade (A) e a tensão superficial do solvente (γ):

$$E_{cav} = f 4\pi r_0^2 \gamma \quad (3-22)$$

onde f é um fator de proporcionalidade que relaciona dimensões macroscópicas com microscópicas.

A Equação 3-20 acima é iterada até se obter um valor convergido para μ_0 , que é substituído por μ .

O raio da cavidade é arbitrário e critérios têm sido desenvolvidos na literatura¹⁰⁰. Nesta tese se adotou o seguinte esquema: calcula-se o diâmetro

de uma hipotética esfera envolvendo a molécula. Divide-se este resultado por 2 e se soma- mais meio angstrom (0.5 Å). Dessa forma, impede-se a exclusão de átomos da molécula do soluto.

Este modelo foi utilizado¹⁰¹ com sucesso para descrever efeitos solventes. Negligencia, entretanto, o overlap existente entre as moléculas do solvente e do soluto, e, também, as pontes de hidrogênio, além de outras limitações. Isso se demonstrou ser uma limitação séria deste modelo^{102,103}

Desenvolvimentos posteriores na tentativa de corrigir estes problemas com a inclusão de algumas moléculas do solvente dentro da cavidade de solvatação¹⁰⁴, esquema chamado de supermolecular, esbarra na inclusão dupla de moléculas de solvente. Não deve ser esquecido, também, que num líquido real existem não apenas uma mas várias estruturas igualmente prováveis.

É por conta destas limitações e da importância das pontes de hidrogênio, particularmente para os sistemas que serão aqui abordados, que será utilizado preferencialmente o modelo de inclusão explícita do solvente.

CAPÍTULO 4 - MOLÉCULAS ISOLADAS.

4.1 O Estado Fundamental da Molécula de Carbeto de Cálcio.

4.1.1 Introdução.

Esta molécula pertence à família de carbeto composta pelo carbeto de berílio, BeC e pelo carbeto de magnésio, MgC . Estes compostos já foram estudados e neles foi encontrada uma interessante competição entre estados espectroscópicos diferentes, o estado $^3\Sigma^-$ (triplete) e $^5\Sigma^-$ (quinteto). Em todas estas espécies uma análise de orbitais moleculares fornece estados $... \sigma^2 \sigma^2 \pi^2 (^3\Sigma^-)$ e $... \sigma^2 \sigma \pi^2 \sigma (^5\Sigma^-)$ como candidatos legítimos ao estado fundamental. De fato, ambos são próximos em energia, mas para o BeC^{105} e também para o MgC^{106} o estado fundamental é o triplete. No caso específico do MgC , foi estabelecido¹⁰⁶ que o estado fundamental é um triplete de constante rotacional 14.73 GHz.

O interesse nestes carbeto intensificou-se depois da detecção do Carbeto de Silício, SiC , em laboratório e no espaço¹⁰⁷. Devido à abundância cósmica dos elementos que o constituem e do seu grande momento de dipolo, uma molécula promissora é o CaC . Assim, o cálculo preciso da constante rotacional é importante para a identificação desta molécula em meio astronômico¹⁰⁸.

Um estudo anterior foi feito e concluiu que o estado triplete seria o estado fundamental do CaC , mas este resultado não é unânime e foi questionado¹⁰⁹ se o estado fundamental não seria na realidade o estado quinteto. Esse¹⁰⁹ trabalho se baseia em um estudo da competição entre efeitos de troca e de ligação baseado no método de "valence bond"⁵. Infelizmente, ele¹⁰⁹ não inclui correlação suficientemente para se ter uma separação precisa entre os estados (e usa a aproximação de "frozen core"), conforme será exposto mais adiante. O resultado final deste trabalho¹⁰⁹ conclui que o estado quinteto reside 900 cm^{-1} abaixo do estado triplete encontrado.

A seguir será usado um tratamento mais detalhado: então o uso de um conjunto de funções-base suficientemente grande e o alto nível de inclusão de efeito de correlação eletrônica mostrarão que o estado tripleto é que, na verdade, reside abaixo do estado quinteto. Este resultado concorda com a predição para os outros membros da família deste carbeto, *BeC* e *MgC*.

4.1.2 Método de Cálculo.

Primeiramente será focada a escolha da função-base para o cálculo. Partindo-se¹⁰⁸ de uma base 14s11p2d/8s6p2d para o cálcio e 10s6p2d/6s4p2d para o carbono, foram adicionados, em ambos os elementos, funções de polarização f. Dessa forma, foram calculados, usando-se o programa GAUSSIAN 92¹¹⁰, em teoria de perturbação de segunda ordem, MBPT(2), a energia desta molécula em função do valor do expoente da base. Para cada elemento, fixou-se o valor de um expoente e variando-se o outro individualmente. Verificou-se que o valor mínimo ocorria quando os expoentes eram, individualmente, 0.367 para o Ca e 0.223 para o C. Assim, a base final utilizada para o cálculo é 14s11p2d1f/8s6p2d1f para o cálcio e 10s6p2d1f/6s4p2d1f para o carbono, totalizando 78 orbitais gaussianos contraídos.

Para referência, na distância internuclear $r=2.35\text{\AA}$, obtém-se as energias -714.4180642 e -714.4974708 u.a. para os estados tripleto e quinteto respectivamente. A contaminação de spin para esses resultados UHF é pequena: $\langle S^2 \rangle = 2.03$, muito próximo ao valor para o estado tripleto puro ($\langle S^2 \rangle = 2.00$) e $\langle S^2 \rangle = 6.01$ (para um valor quinteto puro $\langle S^2 \rangle = 6.00$). É interessante mencionar a existência de uma solução de simetria tripleto “quebrada” ou “contaminada” com valor de $\langle S^2 \rangle = 2.97$ e energia de $-714.4991635 E_h$ na mesma distância de $r=2.35\text{\AA}$. Portanto se pode perceber que já no nível SCF existe uma solução de simetria quebrada associada a uma função de referência com contaminação de spin para o estado tripleto, residindo abaixo do estado quinteto.

Em seguida foram feitas as curvas de potencial para esses estados. Seus gráficos estão ilustrados na Figura 4-1 abaixo. É importante observar que

o estado tripleto convencional não possui mínimo de energia em nível SCF. Apenas o estado tripleto contaminado possui um mínimo em $r=2.362$.

Figura 4-1: Curvas de energia potencial para o CaC no nível SCF. A curva inferior é obtida usando-se um estado tripleto contaminado com spin. A inserção mostra detalhes das curvas mais inferiores.

É conhecido que a inclusão de correlação eletrônica diminui consideravelmente a contaminação de spin. Portanto esta solução tripleto contaminada não será descartada, mesmo sabendo-se que é essencial encontrar soluções espectroscopicamente identificáveis. É necessário observar que, quando se refere neste trabalho ao estado tripleto sem dizer mais nada, deve-se considerar o estado tripleto convencional, ou seja, com o mínimo possível de contaminação. Mais adiante, será visto que a inclusão de correlação mostra, de fato, que ambos os estados, contaminados e normais,

apresentam a mesma solução numérica de energia. Ambos, também, dissociam da mesma forma (Figura 4-1): $\text{Ca}(^1\text{S})+\text{C}(^3\text{P})$.

Em seguida ao cálculo SCF, procedeu-se a inclusão de correlação eletrônica. Apenas métodos que são extensivos (size-consistent) foram considerados. Dessa forma, apenas métodos perturbativos, MBPT e métodos de cluster, CC, foram utilizados.

Os cálculos MBPT são realizados até a quarta ordem, MBPT(4), com inclusão de todas as excitações simples (S), duplas (D), triplas (T), e quartas (Q). Para se analisar sistematicamente os efeitos da correlação eletrônica, resultados intermediários como MBPT(2), MBPT(3), DQ-MBPT(4) e SDQ-MBPT(4) também serão mostrados. Os cálculos CC são realizados em nível CCSD, onde excitações simples e duplas são completamente iteradas. Adicionalmente será utilizado CCSD(T), onde efeitos importantes de excitações triplas em alta ordem são incluídos. Este modelo CCSD(T)¹¹¹ deve ser considerado o melhor modelo teórico usado neste trabalho. É atualmente um dos modelos teóricos mais precisos e inclui^{115,111} contribuições consideráveis de excitações triplas.

4.1.3 Resultados e Discussões.

Na Figura 4-1, conforme mencionado acima, o estado tripleto não possui um mínimo de energia e é repulsivo. Na realidade, este estado possui um mínimo em $r=2.918\text{\AA}$, de profundidade $D_0=200\text{cm}^{-1}$, mas que não forma nenhum estado vibracional ligado. O estado quinteto possui um mínimo em $r\approx 2.35\text{\AA}$. Na figura 4-2 pode-se observar que o estado quinteto reside abaixo do estado tripleto a nível SCF. Apenas o estado tripleto contaminado está (veja janela gráfica inserida) abaixo de ambos os outros estados.

À medida que se inclui correlação, por meio de teoria de perturbação, a energia do estado tripleto diminui mais que a energia do estado quinteto, e em MBPT(4) o estado tripleto ainda reside acima do quinteto por 3000 cm^{-1} . Finalmente, no nível CCSD(T) o estado quinteto reside acima do estado tripleto por aproximadamente 900 cm^{-1} . (vide Figura 4-2 abaixo).

Figura 4-2: Curvas de energias potencial calculadas do CaC em nível CCSD(T). A curva inferior é obtida usando-se um estado contaminado por spin tripleto. O estado tripleto reside abaixo do estado quinteto.

Neste nível de cálculo os estados tripleto e tripleto contaminado estão praticamente unidos no mesmo valor numérico. A inclusão de correlação eletrônica reconhecidamente¹¹² diminui a contaminação de spin e neste alto nível de correlação as duas soluções tendem à mesma solução numérica.

Na Tabela 4-1 estão resumidos os resultados obtidos para os estados tripleto e quinteto. Detalhes do papel da correlação nas constantes espectroscópicas e energias relativas também estão incluídas. O estado tripleto espectroscópico mostra uma grande dependência com a inclusão de correlação. A distância internuclear aumenta de 2.275 Å em MBPT(2) para

2.348 Å em CCSD(T), com uma diminuição correspondente nas constantes rotacionais calculadas. As frequências vibracionais também mostram alguma dependência com a quantidade de contribuição de correlação incluída. Este é o oposto do caso quinteto, onde os resultados são razoavelmente estáveis com a inclusão de correlação.

Tabela 4-1: Resultados calculados para a distância interatômica (R), constante rotacional(B) e frequência vibracional (ω) para os estados tripleto e quinteto do CaC. Resultados para o estado tripleto contaminado estão dados entre parêntesis.

Modelo Teórico	R(Å)		B(cm ⁻¹)		ω (cm ⁻¹)		$^5\Sigma^- - ^3\Sigma^-(\text{cm}^{-1})$
	$^3\Sigma^-$	$^5\Sigma^-$	$^3\Sigma^-$	$^5\Sigma^-$	$^3\Sigma^-$	$^5\Sigma^-$	
SCF	- (2,362)	2,349	- (0,3272)	0,3308	- (490)	490	- ^a (+376)
MBPT(2)	2,275 (2,336)	2,318	0,3529 (0,3348)	0,3397	516 (487)	340	-6387 (+510)
MBPT(3)	2,299 (2,343)	2,325	0,3645 (0,3328)	0,3378	367 (484)	497	-5867 (+624)
DQ-MBPT(4)	2,315 (2,343)	2,326	0,3406 (0,3326)	0,3376	484 (484)	494	-6302 (+658)
SDQ-MBPT(4)	2,329 (2,343)	2,326	0,3366 (0,3325)	0,3376	490 (480)	494	-4958 (+708)
MBPT(4)	2,306 (2,343)	2,325	0,3434 (0,3326)	0,3379	528 (335)	497	-3155 (+798)
CCSD	2,335 (2,344)	2,326	0,3350 (0,3323)	0,3375	490 (477)	490	-400 (+898)
CCSD(T)	2,348 (2,345)	2,325	0,3313 (0,3321)	0,3379	474 (477)	500	+837 (+1007)

^a No mínimo (2,349 Å) do estado quinteto, o estado tripleto reside $\approx 15000 \text{ cm}^{-1}$ acima.

A relativa estabilidade dos resultados espectroscópicos para o estado quinteto não é preservada quando se considera a localização deste em relação ao estado tripleto. No nível MBPT(2) o estado quinteto reside abaixo do estado tripleto por 6400 cm^{-1} . À medida que correlação eletrônica é incluída, este padrão muda monotonicamente. Os resultados obtidos no nível CCSD diminuem consideravelmente a diferença de energia entre os estados tripleto e quinteto. Este comportamento mostra claramente a importância de excitações simples e duplas em alta ordem na energia de correlação do estado tripleto. Comparando-se os resultados dos níveis CCSD e SDQ-MBPT(4) tem-se que excitações simples e duplas, em alta ordem, contribuem com 4500 cm^{-1} a mais para a energia do estado tripleto do que para aquela do estado quinteto.

A inclusão de excitações triplas, provenientes do cálculo CCSD(T), reverte finalmente as posições relativas dos estados tripleto e quinteto e mostra

que o estado tripleto reside 840 cm^{-1} abaixo do estado quinteto. É importante observar que T(4), a contribuição em quarta ordem das excitações triplas, obtidas da diferença entre MBPT(4) e SDQ-MBPT(4), é comparável à contribuição das excitações triplas (e também da excitação simples em quinta ordem incluída em CCSD(T)) obtida de um cálculo CCSD(T). Em outras palavras, no nível CCSD+T(4) o estado tripleto já reside abaixo do estado quinteto.

Concluindo: apesar do caráter decisivo da inclusão de excitações triplas para a definição da ordem relativa dos estados tripleto e quinteto, as excitações simples e duplas em alta ordem permanecem sendo as mais importantes na reversão da ordem dos estados tripleto e quinteto encontrados em um cálculo sem a inclusão de correlação eletrônica. Nenhum cálculo de correlação em baixa ordem pode dar a predição correta da simetria do estado fundamental do CaC. A análise dos resultados obtidos usando o estado tripleto não espectroscópico, com simetria quebrada, da Tabela 4-1, mostra a sua relativa estabilidade. A distância internuclear e as constantes rotacionais mudam pouco após MBPT(3). O mesmo ocorre para as frequências rotacionais. Esta solução não espectroscópica reside sempre abaixo do estado quinteto (e, também, do estado tripleto) em todos os níveis de cálculo. A localização relativa da solução numérica muda monotonicamente do valor SCF de 380 cm^{-1} até o valor CCSD(T) de 1000 cm^{-1} . A Figura 4-2 resume o quadro no nível de cálculo CCSD(T).

Tabela 4-2: Energias calculadas para a molécula de CaC para determinada distância internuclear (entre parêntesis). Energias em u.a. e distâncias em Ångström.

Modelo Teórico	$^3\Sigma^-$	$^5\Sigma^-$	$^3\Sigma^-$ (contaminado)
SCF	-714,418064 (2,350)	-714,497471 (2,349)	-714,499186 (2,362)
MBPT(4)	-714,798152 (2,306)	-714,812452 (2,325)	-714,815722 (2,343)
CCSD	-714,805325 (2,335)	-714,807152 (2,326)	-714,811211 (2,344)
CCSD(T)	-714,818225 (2,348)	-714,814471 (2,325)	-714,819001 (2,345)
MBPT(4) ^a	-714,584307 (2,336)	-714,602885 (2,369)	-714,605838 (2,384)
CCSD ^a	-714,599664 (2,377)	-714,601147 (2,366)	-714,604694 (2,381)
CCSD(T) ^a	-714,607387 (2,388)	-714,604620 (2,369)	-714,608487 (2,386)
SDCI-GVB+Q ¹⁰⁹	-714,5849 (2,389)	-714,5990 (2,359)	--

Nota: ^a. Mesmo que acima e usando-se, a mais, a aproximação de caroço congelado.

A Tabela 4-2 fornece, para referência, um resumo das energias calculadas para o CaC. Em relação às constantes espectroscópicas os resultados sugerem que o estado quinteto tem uma distância internuclear que é aproximadamente 0.02 Å menor do que para o estado tripleto com uma constante rotacional conseqüentemente maior. Os resultados para a energia vibracional 0-1 indicam que esta energia é aproximadamente 30 cm⁻¹ maior do aquela do o estado quinteto. Os resultados da Tabela 4-2 mostram que os efeitos de correlação em alta ordem estabilizam o estado tripleto como o estado fundamental do CaC e nenhum resultado, usando baixa ordem de energia de correlação, pode chegar a esta conclusão com um estado espectroscópico como estado de referência. O uso de um estado não espectroscópico de simetria quebrada resultante de um cálculo UHF como estado de referência para cálculos sem e com correlação fornecem resultados que residem sempre abaixo do estado quinteto para cada nível de cálculo considerado. Entretanto, esses resultados devem ser levados em consideração com cautela devido à possibilidade de contaminação de spin residual mesmo após correções de correlação.

Para finalizar, é interessante mostrar os resultados obtidos com aproximação de caroço congelado. É conhecido que no caso do MgC o uso da aproximação de caroço congelado fornece distâncias internucleares que são um pouco maiores do que quando não se utiliza esta aproximação¹⁰⁶. Neste trabalho, resultados similares mas um pouco mais pronunciados são encontrados. O uso da aproximação de caroço congelado (correlacionando apenas os 5 elétrons mais externos), no caso presente, levam a distâncias internucleares que são cerca de 0.04 Å maiores do que sem a utilização da aproximação de caroço congelado. Conseqüentemente, a utilização desta aproximação para previsão do espectro de microondas com precisão suficiente para auxiliar a identificação deste carbeto não pode ser justificada. No entanto, as localizações relativas dos estados tripleto e quinteto são preservadas mesmo dentro desta aproximação simples. A Figura 4-3 abaixo mostra as curvas calculadas no nível CCSD(T), usando-se a aproximação de caroço congelado.

Figura 4-3: Curvas de energia potencial calculadas para o CaC no nível CCSD(T). Esta figura é similar à Figura 4-2, mas usa a aproximação de caroço congelado.

Em CCSD(T), com o caroço congelado, o estado tripleto situa-se abaixo do estado quinteto por apenas 600 cm^{-1} . De uma maneira geral a situação é similar à obtida anteriormente: o estado quinteto reside abaixo do tripleto em MBPT(4) (cerca de 4000 cm^{-1}) e CCSD (cerca de 300 cm^{-1}). Já no nível CCSD(T) o estado tripleto é o estado fundamental do CaC mesmo dentro da aproximação de caroço congelado. Da mesma forma que antes, excitações simples e duplas em alta ordem, fornecem a maior contribuição. A inclusão de excitações triplas, contudo, mesmo em baixa ordem é decisiva para a definição do estado fundamental. Além disso, o uso de uma solução tripleto com contaminação de spin fornece resultados para energia que estão abaixo de qualquer outro estado estudado, em qualquer nível de aproximação.

4.1.4 Sumário e Conclusões.

Os resultados obtidos em nível CCSD(T) com uma grande função-base mostra que o estado fundamental do CaC é um estado tripleto ($^3\Sigma^-$) que reside aproximadamente a 800 cm^{-1} abaixo do estado quinteto ($^5\Sigma^-$). Esta situação é a mesma para as moléculas B_2 , BeC e MgC onde o estado fundamental é um estado tripleto residindo abaixo do estado quinteto mas próximo dele. Para esses sistemas as diferenças em energia são de, respectivamente, 1200^{113} , 1800^{105} e $3500^{106}\text{ cm}^{-1}$. No caso do BC^+ esta diferença $^3\Sigma^- - ^5\Sigma^-$ é¹¹⁴ de apenas 650 cm^{-1} .

No melhor nível de cálculo considerado aqui, foi encontrado que o estado tripleto do CaC tem uma energia de ligação $D_0=15800\text{ cm}^{-1}$ relativa à dissociação em $\text{C}(^3\text{P})+\text{Ca}(^1\text{S})$. A frequência vibracional calculada é de 480 cm^{-1} . A distância internuclear calculada é de $2.348\text{ \AA}$, correspondendo a uma constante rotacional de 0.3313 cm^{-1} (9.94 GHz).

Resumindo: este estudo identifica o estado fundamental do CaC como sendo um estado tripleto e fornece uma predição precisa do seu espectro de microondas, necessário para uma identificação positiva deste carbeto astrofisicamente importante. Este estudo foi publicado em revista especializada¹¹⁵.

4.2 Polarizabilidades e Gradientes Calculados: Atividades de Espalhamento Rayleigh e Raman para a Molécula de MgH .

4.2.1 Introdução.

O objetivo desta seção é calcular com precisão os valores do momento de dipolo, a polarizabilidade estática de dipolo e suas derivadas com respeito à distância internuclear para a molécula de MgH no seu estado fundamental. Essas derivadas serão usadas para calcular a intensidade de absorção infravermelha e a atividade de espalhamento Raman. O espalhamento Rayleigh e a depolarização também são obtidas. Adicionalmente, a primeira

hiperpolarizabilidade de dipolo (β) e algumas componentes da segunda hiperpolarizabilidade de dipolo (γ) serão também calculadas.

A molécula de *MgH* é de interesse teórico por sua grande e negativa polarizabilidade anisotrópica¹¹⁶ e sua grande importância em astrofísica. A molécula de *MgH* é relacionada a vários fenômenos astrofísicos como a gravidade superficial e outras propriedades de vários tipos de estrelas diferentes: gigantes frias¹¹⁷, gigantes vermelhas¹¹⁸, anãs e sub-anãs¹¹⁹, gigantes G-K e estrelas subgigantes¹²⁰. É também importante na estrutura fina de galáxias elípticas¹²¹ e na evolução de cores ópticas em galáxias¹²². De fato, *MgH* foi aparentemente detectado primordialmente em fontes astrofísicas¹²³. Recentemente seu espectro em radiofrequência foi obtido em laboratório¹²⁴. Este trabalho apresenta algumas importantes características espectroscópicas das atividades de espalhamento Raman e Rayleigh. Uma grande polarizabilidade anisotrópica irá resultar em uma grande seção de choque para o espalhamento Raman e também um grande grau de depolarização da luz espalhada.

4.2.2 Procedimento Teórico.

A variação da densidade eletrônica de uma molécula em um campo elétrico uniforme é dado pelo momento de dipolo induzido (veja capítulo 2). Para campos fracos, o momento de dipolo induzido é primariamente dado pela polarizabilidade de dipolo, que por sua vez é a resposta linear e, portanto, a mais importante propriedade elétrica¹²⁵. Para campos mais fortes a resposta é não linear e é descrita pelas hiperpolarizabilidades. A variação da polarizabilidade como função da separação internuclear está relacionada com o efeito Raman⁶⁶.

As derivadas das polarizabilidades média e anisotrópica determinam a atividade de espalhamento Raman. As anisotropias da polarizabilidade e suas derivadas são responsáveis pela depolarização do espalhamento de luz Rayleigh e Raman em ângulos retos, respectivamente. A derivada do momento de dipolo fornece a intensidade de absorção infravermelha.

Para obter os momentos elétricos, o método de campo finito (FF)⁶² foi utilizado. Para campos fracos a mudança de energia de uma molécula diatômica é¹²⁶, onde foram utilizadas as Equações 2-14 e 2-15:

$$\Delta E(z) = -\mu F_z - \frac{1}{2} \alpha_{zz} F_z^2 - \frac{1}{6} \beta_{zzz} F_z^3 - \frac{1}{24} \gamma_{zzzz} F_z^4 + \dots \quad (4-1)$$

$$\Delta E(x) = -\frac{1}{2} \alpha_{xx} F_x^2 - \frac{1}{24} \gamma_{xxxx} F_x^4 + \dots \quad (4-2)$$

onde $E(z)$ e $E(x)$ são a energia da molécula na presença de um campo estático paralelo e perpendicular, respectivamente. μ é o momento de dipolo elétrico permanente e $\alpha_{zz}(\alpha_{xx})$ é a componente paralela(perpendicular) da polarizabilidade. Da mesma forma, β_{zzz} , γ_{zzzz} e γ_{xxxx} são as componentes das primeiras duas hiperpolarizabilidades. Essas componentes podem ser obtidas diretamente da aplicação de um campo elétrico paralelo (perpendicular) $F_z(F_x)$. As polarizabilidades média ($\bar{\alpha}$) e anisotrópica ($\Delta\alpha$) são os invariantes do tensor de polarizabilidade e são obtidas de:

$$\bar{\alpha} = \frac{1}{3}(\alpha_{zz} + 2\alpha_{xx}) \quad (2-20a)$$

e

$$\Delta\alpha = \alpha_{zz} - \alpha_{xx} \quad (2-20b)$$

Se α_{zz} e α_{xx} são calculadas para várias distâncias internucleares, as derivadas de $\bar{\alpha}$ e $\Delta\alpha$ ($\bar{\alpha}'$ e $\Delta\alpha'$ respectivamente) são facilmente obtidas. Estas polarizabilidades estão relacionadas com a intensidade total e grau de depolarização da luz Raman espalhada em ângulos retos à direção de incidência¹²⁷.

Para luz natural,

$$A_n = 45(\bar{\alpha}')^2 + 13(\Delta\alpha')^2, \quad \rho_n = \frac{6(\Delta\alpha')^2}{45(\bar{\alpha}')^2 + 7(\Delta\alpha')^2} \quad (2-34)$$

E para a luz polarizada planamente na direção de incidência

$$A_p = 45(\bar{\alpha}')^2 + 7(\Delta\alpha')^2, \quad \rho_p = \frac{3(\Delta\alpha')^2}{45(\bar{\alpha}')^2 + 4(\Delta\alpha')^2} \quad (2-35)$$

onde ρ é o grau de depolarização e A é a atividade de espalhamento, relacionada à intensidade Raman^{68,69}. O valor máximo de ρ é obtido quando

$\bar{\alpha}'=0$; i.e. $\rho_n^{\max}=6/7$ e $\rho_p^{\max}=3/4$. O grau de depolarização, no caso do espalhamento Rayleigh, para luz natural e polarizada planamente na mesma montagem experimental pode ser obtida, também, pela expressão acima, bastando para isto trocar $\bar{\alpha}'$ por $\bar{\alpha}$ e $\Delta\alpha'$ por $\Delta\alpha$. O maior valor possível de ρ no espalhamento Rayleigh corresponde ao caso mais anisotrópico. Isto é obtido quando todas menos uma das componentes da polarizabilidade são zero o que significa que $\Delta\alpha=3\bar{\alpha}$. Neste caso $\rho_n^{\max}=1/2$ e $\rho_p^{\max}=1/3$. É também de interesse obter a depolarização para luz polarizada circularmente. Para sistemas anisotrópicos a luz que é circularmente polarizada espalhada para trás pode ter uma componente de polarização circular. O grau de reversão é dado por

$$\rho_c = \frac{\rho_n}{1 - \rho_n} \quad (2-36)$$

que pode ser usado para espalhamento Raman e Rayleigh. $\rho_c^{\max}=1$ para espalhamento Rayleigh e $\rho_c^{\max}=6$ para espalhamento Raman. A intensidade de absorção infravermelha é dada pela integração do coeficiente de absorção molar e é determinado pelo quadrado da derivada do momento de dipolo em relação à distância internuclear.

Pode-se também calcular a média da primeira hiperpolarizabilidade^{57,60,128},

$$\bar{\beta} = \frac{3}{5}(\beta_{zzz} + 2\beta_{zzx}) \quad (2-20c)$$

onde β_{zzx} é uma componente importante não diagonal da primeira hiperpolarizabilidade.

Portanto, o procedimento teórico aqui adotado é de se obter a energia para alguns valores pequenos do campo elétrico aplicado e daí se obter o momento de dipolo e as polarizabilidades. Este procedimento é repetido para várias distâncias internucleares para se obter as derivadas do momento de dipolo e das polarizabilidades. Destes valores obtidos, então, são calculados os parâmetros infravermelhos, Rayleigh e Raman.

Para se computarem as derivadas, é usada a equação do valor médio já exposta no Capítulo 2.

$$\left. \frac{\partial Q}{\partial r} \right|_{r=r_0} = \frac{Q(r_0 + \delta) - Q(r_0 - \delta)}{2\delta} \quad (2-33)$$

No caso do MgH , $r_0=1.73\text{\AA}$, distância internuclear de equilíbrio, e $\delta=0.05\text{\AA}$.

Todos os cálculos de energia foram feitos com o programa GAUSSIAN 92¹¹⁰. Depois do cálculo SCF para o estado fundamental, efeitos de correlação eletrônica são calculados. De novo, apenas métodos extensivos (*size-consistent*) foram adotados. Dessa forma, foram utilizados teoria de perturbação de muitos corpos (MBPT) e *coupled-cluster* (CC)^{24,25}.

As funções-base consistem de 85 funções gaussianas contraídas. Estas funções foram obtidas das Refs.^{129,130} e foram aumentadas com funções difusas e de polarização: (14s9p3d2f/7s5p3d2f) para Mg ¹²⁹ e (11s6p2d/6s6p2d) para H ¹³⁰. As funções difusas foram obtidas com a receita de Raffanetti¹³¹. As funções de polarização foram otimizadas no nível MBPT(2)¹³². O estado fundamental do MgH é um estado de spin dubleto. Todos os cálculos foram feitos com o modelo de spin não restrito (UHF). Para referência, a energia do estado fundamental em nível UHF é -200.1494453 u.a. O valor de $\langle S^2 \rangle_{\text{UHF}} = 0.7600$ está mostrando, portanto, uma contaminação muito pequena em spin. Após a inclusão de correlação esta contaminação se torna desprezível.

Para se atingir precisão numérica satisfatória, vários valores do campo elétrico aplicado foram usados, com seus módulos variando entre 0.001 u.a. e 0.010 u.a. Para se achar a componente de campo cruzado β_{zx} foi calculada a diferença entre $E(F_{x1}, 0, F_{-z1})$ e $E(F_{x1}, 0, F_{z1})$

$$E(F_{x1}, 0, F_{-z1}) - E(F_{x1}, 0, F_{z1}) = 2\mu F_{z1} + \frac{\beta_{zzz} F_{z1}^3 + 3\beta_{zxx} F_{z1} F_{x1}^2}{3} \quad (4-3)$$

Se os valores do momento de dipolo (μ) e da componente paralela ao campo aplicado da primeira hiperpolarizabilidade (β_{zzz}) já tiverem sido calculados, pode-se introduzi-los dentro da equação acima para se calcular o valor da componente cruzada da primeira hiperpolarizabilidade. Os campos cruzados utilizados foram ($F_{x1}=0.006$ u.a., $F_{\pm z1}=\pm 0.003$ u.a.).

4.2.3 Resultados e Discussões.

Os valores do momento de dipolo e da polarizabilidade de dipolo são geralmente corrigidos para efeitos vibracionais; esta correção pode ser realizada usando-se a expressão de Buckingham¹³³ para a propriedade elétrica Q

$$Q_{v,J} = Q_e + \left(v + \frac{1}{2} \right) \left(Q'' - 3\alpha Q' \right) \left(\frac{B_e}{\omega_e} \right) + 4J(J+1) \left(\frac{B_e}{\omega_e} \right)^2 Q' \quad (4-4)$$

onde Q' e Q'' são a primeira e segunda derivada em relação à distância internuclear B_e , ω_e e α são as constantes espectroscópicas rotacional, vibracional e cúbica usuais. Como a razão (B_e/ω_e) é aproximadamente 4×10^{-3} para o MgH ¹³⁴, a correção é desprezível para níveis de energias rotacionais e vibracionais baixos e nenhuma correção foi realizada neste trabalho. Os valores calculados neste trabalho são estritamente eletrônicos, tendo sido excluídas contribuições vibracionais puras

Tabela 4-3: Componentes paralelas calculadas do momento de dipolo (μ), polarizabilidade (α_{zz}), primeira e segunda hiperpolarizabilidade ($\beta_{zzz}, \gamma_{zzzz}$) e componentes perpendiculares da polarizabilidade (α_{xx}), segunda hiperpolarizabilidade (β_{xxx}) e hiperpolarizabilidade cruzada (β_{zxx}) do MgH (em u.a.)

Método	μ	α_{zz}	β_{zzz}	γ_{zzzz}	α_{xx}	γ_{xxxx}	β_{zxx}
SCF	0,5659	54,99	970,7	$145,6 \times 10^3$	69,63	$118,8 \times 10^3$	0,98
MBPT(2)	0,5695	56,39	895,1	$147,6 \times 10^3$	68,55	$124,4 \times 10^3$	1,72
MBPT(3)	0,5651	56,98	892,8	$148,8 \times 10^3$	68,69	$122,9 \times 10^3$	1,77
DQ-MBPT(4)	0,5596	57,29	903,2	$149,8 \times 10^3$	68,73	$125,6 \times 10^3$	1,79
SDQ-MBPT(4)	0,5562	57,49	918,0	$151,7 \times 10^3$	68,73	$123,8 \times 10^3$	1,85
SDTQ-MBPT(4)	0,5545	57,60	916,6	$152,5 \times 10^3$	68,69	$125,6 \times 10^3$	1,90
CCSD	0,5390	58,22	963,4	$157,9 \times 10^3$	68,77	$124,5 \times 10^3$	1,88
CCSD(T)	0,5334	58,47	964,0	$159,0 \times 10^3$	68,75	$125,3 \times 10^3$	1,95
CASSCF ¹¹⁶	0,5016	-	-	-	-	-	-

A Tabela 4-3 mostra as variáveis 1componentes paralela e perpendicular dos momentos elétricos calculados. O melhor valor para o momento de dipolo teórico calculado é obtido com o modelo CCSD(T) e tem um valor de 0.533 u.a. (1.355D). De forma geral, os efeitos de correlação eletrônica são relativamente

pequenos para todas as propriedades consideradas. A hiperpolarizabilidade cruzada, β_{zzx} , entretanto, mostra a maior influência. Um aspecto característico do *MgH* é sua grande e negativa anisotropia na polarizabilidade de dipolo. Isto irá se mostrar como uma grande influência nas propriedades Rayleigh e Raman.

A Tabela 4-4 mostra as polarizabilidades e os gradientes correspondentes. O valor médio $\bar{\alpha}$ mostra também uma dependência pequena com efeitos de correlação eletrônica. O valor SCF de $\bar{\alpha}$ é 99% do valor obtido com o melhor modelo de correlação CCSD(T). A polarizabilidade anisotrópica mostra uma dependência maior. Usando os resultados da Tabela 4-4 as atividades infravermelhas e Raman são previstas. Elas estão mostradas na Tabela 4-5.

Tabela 4-4: Polarizabilidades média, anisotrópica e suas derivadas para a molécula de *MgH*. Também a hiperpolarizabilidade média e a derivada do momento de dipolo, respectivamente. Todos valores em u.a.

Método	$\bar{\alpha}$	$\Delta\alpha$	$\bar{\alpha}'$	$\Delta\alpha'$	$\bar{\beta}$	μ'
SCF	64,76	-14,65	2,93	23,83	583,6	-0,603
MBPT(2)	64,50	-12,17	2,37	22,11	539,1	-0,595
MBPT(3)	64,79	-11,72	2,64	22,21	537,8	-0,581
DQ-MBPT(4)	64,92	-11,45	2,87	22,58	544,1	-0,570
SDQ-MBPT(4)	64,99	-11,25	3,01	23,01	553,0	-0,563
SDTQ-MBPT(4)	65,00	-11,10	3,02	23,02	554,0	-0,561
CCSD	65,26	-10,56	3,87	24,63	580,3	-0,531
CCSD(T)	65,33	-10,29	3,96	24,57	580,7	-0,524
CASSCF ¹¹⁶	62,98	-11,78	-	-	-	-

Tabela 4-5: A intensidade de absorção infravermelha e atividade de espalhamento Raman calculadas (em u.a.) e as depolarizações Raman para luz natural, planar e circularmente polarizada para o *MgH*.

Modelo Teórico	Intensidade Infravermelha	Atividade de espalhamento Raman		Depolarização Raman		
		A_p	A_n	ρ_n	ρ_p	ρ_c
SCF	0,364	$4,361 \times 10^3$	$7,768 \times 10^3$	0,7814	0,6412	3,574
MBPT(2)	0,354	$3,667 \times 10^3$	$6,611 \times 10^3$	0,7981	0,6640	3,952
MBPT(3)	0,337	$3,768 \times 10^3$	$6,728 \times 10^3$	0,7857	0,6470	3,666
DQ-MBPT(4)	0,325	$3,942 \times 10^3$	$7,002 \times 10^3$	0,7765	0,6346	3,473
SDQ-MBPT(4)	0,317	$4,113 \times 10^3$	$7,289 \times 10^3$	0,7721	0,6287	3,387
MBPT(4)	0,315	$4,120 \times 10^3$	$7,300 \times 10^3$	0,7719	0,6287	3,384
CCSD	0,281	$4,921 \times 10^3$	$8,561 \times 10^3$	0,7397	0,5869	2,842
CCSD(T)	0,275	$4,931 \times 10^3$	$8,553 \times 10^3$	0,7347	0,5806	2,769

Como era de se esperar um valor relativamente grande para a atividade de espalhamento Raman é obtido. De maneira similar, o grau de depolarização ρ da luz Raman espalhada é muito grande. No maior nível de correlação, CCSD(T), a razão é de $\rho/\rho_{max}=0.86$, 0.77 e 0.46 para as polarizações natural, planar e circular, respectivamente. Note-se que isso não é preservado no caso do espalhamento Rayleigh (Tabela 4-6). Neste caso o grau de depolarização da luz espalhada é muito pequeno para todos os casos e os resultados são mais sensíveis a efeitos de correlação eletrônica.

Tabela 4-6: As depolarizações calculadas para luz com polarização natural, planar, e circular espalhando em *MgH*.

Método	ρ_n	ρ_p	ρ_c
SCF	$6,768 \times 10^{-3}$	$3,396 \times 10^{-3}$	$6,814 \times 10^{-3}$
MBPT(2)	$4,717 \times 10^{-3}$	$2,364 \times 10^{-3}$	$4,739 \times 10^{-3}$
MBPT(3)	$4,344 \times 10^{-3}$	$2,177 \times 10^{-3}$	$4,363 \times 10^{-3}$
DQ-MBPT(4)	$4,127 \times 10^{-3}$	$2,068 \times 10^{-3}$	$4,144 \times 10^{-3}$
SDQ-MBPT(4)	$3,979 \times 10^{-3}$	$1,993 \times 10^{-3}$	$3,995 \times 10^{-3}$
SDTQ-MBPT(4)	$3,871 \times 10^{-3}$	$1,939 \times 10^{-3}$	$3,886 \times 10^{-3}$
CCSD	$3,474 \times 10^{-3}$	$1,740 \times 10^{-3}$	$3,486 \times 10^{-3}$
CCSD(T)	$3,296 \times 10^{-3}$	$1,651 \times 10^{-3}$	$3,307 \times 10^{-3}$

Resumindo, neste trabalho foi previsto que a molécula de *MgH* mostra uma seção de choque relativamente grande para espalhamento Raman. O valor da depolarização da luz espalhada é muito elevado para esta molécula. Para espalhamento Rayleigh, entretanto, o grau de depolarização é pequeno. No maior nível de correlação, CCSD(T), os valores calculados para os momentos elétricos são 0.533 u.a. (momento de dipolo), 65.3 u.a. (polarizabilidade média), -10.3 u.a. (polarizabilidade anisotrópica) e 580.7 u.a. (primeira hiperpolarizabilidade). Estes resultados qualitativos e quantitativos devem ser de importância na descrição e caracterização desta molécula importante para a astrofísica.

Este trabalho foi publicado em revista especializada¹³⁵.

4.3 Propriedades Raman e Rayleigh Calculadas Para a Molécula de CaC.

Nesta seção retornamos ao primeiro problema exposto no início deste capítulo, a molécula de *CaC*. Neste trabalho, no entanto, o objetivo não é a caracterização do estado fundamental desta molécula, mas o cálculo de algumas de suas propriedades elétricas e ópticas. É importante lembrar que na molécula de *CaC* há uma competição entre estados tripleto e quinteto, e que, além disto, é possível obter um estado tripleto com alta contaminação de spin do cálculo UHF. Este ponto, principalmente, é essencial para o cálculo correto de suas propriedades elétricas, visto que o uso da solução contaminada para a adição de correlação eletrônica leva a resultados consistentes para a energia à medida que se inclui correlação.

O foco principal deste trabalho são as atividades Raman e Rayleigh do *CaC*. Dessa forma procede-se ao cálculo da primeira hiperpolarizabilidade média ($\bar{\beta}$) e das derivadas do momento de dipolo (μ), da polarizabilidade média ($\bar{\alpha}$) e da polarizabilidade anisotrópica ($\Delta\alpha$). Estas propriedades serão calculadas para o estado fundamental $^3\Sigma^-$, e serão usadas para se calcularem as propriedades de interesse. Todas as polarizabilidades e hiperpolarizabilidades são calculadas usando-se a aproximação do campo finito (FF)⁶². Neste estudo, a energia do sistema é calculada tanto na presença de um campo elétrico aplicado de pequena intensidade quanto na ausência deste

campo. As propriedades numéricas são obtidas como derivadas numéricas da energia com respeito ao campo. Para campos pequenos a mudança na energia de uma molécula diatômica⁶² é dada pela Equação 4-1 conforme exposto anteriormente. As demais propriedades são obtidas de forma similar ao problema anterior, da molécula de *MgH*.

No caso da derivação das polarizabilidades, é utilizada a equação do valor médio já exposta anteriormente:

$$\left. \frac{\partial Q}{\partial r} \right|_{r=r_0} = \frac{Q(r_0 + \delta) - Q(r_0 - \delta)}{2\delta} \quad (2-33)$$

onde para o *CaC* $r_0=2.345$ Å, a distância de equilíbrio para o estado tripleto (obtida na seção 2.1.1.1), e $\delta=0.025$ Å.

Mesmo consciente que o estado fundamental desta molécula é o estado tripleto, a atenção é focada inicialmente na polarizabilidade de dipolo dos estados competidores $^3\Sigma^-$ e $^5\Sigma^-$. Efeitos de correlação eletrônica são adicionadas a ambos os estados e apenas métodos consistentes (*size-extensive*) são utilizados. Desta forma, é utilizada teoria de perturbação de muitos corpos (que neste trabalho será chamada de *MP(n)*, e não *MBPT(n)*, para reduzir seu nome nas tabelas) e métodos de *cluster* (CC). Da mesma forma que anteriormente, o método *CCSD(T)* deve ser considerado o melhor modelo teórico utilizado neste trabalho.

Os campos utilizados foram $+10^{-3}$ u.a. na direção perpendicular e $\pm 10^{-3}$ na direção paralela para o cálculo das polarizabilidades. Para se calcular a primeira hiperpolarizabilidade paralela, β_{zzz} , foi utilizado, além dos campos paralelos prévios, um conjunto de campos de $\pm 5 \times 10^{-3}$ na direção paralela. Com o valor de β_{zzz} foi obtida a componente cruzada da primeira hiperpolarizabilidade, β_{zxx} , usando-se o mesmo esquema que anteriormente utilizado para a molécula de *MgH*:

$$E(F_{x1}, 0, F_{z1}) - E(F_{x1}, 0, F_{z1}) = 2\mu F_{z1} + \frac{\beta_{zzz} F_{z1}^3 + 3\beta_{zxx} F_{z1} F_{x1}^2}{3} \quad (4-3)$$

Os campos cruzados utilizados foram os de $F_{x1}=10^{-3}$ u.a., $F_{z1}=10^{-3}$ u.a. e $F_{z1}=-10^{-3}$ u.a.

O conjunto de funções-base utilizado é o mesmo que no primeiro problema deste capítulo, com um total de 78 funções gaussianas contraídas. Todos os cálculos foram feitos com o programa GAUSSIAN 94¹³⁶.

Para sistemas de camada aberta, cálculos com grande quantidade de correlação eletrônica usando uma configuração de referência UHF é ainda mais conveniente computacionalmente a utilização de funções de onda multi-referência ou até mesmo funções de onda ROHF. Adicionalmente, já foi mostrado que efeitos de correlação eletrônica diminuem a contaminação em spin⁴⁸. No nível CCSD, espera-se que a contaminação seja negligível^{24,25,48,137}.

Conforme dito anteriormente, no nível SCF existe uma solução com simetria quebrada e contaminação de $\langle S^2 \rangle = 2.97$. Esta solução reside abaixo de todas as soluções com simetria preservada tanto com spin tripleto quanto quinteto¹¹⁵. Como foi visto, no nível mais alto de correlação, as duas soluções praticamente se fundem na mesma solução numérica da energia. Além do mais, elas dissociam corretamente nos mesmos produtos: $\text{Ca}(^1\text{S}) + \text{C}(^3\text{P})$. No entanto, nos níveis intermediários de efeitos de correlação eletrônica, como MP2, estas duas soluções são diferentes e fornecem resultados errados para a polarizabilidade de dipolo do estado tripleto espectroscópico (um valor negativo), como será mostrado mais adiante. No nível mais alto de correlação, até mesmo estas contaminações mínimas de spin não aparecem.

Como se disse antes, o estado tripleto contaminado possui um mínimo de energia no nível SCF, mas o estado tripleto espectroscópico não possui um mínimo de energia neste nível de cálculo¹¹⁵. As soluções tripleto SCF são tão distantes em energia que o valor negativo da polarizabilidade não é obtido.

No nível CCSD(T), o estado quinteto reside acima do estado tripleto espectroscópico por aproximadamente 800 cm^{-1} . Os mínimos correspondentes das curvas de energia potencial serão usados no cálculo das polarizabilidades.

As polarizabilidades são calculadas usando-se o método de campo finito (FF)^{62,63}. Os resultados estão impressos na Tabela 4-7.

Tabela 4-7: As polarizabilidades calculadas do CaC para os estados tripleto, tripleto contaminado ($\langle S^2 \rangle = 2.97$) e quinteto, respectivamente, usando-se diferentes métodos. Todos valores em u.a. (1 u.a. = 0.14814 Å³)

Modelo	$^3\Sigma^-$	$^3\Sigma^{*-}$				$^5\Sigma^-$			
Teórico	$\alpha_{\perp}$	$\alpha_{\perp}$	$\alpha_{\parallel}$	$\Delta\alpha$	$\bar{\alpha}$	$\alpha_{\perp}$	$\alpha_{\parallel}$	$\Delta\alpha$	$\bar{\alpha}$
SCF	272,6	130,8	89,9	-41,0	117,1	133,2	92,5	-30,7	119,6
MP2	-662,4	115,4	98,6	-16,8	109,8	118,4	98,8	-9,6	111,9
MP3	-562,5	116,0	98,6	-17,4	110,2	119,0	98,8	-10,2	112,3
DQ-MP4	-431,4	116,3	98,3	-18,0	110,3	119,3	98,3	-11,0	112,3
SDQ-MP4	-351,5	116,1	99,1	-17,0	110,4	119,4	98,4	-11,0	112,4
MP4	-474,9	115,4	100,4	-15,0	110,4	118,8	99,4	-9,4	112,3
CCSD	245,1	115,2	103,1	-12,1	111,2	119,3	97,1	-12,2	111,9
CCSD(T)	113,6	114,0	106,6	-7,4	111,5	119,7	98,2	-11,5	111,9
R (Å)	2,348	2,345				2,325			
$\langle S^2 \rangle_{\text{UHF}}$	2,030	2,971				6,006			
$\langle S^2 \rangle_{\text{Corr}}$	2,001	2,001				6,000			

Como o resultado para a energia do tripleto contaminado reside abaixo do tripleto espectroscópico, a polarizabilidade de dipolo para o tripleto espectroscópico é negativa. Para o estado tripleto contaminado, todas as polarizabilidades são positivas. Isto é, obviamente, uma artificio de cálculo proveniente da solução de Hartree-Fock e está relacionado com o conhecido problema de instabilidade de Hartree-Fock¹³⁸ ou dilema de simetria¹³⁹. Para este estado pode não ser apropriado analisar os resultados intermediários, como aqueles obtidos em MP2, apesar de os números aparentarem ser bem comportados. Em particular, o valor médio $\bar{\alpha}$, mostra um padrão claro. Da mesma forma, para o estado quinteto, os efeitos de correlação eletrônica nas polarizabilidades calculadas de dipolo são de certa forma pequenos para estes estados mais baixos do CaC.

A maior parte dos efeitos de correlação é introduzida em segunda ordem. Em particular, a influência das excitações triplas nas polarizabilidades calculadas é dispensável. No nível mais alto, CCSD(T), os valores calculados para a polarizabilidade média são 111.5 e 111.9 u.a. para os estados tripleto e quinteto, respectivamente. As polarizabilidades anisotrópicas calculadas são

negativas. As anisotropias e as primeiras hiperpolarizabilidades para o estado tripleto mais baixo também são mostradas na Tabela 4-7.

Para os cálculos das propriedades Raman e Rayleigh para o estado fundamental do CaC, bem como para as hiperpolarizabilidades de dipolo, o estado tripleto contaminado foi utilizado. A Tabela 4-8 mostra os valores calculados do momento de dipolo, a primeira hiperpolarizabilidade (β_{zzz} e β_{zzx}) e seu valor médio ($\bar{\beta}$).

Os efeitos de correlação eletrônica podem ser sistematicamente analisados para estas propriedades. Como pode ser observado, correlação eletrônica tem uma grande influência nos resultados calculados. De maneira geral o melhor valor correlacionado, CCSD(T), fornece um valor de $\bar{\beta}$ que é aproximadamente 45% do valor SCF. O valor melhor para $\bar{\beta}$ apresentado é de 1720 u.a.

Tabela 4-8: Momento de dipolo e primeira hiperpolarizabilidade de dipolo do CaC no estado tripleto mais baixo (contaminado). Todos valores em u.a.

Método	μ	β_{zzz}	β_{zzx}	$\bar{\beta}$
SCF	1,3303	1322,62	2462,92	3749,08
MP2	1,5595	847,54	999,15	1992,56
MP3	1,5665	883,25	1049,58	2053,07
DQ-MP4	1,5673	898,00	1084,67	2095,17
SDQ-MP4	1,5666	879,25	1094,92	2107,47
MP4	1,5720	839,75	996,08	1988,87
CCSD	1,5887	1259,25	978,25	1967,47
CCSD(T)	1,6013	1344,50	771,83	1719,77

As derivadas das polarizabilidades ($\bar{\alpha}'$, $\Delta\alpha'$) e do momento de dipolo (μ') para o estado fundamental tripleto do CaC são mostradas na Tabela 4-9.

Tabela 4-9: Derivadas calculadas das polarizabilidades média, anisotrópica e momento de dipolo. Também a intensidade infravermelha e os valores calculados da atividade de espalhamento Raman para luz com polarização natural, planar e circular espalhando-se no CaC no estado tripleto fundamental. Todos valores em u.a.

Modelo	$\bar{\alpha}'$	$\Delta\alpha'$	μ'	Intensidade Infravermelha	Atividade de espalhamento Raman	
					A_p	A_n
Teórico						
SCF	-31,330	95,20	-3,8856	15,0976	$1,620 \times 10^5$	$1,076 \times 10^5$
MP2	-17,083	89,29	-3,6613	134049	$1,167 \times 10^5$	$6,894 \times 10^5$
MP3	-16,636	90,74	-3,6432	13,2727	$1,194 \times 10^5$	$7,009 \times 10^5$
DQ-MP4	-16,888	89,98	-3,6481	13,3086	$1,181 \times 10^5$	$6,951 \times 10^5$
SDQ-MP4	-15,627	91,50	-3,6023	12,9770	$1,198 \times 10^5$	$6,959 \times 10^5$
MP4	-13,863	92,25	-3,5574	12,6548	$1,193 \times 10^5$	$6,822 \times 10^5$
CCSD	-12,351	92,25	-3,4772	12,0909	$1,175 \times 10^5$	$6,644 \times 10^5$
CCSD(T)	-7,940	96,41	-3,3772	11,4055	$1,237 \times 10^5$	$6,790 \times 10^5$

Tanto a polarizabilidade anisotrópica como a sua derivada possuem valores numéricos absolutos de grandeza suficiente. Os valores da intensidade infravermelha e da atividade de espalhamento Raman para luz natural e com polarização planar (Tabela 4-9) são também muito grandes. Os efeitos de correlação eletrônica para estas propriedades são relativamente pequenos mas a derivada da polarizabilidade média ($\bar{\alpha}'$) mostra um efeito mais pronunciado, com o valor CCSD(T) sendo aproximadamente 25% do valor SCF.

Tabela 4-10: Os valores calculados da depolarização Raman e Rayleigh para luz com polarização natural, planar e circular espalhando-se em CaC. Os valores máximos estão mostrados abaixo.

Modelo	Depolarização Raman			Depolarização Rayleigh		
	ρ_n	ρ_p	ρ_c	ρ_n	ρ_p	ρ_c
Teórico						
SCF	0,5053	0,3381	1,021	$1,602 \times 10^{-2}$	$8,073 \times 10^{-3}$	$1,628 \times 10^{-2}$
MP2	0,6939	0,5312	2,266	$3,116 \times 10^{-3}$	$1,561 \times 10^{-3}$	$3,126 \times 10^{-3}$
MP3	0,7048	0,5442	2,388	$3,292 \times 10^{-3}$	$1,649 \times 10^{-3}$	$3,303 \times 10^{-3}$
DQ-MP4	0,6989	0,5371	2,3211	$3,539 \times 10^{-3}$	$1,773 \times 10^{-3}$	$3,552 \times 10^{-3}$
SDQ-MP4	0,7218	0,5647	2,5943	$3,156 \times 10^{-3}$	$1,580 \times 10^{-3}$	$3,166 \times 10^{-3}$
MP4	0,7485	0,5981	2,976	$2,465 \times 10^{-3}$	$1,234 \times 10^{-3}$	$2,472 \times 10^{-3}$
CCSD	0,7686	0,6241	3,321	$1,562 \times 10^{-3}$	$7,815 \times 10^{-4}$	$1,564 \times 10^{-3}$
CCSD(T)	0,8213	0,6968	4,5970	$5,914 \times 10^{-4}$	$2,958 \times 10^{-4}$	$5,918 \times 10^{-3}$
Máximo	0,8571	0,7500	6,0000	0,5000	0,3333	1,000

Na Tabela 4-10 estão impressos os valores da depolarização Raman e Rayleigh para luz com polarização natural, planar e circular espalhando-se no CaC. O valor máximo de todas as despolarizações está também apresentado. É fácil notar que, no caso da depolarização Raman, a molécula de CaC exibe uma gama de valores altos, quase chegando aos valores máximos teóricos destas propriedades. Quando a correlação é incluída, existe uma mudança grande nestes valores. Os efeitos de correlação são mais importantes para a depolarização Rayleigh, onde existem reduções relevantes.

Em suma, neste trabalho é calculado a polarizabilidade estática do CaC nos seus estados mais baixos tripleto e quinteto. Como resultado da existência de uma solução de simetria quebrada residindo abaixo de todos os estados citados, a polarizabilidade de dipolo pode ser calculada como sendo negativa. O estado espectroscópico tripleto, conforme obtido por CCSD(T), deve ter uma polarizabilidade de dipolo de 111.5 u.a. com uma grande (e negativa) anisotropia de 7.4 u.a. A anisotropia de dipolo é responsável por uma atividade Rayleigh interessante. A análise dos gradientes da polarizabilidade é usada para a predição da atividade Raman. Em particular, uma depolarização Raman muito grande é prevista, sendo 96%, 93% e 77% dos valores máximos teóricos para a luz com polarização natural, planar e circular, respectivamente.

Os resultados discutidos acima fazem parte de um artigo aceito para publicação em revista especializada¹⁴⁰.

CAPÍTULO 5 - MOLÉCULAS EM MEIO LÍQUIDO:

RESULTADOS DO MÉTODO MONTE CARLO.

5.1 Introdução.

Este capítulo inicia a discussão de resultados deste trabalho de tese para moléculas em meio líquido. Para a simulação de moléculas em meio líquido foi utilizado o método Monte Carlo, descrito no Capítulo 3. Em seguida, usam-se métodos de Mecânica Quântica descritos no Capítulo 2 para obter resultados quânticos, que serão expostos no próximo capítulo.

Para se estudarem os efeitos do meio líquido escolheu-se, como soluto, a molécula de *Dimethylaminoindoaniline* ou 4-[(4-dimethylamino)phenyl]imino]-2,5-cyclohexadien-1-one, que neste trabalho daqui em diante será chamada de *DIA*. Esta molécula é conhecida por apresentar um grande solvatocromismo, principalmente em respeito à sua primeira hiperpolarizabilidade. Quando se mede¹⁴¹ o valor de β_{vec} em solução, variando-se o solvente para esta molécula, descobre-se que a mesma exibe um máximo para o clorofórmio. De fato a molécula de DIA possui um valor da primeira hiperpolarizabilidade que varia cerca de uma ordem de grandeza dependendo do solvente utilizado para sua medição. Em particular, observa-se¹⁴¹ que em solventes polares (como o clorofórmio) esta molécula apresenta o maior valor de sua primeira hiperpolarizabilidade (β_{vec}). Já em solventes apolares β_{vec} seria muito menor. β_{vec} em clorofórmio é igual a $106 \cdot 10^{-30}$ esu.

A molécula de DIA pode existir em duas formas extremas¹⁴²:

Figura 5-1a: Estrutura ceto

Figura 5-1b: Estrutura eno

- *eno* (Figura 5-1b), que se caracterizaria por ter deslocamento de cargas grande, e, como consequência, um valor grande do seu momento de dipolo e também de sua primeira hiperpolarizabilidade. Seria a menos estável de ambas estruturas, necessitando de solventes polares para sua estabilização.
- *ceto* (Figura 5-1a), não possui o deslocamento mencionado acima, e, portanto, valores menores de momento de dipolo e primeira hiperpolarizabilidade. Seria a estrutura mais estável e, dado que não necessita de solvente para sua estabilização seria mais encontrada em solventes apolares e em fase gasosa.

De fato, discute-se¹⁴² que a estrutura *ceto* seria predominante em solventes apolares e existiria uma degenerescência em solventes polares, coexistindo ambas estruturas nesses solventes. A grande variação para a primeira hiperpolarizabilidade da molécula de DIA em função do solvente pode ser explicada se assumimos que a estrutura *ceto* é predominante em solventes apolares e a estrutura *eno* em solventes polares.

No entanto, é encontrado¹⁴² que o momento de dipolo do DIA em benzeno é de 5.8 D, um valor substancialmente maior que o valor teórico previsto de 2.4 D, calculado para a estrutura *ceto*. Isto pode indicar a existência em quantidade substancial, mesmo em solventes apolares da estrutura *eno*. Outros dados experimentais, que serão discutidos mais adiante, fornecem evidência, quando confrontados com cálculos teóricos para ambas as estruturas, que a forma *eno* pode realmente existir já em solventes apolares. Dessa forma, uma análise mais profunda do papel individual de cada estrutura para a geração de segundo harmônico é oportuno. Além do mais, esta molécula possui basicamente três centros que podem ser receptores de pontes de hidrogênio:

Figura 5-2: Estrutura da Molécula de DIA. Observe os centros N_1 , N_2 e O.

Os centros N_1 , N_2 e O da figura acima podem ser receptores de pontes de hidrogênio, e, portanto, apresentar efeitos específicos na geração de segundo harmônico e no espectro UV-visível. Além do mais, as estruturas *ceto* e *eno* podem formar pontes diferentemente nestes centros, o que contribuiria para uma diferenciação ainda maior de suas características em meio líquido.

Todas estas características fazem da molécula de *Dimethylaminoindoaniline* um bom exemplo de investigação das propriedades de moléculas em solvente. Devido à formação de pontes de hidrogênio, a utilização de modelos contínuos para o estudo de efeito de solventes é insatisfatória pois estes modelos não levam em conta efeitos específicos^{102,103}.

5.2 Cálculo das Estruturas em Fase Gasosa.

Inicialmente procedeu-se ao cálculo de ambas as estruturas em fase gasosa. Ao se proceder uma otimização da molécula de DIA invariavelmente se chega à estrutura *ceto*. Foi utilizada uma otimização a nível MP2 com a utilização da base 6-31G*, visto ser esta a base mínima a fim de se assegurar a correta determinação da geometria em torno dos átomos de nitrogênio, conforme observado durante os cálculos desta seção.

5.2.1 BOA e BLA.

A fim de se analisar a geometria da estrutura eno é importante introduzir os conceitos de BLA^{143,144} (*Bond Length Alternation*) e BOA (*π -Bond Order Alternation*)¹⁴⁵.

BOA pode ser relacionado¹⁴⁶, com a mistura de duas estruturas ressonantes limites, uma das quais é neutra e a outra que exhibe separação de cargas:

Figura 5-3: Ilustração da separação de cargas internas à molécula. Na estrutura I a molécula é neutra. Na estrutura II exhibe separação de cargas. Na estrutura intermediária uma mistura de I e II.

Como podemos observar na Figura 5-3, apesar da forma (I), neutra, ser mais estável em estado gasoso, poderiam existir situações como a da forma (II), onde, com separação de cargas, poderia ser mais estável.

A forma com separação de cargas pode ser estabilizada quimicamente por:

- acoplamento do potencial coulombiano nos grupos terminais (força doador - receptor);
- topologia molecular (ganho de energia de estabilização aromática maior que a perda de energia devido à separação de cargas);
- polarização mediada por solvente (um solvente mais polar poderia estabilizar a separação de cargas).

Mesmo que essas forças, localmente, possam exercer efeitos diferentes na estrutura molecular e eletrônica, elas correspondem à aplicação de um campo elétrico efetivo ao sistema conjugado π . Dessa maneira, o campo efetivo induz separação de carga e modificações geométricas correspondentes^{147, 148, 149}.

Assim, para moléculas lineares, podem-se reproduzir os efeitos acima descritos pela aplicação de um campo elétrico na molécula e otimizar sua

geometria. Variando-se o módulo desse campo elétrico aplicado, pode-se alternar entre ambas as estruturas *ceto*(neutra) e *eno*(com separação de cargas).

Ao invés de usar o conceito de BOA, é preferível usar o conceito de BLA (*Bond Length Alternation*), que é usualmente definido como sendo a diferença entre a distância média entre ligações carbono - carbono simples e duplas.

Existem moléculas que podem perder energia de ressonância com a mudança para o estado de separação de cargas; por exemplo, uma molécula que possua dois anéis aromáticos que se transformem, no estado de separação de cargas, em anéis quinonais. Outras, na transformação inversa, podem ganhar energia de ressonância. Para o DIA ocorre uma estabilização em termos da energia de ressonância, visto que o DIA possui um anel aromático e um quinonal tanto no estado neutro (*ceto*) quanto no estado de separação de cargas (*eno*), conforme a Figura 5-1.

No caso da molécula de *Dimethylaminoindoaniline*, foi usada como definição de BLA a seguinte fórmula (tendo-se observado que¹⁴³ o valor mais negativo deve corresponder à estrutura neutra da molécula):

$$BLA = r(C_3 - N_1) - r(C_4 - N_1) \quad (5-1)$$

onde, de acordo com a Figura 5-2 temos a definição dos átomos usados.

Com base nestes conceitos, a estrutura *ceto* é obtida quando BLA assume o seu valor mais negativo. A estrutura *eno*, quando BLA tem seu valor mais positivo.

Sendo assim, os resultados para a estrutura *ceto* são (calculados utilizando-se o programa Gaussian 94¹³⁶):

Nível/Geometria	HF/STO-3G	HF/6-31G*	MP2/STO-3G	MP2/6-31G*	Diferença
R(C ₁ -O)	1.228	1.218	1.197	1.241	1.05%
R(N ₁ -C ₃)	1.290	1.269	1.263	1.313	1.75%
R(N ₁ -C ₄)	1.460	1.408	1.407	1.400	4.29%
θ(C ₃ -N ₁ -C ₄)	119.6	127.7	123.9	120.6	0.83%
φ(C ₃ -N ₁ -C ₄ -C ₅)	122.9	143.9	128.8	139.1	11.65%
φ(C ₂ -C ₃ -N ₁ -C ₄)	350.0	353.1	354.7	350.0	0%
φ(C ₆ -C ₇ -N ₂ -C ₈)	10.4	0.4	18.7	3.4	205.88%
φ(C ₆ -C ₇ -N ₂ -C ₉)	241.2	181.6	243.3	229.1	5.28%
BLA	-0.170	-0.139	-0.144	-0.0870	95.40%
Energia (Hartree)	-713.04979	-717.98145	-722.01735	-724.38968	1.56%

Tabela 5-1 –Parâmetros geométricos do DIA (ceto) em diferentes níveis de Cálculo. Veja Figura 5-2.

A estrutura *eno* revela-se de grande dificuldade para otimização, pois independentemente da configuração inicial escolhida para otimização com qualquer método (desde AM1 a HF e MP2) e independente da base utilizada para o cálculo, a estrutura final resultante é uma estrutura *ceto*, exatamente igual às descritas na Tabela 5-1. Isso é explicado pelo fato de que, conforme mencionado anteriormente, é necessário a presença de um solvente para a estabilização do composto com cargas separadas (vide Figura 5-3). Usualmente este solvente é polar^{141,142,143,144,146} e geralmente tem uma polaridade alta. Em solventes apolares, a estrutura predominante seria a estrutura neutra, mais estável em fase gasosa.

Um fato importante a ser considerado é que, conforme mencionado anteriormente, o momento de dipolo elétrico medido em benzeno, que é um solvente de momento de dipolo nulo, é mais do que o dobro do momento de dipolo calculado para a estrutura *ceto*. Isto poderia indicar que a estrutura dominante, mesmo em solventes de baixa polaridade, seria a estrutura *eno*.

Essa possibilidade não será descartada e será uma das possíveis hipóteses de trabalho desta tese.

A fim de se obter a estrutura da molécula em sua fase *eno*, vários métodos são sugeridos:

- A utilização de um campo elétrico para modificar estruturalmente a molécula. Esse procedimento foi sugerido por S. R. Marder et alii.¹⁴⁶ Ele consiste em aplicar um campo elétrico entre o grupo doador e o receptor da molécula. Tal método foi usado eficientemente¹⁵⁰ para compostos tipicamente lineares, como $(\text{CH}_3)_2\text{N}-(\text{CH}=\text{CH})_4-\text{CHO}$, mas a utilização de um campo elétrico para promover essa reestruturação nos átomos da molécula dificilmente poderia ser usada com sucesso em compostos não-lineares, como é o caso da molécula de *Dimethylaminoindoaniline*, que é tridimensional.*
- A utilização de um conjunto de cargas pontuais¹⁴³ (juntamente com o método AM1 do pacote MOPAC¹⁵¹) numa disposição perpendicular ao “plano” da molécula. Aí, é necessário que ambos os conjuntos de cargas pontuais (positivo e negativo, a serem colocados respectivamente nos sítios doadores e receptores da molécula) estejam no mesmo plano. De outra forma a molécula se “quebra”, conforme foi observado durante tentativas de otimização por este método para a DIA. A razão para isto é que, conforme mencionado no item anterior, existe um ângulo de cerca de 40° (vide tabela 1-1, para a geometria *ceto* otimizada com MP2/6-31G*) tipicamente entre os planos quinonal e aromático e não seria razoável supor que a interação estérica entre os orto-hidrogênios dos anéis seja obliterada na estrutura *eno*.

5.2.2 Método das Cargas Pontuais.

Para se obter a estrutura com separação de cargas é comum a utilização de um método¹⁵² em que se utilizam cargas pontuais (o método AM1¹⁵¹), mas se posiciona apenas uma carga pontual (de valor $q=+2$ u.a.) a uma distância variável do centro doador de elétrons, no caso em questão, do

* (os ângulos $\theta(\text{C}_3-\text{N}_1-\text{C}_4)$ e $\phi(\text{C}_3-\text{N}_1-\text{C}_4-\text{C}_5)$, por exemplo forçam a molécula a não possuir os anéis quinonais e aromáticos no mesmo plano.

átomo de oxigênio das moléculas por ele estudadas. Esse artifício foi utilizado, mas seus resultados não foram satisfatórios, pois enquanto na região próxima ao íon perturbador a geometria da molécula ficou semelhante à forma *eno*, no lado oposto da molécula a geometria não havia se tornado semelhante à *eno*, em parte por não ser possível utilizar métodos mais precisos de cálculo, como métodos SCF e MP2 e, portanto, não incluir correlação eletrônica.

5.2.3 Método do Próton.

A fim de que seja possível utilizar métodos mais precisos para obtenção desta estrutura *eno*, foi empregado o seguinte procedimento:

1. Coloca-se um próton de controle (Figura 5-4) a uma distância qualquer (tipicamente 1 Å) do átomo de oxigênio da DIA e otimiza-se este sistema com carga +1.
2. Depois de otimizado a geometria do sistema, retira-se o próton e reotimiza-se a molécula, desta vez com carga neutra e com todas as distâncias intermoleculares fixas, ou seja, apenas reotimizando os ângulos internos.
3. É obtida, então, a geometria molecular com um grande valor de BLA, ou seja, a estrutura na fase que, neste trabalho, é chamada de *eno*.
4. Caso se deseje converter lentamente a estrutura *eno* em *ceto*, basta fixarmos a posição do átomo de hidrogênio depois de realizado o passo 1 e apenas aumentarmos a distância deste átomo para o

Figura 5-4: Ilustração do método do próton. Coloca-se um próton a uma distância (pontilhado) do oxigênio.

átomo de oxigênio da DIA e reotimizarmos com estes vínculos no átomo de hidrogênio e com carga +1.

5. Repete-se o passo 2 para esta disposição molecular em questão.

Esse procedimento foi realizado para diversos níveis de cálculo (passos 1,2,3) a fim de se obter a estrutura *eno* da molécula de DIA.

Como resultado o momento de dipolo da estrutura *eno* é aproximadamente o dobro do momento de dipolo da estrutura *ceto*, para cada nível de cálculo (resultados típicos para SCF/STO-3G é de 2.7D para o *ceto* e 7.4D para o *eno*). Ao comparar este dado com os dados experimentais¹⁴² não é difícil conjecturar que a estrutura observada quando dissolvida em benzeno é, na realidade a estrutura *eno*, e não a estrutura *ceto*, como seria esperado.

Também foram otimizadas as estruturas de transição entre as formas *ceto* e *eno* (passos 1-5), conforme descrito na próxima seção.

5.2.3.1 Otimização das Estruturas de Transição.

Ao otimizar as estruturas de transição entre as formas neutra e com separação de cargas, foram obtidos os gráficos das Figuras 5-5 e Figura 5-6

Figura 5-5: Momento de dipolo (à esquerda) e BLA para o DIA em função da distância do próton. Note uma transição abrupta entre 2.0 e 2.5 Å.

para BLA, e momento de dipolo (todos em SCF/STO-3G).

A Figura 5-5 mostra o comportamento do momento de dipolo em função da distância do próton. Existe claramente a definição de dois patamares, um até cerca de 2.4 Å e outro a partir deste valor. Note-se que o momento de dipolo varia bastante para estes dois patamares. Ao se fazer o gráfico do BLA em função da distância do próton observa-se um comportamento semelhante ao do momento de dipolo, e ao se fazer o gráfico do momento de dipolo em função do BLA (Figura 5-6), é obtido um gráfico linear. Conforme mencionado anteriormente, os valores negativos de BLA representam a estrutura *ceto* e positivos a *eno*.

Figura 5-6: Momento de dipolo em função do BLA. Vide texto.

Esses gráficos mostram que existe uma transição abrupta entre as configurações *ceto* e *eno* na região entre 2.35Å e 2.40Å, correspondendo a um deslocamento de 0.05Å, onde observa-se uma mudança significativa em todas as propriedades estudadas. A energia se comporta de forma semelhante ao momento de dipolo.

5.3 Primeiro Pico de Absorção UV e Primeira Hiperpolarizabilidade das Estruturas em Fase Gasosa.

Uma vez tendo sido obtidas as estruturas *ceto* e *eno* no nível MP2*, usando-se a base 6-31g*, procedeu-se o cálculo do espectro eletrônico de absorção em fase gasosa. Na Tabela 5-2 têm-se os valores do primeiro pico de absorção destas estruturas calculados com o programa ZINDO^{32,33} e um CI de 17 orbitais ocupados e 21 orbitais virtuais.

SOLVENTE	Primeiro Pico	Segundo Pico	Terceiro Pico	Quarto Pico
Ciclohexano ¹⁵³	545 (18349 cm ⁻¹)	340	295	270
Ciclohexano ¹⁴²	552 (18116 cm ⁻¹)			
CCl ₄ ¹⁵³	555 (18018 cm ⁻¹)	340	295	
Éter ¹⁵³	568 (17606 cm ⁻¹)	335	295	275
Acetona ¹⁴²	582 (17182 cm ⁻¹)			
Clorofórmio	590 (16949 cm ⁻¹)			
Etanol ¹⁵³	610 (16393 cm ⁻¹)	350	300	275
Álcool Metílico ¹⁴²	612 (16340 cm ⁻¹)			
Água ¹⁴²	668 (14970 cm ⁻¹)			
Isolada (<i>ceto</i>)	21656 cm ⁻¹			
Isolada (<i>eno</i>)	17925 cm ⁻¹			

Tabela 5-2: Resultados Experimentais para o espectro UV de absorção do DIA em solução (em nm). Os números entre parêntesis estão em cm⁻¹. Abaixo encontram-se os valores em fase gasosa (em cm⁻¹).

O espectro em fase gasosa da estrutura *ceto* não corresponde aos dados experimentais em nenhuma situação (nem solventes polares nem apolares). Mesmo com a inclusão de efeito de solvente por meio de cálculos de campo de reação autoconsistente (SCRF)¹⁵⁴, ou mesmo com otimização utilizando-se métodos de SCRF/IPCM¹⁵⁵, não foi possível reproduzir o espectro experimental do DIA em Clorofórmio. A inclusão de efeitos específicos de

* Foram utilizados o Silicon Graphics Onix 2000 e o Cray J90 do LCCA-USP para a realização destes cálculos, com cerca de 283 funções-base, e tomando cerca de 30 dias por cálculo (No Cray, 15 na Silicon).

pontes de hidrogênio revelou-se, também, insuficiente para a explicação do deslocamento batocrômico de mais de 5000 cm^{-1} , deslocamento ademais muito grande em comparação com efeitos específicos de pontes de hidrogênio (tipicamente de 1000 cm^{-1}).

Podemos observar que o primeiro pico de absorção em ciclohexano é de 18349 cm^{-1} , uma diferença de cerca de 3500 cm^{-1} , para o melhor nível de cálculo. Não foi possível reproduzir este resultado com nenhum método SCRF utilizado, conforme descrito anteriormente.

Na Figura 5-7 encontra-se o gráfico do primeiro pico de absorção calculado em função da distância do próton e do BLA. Pode-se observar que, mesmo para solventes apolares como ciclohexano, o BLA da estrutura correspondente seria de mais de $+0.04$, o que já se encontraria na estrutura *eno*. Todos os outros solventes se situam em regiões de BLA ainda mais positivos (onde a estrutura predominante é *eno*). Isto é mais um indicativo que a estrutura dominante, em solução, seria a estrutura *eno*.

Figura 5-7: Primeiro pico de absorção calculado para a molécula de DIA em função da distância do próton (à esquerda) e do BLA (à direita). Valores medidos em solvente são mostrados nas retas coloridas. Vide texto.

Na Figura 5-8 pode-se observar que o espectro do DIA em solventes apolares (benzeno e tetracloreto de carbono) é muito semelhante ao espectro da molécula em sua forma *eno* em fase gasosa.

Estrutura *ceto*

Estrutura *eno*

Figura 5-8: Primeiro pico de absorção do DIA nas estruturas *ceto* (acima) e *eno* (abaixo). Todos os valores em nm. β_{vec} também foram calculados. Vide texto.

Sendo assim, percebe-se que a estrutura *ceto*, além de ter o seu primeiro pico de absorção em fase gasosa mais afastado dos resultados experimentais em solução (Figura 5-7), por se caracterizar¹⁵⁶ por uma transição $n-\pi^*$, se espera que apresente um deslocamento para o azul em solução, ou seja, afastar-se dos resultados experimentais. Já a estrutura *eno* apresenta uma transição $\pi-\pi^*$, e deve portanto apresentar deslocamentos para o vermelho e se aproximar dos resultados experimentais. Na Tabela 5-2a abaixo são mostradas algumas características espectroscópicas e propriedades elétricas de cada estrutura em fase gasosa.

A primeira hiperpolarizabilidade de ambas as estruturas foi calculada usando o método SOS (Sum over States) do pacote ZINDO/CI-S. Resultados típicos foram mostrados no Figura 5-8. Existe uma diferença entre os valores da primeira hiperpolarizabilidade na direção do momento de dipolo (β_{vec}) que chega a ser de um fator de 10 (No caso de cálculos HF/STO-3G). Isso é fácil de entender visto que existe uma grande variação entre os valores medidos da primeira hiperpolarizabilidade para esse composto. Os valores de β_{vec} são geralmente maiores para solventes de maior polaridade. Isto poderia ser uma evidência experimental da existência da forma *ceto*, conforme mencionado anteriormente.

É importante notar que a grande diferença entre as energias de transição da estrutura *eno* e *ceto* (Tabela 5-2a) são observadas sem a inclusão de nenhuma interação direta com solvente no modelo teórico. De fato, é o solvente que promove a estabilização da estrutura *eno* em solução, e este efeito estrutural do solvente é que resulta na grande diferença de energia de transição calculada. Este efeito solvente já é suficiente para explicar o solvatocromismo desta molécula.

	eno	ceto
Momento de dipolo (D)	11.3	5.3
$\beta_{vec}(\text{total}) (*10^{-30} \text{ esu})$	79,75	23,80
$\beta_{vec}(\text{dois n\u00edveis}) (*10^{-30} \text{ esu})$	108,96	37,06
1 ^a Energia de transi\u00e7\u00e3o (cm^{-1})	17925 $\pi-\pi^*$	21656 $n-\pi^*$
2 ^a Energia de transi\u00e7\u00e3o (cm^{-1})	19199 $n-\pi^*$	22849 $\pi-\pi^*$

Tabela 5-2a: Momento de dipolo el\u00e9trico, $\beta_{vec}(\text{total})$, $\beta_{vec}(\text{dois n\u00edveis})$ e as duas primeiras energias de transi\u00e7\u00e3o das estruturas *eno* e *ceto* em fase gasosa. Vide texto.

Pode-se ent\u00e3o concluir que:

- ⇒ Se a estrutura *ceto* for dominante em solu\u00e7\u00e3o quando o solvente for apolar, uma transi\u00e7\u00e3o em torno de 21650 nm (Vide Tabela 5-2) deveria aparecer nestes solventes, no entanto, o primeiro pico detectado se situa em 18349 nm, em Ciclohexano. Sendo a estrutura *ceto* dominante nestes solventes, justificaria esse resultado a presen\u00e7a de um deslocamento de cerca de 3500 cm^{-1} , quando o solvente for apolar.
- ⇒ A hip\u00f3tese mais simples, nos parece, \u00e9 supor que a diferen\u00e7a entre os momentos de dipolo do DIA em suas fases neutra e com separa\u00e7\u00e3o de cargas \u00e9 grande o suficiente para promover a estabiliza\u00e7\u00e3o deste solvente, em sua forma *eno*, independentemente da polaridade do solvente utilizado para solu\u00e7\u00e3o. Restaria verificar se a forma *eno* pode justificar os resultados em solventes polares, o que faremos mais adiante.

5.4 A Escolha do Potencial de Intera\u00e7\u00e3o.

A fim de estudar esta mol\u00e9cula em fase l\u00edquida \u00e9 necess\u00e1rio a defini\u00e7\u00e3o dos seus potenciais intermoleculares, conforme a Equa\u00e7\u00e3o 3-4.

Conforme descrito anteriormente, o potencial intermolecular \u00e9 composto, no caso do potencial de Lennard-Jones com carga, de carga el\u00e9trica(q) e dos par\u00e2metros de Lennard-Jones (ϵ e σ). Os potenciais foram constru\u00eddos da seguinte forma:

- I. Primeiramente escolhem-se os valores de ϵ e σ de potenciais j\u00e1 existentes, principalmente do trabalho de W. Jorgensen¹⁵⁷, por compara\u00e7\u00e3o com mol\u00e9culas cujos potenciais j\u00e1 foram cuidadosamente

estudados. Os potenciais de ambas as estruturas é diferente para esses valores, embora muito semelhante numericamente. Apenas alguns grupos, como o oxigênio e o nitrogênio não se alteram (isto é geralmente verdade, inclusive, para qualquer grupo molecular já estudado). Já os carbonos são muito sensíveis à hibridização (inclusive para os parâmetros ϵ e σ).

- II. Em seguida, foi utilizado o método CHELPG^{87,88,158} para o cálculo das cargas atômicas, em cada estrutura (*eno* e *ceto*), em nível HF/6-311+G*. Foram utilizadas as geometria de MP2/6-31G*. Desta forma foi obtido o conjunto de parâmetros para simulação Monte Carlo. Foram realizados, também, cálculos em níveis intermediários de função-base (6-31G, 6-311G, 6-311+G e 6-311G*) e observou-se a estabilidade dos resultados.

Os resultados para as estruturas *ceto* e *eno* encontram-se na Tabela 5-

3.

Podem-se observar que os átomos de oxigênio e nitrogênio não têm seus parâmetros ϵ e σ modificados entre uma estrutura e outra, visto que estes parâmetros não mudam na literatura para a maioria das situações em que são utilizados.

Já os átomos de carbono e hidrogênio têm os seus parâmetros ϵ e σ modificados, por exemplo, se pertencem ao anel quinonal (anel à esquerda da Figura 5-1a e à direita da Figura 5-1b) ou ao anel aromático (anel à direita do Figura 5-1b ou à esquerda da Figura 5-1a). Para o mesmo carbono na Tabela 5-3 (pertencente aos anéis), podem-se encontrar valores diferentes de ϵ e σ para as estruturas *eno* e *ceto*; ou seja, naturalmente foram levados em conta a hibridização e os vizinhos dos carbonos na escolha dos potenciais, conforme descrito acima.

Átomo	Estrutura <i>eno</i>			Estrutura <i>ceto</i>		
	Carga	ϵ	σ	Carga	ϵ	σ
C1	0.436849	0.066	3.55	0.489711	0.07	3.55
C2	-0.382964	0.076	3.55	-0.41679	0.07	3.55
C3	-0.125381	0.076	3.55	-0.129832	0.07	3.55
C4	0.390569	0.066	3.5	0.369949	0.07	3.55

C5	-0.113586	0.076	3.55	-0.161314	0.07	3.55
C6	-0.373907	0.076	3.55	-0.304382	0.07	3.55
H1	0.184096	0.03	2.42	0.213748	0.03	2.42
H2	0.152443	0.03	2.42	0.146794	0.03	2.42
H3	0.117446	0.03	2.42	0.119421	0.03	2.42
H4	0.186954	0.03	2.42	0.170036	0.03	2.42
N1	-0.639633	0.17	3.25	-0.666889	0.17	3.25
C7	0.520145	0.07	3.55	0.612057	0.066	3.5
C8	-0.174294	0.07	3.55	-0.200747	0.076	3.55
C9	-0.327001	0.07	3.55	-0.313593	0.076	3.55
C10	0.757124	0.07	3.55	0.801086	0.105	3.75
C11	-0.36359	0.07	3.55	-0.346545	0.076	3.55
C12	-0.156876	0.07	3.55	-0.187409	0.076	3.55
H5	0.117275	0.03	2.42	0.117163	0.03	2.42
H6	0.173496	0.03	2.42	0.175276	0.03	2.42
O1	-0.707485	0.21	2.96	-0.636393	0.21	2.96
H7	0.178851	0.03	2.42	0.17563	0.03	2.42
H8	0.149702	0.03	2.42	0.153316	0.03	2.42
N2	-0.299308	0.17	3.25	-0.518993	0.17	3.25
C13	0.055447	0.066	3.5	0.134911	0.066	3.5
C14	0.011799	0.066	3.5	0.061797	0.066	3.5
H9	0.061414	0	0	0.03969	0	0
H10	0.014027	0	0	0.005938	0	0
H11	0.024786	0	0	-0.0009	0	0
H12	0.073325	0	0	0.060128	0	0
H13	0.033029	0	0	0.016383	0	0
H14	0.025249	0	0	0.020754	0	0

Tabela 5-3: Parâmetros de LJ para as estruturas eno e ceto. Vide texto.

Os hidrogênio dos dois grupos dimetil tem seus parâmetros ϵ e σ nulos, enquanto que os dos anéis não tem seus ϵ e σ nulos. Isto ocorre porque inicialmente se consideraram os hidrogênios ligados a carbonos como um grupo único (CH) e se exploraram apenas os parâmetros (q , ϵ e σ) dos carbonos, anulando-se os parâmetros dos hidrogênios. Posteriormente estes grupos CH foram separados e os hidrogênios tiveram seus parâmetros calculados. No estágio atual os anéis aromáticos e quinonais têm seus parâmetros para os hidrogênio definidos, mas os de grupos CH₃ ainda não. No

entanto, não se observaram diferenças significativas entre experimento e simulação que justificasse a inclusão dos parâmetros do hidrogênio no caso específico dos grupos CH₃.

Os parâmetros que são os únicos para cada átomo considerado em cada estrutura são as cargas. Estas, conforme descrito, foram calculadas (e as diferenças observadas) e são originadas da diferença entre os momentos de dipolo das estruturas *eno* (11.33 D em MP2/6-31G*) e *ceto* (5.27 D em MP2/6-31G*). Dessa forma o oxigênio, por exemplo, tem uma carga mais negativa na estrutura *eno* do que na *ceto*. Conseqüentemente a estrutura *ceto* tem o nitrogênio N₂ mais negativo que a estrutura *eno*, visto que ocorre naturalmente um deslocamento de cargas (esquematizado na Figura 5-1b). Tais cargas diferentes serão decisivas na estrutura das moléculas de solvente em torno da molécula de soluto. Os parâmetros para as moléculas de solvente foram obtidos da literatura^{84,157}, e estão expostos na tabela abaixo:

Clorofórmio	q	ε	σ
Cl	-0.045	0.30	3.47
C	-0.050	0.075	3.80
H	0.185	0.00	0.00
Água			
O	-0.834	0.152	3.151
H	0.417	0.000	0.000
Benzeno			
C	-0.115	0.070	3.550
H	0.115	0.030	2.420
CCl₄			
Cl	-0.062	0.266	3.470
C	0.248	0.050	3.800

Tabela 5-3: Potenciais intermoleculares para os solventes. Vide texto.

5.5 A Simulação Monte Carlo.

Todas a simulações a serem apresentadas foram realizadas com o programa DICE⁹¹. A temperatura de simulação é a temperatura ambiente (298.15 K).

Cada estrutura *eno* e *ceto* foi individualmente utilizada com cada solvente, água, clorofórmio, benzeno e tetracloreto de carbono. As densidades

utilizadas foram as densidades^{9, 85} de cada solvente líquido* puro. O número de moléculas de solvente utilizado foi de 343 moléculas para todos os solventes, com exceção do benzeno, em que foram utilizados 216 moléculas.

Inicialmente uma etapa de termalização de cerca de 3000 passos foi realizada e após esta etapa mais 200000 passos Monte Carlo foram realizados a fim de obter as estruturas do líquido para análise.

Figura 5-09: Energia obtida da simulação da estrutura em água.

5.5.1 Funções de Distribuição Radial.

5.5.1.1 Água.

* 0.9966 g/cm³ para água, 0.8990 g/cm³ para Benzeno, 1.5867 g/cm³ para tetracloreto de carbono e 1.1480 g/cm³ para Clorofórmio.

A água é um líquido muito polar, portanto espera-se a formação de pontes de hidrogênio de grande intensidade.

Figura 5-10: RDF entre o anel aromático do DIA e o oxigênio da água. A RDF para o *eno* é a linha sólida enquanto a do *ceto* é a linha tracejada. Vide texto.

Na Figura 5-10 podemos observar a RDF entre os pares formados pelos átomos de carbono que formam o que doravante será chamado de anel aromático formado pelos carbonos C₄, C₅, C₆, C₇ da Figura 5-2, entre outros.

Não existem grandes diferenças entre as duas estruturas, e como apenas a partir de 3 Å é que existe a formação de uma camada de solvatação que termina em torno de 4 Å, aparentemente indiferente à estrutura, deve se

Figura 5-11: RDF entre o anel quinonal do DIA e o oxigênio da água. Vide texto.

tratar da primeira camada de solvatação da água.

O segundo gráfico (Figura 5-11) é a RDF entre o que doravante será chamado de anel quinonal formado pelos carbonos C_1 , C_2 e C_3 entre outros da Figura 5-2. Também aqui não se observa nenhuma estrutura predominante antes de 3 Å, e a maior diferença observada entre este e o gráfico anterior é um pico mais pronunciado existente em todas camadas de solvatação.

As próximas figuras retratam as RDF dos carbono C_8 (Figura 5-12) e C_9 (Figura 5-13) com o oxigênio da água, respectivamente. Também não existe a formação de nada até a primeira camada de solvatação em 3.0 Å, e não existem grandes diferenças entre as estruturas *ceto* e *eno* para ambas as figuras. Ambas as figuras são igualmente muito semelhantes, visto que se tratam de carbonos muito semelhantes, ambos formando grupos CH_3 .

Figura 5-12: RDF entre o C_8 do DIA e o oxigênio da água. Vide texto.

Figura 5-13: RDF entre o C₉ do DIA e o oxigênio da água. Vide texto.

As próximas figuras mostram claramente a formação de pontes de hidrogênio entre a molécula de DIA e as moléculas de água.

Figura 5-14: RDF entre o oxigênio do DIA e o oxigênio da água. Vide texto.

A Figura 5-14 mostra a formação de pontes de hidrogênio entre o oxigênio do DIA e o hidrogênio da água.

Ao se integrar este pico até o primeiro vale, em torno de 3.25 Å, encontra-se um total de 3 pontes para a estrutura *eno* e 2 pontes para a estrutura *ceto*. Esta RDF mostra claramente que a estrutura *eno*, tendo um deslocamento natural de cargas, que torna o oxigênio mais negativo que na estrutura *ceto*, possui também, como consequência, uma ponte de hidrogênio a mais com a água. Note-se, também, que a primeira camada de solvatação se inicia em 3 Å, exatamente como os gráficos anteriores.

A próxima Figura 5-15 mostra a RDF entre o nitrogênio N₁ do DIA e o oxigênio da água. Ao contrário da Figura 5-14, onde o pico da estrutura *eno* é substancialmente maior do que o da estrutura *ceto*, nesta figura a situação se inverte, embora a intensidade do pico da estrutura *ceto* não seja substancialmente maior do que o da estrutura *eno*. O resultado da integração para este caso é de aproximadamente 1.2 para a estrutura *ceto* e 1.0 para a

Figura 5-15: RDF entre o nitrogênio N₁ do DIA e o oxigênio da água. Vide texto.

estrutura *eno*. Embora o número de pontes seja, segundo o cálculo da RDF, maior para a estrutura *ceto*, ambas estruturas teriam cerca de 1 ponte.

Posteriormente, durante o cálculo das pontes de hidrogênio, este fato será levado em conta com mais precisão.

Figura 5-16: RDF entre o nitrogênio N_2 do DIA e o oxigênio da água. Vide texto.

A Figura 5-16 mostra a RDF entre o nitrogênio N_2 do DIA e o oxigênio da água. Neste caso pode-se observar que a estrutura *eno* não forma pontes de hidrogênio, enquanto a estrutura *ceto* forma. O resultado da integração da RDF para a estrutura *ceto* é de cerca de 0.75, o que indicaria a formação de pontes de hidrogênio em 75% das configurações. Este valor será tomado como 1.

O quadro pode ser explicado pela diferença de momento de dipolo entre a estrutura *ceto* e *eno*. Segundo se pode observar na Figura 5-1a e 5-1b, a concentração de cargas negativas na estrutura *eno* causa um aumento da carga negativa do oxigênio, resultando, conforme se pode observar na Figura 5-14, num pico mais pronunciado da RDF entre os oxigênios do DIA e da água; sendo que a estrutura *eno* forma 3 pontes de hidrogênio nesta região enquanto a estrutura *ceto* forma 2 pontes. Já a Figura 5-15 mostra que não existem grandes diferenças na parte intermediária da molécula. Finalmente, a carga negativa que foi para o oxigênio da estrutura *eno* foi retirada da região onde o nitrogênio N_2 é localizado (Vide Figura 5-1b) e, portanto, este nitrogênio ficou mais positivo e isso impediu a formação de pontes na estrutura *eno*, conforme mostra a Figura 5-16. No final, têm-se $3+1+0=4$ pontes na estrutura *eno* e $2+1+1=4$ pontes na estrutura *ceto*, um número igual de pontes no total, mas formados de uma maneira diferente devido à grande diferença de momento de dipolo entre as duas estruturas.

5.5.1.2 Clorofórmio.

As Figuras 5-17 e 5-18 mostram as RDF entre os anéis do DIA e o carbono central do clorofórmio. Ambas as figuras mostram a formação de estruturas a partir de 3.0 Å, com o fechamento da primeira camada de solvatação em torno de 6.5 Å, um valor bem superior em comparação com a água, que fechava a camada de solvatação em 4.0 Å. Isto ocorre dado ao tamanho da molécula do soluto clorofórmio, bem maior que as de água.

No caso da Figura 5-18, tem-se a formação de pequenas oscilações na

Figura 5-17: RDF entre o anel aromático do DIA e o carbono do clorofórmio. Vide texto.

Figura 5-18: RDF entre o anel quinonal do DIA e o carbono do clorofórmio. Vide texto.

RDF da estrutura *eno* em comparação à estrutura *ceto*. Isto indica uma certa subdivisão da camada de solvatação principal em 3 subcamadas, mas sem formação de pontes de hidrogênio na primeira desta subcamada.

As RDF seguintes:

Figura 5-19: RDF entre o carbono C_8 do DIA e o carbono do clorofórmio. Vide texto.

Figura 5-20: RDF entre o carbono C_9 do DIA e o carbono do clorofórmio. Vide texto.

mostram as RDF entre os carbonos C₈ (Figura 5-19) e C₉ (Figura 5-20) do DIA e o carbono central do clorofórmio. As RDF são semelhantes, ambas mostrando a formação de uma camada de solvatação iniciando-se em 3.0 Å e terminando em cerca de 6.5 Å, da mesma forma que as RDF anteriores.

Figura 5-21: RDF entre o oxigênio do DIA e o carbono do clorofórmio. Vide texto.

A Figura 5-21 mostra a RDF entre o oxigênio do DIA e o carbono do clorofórmio. Nota-se a formação de pontes de hidrogênio para ambas estruturas. A integração destas curvas fornece um total de 2.6 pontes para a estrutura *eno* e 2.0 para a estrutura *ceto*. Será arredondado o número total de pontes para a estrutura *eno* em 3.0. Também neste caso o valor de pico da RDF da estrutura *eno* é substancialmente maior do que o equivalente na estrutura *ceto*.

A Figura 5-22 mostra a RDF entre o nitrogênio N₁ da molécula de DIA e o carbono central do clorofórmio. Da mesma forma que para água, a situação do pico se inverte em comparação com a RDF para o oxigênio do DIA. O resultado da integração para essas curvas é de cerca de 0.55 para ambas as estruturas. Também neste caso a diferença entre os picos é pequena em relação à RDF anterior.

Da mesma forma que a Figura 5-16, a Figura 5-23 mostra que no nitrogênio N₂ do DIA para solvente clorofórmio não existe a formação de pontes de hidrogênio. A integração sobre a ponte da estrutura *ceto* revela um total de 0.14, um valor muito pequeno, o que indica que também a estrutura *ceto*, neste

Figura 5-22: RDF entre o nitrogênio N_1 do DIA e o carbono do clorofórmio. Vide texto.

Figura 5-23: RDF entre o nitrogênio N_2 do DIA e o carbono do clorofórmio. Vide texto.

caso, não deve formar pontes, conforme se pode observar, também, na figura. No total, têm-se 4 pontes para a estrutura *eno* e 3 pontes para a *ceto*. Essa diferença entre o clorofórmio e a água deve-se à diferença de momento de dipolo, sendo o da água 1.84 D e o do clorofórmio 1.01 D.

5.5.1.3 Benzeno.

O benzeno possui momento de dipolo nulo, e foi usado como solvente para comparação com os solventes polares já discutidos. Sua molécula é extensa, sendo a maior entre as utilizadas como solvente.

As Figuras 5-24 e 5-25 mostram a RDF entre o anel aromático (e o quinonal) do DIA e o anel carbônico do benzeno. Pode-se observar em ambas as figuras o início da primeira camada de solvatação, ocorrendo em 3.0 Å, e o

Figura 5-24: RDF entre o anel aromático do DIA e os carbonos do benzeno. Vide texto.

Figura 5-25: RDF entre o anel quinonal do DIA e os carbonos do benzeno. Vide texto.

seu final em aproximadamente 7.0 Å, constituindo assim a maior camada de

solvatação encontrada, que é natural devido ao tamanho da molécula do solvente.

Nas Figuras 5-26 e 5-27 estão plotadas as RDF entre os carbonos C₈ e C₉ do DIA e os carbonos do benzeno, respectivamente. Existe uma pequena diferença entre as duas RDF's, mas ambas retratam mais uma vez a camada de solvatação de 4 Å formada pelas moléculas de benzeno.

A Figura 5-28 mostra a RDF entre o oxigênio do DIA e os carbonos do benzeno. Note-se o que poderia ser uma pequena formação de pontes de hidrogênio entre o oxigênio do DIA e os hidrogênios do benzeno. Isto só é

Figura 5-26: RDF entre o carbono C₈ do DIA e os carbonos do benzeno. Vide texto.

Figura 5-27: RDF entre o carbono C₉ do DIA e os carbonos do benzeno. Vide texto.

possível porque foi utilizado um potencial com cargas para o benzeno, onde os hidrogênios têm carga de +0.115 (Tabela 5-3). A integração sob este pequeno primeiro pico fornece 1.0 como resultado, o que pode indicar a formação de apenas 1 ponte de hidrogênio. Este resultado é o mesmo para ambas as estruturas. Isto será mais analisado posteriormente.

A Figura 5-29 mostra a RDF entre o nitrogênio N₁ do DIA e os carbonos do benzeno. A possível formação de pontes de hidrogênio que foi observada na Figura 5-28, do sítio do oxigênio do DIA, não foi observada para o N₁. Posto que a carga deste sítio é menor que a do anterior (carga negativa), é natural que dessa vez o benzeno não aceite as pontes, visto ser também uma molécula apolar. Da mesma forma a Figura 5-30 não apresenta pontes.

Figura 5-28: RDF entre o oxigênio do DIA e os carbonos do benzeno. Vide texto.

Figura 5-29: RDF entre o nitrogênio N_1 do DIA e os carbonos do benzeno. Vide texto.

Figura 5-30: RDF entre o nitrogênio N_2 do DIA e os carbonos do benzeno. Vide texto.

5.5.1.4 Tetracloreto de Carbono.

A molécula de CCl_4 além de ser apolar, como a molécula de benzeno, possui os seus átomos de cloro com parâmetro de carga negativos, ou seja, não deve ser observada a formação de pontes de hidrogênio entre este solvente e o DIA.

Figura 5-31: RDF entre o anel aromático do DIA e o carbono do CCl_4 . Vide texto.

Figura 5-32: RDF entre o anel quinonal do DIA e o carbono do CCl_4 . Vide texto.

Figura 5-33: RDF (de cima para baixo) entre os carbonos C_8 (C_9) do DIA e o carbono do CCl_4 . Vide texto.

As Figuras 5-31 e 5-32 mostram as RDF entre os carbonos (aromáticos e quinonais) do DIA e o carbono do CCl_4 . Ambas mostram o início de uma camada de solvatação em cerca de 3.5 Å e o final em cerca de 8.5 Å. Esta camada é tão grande quanto à do benzeno.

As RDF entre os carbonos C_8 e C_9 e o carbono do CCl_4 estão expostas na Figura 5-33. Mais uma vez são muito semelhantes por se tratarem praticamente do mesmo carbono, com a primeira camada de solvatação iniciando-se em 3.5 Å e terminando em cerca de 7.5 Å.

Na Figura 5-34 está impressa a RDF entre o oxigênio do DIA e o carbono do CCl_4 . Não existem indícios de formação de pontes de hidrogênio neste caso, diferentemente do benzeno e de todos ou outros solventes polares. Dessa forma, como este sítio é o mais forte doador de pontes de hidrogênio, não deve ser formada em nenhum outro lugar da molécula.

Figura 5-34: RDF entre o oxigênio do DIA e o carbono do CCl_4 . Vide texto.

Figura 5-35: RDF entre o nitrogênio N_1 do DIA e o carbono do CCl_4 . Vide texto.

Figura 5-36: RDF entre o nitrogênio N_2 do DIA e o carbono do CCl_4 . Vide texto.

A primeira camada de solvatação inicia-se um pouco antes, em 3.0 Å, terminando em 7.0 Å, com um diâmetro de 4.0 Å, da mesma forma que nas RDF anteriores.

A Figura 5-35 mostra a RDF entre o nitrogênio N₁ do DIA e o carbono do CCl₄. Conforme esperado, não existem evidências de formação de pontes de hidrogênio, e a camada de solvatação repete o que aconteceu para os anéis carbônicos do DIA (Figuras 5-33 a 5-34), ou seja, inicia-se em 3.0 Å e finaliza em cerca de 7.5 Å. O mesmo ocorre para a Figura 5-36, que mostra a RDF entre o nitrogênio N₂ do DIA e o carbono do CCl₄. A diferença mais visível entre as duas RDF é que a RDF para o nitrogênio N₁ é menos definida do que a RDF para o nitrogênio N₂.

Com isto finaliza-se a exposição dos resultados para a função de distribuição radial de pares para a molécula de *Dimethylaminoindoline* em vários solventes.

Agora será analisado a formação de pontes de hidrogênio específicas.

Para resumir, a tabela abaixo mostra o número de coordenação (integração da RDF) para os sítios N₁, N₂, e O :

		O	N ₁	N ₂	Total
Água	eno	3	1	-	4
	ceto	2	1	1	4
Clorofórmio	eno	3	1	-	4
	ceto	2	1	-	3

Tabela 5-3a: Resumo da integração do primeiro pico da RDF (número de coordenação) para água e clorofórmio.

5.6 As Pontes de Hidrogênio

O Cálculo das pontes de hidrogênio foi feito com as configurações geradas a partir das simulações Monte Carlo.

A molécula de DIA é receptora de pontes de hidrogênio em três centros, o O, N₁ e N₂. Cada soluto foi considerado doador de pontes, participando, no caso da água, ambos hidrogênios e o oxigênio da água (2 centros). No caso do clorofórmio, foi considerado doador o grupo CH, assim como o benzeno, que no caso possui seis pares. Já a molécula de CCl₄ não é capaz de doar pontes de hidrogênio.

As pontes de hidrogênio podem ser identificadas energeticamente com uma figura, por exemplo, do histograma de energias:

Figura 5-37: Histograma das energias de todas 343 moléculas de água e do oxigênio do DIA

Observe que existe uma grande concentração de moléculas com energia próxima de zero, o que é natural, pois estas moléculas estão afastadas do oxigênio do DIA (Figura 5-37).

Figura 5-38: Histograma das energias de todas 343 moléculas de água e do oxigênio do DIA ampliado.

Ao se ampliar este gráfico (Figura 5-38), observa-se claramente a existência de duas regiões, uma a partir de -11 kcal/mol até cerca de -6 kcal/mol, e outra a partir de -6 kcal/mol até $+4$ kcal/mol. A primeira região tem energias típicas de pontes de hidrogênio, e é formada por moléculas de água que estão formando pontes. A segunda é formada das outras moléculas do

Figura 5-39: Ilustração da geometria de uma ponte de hidrogênio. d é a distância da ponte e θ é o ângulo da pontes.

líquido, muito mais numerosa, como pode ser visto na Figura 5-37.

Foram tomadas, como pontes de hidrogênio, moléculas que apresentavam energias tipicamente inferiores a -4 kcal/mol, neste caso. Um fator importante a ser considerado, também, são as propriedades geométricas que também são características de pontes de hidrogênio. No caso da água, essas propriedades foram definidas como tendo uma distância da ponte (d da

Figura 5-39) não superior a 4.0 Å e um ângulo (θ na Figura 5-39) não superior a 30°.

A identificação de uma ponte é condicionada a obedecer simultaneamente ao fator geométrico e ao energético, no entanto é observado que pode-se condicionar a ponte unicamente pela geometria e ao mesmo tempo satisfazer o critério de energia. O critério geométrico supracitado satisfaz, também, o critério energético.

Abaixo, na Tabela 5-4, encontra-se o número percentual de pontes por sítio para as estruturas *eno* e *ceto* em água. Pode-se observar que, para o sítio do oxigênio na molécula de DIA, não existe nenhuma configuração que não possua pontes, em ambas estruturas *eno* e *ceto*. O valor que apresenta o maior percentual do número de pontes em cada sítio corresponde exatamente ao valor encontrado pela integração da RDF. Este resultado mostra a distribuição do número de pontes, impossível de ser observado apenas com o cálculo das RDF. Ao se ignorar os valores de cada sítio individual e tomar todas as pontes para cada molécula, tem-se o valor total de pontes por molécula. O valor médio da energia das pontes é de (-7.10 +/- 2.74 kcal/mol) para a estrutura *eno* e de (-4.75 +/- 1.83 kcal/mol) para a estrutura *ceto*. Essas energias são calculadas a partir da energia de Lennard-Jones + coulomb, sem ter sido feito um cálculo quântico.

N° Pontes/sítio.	<i>eno</i>				<i>ceto</i>			
	O	N ₁	N ₂	TOTAL	O	N ₁	N ₂	TOTAL
0	0%	22%	93%	0%	0%	11%	41%	0%
1	3%	70%	7%	2%	22%	81%	57%	1%
2	41%	8%		7%	69%	8%	2%	11%
3	50%			38%	9%			39%
4	6%			44%				40%
5				8%				9%
6				1%				

Tabela 5-4: N° pontes por sítio para a molécula do DIA em água. Valores percentuais.

Abaixo, na Tabela 5-5, são dados os valores do percentual de pontes de hidrogênio, por sítio, considerado para as estruturas *eno* e *ceto* para a molécula de DIA em clorofórmio. É impresso, também o valor total de pontes por molécula. O valor do maior percentual corresponde ao valor da integração

da RDF, com a exceção do sítio O na estrutura *eno*, onde o valor mediano é de duas pontes neste sítio, enquanto a integração fornece precisamente o valor de 2.6, portanto um valor intermediário entre 2 e 3. Foi adotado o valor arredondado de 3 para a integração da RDF. O valor médio das energias das pontes para a estrutura *eno* é de (-5.86 +/- 1.29 kcal/mol) e de (-4.53 +/- 0.93 kcal/mol) para a estrutura *ceto*.

Para o cálculo das pontes em clorofórmio foi adotado um ângulo diferente em relação ao da água, de 41°. Este ângulo foi observado ser o que melhor inclui as pontes com energia abaixo de -4 kcal/mol.

N° Pontes/sítio.	<i>eno</i>				<i>ceto</i>			
	O	N ₁	N ₂	TOTAL	O	N ₁	N ₂	TOTAL
0	0%	61%	97%	0%	2%	42%	79%	1%
1	7%	37%	3%	4%	45%	54%	20%	13%
2	49%	2%		29%	50%	4%	1%	42%
3	44%			50%	3%			33%
4				16%				10%
5				1%				1%

Tabela 5-5: N° pontes por sítio para a molécula do DIA em clorofórmio. Valores percentuais.

A última tabela a ser apresentada é a Tabela 5-6, com cálculo semelhante para a molécula de DIA em benzeno. Convém lembrar que a molécula de benzeno é apolar e não deve formar pontes; de fato, a energia das moléculas que satisfazem os critérios geométricos para as pontes em benzeno é muito baixa (-1.75 +/- 0.76 kcal/mol) e (-2.02 +/- 0.78 kcal/mol) para as estruturas *eno* e *ceto*, respectivamente. Por isso, não serão consideradas realmente pontes por não satisfazer o critério energético.

N° Pontes/sítio.	<i>eno</i>			<i>ceto</i>		
	O	N ₁	N ₂	O	N ₁	N ₂
0	21%	61%	84%	38%	66%	82%
1	37%	31%	16%	37%	31%	16%
2	28%	7%		22%	3%	2%
3	11%	1%		3%		
4	3%					
5				(1 config.)		

Tabela 5-6: N° pontes por sítio para a molécula do DIA em benzeno. Valores percentuais.

Figura 5-40: Função de correlação temporal para o DIA na estrutura *eno* em água. A linha mais fina corresponde aos pontos calculados e a linha mais grossa à melhor interpolação. Vide texto.

5.7 Cálculo do Tempo de Correlação.

O tempo de correlação para cada estrutura em cada solvente foi calculado conforme descrito em capítulos anteriores. A Figura 5-40 mostra a análise do tempo de correlação para a estrutura *eno* em água. Na figura está descrita a equação $C(t)$ utilizada para a interpolação. Neste caso o tempo de correlação τ é:

$$\tau = 0.56 * 1573.49 + 0.32 * 45.22 = 895.62$$

Na Tabela 5-7 pode-se observar o valor de τ para todos os solventes em todas as estruturas. Também foi calculada a percentagem de correlação entre configurações próximas, ao se utilizar o tempo de correlação $\tau=2000$ passos de MC, em todos os solventes. Observe que a maior contaminação entre configurações ocorre para a estrutura *ceo* em água, de 21,15%, o que já é bastante ponderável. Para o tetracloreto de carbono, por exemplo, a contaminação é desprezível.

	<i>eno</i>		<i>ceto</i>	
	τ	% de correlação.	τ	% de correlação.
Água	885,44	15,50	1165,82	21,15
Clorofórmio	60,47	0,02	81,97	0,19
Benzeno	203,65	1,13	287,37	3,26
CCl ₄	34,36	0,001	31,67	$2 \cdot 10^{-5}$

Tabela 5-7: Tempo de correlação (τ) e percentagem de correlação entre configurações próximas. Vide texto.

Figura 5-41: Forma *ceto* (esquerda) e *eno* (direita) em água. Note a formação de um total de 4 pontes de hidrogênio para cada forma, sendo que a água que forma a terceira ponte no oxigênio da estrutura *eno* passa para o nitrogênio do dimetil da estrutura *ceto*.

Figura 5-42: Estrutura *ceto* (esquerda) e *eno* (direita) em Clorofórmio. Note Aqui, também a presença do mesmo número de pontes de quando dissolvida em água. A estrutura *ceto* não apresenta a segunda ponte no oxigênio devido ao reduzido número de pontes (baixo número de coordenação) para esta forma.

Figura 5-43: Estrutura *ceto* (esquerda) e *eno* (direita) em benzeno. Note a formação de uma ponte de hidrogênio entre um hidrogênio do benzeno e o oxigênio do DIA. Vide texto.

Figura 5-44: Estrutura *ceto* (esquerda) e *eno* (direita) do DIA em tetracloreto de carbono. Note a ausência de pontes entre as moléculas.

CAPÍTULO 6 - MOLÉCULAS EM MEIO LÍQUIDO:

RESULTADOS QUÂNTICOS.

Após a simulação e a análise das configurações de supermoléculas, expostas no capítulo anterior, procede-se aos cálculos quânticos destas configurações a fim de se obter o espectro de absorção e a primeira hiperpolarizabilidade na direção do momento de dipolo da molécula de DIA em solução (β_{vec}).

6.1 Análise das moléculas de solvente mais próximas.

Conforme mostra a Tabela 5-3a, usando-se apenas o critério das RDF pode-se obter o número médio de pontes em cada superestrutura. Este número médio, o número de coordenação, calculado com a integração do primeiro pico da RDF, não indica necessariamente o número de pontes dentro de uma configuração específica, segundo critérios geométricos e energéticos, mas apenas um valor médio baseado na formação de estruturas durante toda a simulação.

Pode-se, no entanto, confrontando as Tabelas 5-3a, 5-4 e 5-5, observar que quando se utilizam critérios geométricos e energéticos o número de pontes de hidrogênio por sítio com maior frequência coincide com o número de coordenação obtido com a RDF. Mais precisamente, o número de coordenação deve refletir o valor médio de pontes em toda simulação.

Dessa forma, podem-se gerar superestruturas para cálculos quânticos que incluam a molécula de soluto e as n moléculas mais próximas a um determinado sítio, onde n é o número de coordenação, conforme dado pela Tabela 5-3a. Nem todas as moléculas incluídas serão necessariamente pontes de hidrogênio (segundo critérios geométricos e energéticos), pois, conforme se pode observar nas Tabelas 5-4 e 5-5, existem configurações que possuem menos pontes que o valor médio para cada sítio. Nem necessariamente se incluem, com este procedimento, todas as pontes, pois também existem configurações que possuem um número maior de pontes que o valor médio. Além disto, mesmo para configurações que possuam um número de pontes igual ao valor médio, as moléculas incluídas unicamente pelo parâmetro de

distância do sítio não são necessariamente pontes de hidrogênio, pois falta principalmente o caráter orientacional da ponte.

Mesmo assim, uma análise, usando-se apenas este critério, oferece uma visão do que ocorre com as moléculas mais próximas, que em sua maioria são as pontes de hidrogênio do sistema.

O cálculo quântico da molécula em fase gasosa foi realizado com um tamanho de CI de 17x21, que apresenta a sua primeira transição em 17925 cm⁻¹, para a estrutura *eno* e de 21656 cm⁻¹ para a estrutura *ceto*, as quais serão adotadas como valores padrão.

A partir deste ponto e à medida que se acrescentem moléculas de água, o tamanho do CI aumentará proporcionalmente ao número de elétrons do sistema, preservando-se também a relação entre orbitais ocupados e virtuais.

A Tabela 6-1 abaixo mostra o primeiro pico de absorção do DIA calculado em água, para diferentes sítios. Este valor é a média obtida para as 100 configurações utilizadas. A transição envolvida, conforme pode-se ver na Tabela 5-2a, é do tipo n- π^* para a estrutura *ceto* e π - π^* para a estrutura *eno*. O desvio padrão também foi calculado.

	N ₁	N ₂	O	Total
<i>eno</i>	17852±122	-	17469±127	17385±172
<i>ceto</i>	21512±84	21646±20	21970±174	21898±257

Tabela 6-1: Primeiro pico de absorção do DIA em água para diferentes sítios e total. Vide texto.

Na Tabela 6-2 é calculado o deslocamento (negativo, se para o vermelho) para estes sítios, sendo este deslocamento dado por:

$$\Delta \nu = \nu_{Calc_sol} - \nu_{Calc_gas}, \quad (6-1)$$

onde ν_{Calc_sol} é o primeiro pico de absorção calculado em solução (com a adição de moléculas de soluto no sítio específico), ν_{Calc_gas} é o primeiro pico de absorção calculado em fase gasosa, conforme dado acima. Também na Tabela 6-2 é calculado o desvio percentual em relação ao valor experimental:

$$\Delta \nu(\%) = \frac{\nu_{Calc_sol} - \nu_{Calc_gas}}{\nu_{Exp_sol} - \nu_{Calc_gas}} * 100 \quad (6-2)$$

onde ν_{Exp_sol} é o valor experimental conforme dado pela Tabela 5-2.

	N ₁	N ₂	O	Total
<i>eno</i>	-73 (2,47%)	-	-465(15,43%)	-540(18,27%)
<i>ceto</i>	-144 (2,15%)	-10(0,15%)	+314(-4,70%)	+242(-3,62%)

Tabela 6-2: Desvios solvatocrômicos para o primeiro pico de absorção do DIA em água para diferentes sítios e o total de todos os sítios. Valores negativos representam um deslocamento para o vermelho. Em parêntesis o valor do deslocamento percentual, positivo se o resultado se aproxima do experimental. Vide texto.

A Tabela 6-2 mostra que todos os deslocamentos apresentados pela molécula de DIA em sua forma *eno* em água são para o vermelho. O deslocamento por molécula tem um valor de -73 cm^{-1} para o sítio N₁ e de -155 cm^{-1} /molécula para cada uma das 3 moléculas de água mais próximas do sítio O. Este valor, que representa praticamente o dobro do valor para o sítio N₁, mostra que o sítio O é mais importante para o deslocamento solvatocrômico que o sítio N₁. No total, o deslocamento destas moléculas mais próximas representa pouco mais de 18% do deslocamento solvatocrômico esperado. Este é um valor alto, considerando-se que a molécula de DIA possui cerca de 12 Å de comprimento na sua maior extensão e, portanto, existe um número muito grande de moléculas na sua vizinhança próxima. O papel das moléculas próximas aos sítios eletronegativos é, portanto, muito importante no solvatocromismo total da molécula.

Para a estrutura *ceto* ocorre o fato curioso de um deslocamento para o vermelho com o acréscimo de moléculas próximas aos sítios dos nitrogênios e para o azul com o acréscimo de moléculas próximas ao sítio do O.

O deslocamento para o sítio N₁ chega a ser maior em direção ao vermelho que para a estrutura *eno*, mas como a estrutura *ceto* situa-se, em fase gasosa, muito distante do resultado experimental (teria que apresentar um deslocamento de 6686 cm^{-1}), seu valor percentual é menor que para a estrutura *eno*. O deslocamento observado no sítio N₂ é muito pequeno e pode representar apenas um deslocamento artificial que ocorre devido ao aumento do tamanho no CI incompleto. Devido ao teorema²² de Hylleraas-Undheim-

McDonald, o acréscimo de raízes ao determinante do CI, diminui o valor numérico da energia dos níveis anteriores.

Já o sítio do oxigênio apresenta, quando acrescido de moléculas de água próximas, um forte deslocamento para o azul. Esta diferença entre *eno* e *ceto* é entendida devido à localização¹⁵⁶ das transições $\pi-\pi^*$ e $n-\pi^*$. Para a estrutura *ceto*, a primeira transição é a $n-\pi^*$, enquanto a segunda é a $\pi-\pi^*$. Já para a estrutura *eno*, a mais baixa é a $\pi-\pi^*$, enquanto a segunda transição é a $n-\pi^*$. Sabendo-se que transições $n-\pi^*$ apresentam deslocamentos para o azul em meio líquido (primeira transição da estrutura *ceto*) e que transições $\pi-\pi^*$ sofrem deslocamentos para o vermelho (primeira transição da estrutura *eno*) é natural, portanto, que a estrutura *eno* apresente deslocamentos para o vermelho enquanto a estrutura *ceto* apresente para o azul.

No total, o deslocamento da estrutura *ceto* é para o azul. O deslocamento por molécula para o sítio O é de $+157\text{ cm}^{-1}/\text{molécula}$, o que é muito próximo ao valor encontrado para a estrutura *eno*, de $-155\text{ cm}^{-1}/\text{molécula}$, com o sinal trocado.

Para o solvente clorofórmio, o primeiro pico de absorção é dado na Tabela 6-3. Na Tabela 6-4 são fornecidos os deslocamentos. Pode-se observar que todos os sítios apresentam deslocamento para o vermelho para a estrutura *eno*, com a exceção do sítio N₁ que apresenta um deslocamento para o azul de $+42\text{ cm}^{-1}$. Para a estrutura *ceto* o nitrogênio N₁ apresenta um deslocamento para o vermelho, enquanto o sítio O para o azul. A molécula de clorofórmio induz um deslocamento total para a estrutura *eno* de cerca de -398 cm^{-1} , 40,82% do deslocamento total esperado segundo a Equação 6-2. Este resultado é muito alto em termos percentuais, mas inferior ao valor do deslocamento para a água, de -540 cm^{-1} . Enquanto o deslocamento experimental para a água é de -2955 cm^{-1} , para o clorofórmio é de -975 cm^{-1} , portanto percentualmente o clorofórmio apresenta um deslocamento maior.

	N ₁	N ₂	O	Total
<i>eno</i>	17967±99	-	17539±200	17527±205
<i>ceto</i>	21563±108	-	22126±236	22090±291

Tabela 6-3: Primeiro pico de absorção do DIA em clorofórmio para diferentes sítios e total. Vide texto.

	N ₁	N ₂	O	Total
<i>eno</i>	+42 (-4,31%)	-	-386(39,59%)	-398(40,82%)
<i>ceto</i>	-93 (1,98%)	-	+470(-9,99%)	+434(-9,22%)

Tabela 6-4: Desvios solvatocrômicos para o primeiro pico de absorção do DIA em clorofórmio para diferentes sítios e total. Valores negativos representam um deslocamento para o vermelho. Em parêntesis o valor do deslocamento percentual, positivo se o resultado se aproxima do experimental. Vide texto.

O deslocamento por molécula no caso do clorofórmio é de -129 cm^{-1} /molécula no sítio O da estrutura *eno* e de $+235\text{ cm}^{-1}$ /molécula para a estrutura *ceto*, o que seria aproximadamente o dobro em valor absoluto.

A Figura 6-1 mostra os valores do primeiro pico de absorção de toda a série de 100 configurações para a estrutura *eno*. Note-se que os maiores desvios para o vermelho (valores mais baixos) ocorrem para os sítios O e Total. Também foi calculada a correlação entre as séries de valores do primeiro pico de absorção. Esta correlação fornece uma medida de como flutuações destes valores entre configurações diferentes correlacionam-se entre si. A maior correlação, de 80,34% ocorre entre as séries O e Total. A correlação entre as séries N₁ e total é menor de 66,59%. Todos os valores obtidos para os sítios O e Total apresentam um deslocamento para o vermelho, e o sítio N₁ apresenta alguns pontos com deslocamento nulo ou para o azul, embora sua média seja deslocamento para o vermelho, conforme exposto acima. Isso mostra que o sítio mais influente no deslocamento é o sítio O, que, aliás, apresenta um substancial deslocamento para o vermelho, conforme esperado para esta estrutura.

A Figura 6-2 mostra o mesmo gráfico anterior para a estrutura *ceto*. Note-se a pouca flutuação em torno do valor médio do sítio N₂, que mostra a sua pequena influência no deslocamento até mesmo da estrutura *ceto*. O deslocamento para o vermelho encontrado para esta estrutura com a adição das pontes em N₁ é visto no gráfico, sendo sua seqüência de dados a única que apresenta valores baixos.

Figura 6-1: Valores calculados do primeiro pico de absorção para a estrutura *eno* em água. A correlação entre as séries é mostrada no gráfico. Vide texto.

Figura 6-2: Valores calculados do primeiro pico de absorção para a estrutura *ceto* em água. A correlação entre as séries é mostrada no gráfico. Vide texto.

O sítio O, mais uma vez, se mostra como o de maior influência no valor total das pontes, com uma correlação de 63,51% contra 45,37% para N_1 e apenas -13,17% para N_2 (um valor negativo na correlação indica que a adição das pontes em N_2 tem uma pequena contribuição no sentido contrário à contribuição obtida no Total). Isto também é observado para a estrutura *eno*, só que desta vez o deslocamento provocado pela adição das pontes a esta estrutura provoca um deslocamento para o azul, e não para o vermelho.

A Figura 6-3 mostra o primeiro pico de absorção calculado em clorofórmio para todas as configurações utilizadas para a estrutura *eno*. Também foi calculada a correlação entre as séries. Note-se que a série N_1 exibe um pequeno deslocamento para o azul, e que esta série tem uma correlação de -6,66% com a série Total, ou seja, tem uma pequena contribuição no sentido oposto do comportamento da flutuação da série Total.

Figura 6-3: Valores calculados do primeiro pico de absorção para a estrutura *eno* em clorofórmio. A correlação entre as séries é mostrada no gráfico. Vide texto.

De fato, a série O tem uma grande correlação com a série Total, de 73,12%, e pelo gráfico pode-se observar que ela praticamente acompanha a série Total. Este interessante comportamento da série N_1 é diferente do que ocorre em água, onde a contribuição é no sentido do deslocamento para o vermelho. Em ambos os casos, porém, a série que mais influencia o

Figura 6-4: Valores calculados do primeiro pico de absorção para a estrutura ceto em clorofórmio. A correlação entre as séries é mostrada no gráfico. Vide texto.

comportamento do Total é a série O, que exibe em ambos os casos um substancial deslocamento para o vermelho.

A Figura 6-4, que mostra o resultado para a estrutura ceto em clorofórmio, também é semelhante à Figura 6-2 que mostra o resultado em água. A correlação é de 43,49% para a série N_1 e Total e de 80,76% para a série O e Total. Também neste caso a série N_1 exibe um deslocamento considerável para o vermelho, mas não tem grande correlação com o valor Total, este sim, fortemente correlacionado com a série O, que exibe um deslocamento para o azul. No Total tem-se um deslocamento para o azul.

É interessante observar que ambas as estruturas têm seus primeiros picos de absorção fortemente correlacionados com o sítio O, e menos correlacionados com o sítio N₁ (e, quando ocorre, quase nenhuma correlação com o sítio N₂) em ambos os solventes estudados. O efeito provocado pelo sítio N₁ na estrutura *eno* é, na água para o vermelho e no clorofórmio para o azul, enquanto para a estrutura *ceto* é sempre para o vermelho. No entanto, o efeito dominante é sempre o provocado pelas moléculas próximas ao sítio O, que no caso *eno* é fortemente para o vermelho, e se propaga para o Total, e para a estrutura *ceto* é fortemente para o azul, e propagando-se para o Total também.

As hiperpolarizabilidades β_{vec} foram calculadas com o mesmo tamanho de CI, visto que seus valores são praticamente constantes⁶⁵ para esta molécula a partir de um CI com 100 determinantes, aproximadamente. Dessa forma, foi adotado um tamanho de 13x16 para todos os cálculos, independentemente do tamanho do sistema e da inclusão de moléculas de solvente. Para comparação, o valor em estado gasoso é de:

$$\beta_{vec} = 79,75 * 10^{-30} esu (eno)$$

$$\beta_{vec} = 23,80 * 10^{-30} esu (ceto)$$

Estes valores foram calculados usando-se todas as transições para o tamanho de CI supracitado no programa ZINDO.

Na Tabela 6-5 é mostrada a primeira hiperpolarizabilidade de dipolo (β_{vec}) da estrutura *eno* em água. O número utilizado de moléculas de solvente é igual ao do cálculo do primeiro pico de absorção (vide Tabela 5-3a). Todos os valores aqui para a molécula *eno* exibem um aumento da primeira hiperpolarizabilidade, com a exceção do sítio O. A adição de moléculas de soluto próxima ao sítio N₁ contribui para o aumento da primeira hiperpolarizabilidade provavelmente devido à adição de componentes transversais à molécula de soluto e, também, ao aumento da nuvem eletrônica entre os grupos doador e receptor da molécula de soluto (veja na Figura 5-41). Já a relativa diminuição da primeira hiperpolarizabilidade considerando o sítio O pode ser explicada com a estabilização das cargas negativas que estão presentes no sítio O da molécula de DIA. O resultados total, é, no entanto, de um pequeno aumento na primeira hiperpolarizabilidade da estrutura *eno*.

	N ₁	N ₂	O	Total
<i>eno</i>	81,65±2,43	-	78,10±3,26	80,21±5,02
<i>ceto</i>	22,05±1,27	19,97±2,02	23,82±2,77	21,22±6,19

Tabela 6-5: Primeira hiperpolarizabilidade na direção do momento de dipolo (β_{vec}) do DIA em água para diferentes sítios e total. Valores em 10^{-30} esu. Vide texto.

Para a estrutura *ceto* pode-se observar que a contribuição das moléculas de solvente mais próximas ao sítio N₂ é no sentido de diminuir o valor da primeira hiperpolarizabilidade. Isto também pode ser compreendido devido à estabilização de cargas. O sítio O produz, com a inclusão de pontes de hidrogênio, um quase imperceptível aumento da primeira hiperpolarizabilidade. Já o sítio N₁ mostra também uma redução na primeira hiperpolarizabilidade, o que é muito diferente do que ocorre para a estrutura *eno*. No total, o valor da primeira hiperpolarizabilidade diminui com a adição das pontes para a estrutura *ceto*.

Na Tabela 6-6 estão expostas as primeiras hiperpolarizabilidades da molécula de DIA em clorofórmio. Para a estrutura *eno* pode-se observar que a primeira hiperpolarizabilidade do DIA em clorofórmio aumenta com a adição das moléculas próximas em qualquer sítio. O sítio N₁ tem um aumento por molécula de $0,006 \cdot 10^{-30}$ esu/molécula, enquanto o sítio O tem um aumento por molécula de aproximadamente $0,5 \cdot 10^{-30}$ esu/molécula. No total o aumento por molécula é de $0,83 \cdot 10^{-30}$ esu/molécula, ou seja, substancialmente maior do que a contribuição individual de cada ponte em cada sítio. Este resultado é diferente daquele da água, pois no caso anterior a contribuição das moléculas próximas ao sítio O é negativa, enquanto neste caso do clorofórmio é não apenas positiva mais bastante significativa. É importante lembrar que o maior valor medido para a primeira hiperpolarizabilidade do DIA foi observado em clorofórmio ($106 \cdot 10^{-30}$ esu), embora não fora medido em água para realizar-se uma comparação com os valores aqui calculados.

	N ₁	N ₂	O	Total
<i>eno</i>	79,81±2,92	-	81,23±2,21	83,08±3,90
<i>ceto</i>	22,80±0,99	-	26,59±2,45	26,95±3,08

Tabela 6-6: Primeira hiperpolarizabilidade na direção do momento de dipolo (β_{vec}) do DIA em clorofórmio para diferentes sítios e total. Valores em 10^{-30} esu. Vide texto.

Para a estrutura *ceto*, a contribuição da molécula de clorofórmio no sítio N₁ resulta em uma surpreendente diminuição da primeira hiperpolarizabilidade, apesar de que, como pode ser observado na Tabela 6-4, a adição de moléculas de clorofórmio ao sítio N₁ provoca um deslocamento para o vermelho, que naturalmente produz um aumento no valor da primeira hiperpolarizabilidade. Já a adição de moléculas próximas ao sítio O produz um forte aumento da hiperpolarizabilidade por molécula, de cerca de $1.40 \cdot 10^{-30}$ esu/molécula. No total, o aumento por molécula é de cerca de $1.05 \cdot 10^{-30}$ esu/molécula, menor que o aumento provocado pela adição de moléculas ao sítio O, mas de valor relativo grande quando comparado aos da estrutura *eno*.

Figura 6-5: Valores calculados da primeira hiperpolarizabilidade da estrutura *eno* em água. A correlação entre as séries é mostrada no gráfico. Vide texto.

No entanto, mesmo com a adição das pontes, o valor da primeira hiperpolarizabilidade é substancialmente inferior àquela medida experimentalmente, conforme descrito na Figura 5-1, de cerca de $106 \cdot 10^{-30}$ esu. Este valor, no entanto, é próximo ao da estrutura *eno*, o que pode indicar a predominância desta estrutura em clorofórmio, de acordo com os dados medidos da primeira hiperpolarizabilidade.

A Figura 6-5 mostra o valor de primeira hiperpolarizabilidade da estrutura *eno* em água. O valor em fase gasosa, de $79,75 \cdot 10^{-30}$ seu, é maior que algumas configurações que ocorrem em todos os sítios considerados. Note-se que a correlação maior ocorre, mais uma vez, entre o oxigênio e o valor Total, de 73,59%, contra um valor de 57,37% para o nitrogênio. No entanto, a Tabela 6-5 mostra claramente que a adição de moléculas de água ao sítio O efetivamente diminui a primeira hiperpolarizabilidade, enquanto ao sítio N₁ a aumenta. Na Figura 6-5 pode-se observar que quando a linha preta (Total) atinge valores altos, é geralmente acompanhada da linha azul (N₁), ou seja, efetivamente, o valor total médio das RDF para β ocorre em pontos mais elevados quando N₁ contribui favoravelmente com as pontes de hidrogênio.

Os resultados para a estrutura *cefo* (Figura 6-6) mostram também que a maior correlação existe entre o sítio O e Total, de 68,54%, contra valores abaixo de 30% para os outros sítios. Os maiores valores da primeira hiperpolarizabilidade, neste caso, são provocados pelo sítio O, que contribui decisivamente para um aumento da hiperpolarizabilidade em água, mas que não compensa a perda decorrente da adição das moléculas em outros sítios. No caso da estrutura *eno* o que ocorre é exatamente o contrário, com o sítio N₁ sendo decisivo para o aumento no valor de β_{vec} no total. Dessa forma, tanto para o espectro como para β_{vec} a adição de moléculas ao sítio O é muito importante, e no espectro esta adição provoca um deslocamento para o vermelho na estrutura *eno* e para o azul na estrutura *cefo*. No caso da primeira hiperpolarizabilidade, para a estrutura *cefo* o mesmo ocorre, sendo o sítio O o mais importante para a definição do valor de β_{vec} , embora que os outros sítios anulem esta contribuição positiva no valor de β_{vec} provocada pelo sítio O. Para a estrutura *eno*, apesar da flutuação da série O correlacionar-se melhor que a do N₁ com o total, o valor de β_{vec} é substancialmente aumentado com a adição

Figura 6-6: Valores calculados da primeira hiperpolarizabilidade da estrutura ceto em água. A correlação entre as séries é mostrada no gráfico. Vide texto.

de pontes à N_1 e que é decisivo para o aumento no valor de β encontrado para a estrutura *eno* em solução.

A Figura 6-7 mostra os valores calculados da primeira hiperpolarizabilidade da estrutura *eno* em clorofórmio para todas as séries. A correlação neste caso é de 60,64% para o sítio N_1 e 32,64% para o sítio O. Note-se que, neste caso, diferentemente do que ocorre para a água, tanto o sítio N_1 como o O provocam um aumento de β , quando acrescentados as suas moléculas próximas.

Neste caso o sítio predominante é o N_1 e não o O. Isto é muito diferente do que ocorre até mesmo para o primeiro pico de absorção em clorofórmio, que apresenta forte correlação de O com Total. As correlações são de 60,64% para a série N_1 com a Total e de 32,64% da série O com a série Total. Isto mostra um comportamento diferente do primeiro pico de absorção e da primeira hiperpolarizabilidade em clorofórmio para estrutura *eno*.

Figura 6-7: Valores calculados da primeira hiperpolarizabilidade da estrutura *eno* em clorofórmio. A correlação entre as séries é mostrada no gráfico. Vide texto.

Figura 6-8: Valores calculados da primeira hiperpolarizabilidade da estrutura *ceto* em clorofórmio. A correlação entre as séries é mostrada no gráfico. Vide texto.

A Figura 6-8 mostra os resultados para a estrutura *ceto*. A situação repete o que é observado em outras séries, ou seja, a correlação predominante

é da série O com a série Total, de 80,76%, enquanto da série N₁ com Total é de 43,49%. Esta correlação maior com o sítio O provoca um aumento da primeira hiperpolarizabilidade, visto que a adição de moléculas ao sítio N₁ provoca uma efetiva redução de β .

Para a primeira hiperpolarizabilidade β_{vec} , pode-se observar que o solvente clorofórmio leva a um comportamento diferente do observado no solvente água, pois o acréscimo de moléculas ao sítio O para a estrutura *eno* em água provoca uma diminuição de β , enquanto em clorofórmio provoca um aumento de β . O sítio N₁ provoca sempre um aumento de β , mas no Total o solvente clorofórmio provoca um aumento maior na primeira hiperpolarizabilidade. Além disto, existe uma mudança no padrão de correlação entre as séries para a primeira hiperpolarizabilidade da estrutura *eno* em clorofórmio, que correlaciona melhor N₁ com Total do que O com Total. Este padrão é observado em todas as outras análises, inclusive da primeira hiperpolarizabilidade da estrutura *ceto* em clorofórmio. Este fato aparentemente só contribui para o melhor desempenho de β em clorofórmio em relação à água, de 83,08 contra 80,21 em água, na média. Este valor, inclusive é o inverso do que ocorre para o primeiro pico de absorção, onde a água produz um deslocamento em valor absoluto maior, de -540 cm^{-1} contra -398 cm^{-1} em clorofórmio.

6.2 Análise das Pontes de Hidrogênio.

Conforme exposto no capítulo anterior, o cálculo do número das pontes de hidrogênio foi realizado utilizando-se critérios geométricos e energéticos (com energias calculadas classicamente) e a partir daí é possível calcular quânticamente o efeito destas pontes no deslocamento solvatocrômico e na primeira hiperpolarizabilidade (que, diferentemente das RDF, as moléculas não são apenas mais próximas aos sítios receptores de pontes, mas também têm de satisfazer critérios angulares e energéticos). A porcentagem de pontes em cada sítio pode ser vista nas Tabelas 5-4 (água) e 5-5 (clorofórmio). Como foram utilizadas 100 configurações para o cálculo do efeito solvente, toma-se o valor numérico percentual destas tabelas como valor total utilizado.

A Tabela 6-7 mostra o primeiro pico de absorção da estrutura *eno* com a presença das pontes de hidrogênio da água para diferentes sítios. O número de pontes em cada sítio está marcado na parte esquerda da tabela.

	N ₁	N ₂	O	Total
1	17824±124	17990±29	17741±106	17816±14
2	17835±52		17485±176	17479±110
3			17415±107	17400±248
4			17398±89	17341±140
5				17245±138
6				17585±0

Tabela 6-7: Primeiro pico de absorção da estrutura *eno* com as pontes de hidrogênio da água para diferentes sítios e total. A transição é $\pi-\pi^*$. Vide texto.

A Tabela 6-8 mostra o desvio solvatocrômico do primeiro pico de absorção da Tabela 6-7 em relação aos valores do estado fundamental calculado (ver acima). Todos os desvios são para o vermelho para a estrutura *eno*, com a exceção do sítio N₂, que possui um número pequeno de configurações, (ver Tabela 5-4), de apenas 7% das configurações, que são bastante improváveis, visto que o cálculo das RDF não aponta a presença de nenhuma estrutura em torno deste sítio na região das pontes de hidrogênio, conforme exposto no capítulo anterior.

A Tabela 6-8 também mostra que o deslocamento solvatocrômico para o sítio N₁ assume seu maior valor com apenas uma ponte de hidrogênio, e o acréscimo de outra ponte de hidrogênio enfraquece o deslocamento para o vermelho. O sítio O apresenta um comportamento diferente, e à medida que mais pontes de hidrogênio são acrescentadas, aumenta também o deslocamento para o vermelho. No total, comportamento semelhante é também encontrado, mas para seis pontes de hidrogênio (presente apenas em 1% das configurações), e no caso específico deste cálculo o deslocamento não segue o padrão de aumento e diminui para um valor compatível com algo entre 1(uma) e 2(duas) pontes de hidrogênio. No caso de um total de 5 pontes de

hidrogênio, que tanto pode ser composto por 2(duas) pontes de hidrogênio no sítio N₁ com a adição de 3 pontes no sítio O; quanto por 1(uma) ponte no N₁ e 4 no O, o deslocamento é, em média de -680 cm^{-1} , aproximadamente 23,01% do deslocamento total necessário à reprodução do valor experimental. Os valores médios de cada configuração foram calculados ponderando-se os deslocamentos, para um determinado número de pontes, com a percentagem de configurações sobre esse total de pontes. No caso da existência de configurações sem pontes de hidrogênio, o valor médio é substancialmente reduzido, como pode ser visto para o valor médio de N₂, que é de +4,55 na média. Esses valores médios são próximos aos valores da Tabela 6-2, da média dos deslocamentos das moléculas próximas segundo as RDF. Para o sítio N₁, o valor da RDF é de -73 cm^{-1} e de -78 cm^{-1} para a média das pontes. Para o sítio O é de -465 cm^{-1} para as RDF, e de -325 cm^{-1} para a média das pontes, o que é significativamente menor. Para os valores totais RDF é de -540 cm^{-1} e -548 cm^{-1} para as pontes de hidrogênio.

Ao se utilizarem 4 moléculas como total de pontes de hidrogênio, obtém-se um valor de deslocamento maior do que quando se utilizam as moléculas mais próximas (seção anterior, que também usa 4 pontes), no entanto ambos valores são semelhantes. No caso das 3 pontes do sítio O o valor das RDF é maior do que qualquer número utilizado de pontes, e no caso do N₁, ao contrário, o valor das RDF é menor do que esse número. Dessa forma, pode-se concluir que a orientação característica das pontes de hidrogênio não é necessária para causar um grande deslocamento quando presente no sítio O, mas é necessária para se obter um grande deslocamento para o vermelho no sítio N₁. Vale a pena observar, no entanto, que o acréscimo de um total de 5 pontes de hidrogênio provoca um deslocamento que é cerca de 25% superior ao total das RDF, que corresponderia a um total de 4 pontes.

	N ₁	N ₂	O	Total
1	-101(3,41%)	+65(-2,20)	-184(6,23%)	-109(3,69%)
2	-90(3,04%)		-440(2,71%)	-446(15,09%)
3			-510(17,26%)	-525(17,77%)
4			-527(17,83%)	-584(19,76%)
5				-680(23,01%)
6				-340(11,51%)
média	-78(2,64%)	+4,55(0,15%)	-325(11,0%)	-548(18,53%)

Tabela 6-8: Desvios solvatocrômicos para o primeiro pico de absorção da estrutura eno com as pontes de hidrogênio da água para diferentes sítios e total. Valores negativos representam um deslocamento para o vermelho. Em parêntesis o valor do deslocamento percentual, positivo se o resultado se aproxima do experimental. Vide texto.

A Tabela 6-9 mostra o primeiro pico de absorção para a estrutura ceto com as pontes da água.

	N ₁	N ₂	O	Total
1	21499±80	21637±14	22071±128	22162±0
2	21414±41	21613±20	21934±168	21928±174
3			21941±87	21881±208
4				21841±303
5				21985±230

Tabela 6-9: Primeiro pico de absorção do estrutura ceto com as pontes de hidrogênio da água para diferentes sítios e total. A transição é $n-\pi^*$. Vide texto.

A Tabela 6-10 mostra o desvio solvatocrômico do primeiro pico de absorção da Tabela 6-9 em relação aos valores do estado fundamental calculado (ver acima). As pontes de hidrogênio dos sítios N₁ e N₂ mostram um deslocamento para o vermelho, que se acentua com o acréscimo de pontes de hidrogênio. No caso do sítio O e Total, o deslocamento é para o azul, havendo diminuição do deslocamento com o acréscimo das pontes até a última ponte. O maior deslocamento para o vermelho encontrado ocorre com o acréscimo de pontes de hidrogênio ao sítio N₁, com um valor médio de -146 cm^{-1} , o que corresponde a 2,19% do deslocamento para o vermelho total. Os

deslocamentos para o azul, no entanto, são maiores e ocorrem para o sítio O e se propagam para o total das pontes.

	N ₁	N ₂	O	Total
1	-157(2,35%)	-19(0,28%)	+415(-6,21%)	+506(-7,57%)
2	-242(3,62%)	-43(0,64%)	+278(-4,16%)	+272(-4,07%)
3			+285(-4,26%)	+225(-3,37%)
4				+185(-2,77%)
5				+329(-4,92%)
média	-146(2,19%)	-12(0,17%)	+309(-4,62%)	+226(-3,39%)

Tabela 6-10: Desvios solvatocrômicos para o primeiro pico de absorção da estrutura ceto com as pontes de hidrogênio da água para diferentes sítios e total. Valores negativos representam um deslocamento para o vermelho. Em parêntesis o valor do deslocamento percentual, positivo se o resultado se aproxima do experimental. Vide texto.

O maior deslocamento para o azul ocorre com uma ponte no total. Poder-se-ia supor que uma ponte no total seria predominantemente formada pela ocorrência de uma única ponte no sítio O, mas isto não é necessariamente verdadeiro. A ocorrência de uma ponte no sítio O para uma determinada configuração não impede a ocorrência de pontes nos outros sítios, mas esta configuração sem as outras pontes é computada no deslocamento para o azul de +415 cm⁻¹ de uma ponte no sítio O. A configuração total de uma ponte necessita, além disto, da não ocorrência de outras pontes para a determinada configuração em outros sítios, e esta condição especial (ver Tabela 5-4) só ocorre para apenas 1% das configurações, não determinando, ainda, um valor estatisticamente aceitável de configurações neste caso.

Os deslocamentos médios para a RDF são da (Tabela 6-2) -144 cm⁻¹ para o sítio N₁, -10 cm⁻¹ para o sítio N₂, +314 cm⁻¹ para o O e +242 cm⁻¹ para o total das moléculas próximas segundo o número de coordenação. O valor médio do deslocamento provocado pelas pontes no sítio N₁, de -146 cm⁻¹ é bastante próximo ao valor RDF, e o do sítio N₂ também. O mesmo ocorre para O e Total, mostrando que tipicamente as moléculas próximas, independentemente de satisfazerem critérios energéticos e geométricos (principalmente orientacional) de pontes de hidrogênio se portam, para cálculos

de espectro, da mesma forma que pontes de hidrogênio no seu valor médio ponderado. No entanto, é importante observar que as pontes em N_1 e N_2 provocam deslocamentos para o vermelho bastante substanciais. Estes deslocamentos, superiores aos causados pelas médias das RDF, indicam que as pontes que são responsáveis diretamente pelos deslocamentos para o vermelho, aumentam esse mesmo deslocamento com o acréscimo de número de pontes. No caso do sítio O o deslocamento é para o azul, e as pontes também contribuem de forma decisiva para estes deslocamentos, embora que, uma vez retirado o valor de 1 ponte (que é estatisticamente desprezível) o deslocamento médio provocado pelas pontes fica bem inferior ao valor médio das RDF. Isto indicaria que não são necessariamente as pontes, que contribuem para um maior deslocamento para o vermelho, mas as outras moléculas próximas.

A Figura 6-9 acima mostra o deslocamento médio encontrado nas tabelas anteriores por molécula em função do número de pontes encontrado para cada sítio. Na parte superior à esquerda encontra-se o gráfico para o sítio N_1 , que apresenta uma natural diminuição do deslocamento por molécula. Na parte superior à direita encontra-se o gráfico para o sítio N_2 . Apenas uma ponte existe para a estrutura *eno*, e o seu deslocamento é positivo. Para a estrutura *ceto*, aparentemente se atinge uma estabilização no deslocamento por molécula, mas o número total de pontos no gráfico (2) é insuficiente para se tecerem conclusões. Na parte inferior à esquerda e à direita, respectivamente, encontram-se os resultados para os sítios O e Total. Em ambos os casos a estrutura *ceto* mostra um deslocamento por molécula positivo (para o azul) e com tendência à estabilização. Já a estrutura *eno* mostra deslocamentos negativos (para o vermelho). Ao se retirarem a contribuição do primeiro ponto no gráfico para o sítio O da estrutura *eno* (inferior à esquerda, linha sólida) e os pontos dos extremos do gráfico para o sítio Total (inferior à direita, linha sólida), que não possuem número significativos de pontos para análise, ocorre uma tendência para a estabilização da contribuição por pontes em um determinado valor para Total em torno de $-121 \text{ cm}^{-1}/\text{molécula}$, com uma curva tipicamente de decaimento exponencial. Para o sítio O não existe uma tendência clara, possivelmente pelo baixo número de pontos.

Dessa forma, pode-se concluir que a estrutura que apresenta um valor do primeiro pico de absorção mais compatível com os resultados experimentais (Tabela 5-2) é a estrutura *eno*. A estrutura *ceto* apresenta um valor, para a transição correspondente ao primeiro pico de absorção, muito alto quando comparado à estrutura *eno*. Além disto, a adição de pontes de hidrogênio provoca na estrutura *eno* sempre um deslocamento para o vermelho, bastante acentuado para o sítio O. Este valor é naturalmente predominante e se propaga para o valor total. Com a adição das pontes, chega-se a um deslocamento máximo de 23,01% do deslocamento esperado. O valor médio com a adição das pontes é de 18,53%, valor muito semelhante aos 18,27% do deslocamento provocado pela média das estruturas encontradas na integração das RDF.

Para a estrutura *ceto* é observado um grande deslocamento para o vermelho, quando são adicionadas pontes aos sítios de nitrogênios, mas esse deslocamento é cancelado com a adição de pontes ao sítio O, que predomina, e causa no valor Total um deslocamento resultante para o azul. O deslocamento percentual é de -3,39 para a média do Total das pontes, na direção do azul. Esse resultado mostra claramente que, além de estar bastante longe do resultado experimental, é clara a tendência de um deslocamento para o azul com a adição do meio líquido, o que mostra evidências de que a estrutura *eno* é responsável pela cor característica da molécula de *Phenol Blue* em solução.

Na Tabela 6-11 são mostrados os valores da primeira hiperpolarizabilidade da estrutura *eno* com as pontes de hidrogênio.

Para o sítio N_1 , existe um aumento da primeira hiperpolarizabilidade com a adição de pontes, aumento este que aparentemente estabiliza com a adição de uma única ponte. O valor de β é maior que o valor médio para as RDF, de 81,65, mostrando claramente que as pontes de hidrogênio, em específico, são

Figura 6-9: Deslocamento médios por molécula para as pontes de hidrogênio formados pelas moléculas de DIA e das águas durante a simulação. O gráfico na parte superior à esquerda mostra os resultados para o sítio N_1 . Na parte superior à direita os resultados para N_2 . Na parte inferior à esquerda e à direita encontram-se os resultados para O e Total, respectivamente. Todos valores em cm^{-1} . Vide texto.

capazes, neste caso, de contribuir decisivamente para o aumento do β . O sítio N_2 apresenta uma diminuição no valor de β , embora este sítio não se apresenta

como receptor de pontes segundo as RDF. Para o sítio O existe uma diminuição do valor de β em relação ao valor em estado gasoso, de $79,75 \cdot 10^{-30}$ esu. Essa redução também é encontrada para o valor médio das RDF, de $78,10 \cdot 10^{-30}$ esu, que é menor do que $78,84 \cdot 10^{-30}$ esu, o valor de β para as 3 pontes. Dessa forma pode-se concluir que as pontes não exercem nenhum efeito específico no deslocamento frente apenas às moléculas próximas para o sítio O.

No total, o valor da primeira hiperpolarizabilidade exibe um salto quando se passa de 2(duas) pontes no Total para 3 pontes, possivelmente porque a adição de 3 pontes inclui um grande número de pontes adicionadas ao sítio N_1 . Nos valores totais não se chega a um valor tão favorável como quando se adicionam pontes apenas ao sítio N_1 . O valor da RDF, de $80,21 \cdot 10^{-30}$ esu é compatível com o valor de 3 ou 5 pontes. Um máximo em Total ocorre para 4 pontes (o valor de $85,02 \cdot 10^{-30}$ esu de 6 pontes é estatisticamente irrelevante, visto que representa o cálculo sobre apenas 1(uma) configuração), com $81,84 \cdot 10^{-30}$ esu, valor superior ao encontrado para a média segundo RDF. Dessa forma, a adição de pontes contribui decisivamente para o aumento de β , muito provavelmente por conta das pontes no sítio N_1 .

	N_1	N_2	O	Total
1	$82,48 \pm 1,93$	$77,91 \pm 1,33$	$76,23 \pm 0,73$	$76,74 \pm 0,09$
2	$82,46 \pm 2,59$		$77,46 \pm 3,10$	$76,24 \pm 2,93$
3			$78,84 \pm 2,42$	$80,52 \pm 3,58$
4			$78,19 \pm 2,25$	$81,84 \pm 3,47$
5				$80,47 \pm 5,77$
6				$85,02 \pm 0$
média	81,88	79,63	78,17	80,77

Tabela 6-11: Primeira hiperpolarizabilidade na direção do momento de dipolo (β_{vec}) da estrutura *eno* com as pontes de hidrogênio da água para diferentes sítios e total. Valores em 10^{-30} esu. Vide texto.

Para a estrutura *ceto*, os valores de β estão expostos na Tabela 6-12. A adição de pontes ao sítio N_1 , neste caso, diminui o valor de β , tendência esta

confirmada com o aumento do número de pontes. A adição de pontes ao sítio N₂ reduz ainda mais o valor da primeira hiperpolarizabilidade. Apenas a adição de pontes ao sítio O efetivamente causa um aumento da primeira hiperpolarizabilidade, e apenas para um total de 2(duas) pontes. Dessa forma, pode-se concluir que as pontes não contribuem positivamente para o aumento do β . No Total, β diminui com o aumento do número de pontes e o valor máximo ocorre para uma ponte no Total, e, neste caso, é estatisticamente irrelevante. O máximo ocorre para 2(duas) pontes.

	N ₁	N ₂	O	Total
1	22,11±1,18	19,40±1,79	23,46±1,46	25,06±0
2	19,64±2,15	18,54±3,74	24,42±2,34	24,47±1,88
3			22,74±3,73	22,94±4,48
4				22,56±3,65
5				20,29±5,78
Média	22,10	21,19	24,06	22,74

Tabela 6-12: Primeira hiperpolarizabilidade na direção do momento de dipolo (β_{vec}) da estrutura *ceto* com as pontes de hidrogênio da água para diferentes sítios e Total. Valores em 10⁻³⁰ esu. Vide texto.

Dessa forma, pode-se concluir que a adição de pontes de hidrogênio aumenta de maneira geral o valor da primeira hiperpolarizabilidade da estrutura *eno* mas diminui o da estrutura *ceto* em água.

A estrutura *eno* tem seu valor de β aumentado quando se incluem especificamente as pontes ao sítio N₁, enquanto inclusões de pontes no sítio O diminui β em relação ao valor em estado gasoso, embora apresente tendência de aumento com o do número de pontes.

A estrutura *ceto* mostra uma diminuição no valor de β com tendência de queda maior com adição posterior de mais pontes para todos os sítios, com a exceção do sítio O, que atinge um máximo para 2 pontes e propaga isto no valor Total. Esta tendência é contrária a exibida pela estrutura *eno*, mas a estrutura *eno* mostra claramente uma tendência de aumento na primeira hiperpolarizabilidade com a adição das pontes, enquanto a estrutura *ceto* mostra uma diminuição. Isto somado ao fato de que o valor absoluto da

primeira hiperpolarizabilidade é substancialmente maior para a estrutura *eno* do que para a estrutura *ceto* permite-nos concluir que os valores grandes da primeira hiperpolarizabilidade ocorrem apenas na estrutura *eno*, e a presença do solvente apenas contribui para este aumento, embora de forma menos decisiva que a modificação da estrutura causada pela presença do próprio solvente.

Em suma, pode-se concluir que, de fato, o principal efeito do solvente é induzir a estabilização da estrutura *eno* em solução. Esta estabilização é possível tanto em solventes polares quanto em apolares, dado que o momento de dipolo da estrutura *eno* é o dobro do momento de dipolo da estrutura *ceto*. Essa grande diferença de momento de dipolo resulta numa energia de estabilização que torna possível a existência da estrutura *eno* mesmo em solventes apolares.

Com a inclusão do efeito solvente explicitamente, é possível observar que a transição $\pi-\pi^*$ da estrutura *eno* se desloca para o vermelho devido ao efeito das moléculas próximas ou das pontes de hidrogênio. A transição $n-\pi^*$ da estrutura *ceto* se desloca, no caso, em direção ao azul. Não há possibilidade, assim, de que a inclusão específica do solvente possa fazer com que a estrutura *ceto* reproduza o espectro do DIA em solventes apolares. Conclui-se, portanto, que a estrutura *eno* deve produzir os espectros observados na Tabela 5-2 para solventes apolares e polares. O mesmo pode ser dito em relação à primeira hiperpolarizabilidade, que mostra uma diferença de uma ordem de grandeza entre as estruturas *eno* e *ceto*. Dessa forma a estrutura *eno* também é a responsável pelo β_{vec} de $106 \cdot 10^{-30}$ esu observado em clorofórmio. O efeito específico não estrutural do solvente clorofórmio na estrutura *eno* também contribui para o aumento da hiperpolarizabilidade em relação à fase gasosa e em água.

Também o efeito solvente em sítios específicos é muito particular e pode provocar resultados inesperados, conforme se viu anteriormente.

Os resultados deste capítulo e do anterior estão sendo submetidos à publicação.

CAPÍTULO 7 - CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS.

O estudo de moléculas em fase gasosa é hoje em dia tarefa que pode ser feita com grande precisão de cálculo e com um considerável controle da inclusão ou não de efeitos que queiram ser estudados para um determinado sistema. Infelizmente resultados experimentais para estes sistemas são às vezes difícil de se obter. No entanto, a astrofísica é um campo fértil para estudar estes sistemas, e os trabalhos para as moléculas de CaC e de MgH foram feitos com o objetivo e motivações desta área.

A molécula de CaC é um sistema que oferece um conjunto diferente de experiências; sendo caracterizada por possuir uma competição entre estados tripletos e quintetos no seu estado fundamental o que ofereceu a possibilidade teórica de um exame preciso de estados eletrônicos. Esta molécula também mostra a existência de uma solução, que não é autovalor de spin, e depois se mostra mais próxima à solução com alto nível de correlação. O estudo das propriedades elétricas e ópticas desta molécula também foi possibilitado justamente com a utilização desta solução, que foi chamada de tripleto não espectroscópico. A utilização da solução, que é também autovalor de spin, fornece resultados incongruentes e que só podem ser entendidos quando a solução tripleto não espectroscópico for utilizada.

A utilização de modelos teóricos com alto grau de correlação eletrônica (como o CCSD(T)) é de fundamental importância para definir teoricamente o estado espectroscópico desta molécula bem como o cálculo de suas propriedades elétricas e ópticas.

A molécula de MgH , também de motivação astrofísica, teve suas propriedades ópticas e elétricas estudadas. Ela foi estudada visando principalmente o cálculo das componentes transversais da primeira hiperpolarizabilidade, o que possibilitaria o cálculo de sua atividade hiper-raman com a utilização de modelos teóricos que incluem alto grau de correlação eletrônica. No entanto, uma das componentes da primeira hiperpolarizabilidade possuía, na sua derivada, um valor que flutuava com a inclusão da correlação, portanto, este cálculo teve de ser abandonado.

O estudo de moléculas em fase gasosa, possibilitou ao doutorando o aprofundamento na utilização de modelos com alto grau de correlação, e também a oportunidade de visitar sistemas que nem sempre são estudados, exceto em cursos específicos, mas dificilmente como objetos de pesquisa. O oportunismo didático deste estudo foi de grande relevância para a formação de quem o fez.

O estudo da molécula de *Dimethylaminoindoaniline*, ou "Phenol Blue", representou um tema importante para esta tese. Essa molécula existe em ressonância entre duas estruturas extremas *eno* (com separação de cargas) e *ceto* (neutra). Acredita-se que a estrutura *eno* exista em solventes polares e a estrutura *ceto* em solvente apolares.

Com a utilização de simulação Monte Carlo do soluto com diferentes solventes (água, clorofórmio, benzeno e tetracloreto de carbono), foi possível observar a formação de estruturas formadas pelo solvente em torno do soluto, em particular a formação de pontes de hidrogênio.

Após a simulação, as configurações geradas foram utilizadas como entrada de cálculos de Mecânica Quântica para obtenção do primeiro pico de absorção na presença de moléculas próximas e pontes de hidrogênio, além da primeira hiperpolarizabilidade na direção do momento de dipolo.

Dessa forma, a análise do espectro e das hiperpolarizabilidades mostra que, face aos dados experimentais existentes, existe pouco suporte para a idéia da existência, em grande quantidade, da estrutura *ceto* em solventes apolares:

- ✓ **Momento de Dipolo:** Conforme dito anteriormente, o momento de dipolo elétrico do DIA em solução de benzeno, é bem maior (5.8D) que o esperado teoricamente para a estrutura *ceto*, embora compatível com o da forma *eno*, que é cerca de duas vezes o do *ceto*.
- ✓ **Espectro de Absorção UV:** O espectro do DIA em solventes apolares é explicado, não pela forma *ceto*, como seria de se esperar, mas pela forma *eno* (Figura 5-10). Para solventes polares o primeiro pico de absorção da estrutura *eno* é mais próximo do que a estrutura *ceto*. Além disto, a estrutura *eno* apresenta deslocamentos para o vermelho em solventes polares, enquanto a *ceto* apresenta deslocamentos para o azul.

- ✓ **Primeira Hiperpolarizabilidade:** A estrutura *eno* possui um valor de β_{vec} quase uma ordem de grandeza superior à da forma *ceto*. A Figura 5-1 mostra que existem medidas da primeira hiperpolarizabilidade que seriam compatíveis com a forma *ceto* (especificamente em benzeno) mas que são conflitantes com as medidas de espectros.

Figura 7-1: Todas as figuras à esquerda são da estrutura *eno* e à direita *keto*. A primeira sequência acima é do espectro em água. Em seguida espectro em clorofórmio. A terceira sequência de figuras é da primeira hiperpolarizabilidade em água e por fim em clorofórmio. A cor da molécula representa a direção do deslocamento total [se aumenta(vermelho) ou diminui(azul) a hiperpolarizabilidade]. A cor dos círculos indicam a contribuição das moléculas próximas médias. O tracejado forte indica a contribuição dominante segundo a correlação entre as flutuações. Vide texto.

A Figura 7-1 mostra um resumo do que foi observado em relação à contribuição das moléculas mais próximas segundo a RDF. À esquerda, estão as estruturas *eno* e, à direita, as *cefo*. A primeira seqüência de figuras retrata o que ocorre com os espectros em água. Para a estrutura *eno*, todos os deslocamentos são para o vermelho, inclusive o Total. O deslocamento dominante, segundo cálculos de correlação entre séries, é provocado pelas moléculas no sítio O, que tem o seu desenho delineado por uma linha mais grossa. Para a estrutura *cefo* em água, o deslocamento do sítio O é para o azul e, como ele é dominante, o Total também é para o azul, apesar de que para o sítio N₁ é para o vermelho.

A segunda seqüência de figuras mostra o espectro em clorofórmio. Diferentemente do que ocorre em água, as moléculas de clorofórmio, próximas ao sítio N₁, provocam um deslocamento para o azul, que é compensado, visto que o sítio O é dominante e tem um deslocamento para o vermelho, junto com o total da molécula. A estrutura *cefo* apresenta o oposto do que ocorre para a estrutura *eno*, mas muito semelhante ao que ocorre para a estrutura *cefo* em água. Dessa forma pode-se observar que cada sítio pode contribuir e provocar efeitos de forma diferente. A diferença para os dois solventes é que o sítio N₁ apresenta um deslocamento para o vermelho em água para a estrutura *eno* e para o azul em clorofórmio.

A terceira seqüência de figuras mostra que a primeira hiperpolarizabilidade na direção do momento de dipolo aumenta para a estrutura *eno* e diminui para a *cefo*. Em relação aos sítios da estrutura *cefo*, o comportamento é o oposto, ou seja, onde existe deslocamento para o vermelho para o espectro, existe uma diminuição das hiperpolarizabilidades. Apesar de o sítio dominante segundo às flutuações ser o O, que provoca um aumento de β , o resultado total é no sentido de diminuir o β . A estrutura *eno* mostra exatamente o oposto do *cefo*, neste caso, mas em relação ao espectro, o forte deslocamento para o vermelho, em água, aqui se traduz em uma diminuição de β da estrutura *eno*. Em ambas as estruturas, o sítio dominante, pelas flutuações, não induz o comportamento total, restando essa indução exatamente para o sítio não dominante.

A quarta seqüência, da primeira hiperpolarizabilidade em clorofórmio, apresenta curiosamente a dominância nas flutuações para a estrutura *eno* para o sítio N₁. Ambos os sítios contribuem com um aumento da hiperpolarizabilidade que se reflete no total. Apenas a estrutura *eno*, e em clorofórmio, apresenta quadro tão favorável para o aumento de β . A estrutura *ceto* apresenta, também, em clorofórmio um aumento de β . Este aumento é provocado pelo sítio O, que é dominante em relação para o sítio N₁, que diminui o β .

A figura anterior mostra a complexidade de efeitos causado pelas moléculas próximas aos sítios receptores de pontes de hidrogênio, que é ainda maior quando analisado, considerando-se apenas as pontes de hidrogênio entre estas moléculas próximas.

A inclusão de pontes aos sítios, em geral, amplifica seus efeitos. O valor médio dos efeitos das pontes é semelhante aos efeitos das moléculas próximas segundo as RDF.

O deslocamento solvatocrômico provocado pelas pontes é de cerca de 18,53%, -548 cm^{-1} , para a estrutura *eno* em água em direção ao vermelho. Para a estrutura *ceto* este deslocamento é de $+226(-3,39\%)$ para o azul. Este forte deslocamento provocado pelas pontes de hidrogênio é provocado em média por 4 pontes de hidrogênio. Este valor corresponde ao total de moléculas próximas segundo o cálculo das RDF, o que corresponde ao valor médio dos efeitos das pontes, que varia entre 1 e 6 pontes no total. Este valor é bastante acentuado e mostra a importância dos efeitos das pontes de hidrogênio e da necessidade de sua inclusão.

Uma análise dos efeitos do solvatocromismo por sítio é importante e fornece resultados inesperados, como foi mostrado neste capítulo. Moléculas mais extensas, que têm papel importante em várias áreas, até mesmo dentro da biologia, possuem diversos centros receptores de pontes de hidrogênio (e doadores também) que muito possivelmente produzem efeitos diferentes em diversas propriedades da molécula quando em contato com solventes polares e apolares. O estudo por sítio pode ser muito útil na compreensão das propriedades moleculares em solução.

Da mesma forma, a análise das pontes de hidrogênio, apesar de ser mais laboriosa, é importante a fim de descobrir se o efeito orientacional das pontes fornece efeitos diferentes das moléculas próximas aos sítios receptores de pontes de hidrogênio.

Pode-se concluir também que a estrutura *eno* é a responsável pelos espectros de absorção UV experimentais da Tabela 5-2, tanto em solventes polares como em apolares. Isto é corroborado por outras propriedades, como momento de dipolo.

Já para a hiperpolarizabilidade, de fato, existem indícios que a estrutura *ceto* seja dominante em alguns solventes apolares, visto que existe uma diferença de uma ordem de grandeza nas medições realizadas, diferença esta que é compatível com a diferença de hiperpolarizabilidade das duas estruturas. No entanto, em solventes polares, a estrutura *eno* se mostra mais favorável, e os resultados, em clorofórmio para a primeira hiperpolarizabilidade, mostram que este solvente em particular apresenta características da interação entre solvente e soluto que favorecem o aumento da primeira hiperpolarizabilidade, mesmo se comparando com um solvente mais polar, como a água.

Em conclusão, o estudo de moléculas, interagindo com um meio, tem uma diversidade muito grande e os efeitos de solvente se mostram de grande riqueza. No caso da molécula DIA considerada nesta tese, é possível distinguir três aspectos interessantes do solvente que afetam as propriedades do soluto. Primeiro: a mudança estrutural que permite à molécula existir numa estrutura *eno* ou *ceto* devido à interação com o solvente. Este efeito é dominante na mudança da hiperpolarizabilidade. Segundo: a formação de pontes de hidrogênio inclui efeitos específicos que são de grande variedade e que analisamos com grandes detalhes nesta tese. Finalmente, o terceiro efeito se deve às interações de mais longo alcance. Nos sistemas estudados aqui, este se mostrou de menor importância. É interessante notar, neste contexto, que o efeito dominante nas propriedades do DIA em meio solvente não decorre de interações intermoleculares diretas mas de mudança estrutural induzida pelo solvente.

REFERÊNCIAS.

-
- ¹ D. R. Hartree, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **24**, 89 (1928).
- ² V. Fock, *Z. Phys.* **61**, 1261 (1930).
- ³ J. C. Slater, *Phys. Rev.* **35**, 210 (1930).
- ⁴ A. Szabo e N. S. Ostlund, "*Modern Quantum Chemistry*", (Dover, New York, 1989).
- ⁵ R. McWeeny, "*Methods of Molecular Quantum Mechanics*", (2nd edition, Academic Press, London, 1992).
- ⁶ C. M. Brescansin, S. Canuto, A. Fazzio e J. D. M. Vianna (Eds.), "*1ª Escola Brasileira de Estrutura eletrônica*", (Editora da UNB, Brasília, 1989).
- ⁷ B. Roos (Ed.), "*Lecture Notes in Chemistry*", **Vol. 58 e 64**, (Springer-Verlag, Berlin, 1994);
- ⁸ M. F. Costa, "*Cálculos das Polarizabilidades e Hiperpolarizabilidades das Moléculas de LiH e NaH*", (Tese de Mestrado, IF/UFG, 1998).
- ⁹ K. Coutinho, "*Modelo Discreto de Solvente. Solvatocromismo no Espectro de Absorção Molecular*", (Tese de Doutorado, IF/USP, 1997).
- ¹⁰ S. Canuto, "*Correlação Eletrônica em Átomos e Moléculas*", (Tese de Concurso Público na categoria de Professor Titular, DF/UFPE, 1989).
- ¹¹ T. Koopmans, *Physica* **1**, 104 (1933).
- ¹² J. A. Pople e R. K. Nesbet, *J. Chem. Phys.* **33**, 571 (1964);
G. Berthier, *J. Chim. Phys.* **51**, 363 (1954).
- ¹³ C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.* **32**, 179 (1960).
- ¹⁴ C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.* **23**, 69 (1951).
- ¹⁵ C. Froese-Fischer, *Comput. Phys. Comm.* **43**, 355 (1987);
L. Laaksonen, P. Pyykkö e D. Sundholm, *Comput. Phys. Rep.* **4**, 313 (1986).
- ¹⁶ J. Almlöf, K. Faegri e K. Korsell, *J. Comput. Chem.* **3**, 385 (1982).
- ¹⁷ P. O. Löwdin, *Adv. Chem. Phys.* **2**, 207 (1959);
E. P. Wigner e F. Seitz, *Phys. Rev.* **43**, 804 (1933).
- ¹⁸ P. O. Löwdin, *Int. J. Quantum Chem.* **55**, 77 (1995).
- ¹⁹ P. O. Löwdin, *Phys. Rev.* **97**, 1474 (1955).
- ²⁰ J. Paldus e J. Cizek, *Adv. Quantum Chem.* **9**, 105 (1975).
- ²¹ W. Duch, "*Lecture Notes in Chemistry*", vol. 42, (Springer, Berlin, 1986);
M. A. Robb e U. Niaz, *Comp. Phys. Rep.* **1**, 127 (1984).
- ²² E. A. Hylleraas e B. Undheim, *Z. Phys.* **65**, 759 (1930);
J. K. L. McDonald, *Phys. Rev.* **43**, 830 (1933).
- ²³ J. A. Pople, J. S. Binkley e R. Seeger, *Int. J. Quantum Chem. Symp.* **10**, 1 (1976).
- ²⁴ S. Wilson, "*Electron Correlation in Molecules*", (Clarendon Press, Oxford, 1984);
S. Wilson, *Comp. Phys. Rep.* **2**, 389 (1985).

-
- ²⁵ P. Jorgensen e J. Simons, "Second Quantization – Based Methods in Quantum Chemistry", (Academic Press, New York, 1981);
R. J. Bartlett, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **32**, 359 (1981).
- ²⁶ E. Hückel, *Z. Phys.* **70**, 204 (1931).
- ²⁷ J. A. Pople e D. L. Beveridge, "Approximate Molecular Orbital Theory", (McGraw-Hill, New York, 1970).
- ²⁸ E. S. Amis e J. F. Hinton, "Solvent Effects on Chemical Phenomena", **Vol. 1**, (Academic Press, New York, 1973).
- ²⁹ O. Tapia e O. Goscinski, *Mol. Phys.* **29** 1653 (1975);
W. J. Orville-Thomas (Ed.), "Molecular Interaction", **Vol. 3**, Cap. 2, (Wiley, New York, 1982).
- ³⁰ L. Onsager, *J. Am. Chem. Soc.* **58**, 1486 (1936).
- ³¹ J. G. Kirkwood, *J. Chem. Phys.* **2**, 351 (1934);
F. H. Westheimer, *J. Chem. Phys.* **6**, 506 (1938).
- ³² ZINDO: A semi-empirical program package, M. C. Zerner, University of Florida, Gainesville, FL 32611.
- ³³ J. Ridley e M. C. Zerner, *Theor. Chim. Acta* **32**, 111 (1973).
- ³⁴ R. J. Bartlett, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **32**, 359 (1981).
- ³⁵ C. Møller e M. S. Plesset, *Phys. Rev.* **46**, 618 (1934).
- ³⁶ N. H. March, W. H. Young e S. Sampanthar, "The Many-Body Problem in Quantum Mechanics", (Cambridge University Press, London, 1967).
- ³⁷ K. A. Brueckner, *Phys. Rev.* **100**, 36 (1955).
- ³⁸ J. Goldstone, *Proc. Roy. Soc. (London) A* **239**, 267 (1957).
- ³⁹ W. W. Wada e K. A. Brückener, *Phys. Rev.* **103**, 1008 (1956);
B. D. Day, *Rev. Mod. Phys.* **39**, 719 (1967).
- ⁴⁰ B. H. Brandow, *Rev. Mod. Phys.* **39**, 771 (1967).
- ⁴¹ R. J. Bartlett e G. D. Purvis, *Int. J. Quantum Chem.* **14**, 561 (1978).
- ⁴² R. Krishnan e J. A. Pople, *Int. J. Quantum Chem.* **14**, 91 (1981);
G. H. F. Dierckesen, V. Kellö e A. J. Sadlej, *Chem. Phys.* **103**, 55 (1986).
- ⁴³ G. H. F. Dierckesen, V. Kellö e A. J. Sadlej, *Chem. Phys.* **96**, 59 (1985).
- ⁴⁴ A. J. Sadlej, e S. Wilson, *Mol. Phys.* **44**, 299 (1981).
- ⁴⁵ N. C. Handy, P. J. Knowles e K. Somasundram, *Theor. Chim. Acta* **68**, 87 (1985).
- ⁴⁶ F. Coster e H. Kümmel, *Nucl. Phys.* **17**, 477 (1960).
- ⁴⁷ J. Čížek, *Adv. Chem. Phys.* **14**, 35 (1969).
- ⁴⁸ R. J. Bartlett, H. Sekino e G. D. Purvis, *Chem. Phys. Lett.* **98**, 66 (1983).
- ⁴⁹ M. Urban, J. Noga, S. J. Cole e R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* **83**, 4041 (1985).
- ⁵⁰ K. Raghavachari, J. A. Pople, E. S. Replogle e M. Head-Gordon, *J. Phys. Chem.* **94**, 5579 (1990).

-
- ⁵¹ T. J. Lee, J. E. Rice, G. E. Scuseria e H. F. Schaefer, *Theoret. Chim. Acta* **75**, 81 (1989);
- T. J. Lee e P. R. Taylor, *Int. J. Quantum Chem. Symp.* **23**, 199 (1989).
- ⁵² G. D. Purvis e R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* **76**, 1910 (1982).
- ⁵³ T. Helgaker, "Analytical Gradient Theory", (ESQC-97, Tjörnapp, 1997).
- ⁵⁴ L. Pauling e E. B. Wilson Jr., "Introduction to Quantum Mechanics", (McGraw-Hill, New York, 1935).
- ⁵⁵ G. Herzberg, "The Spectra and Structure of Simple Free Radicals", (Dover, New York, 1971).
- ⁵⁶ D. S. Chemla e J. Zyss, "Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals", (Academic, Orlando, 1987);
- S. R. Marder, J. E. Sohn e G. D. Stucky (edtrs.), "Materials for Nonlinear Optics: Chemical Perspectives", (Vo. 455, ACS Symp. Ser., Am. Chem. Soc., Washington DC, 1991);
- N. Peyghambarian, S. W. Koch e A. Mysyrowicz, "Introduction to Semiconductor Optics", (Prentice-Hall, Englewood Cliffs, 1993).
- ⁵⁷ D. R. Kanis, M. A. Ratner e T. J. Marks, *Chem. Rev.* **94**, 195 (1994).
- ⁵⁸ T. M. Miller e B. Bederson, *Adv. At. Mol. Phys.* **25**, 37 (1988).
- ⁵⁹ P. W. Atkins, "Physical Chemistry", (5ª edição, Oxford University Press, Oxford, 1994)
- ⁶⁰ P. N. Butcher, "The Elements of Nonlinear Optics", (Cambridge University Press, Cambridge, 1990).
- ⁶¹ S. R. Marder, B. Kippelen, A. K.-Y. Jen e N. Peyghambarian, *Nature* **388**, 845 (1997).
- ⁶² H. D. Cohen e C. C. J. Roothaan, *J. Chem. Phys.* **435**, 34 (1966);
- I. Cernusak, G. H. F. Dierksen e A. J. Sadlej, *Phys. Rev. A* **33**, 814 (1986).
- ⁶³ A. D. Buckingham, *Adv. Chem. Phys.* **12**, 107 (1967).
- ⁶⁴ J. O. Morley e D. Pugh, *Spec. Publ. – R. Soc. Chem.* **69**, 28 (1989);
- A. Ulman, C. S. Willand, W. Kohler, D. R. Robello, D. J. Williams e L. Handley, *JACS* **112**, 7083 (1990);
- D. R. Kanis, M. A. Ratner e T. J. Marks, *JACS* **114**, 10338 (1992).
- ⁶⁵ J. L. F. Silva e S. Canuto, *THEOCHEM* **394**, 181 (1997).
- ⁶⁶ H. A. Szymanski, "Raman Spectroscopy", (Plenum Press, New York, 1967);
- G. Herzberg, "Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules", (Van Nostrand, Princeton, 1945);
- H. Suzuki, *Prog. Theor. Phys.* **62**, 936 (1979);
- E. B. Wilson Jr., J. C. Decius e P. C. Cross, "Molecular Vibrations: The Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra", (Dover, New York, 1955).
- ⁶⁷ C. V. Raman, *Indian J. Phys.* **2**, 307 (1928);
- C. V. Raman e K. S. Krishnan, *J. Phys.* **2**, 399 (1928).
- ⁶⁸ J. E. Gready, G. B. Bacskay e N. S. Hsuh, *Chem. Phys.* **24**, 333 (1977).
- ⁶⁹ M. A. Castro e S. Canuto, *Phys. J. B* **26**, 4301 (1993);

-
- S. Canuto e M. A. Castro, *Phys. Lett. A* **187**, 243 (1994).
- ⁷⁰ O. Tapia e O. Goscinski, *Mol. Phys.* **29**, 1653 (1975);
W. J. Orville-Thomas, "*Molecular Interactions*", (Vol. 3, Wiley, New York, 1982).
- ⁷¹ J. E. Lennard-Jones, *Physica* **4**, 957 (1937).
- ⁷² E. A. Moelwyn-Hughes, "*Physical Chemistry*", (2ª edição, Pergamon, Oxford, 1961).
- ⁷³ H. Margenau e N. R. Kestner, "*Theory of Intermolecular Forces*", (Pergamon, Oxford, 1971).
- ⁷⁴ J. Mahanty e B. W. Ninham, "*Dispersion Forces*", (Academic Press, New York, 1976).
- ⁷⁵ G. Maitland, M. Rigby, E. Smith e W. Wakeham, "*Intermolecular Forces: Their Origin and Determination*", (Oxford University Press, New York, 1981).
- ⁷⁶ S. Canuto, "*Introdução à Teoria Quântica das Forças Intermoleculares*", (Notas de aula, IF/USP, 1996).
- ⁷⁷ P. L. Huyskens, W. A. P. Luck e T. Zeegers-Huyskens (Eds.), "*Intermolecular Forces*", (Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, 1991).
- ⁷⁸ J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss e R. B. Bird, "*Molecular Theory of Gases and Liquids*", (Wiley, New York, 1954).
- ⁷⁹ W. H. Keesom, *Proc. Acad. Sci. Amsterdam* **18**, 636 (1915);
W. H. Keesom, *Phys. Z.* **22**, 129 (1921);
W. H. Keesom, *Phys. Z.* **22**, 643 (1921).
- ⁸⁰ P. Debye, *Phys. Z.* **21**, 178 (1920);
P. Debye, *Phys. Z.* **22**, 302 (1921).
- ⁸¹ F. London, *Z. Phys.* **63**, 245 (1930);
F. London, *Trans. Faraday Soc.* **33**, 8 (1937).
- ⁸² J. Israelachvili, "*Intermolecular and Surface Forces*", (Academic Press, 1991).
- ⁸³ J. E. Jones, *Proc. Royal Soc. A* **106**, 441, 463, 709 (1924);
J. E. Jones e A. E. Ingham, *Proc. Royal Soc. A* **107**, 157, 636 (1925);
J. E. Jones, *Proc. Royal Soc. A* **109**, 476, 584 (1925);
J. E. Jones e A. F. Devonshire, *Proc. Royal Soc. A* **163**, 53 (1937);
J. E. Jones e J. Corner, *Proc. Royal Soc. A* **178**, 401 (1941);
J. E. Jones, *Proc. Phys. Soc.* **43**, 461 (1931);
J. E. Jones, *Proc. Phys. Soc.* **52**, 729 (1940).
- ⁸⁴ W. L. Jorgensen, J. D. Madura e C. J. Swenson, *JACS* **106**, 6638 (1984);
W. L. Jorgensen, D. S. Maxwell e J. Tirado-Rives, *JACS* **118**, 11225 (1996);
W. L. Jorgensen, J. M. Briggs e T. B. Nguyen, *J. Phys. Chem.* **95**, 3315 (1991);
W. L. Jorgensen e D. L. Severance, *JACS* **112**, 4768 (1990).
- ⁸⁵ V. E. Barlette, "*Estudo de Líquidos Puros, Misturas Binárias e Soluções utilizando o Método de Monte Carlo*", (Tese de Doutorado, DF/UFSC, 1996).
- ⁸⁶ W. J. Hehre, L. Random, P. V. Schleyer e J. A. Pople, "*Ab Initio Molecular Orbital Theory*", (John Wiley & Sons, New York, 1986);

-
- P. H. Guadagnini, R. E. Bruns e A. A. D. Souza, *Quim. Nova* **19**, 148 (1996);
- C. I. Bayly, P. Cieplak, W. D. Cornell e P. A. Kollman, *J. Phys. Chem.* **97**, 10269 (1993);
- A. K. Rappé e W. A. Goddard III, *J. Phys. Chem.* **95**, 3358 (1991);
- R. F. W. Bader, *Acc. Chem. Res.* **18**, 9 (1985).
- ⁸⁷ C. M. Breneman e K. B. Wibber, *J. Comp. Chem.* **11**, 361 (1990).
- ⁸⁸ R. J. Woods, M. Khalil, W. Pell, S. H. Moffat e V. H. Smith Jr., *J. Comp. Chem.* **11**, 297 (1990);
- C. Alemán, F. J. Luque e M. Orozco, *J. Comp. Chem.* **14**, 799 (1993);
- G. N. Szabó e G. G. Ferenczy, *Chem. Rev.* **95**, 829 (1995);
- B. H. Besler, K. M. Merz Jr. e P. A. Kollman, *J. Comp. Chem.* **11**, 431 (1990).
- ⁸⁹ M. P. Allen e D. J. Tildesley, *"Computer Simulation of Liquids"*, (Oxford University Press, Oxford, 1987).
- ⁹⁰ P. Ehrenfest e T. Ehrenfest, *"The Conceptual Foundations of the Statistical Approach in Mechanics"*, (Cornell U. P., Cornell, 1959).
- ⁹¹ K. Coutinho e S. Canuto, *"DICE, um programa geral de Monte Carlo para simulações em Líquidos"*, (USP, 1994).
- ⁹² N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller e E. Teller, *J. Chem. Phys.* **21**, 1087 (1953).
- ⁹³ S. R. Elliot, *"Physics of Amorphous Materials"*, (2ª edição, Longman Scientific, New York, 1990).
- ⁹⁴ N. S. Gingrich, *Rev. Mod. Phys.* **15**, 90 (1943);
- A. Guinier, G. Fournet, C. B. Walker e K. L. Yudowitch, *"Small Angle Scattering of X-ray"*, (Wiley, New York, 1955).
- ⁹⁵ C. Chatfield, *"The Analysis of Time Series. An Introduction"*, (3ª ed., Chapman and Hall, 1984).
- ⁹⁶ R. Friedberg e J. E. Cameron, *J. Chem. Phys.* **52**, 6049 (1970).
- ⁹⁷ H. Ratajczak, W. J. Orville-Thomas (Eds.), *"Molecular Interactions"*, (Vol. 2, Wiley, 1980).
- ⁹⁸ H. Ratajczak e L. Sobczyk, *J. chem. Phys.* **50**, 556 (1969).
- ⁹⁹ M. Born, *Z. Phys.* **1**, 45 (1920);
- J. G. Kirkwood, *J. Chem. Phys.* **2**, 351 (1934);
- L. Onsager, *J. Am. Chem. Soc.* **58**, 1386 (1936).
- ¹⁰⁰ G. M. Pearl, *"Development of a Hybrid Quantum Mechanics-Molecular Mechanics Model for Predicting Solvent Effects"*, (UF, Gainesville, FL, USA, 1998).
- ¹⁰¹ O. Tapia e O. Goscinski, *Molec. Phys.* **29**, 1653 (1975);
- J. L. Rivail e D. Rinaldi, *Chem. Phys.* **18**, 233 (1976);
- K. V. Mikkelsen, H. Ågren e H. J. A. Jensen, *J. Chem. Phys.* **89**, 3086 (1988);
- M. M. Karelson e M. C. Zerner, *J. Phys. Chem.* **96**, 6949 (1992);

-
- J. Wu e M. C. Zerner, *J. Chem. Phys.* **100**, 7487 (1994);
H. Ågren, C. M. Llanos e K. V. Mikkelsen, *Chem. Phys.* **115**, 43 (1987).
- ¹⁰² P. Th. Van Duijnen e A. H. De Vries, *Int. J. Quantum Chem. Symp.* **29**, 523 (1995);
D. M. Chipman, *J. Chem. Phys.* **104**, 3276 (1996).
- ¹⁰³ K. Coutinho e S. Canuto, *Adv. Quantum Chem.* **28**, 89 (1997).
- ¹⁰⁴ P. Claverie et al., *J. Phys. Chem.* **82**, 405 (1978).
- ¹⁰⁵ A. C. Borin e F. R. Ornellas, *J. Chem. Phys.* **98**, 8761 (1993).
- ¹⁰⁶ M. A. Castro, S. Canuto e F. Müller-Plathe, *Astrophys. J.* **367**, L69 (1991);
M. A. Castro e S. Canuto, *J. Phys. B.* **26**, 4301 (1993);
C. W. Bauschlicher Jr., S. R. Langhoff e H. Partridge, *Chem. Phys. Lett.* **216**, 341 (1993);
C. O. Silva, E. C. Silva e M. A. C. Nascimento, *Int. J. Quantum Chem. Symp.* **29**, 639 (1995).
- ¹⁰⁷ J. Cernicharo, C. A. Gottlieb, M. Guélin, P. Thaddeus e J. M. Vrtilek, *Astrophys. J.* **341**, L25 (1989);
O. F. Bernath, S. A. Rogers, L. C. O'Brien, C. R. Brazier e A. D. McLean, *Phys. Rev. Lett.* **60**, 197 (1988).
- ¹⁰⁸ M. A. Castro, S. Canuto e F. Müller-Plathe, *Phys. Rev. A* **46**, 4415 (1992).
- ¹⁰⁹ C. O. Silva, F. E. C. Teixeira, J. A. T. Azevedo, E. C. Silva e M. A. C. Nascimento, *Int. J. Quantum Chem.* **60**, 433 (1996).
- ¹¹⁰ Gaussian 92/DFT, Revision G.4, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. W. Wong, J. B. Foresman, M. A. Robb, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, R. Gomperts, J. L. Andres, K. Raghavachari, J. S. Binkley, C. Gonzalez, R. L. Martin, D. J. Fox, D. J. Defrees, J. Baker, J. J. P. Stewart, e J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1993.
- ¹¹¹ K. Raghavachari, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **42**, 615 (1991);
- ¹¹² R. J. Bartlett, H. Sekino e G. D. Purvis, *Chem. Phys. Lett.* **98**, 66 (1983).
- ¹¹³ W. R. M. Graham e W. Weltner, *J. Chem. Phys.* **65**, 1516 (1976);
L. B. Knight, B. W. Gregory, S. T. Cobranchi, D. Feller e E. R. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.* **109**, 3521 (1987);
M. Dupuis e B. Liu, *J. Chem. Phys.* **68**, 2902 (1978);
S. R. Langhoff e C. W. Bauschlicher Jr., *J. Chem. Phys.* **95**, 5882 (1991);
M. Hachey, S. P. Karma e F. Grein, *J. Phys. B* **25**, 1119 (1992);
P. J. Bruna e J. S. Wright, *J. Chem. Phys.* **91**, 1126 (1989).
- ¹¹⁴ G. Hirsh e R. J. Buenker, *J. Chem. Phys.* **87**, 6004 (1987).
- ¹¹⁵ A. Serrano e S. Canuto, *Chem. Phys. Lett.* **269**, 193 (1997).
- ¹¹⁶ S. L. Davis, *J. Chem. Phys.* **89**, 1656 (1988);

-
- P. W. Fowler e A. J. Sadlej, *Mol. Phys.* **73**, 43 (1991).
- ¹¹⁷ J. T. Bonnell e R. A. Bell, *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society* **264**, 224 (1993).
- ¹¹⁸ S. V. Berdyugina e I. S. Savanov, *Soviet Astronomy* **36**, 425 (1992).
- ¹¹⁹ F. Allarn e P. H. Hauschildt, *Astrophys. J.* **445**, 433 (1995).
- ¹²⁰ S. V. Berdyugina e I. S. Savanov, *Pisma v Astronomicheskii Zhurnal* **20**, 864 (1994).
- ¹²¹ F. Schweizer, P. Seitzer, S. M. Faber, D. Burstein, C. M. Dalle Ore e J. J. Gonzalez, *Astrophys. J. Lett.* **364**, L33 (1990).
- ¹²² C. Einsele, U. Fritze-von Alvensleben, H. Krüger e K. J. Fricke, *Astronomy and Astrophysics* **296**, 347 (1995).
- ¹²³ R. W. Nicholls, *Annual Review of Astronomy and Astrophysics* **15**, 197 (1977).
- ¹²⁴ L. M. Ziurs, W. L. Barclay Jr. e M. A. Anderson, *Astrophys. J.* **402**, L21 (1993).
- ¹²⁵ T. M. Miller e B. Bederson, *Adv. At. Mol. Phys.* **25**, 37 (1988).
- ¹²⁶ A. D. Buckingham, *Adv. Chem. Phys.* **12**, 107 (1967).
- ¹²⁷ H. Suzuki, *Prog. Theor. Phys.* **62**, 936 (1979).
- ¹²⁸ T. Pluta, J. Noga, R. J. Bartlett, *Int. J. Quantum Chem. Symp.* **28**, 379 (1994).
- ¹²⁹ A. D. McLean e G. S. Chandler, *J. Chem. Phys.* **72**, 5639 (1980).
- ¹³⁰ P. Siegbahn e B. Liu, *J. Chem. Phys.* **36**, 3096 (1962).
- ¹³¹ R. C. Raffanetti, *J. Chem. Phys.* **58**, 4452 (1973).
- ¹³² M. A. Castro e S. Canuto, *Phys. Lett. A* **176**, 105 (1993).
- ¹³³ A. D. Buckingham, *J. Chem. Phys.* **36**, 3096 (1962).
- ¹³⁴ K. P. Huber e G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure*, Vol. 4. Constants of Diatomic Molecules, (Van Nostrand, Princeton, NJ, 1984).
- ¹³⁵ A. Serrano e S. Canuto, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **432**, 69 (1998).
- ¹³⁶ Gaussian 94, Revision E.2,
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.
- ¹³⁷ R. J. Bartlett, *J. Phys. Chem.* **93**, 1697 (1989).
- ¹³⁸ D. J. Thouless, *The Quantum Mechanics of Many-Body Systems*, (Academic Press, New York, 1961).

-
- ¹³⁹ P. O. Löwdin, *Rev. Mod. Phys.* **35**, 496 (1963).
- ¹⁴⁰ A. Serrano, S. Canuto e M. Castro, "Calculated Raman and Rayleigh Properties of the CaC Molecule", aceito para publicação no *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*.
- ¹⁴¹ S. R. Marder, D. N. Beratan e L. T. Cheng, *Science* **252**, 103 (1991).
- ¹⁴² L. G. S. Brooker e R. H. Sprague, *J. Am. Chem. Soc.* **63**, 3214 (1941).
- ¹⁴³ C. B. Gorman e S. R. Marder, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **90**, 11297 (1993).
- ¹⁴⁴ S. R. Marder et al., *Science* **261**, 186 (1993).
- ¹⁴⁵ L. Salem, *The Molecular Orbital Theory of Conjugated Systems* (Benjamin, New York, 1966).
- ¹⁴⁶ S. R. Marder et al., *Science* **265**, 632 (1994).
- ¹⁴⁷ J. L. Oudar e D. S. Chemla, *Opt. Commun.* **13**, 164 (1975).
- ¹⁴⁸ F. Meyers, S. R. Marder, B. M. Pierce, J.-L. Brédas, *JACS* **116**, 10703 (1994).
- ¹⁴⁹ D. Lu, G. Chen, W. A. Goddard III, J. W. Perry, S. R. Marder and G. Bourhill, *Abstr. Pap. Am. Chem. S.* **208: 218-POLY**, Part 2 AUG 21 1994.
- ¹⁵⁰ M. Pickholz e M. C. dos Santos, *J. Mol. Structure (THEOCHEM)* **432**, 89 (1998).
- ¹⁵¹ J. J. P. Stewart, MOPAC, Mitsubishi.
- ¹⁵² M. C. Rezende, *J. Braz. Chem. Soc.* **8**, 631 (1997).
- ¹⁵³ I. M. Issa, A. K. El-Shafei, S. H. Etaiw, H. S. El-Kashef, *Journal f. prakt. Chemie.* **320**, 557 (1978).
- ¹⁵⁴ J. G. Kirkwood, *J. Chem. Phys.* **2** 351 (1934); L. Onsager, "Electric Moments of Molecules in Liquids", **58**, 1486-1493 (1936).
- ¹⁵⁵ J. B. Foresman, T. A. Keith, K.B. Wiberg, J. Snoonian, and M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **100**, 16098 (1996).
- ¹⁵⁶ A. Serrano e S. Canuto, *Int. J. Quantum Chem.* **70**, 745 (1998).
- ¹⁵⁷ W. L. Jorgensen, E. R. Laird, T. B. Nguyen e J. Tirado-Rives, *J. Comp. Chem.* **14**, 206 (1993).
- ¹⁵⁸ U. C. Singh e P. A. Kollman, *J. Comp. Chem.* **5**, 129 (1984);
L. E. Chirlian e M. M. Francl, *J. Comp. Chem.* **8**, 894 (1987);
R. J. Woods et al., *J. Comp. Chem.* **11**, 297 (1990);
Y. -J. Zheng, S. M. Le Grand e K. M. Merz Jr., *J. Comp. Chem.* **13**, 772 (1992);
K. B. Wiberg e P. R. Rablen, *J. Comp. Chem.* **14**, 1504 (1993).