BIBLIOTECA
INSTITUTO DE QUÍMICA
Universidade de São Paulo
t: 19. 579
Universidade de São Paulo
Instituto de Química

Recebido em 05/05
NÃO LILACS
24/15

**ESTRUTURA, ESPECTRO
VIBRACIONAL E EFEITO
SOLVATOCRÔMICO DA
DIFENILCICLOPROPENONA**

Luiz C J Almeida

TESE DE DOUTORADO

Paulo S Santos
Orientador

09/11/2000

**"Estrutura, Espectro Vibracional e Efeito
Solvatocrômico da Difenilciclopropenona".**

LUIZ CARLOS DE JESUS ALMEIDA

*Tese de Doutorado submetida ao Instituto de Química da
Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à obtenção do
grau de Doutor em Ciências - Área: Físico-Química.*

Aprovada por:

Prof. Dr. PAULO SÉRGIO SANTOS
IQ - USP
(Orientador e Presidente)

Prof. Dr. ANTONIO CARLOS BORIN
IQ - USP

Prof. Dr. MICHEL LOOS
IQ - USP

Prof. Dr. ROY EDWARD BRUNS
IQ - UNICAMP

Profa. Dra. MARÍLIA JUNQUEIRA CALDAS
IF - USP

SÃO PAULO
09 DE NOVEMBRO DE 2000.

AGRADECIMENTOS

Ao CnpQ, pelo apoio financeiro.

Ao Prof. Dr. Paulo S Santos, pela orientação.

Ao Prof. Dr. Oswaldo Sala, pelo exemplo.

Ao Prof. Dr. Carlos H. Barroqueiro, pelo início.

Aos teóricos que contribuíram para este trabalho:

Prof. Dr. Mauro C. C. Ribeiro, Prof. Dr. Luís G. Dias e ao Prof. Dr. Michael Loos, todos com participações de peso imensurável.

Aos Profs. Drs. Yoshio, Marcia, Dalva, Suzana e Elizabeth pelo apoio.

Aos funcionários, Paulinho, Nivaldo e Elzita pelo convívio agradável.

Ao Prof. Dr. S. Canuto e seus alunos, pelas discussões.

Ao Dr. S. Urahata pelas discussões.

Ao Prof. Dr. Paulo Roberto Olivato pelo apoio no uso de equipamentos.

A todos os colegas do Laboratório de Espectroscopia Molecular:

Paola, Norba, Lucia, Ricardo, Eduardo, Antonio Carlos, Luiz Fernando, Rosana, Guilherme, Ana, Lucy, Marcelo, Monica, Marcinha, Gustavo M., Gustavo A., Sergio, Angela, Silvia Helena, Hector, pela ótima convivência.

A todos os amigos do Crusp, IQUSP, IFUSP e Futebol (CEPEUSP).

Ao Prof. Dr. Farah, Jerônimo e Ulisses pelo “apoio computacional”.

Ao LCCA e seus analistas, Francisco e Rosa, pelo excelente suporte técnico.

Agradeço especialmente a minha mãe, Da. LOLA, por tudo.

Dedico este trabalho a minha filha, MUNIK, que tornou-se mais uma fonte de inspiração e mesmo de forma inconsciente contribui para minha vida profissional somente com sua presença.

RESUMO

A estrutura da DPC (Difenilciclopropenona) e espectro Raman simulado foram obtidos usando os métodos **HF** (Hartree – Fock) e **DFT** (Density Functional Theory). Os espectros Raman e IR foram obtidos, e suas medidas experimentais em acetonitrila mostram vibrações em ca. 1630 e 1850 cm^{-1} na região do est. (C=O). Estes modos apresentam uma mistura entre o est. (C=O) e movimentos do anel de três membros. O modo em ca. 1630 cm^{-1} apresenta uma intensidade atípica no IR. Em fase gasosa molécula DPC possui um mínimo global com os anéis fenila dispostos simetricamente fora do plano, o sistema possui uma simetria C_2 .

A comparação entre a molécula DPC e seus precursores, CP (CicloPropenona) e DMC (DiMetilCiclopropenona), destaca a semelhança estrutural e vibracional entre o sistema DPC e DMC. O estudo do efeito de solvente é executado, utilizando-se o sistema DMC para mimetizar os resultados observados para o DPC nos solventes, CCl_4 , n-hexano, clorofórmio, metanol e a mistura CCl_4 com metanol. Os resultados teóricos (HF e DFT) apresentam uma boa correlação com os resultados experimentais.

ABSTRACT

The structure of DPC (DiphenylCycloPropenone), and its simulated Raman spectrum, are obtained using the **HF** (Hartree-Fock) and **DFT** (Density Functional Theory). The Raman and IR spectra are obtained, the experimental measurement in acetonitrile shows vibrations at ca. 1630 and 1850 cm^{-1} in the carbonylic stretching region. These modes show a mixture between the stretching C=O and the three member ring motions. The mode at ca. 1630 cm^{-1} shows an anomalous intensity in the IR spectrum. The DPC molecule has a global minimum in the gas phase, with the phenyl rings symmetrically out of plane, the system having a C_2 symmetry.

The comparison between DPC and its analogs, CP (Cyclopropenone) and DMC (DiMethylCyclopropenone), highlights the vibrational and structural similarity between DPC and DMC. The study of the solvent effect is carried out using the DMC system to simulate the results observed for DPC in the solvents, CCl_4 , n-hexane, CCl_3H , CH_3OH and the CH_3OH and CCl_4 mixture. The calculations (HF e DFT) show good correlation with the experimental results.

ÍNDICE

assunto	página
CAPÍTULO 1 - Introdução.....	9
▪ Estrutura molecular dos compostos DPC, DMC e CP.....	10
▪ Parâmetros estruturais do DPC.....	11
▪ Bibliografia.....	18
 CAPÍTULO 2 - Teoria vibracional.....	 21
▪ 2.1 Introdução.....	21
▪ 2.2 Cálculo das frequências vibracionais.....	23
▪ 2.2.1 Avaliação dos gradientes e constantes de força via métodos de estrutura eletrônica.....	23
▪ 2.2.2 Formalismo Clássico: Obtenção das frequências pela resolução da equação de Lagrange, formas de atribuição.....	30
▪ 2.2.3 Cálculo de intensidades no espectro vibracional.....	36
▪ 2.2 Efeito de solvente sobre as frequências vibracionais: Estudos experimentais, formalismo empírico.....	39
▪ Bibliografia.....	43
 CAPÍTULO 3 - Estrutura e espectro do DPC.....	 48
▪ 3.1 Introdução.....	48
▪ 3.2 Detalhes experimentais.....	48
▪ 3.3 Procedimentos Computacionais.....	49
▪ 3.4 Resultados.....	51

▪ 3.4.1 Estrutura da molécula DPC em fase gasosa.....	51
▪ 3.4.2 Espectro vibracional da molécula DPC.....	57
▪ 3.4.3 O estiramento da carbonila e os modos 61 e 62.....	80
▪ Bibliografia.....	86

CAPÍTULO 4 - Efeito de solvente sobre o espectro vibracional da

difenilciclopropenona.....89

▪ 4.1 Detalhes experimentais.....	90
▪ 4.2 Detalhes teóricos.....	93
▪ 4.2.1 Método SCRF (Formalismo de Onsager).....	94
▪ 4.2.2 Abordagem Supermolecular.....	98
▪ 4.2.3 Supermolecula + SCRF.....	100
▪ 4.2.4 Análise dos resultados.....	103
▪ 4.2.5 Mistura dos solventes CH ₃ OH e CCl ₄	124
▪ 4.2.6 Efeito da ligação de hidrogênio sobre o desvio vibracional.....	133
▪ Bibliografia.....	135

CAPÍTULO 5 – Conclusões e perspectivas.....137

APÊNDICE I – TEORIA HARTREE FOCK.....143

APÊNDICE II – TEORIA DFT.....166

CURRICULUM VITAE.....177

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 Parâmetros estruturais provenientes de DFT e HF para o DPC.....	53
--	----

Tabela 3.2 Frequências vibracionais provenientes de DFT e HF para o DPC.....	70
Tabela 4.1.1 Frequências vibracionais, momento de dipolo, parâmetros estruturais em solventes apróticos provenientes de HF para o DMC.....	112
Tabela 4.1.2 Frequências vibracionais, momento de dipolo, parâmetros estruturais solventes próticos provenientes de HF para o DMC.....	113
Tabela 4.1.3 Frequências vibracionais, momento de dipolo, parâmetros estruturais em solventes apróticos provenientes de HF para o DMC.....	114
Tabela 4.1.4 Frequências vibracionais, momento de dipolo, parâmetros estruturais solventes próticos provenientes de HF para o DMC.....	115

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 3.1 Frequências vibracionais calculadas em DFT e HF contra observadas para o DPC...	69
Gráfico 4.1 Frequências vibracionais observadas para o DPC em diversos solventes contra função de Onsager.....	106
Gráfico 4.2 Frequências vibracionais calculadas em HF (modelo SCRF, supermolecular e supermolecular + SCRF) contra observadas em diversos solventes para o DPC.....	107
Gráfico 4.3 Frequências vibracionais calculadas em DFT (modelo SCRF, supermolecular e supermolecular + SCRF) contra observadas em diversos solventes para o DPC.....	111
Gráfico 4.4 Frequências vibracionais observadas para o DPC em diversos solventes (e a mistura CH ₃ OH + CCl ₄) contra função de Onsager.....	126
Gráfico 4.5 Frequências vibracionais calculadas em HF (modelo SCRF, supermolecular e supermolecular + SCRF) contra observadas em diversos solventes (e a mistura CH ₃ OH + CCl ₄) para o DPC.....	127
Gráfico 4.6 Frequências vibracionais calculadas em DFT (modelo SCRF, supermolecular e supermolecular + SCRF) contra observadas em diversos solventes (e a mistura CH ₃ OH + CCl ₄) para o DPC.....	129

Gráfico 4.7 Ajuste linear para as frequências vibracionais calculadas em HF e DFT (modelo SCRF, supermolecular e supermolecular + SCRF) contra observadas em diversos solventes (e a mistura $\text{CH}_3\text{OH} + \text{CCl}_4$) para o DPC.....130

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 Estrutura molecular do DPC, CP e DMC.....	10
Figura 1.2 Estrutura molecular e parâmetros estruturais do DPC.....	11
Figura 3 DPC e seus parâmetros estruturais associados à Tabela 3.1.....	52
Figuras 3.1 Descrição dos modos vibracionais do DPC (modos observados no espectro Raman), CP (modos presentes na região da carbonila) e DMC (modos presentes na região da carbonila).....	59-68
Figura 3.2 Espectro Raman observado do DPC em acetonitrila na região de $100\text{-}1550\text{ cm}^{-1}$	74
Figura 3.3 Espectro Raman observado do DPC em acetonitrila na região de $1500\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$	78
Figura 3.4 Espectro Raman observado do DPC em acetonitrila na região de $3040\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$	79
Figura 4.1 Espectro Raman observado do DPC em diversos solventes na região da carbonila.....	91
Figura 4.2 Espectro IV observado do DPC em diversos solventes na região da carbonila.....	92
Figura 4.3 Molécula de DPC dentro de uma cavidade	96
Figura 4.4 Supermolécula DMC- CCl_3H dentro de uma cavidade	101
Figura 4.5 Supermolécula DMC- CCl_3H e sua conformação em fase gasosa proveniente de HF e DFT.....	117
Figura 4.6 Supermolécula DMC- CH_3OH e sua conformação em fase gasosa e condensada proveniente de HF e DFT.....	119
Figura 4.7 Supermolécula DMC- CH_3OH e sua conformação em fase gasosa proveniente de DFT.....	120
Figura 4.8 Supermolécula DMC- CH_3OH e sua conformação simulada em CCl_4 proveniente de HF e DFT.....	132

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

É de interesse dos espectroscopistas moleculares vibracionais estudar sistemas orgânicos polifuncionais e suas interações com o solvente para determinar exatamente a natureza das vibrações destes sistemas e associá-las aos diversos grupos funcionais[1,2]. Uma das aplicações deste conhecimento é o estudo do efeito de solvente, pois com esta informação é possível determinar, por exemplo, os sítios de interação mais prováveis e o grupo cromofórico mais influenciado. Assim esses estudos têm uma importância que vai desde pesquisas em ótica não-linear, até reações biológicas [1,2].

Do ponto de vista teórico, existe hoje um grande número de ferramentas para se abordar o aspecto vibracional de um sistema orgânico polifuncional. Mais recentemente os métodos *ab initio* têm sido de grande utilidade para principalmente ter acesso às relações entre frequências vibracionais e estrutura, através da análise das hessianas [3,4]. Até a década de 80 esses estudos eram limitados a sistemas pequenos, mas recentemente sistemas maiores podem ser estudados com os métodos DFT. Porém a partir dos cálculos de frequências

FIG. 1.1 Estrutura molecular do DPC, DMC e CP. As esferas em vermelho são os átomos de oxigênio, em azul os átomos de carbono, e cinza os átomos de hidrogênio.

FIG 1.2 Estrutura da molecular do DPC e seus parâmetros estruturais, podemos observar as distâncias C=O e C=C presentes no anel de três membros, estas são associadas aos modos 1630 cm^{-1} e 1850 cm^{-1} .

vibracionais harmônicas *ab initio* não temos acesso a uma descrição formal da natureza dos modos vibracionais em termos de coordenadas internas [6,7].

O sistema DPC (FIG. 1.1 e FIG. 1.2) tem sido estudado com o objetivo de elucidar suas propriedades estruturais no estado sólido, seu espectro de absorção UV-VIS (UltraVioleta e VISível) e a natureza de suas transições, o espectro vibracional Raman e IV e o efeito de solvente [8-12]. Existe ainda um interesse neste composto no estudo das propriedades optoeletrônicas em estado excitados[13].

Neste trabalho procuramos estudar os aspectos estruturais e vibracionais do sistema DPC. Sob o aspecto estrutural existe uma certa controvérsia relativa à questão da verdadeira conformação do DPC em fase gasosa. Diversos resultados provenientes de estudos de raio-X [8,9] apontam para o DPC em fase condensada como uma molécula não planar. Os dois anéis fenila possuem os valores de ϕ_1 e ϕ_2 (FIG. 1.2) diferentes de zero e menores que 10° . Porém, nos anos 70 todos os modelos teóricos para este sistema (AM1, INDO, análise de coordenadas normais [14]) adotavam e obtinham uma estrutura planar. Principalmente no caso do espectro eletrônico, a coerência entre os resultados teóricos e experimentais indicam uma estrutura planar [10]. Estas discordâncias poderiam ser atribuídas ao efeito de compactação de estado sólido, ou

mesmo às forças intermoleculares ausentes nos cálculos da molécula isolada.

Do ponto de vista vibracional existem várias questões ainda não esclarecidas a respeito desse sistema. Considerando a problemática associada aos valores de ϕ_1 e ϕ_2 , não foi definida ainda a natureza dos confôrmeros em relação ao sinal de suas hessianas em fase gasosa. Na atribuição do espectro vibracional do DPC, em alguns estudos propõem-se que o modo ν_{61} 1630 cm^{-1} (FIG 4.2, pág. 92, cap. 4) seja de simetria B_1 [14], e que este modo possui uma grande contribuição do estiramento do tipo (C $\equiv$ C) do anel fenila. Existe ainda uma controvérsia com relação ao efeito de solvente sobre os modos ν_{61} e ν_{62} (FIG 4.2, pág. 92, cap. 4) deste sistema. Osawa e colaboradores [11] observaram uma forte dependência do modo ν_{61} com a variação do solvente, principalmente nos solventes formadores de ligações de hidrogênio, induzindo-os a atribuir este modo como aquele com maior carácter de est. (C=O), além de se propor três possíveis estruturas para os complexos de ligações de hidrogênio. Em um estudo similar Schrader e Krebs [12] observam o mesmo comportamento para o modo ν_{61} em relação ao solvente. Esses autores utilizaram substituição isotópica com O^{18} , concluindo que somente os modos ν_{61} e ν_{62} possuem contribuições do est. (C=O), e ainda que o modo com maior carácter de est. (C=O) é o ν_{62} . Então, ainda permanecem as questões

relativas a natureza dos modos ν_{61} e ν_{62} e ao efeito do solvente no modo ν_{61} .

O comportamento não usual do sistema DPC não é algo devido à sua estrutura específica, pois diversas anomalias são também observadas no espectro vibracional de seu precursor, a ciclopropenona (CP). Foi observado que o est. (C=C) do seu anel de três membros não está em ca. $1600\text{--}1660\text{ cm}^{-1}$ mas sim em ca. 1483 cm^{-1} , o mais baixo valor já registrado para um est. (C=C). No caso do ciclopropeno esse modo é observado em 1656 , no 3,3-diclorociclopropeno- d_2 em 1502 , e em 1515 cm^{-1} para o etileno- d_4 . Em um estudo de espectroscopia de microondas Flygare e col. [15] determinam uma distância $R_{\text{C-C}} = 1,401\text{ \AA}$, consideravelmente mais curta que para o ciclopropeno ($1,515\text{ \AA}$) e ciclopropano ($1,514\text{ \AA}$). Este sistema possui um momento de dipolo excepcionalmente elevado de $4,39\text{ D}$ [15a,15b], o que evidencia uma substancial conjugação no anel de três membros. Essas anomalias se manifestam também no espectro vibracional. Muller e col.[16 15b] estudaram em detalhe o efeito de massa na CP, sendo que para a CP- d_2 observaram o est. (C=C) em 1400 cm^{-1} . Verificaram ainda que para substituintes com a massa do substituínte ≥ 15 (p.ex. CH_3) o modo de est. (C=C) passa a ter uma contribuição significativa dos modos de estiramento (C-H) e (C=O). A informação mais importante desse estudos é a distribuição de energia potencial no cálculo de coordenadas normais,

concluindo-se que o modo em 1486 cm^{-1} possui 78% de estiramento (C=C), 16% de estiramento (C=O) e apenas 1% de est. (C-H). Para o modo em 1837 cm^{-1} temos 51% de est. (C-C), 48% de est. (C=O), apenas 7% de est. (C=C), e 1% de est. (C-H). No caso da dimetilciclopropenona (DMC) esses modos são observados em ca. 1650 e 1850 cm^{-1} [16b], o que sugere uma maior semelhança entre o DPC e o DMC.

Recentemente outro composto que tem despertado o interesse de diversos pesquisadores é o 3-etinilciclopropeno, a questão que acabou intrigando-os foi a respeito do valor obtido pelos experimentos de raio-X para a distância C=C do anel de três membros de 1.280 Å (0.07 Å menor que a distância C=C no eteno), sendo que os resultados obtidos por cálculos quânticos foi de 1.255 Å . A discrepância entre os resultados levou o químico teórico Schleyer, trabalhando com Henry Schaefer a re-investigar a estrutura detalhadamente com o mais alto nível de teoria praticável computacionalmente, dentro de uma precisão de 0.008 Å relativa à moléculas em fase gasosa. Seria esperado essencialmente o resultado exato para esta distância, porém a discrepância aumentou e obtiveram um resultado de 1.296 Å . “Geometry changes between the solid state and the gas phase seem unlikely” and “The only conclusion is unsatisfying: there is no plausible explanation at this time”, “If the 125.5 pm X-ray length stands up to scrutiny then it may be necessary to reduce the confidence in the quantitative performance of the current chemical theory”, comenta Schleyer.

Posteriormente os resultados obtidos por M. Haley, R. Boese, J. Siegel e Kim Baldrige para a síntese e dados de raio X foram corrigidos obtendo uma distância de 1.29 Å, porém outros experimentos em fase gasosa foram sugeridos [18,19,20].

O conjunto de moléculas de alta simetria, compostos aniônicos conhecidos como oxocarbonos [21], de fórmula molecular $C_nO_n^{-2}$ (onde $n=3,4,5,6$), sua estrutura envolve anéis cíclicos de átomos de carbono ligados à oxigênios periféricos, estudados por Schleyer e colaboradores [22] discute a aromaticidade do anel ciclopropeno. Neste estudo os autores concluíram que estes sistemas são realmente aromáticos, e que o grau de deslocalização dos elétrons π decresce com o aumento do anel, desta forma o sistema que possui o anel de três membros ($C_3O_3^{-2}$, ânion deltato) é o mais aromático desta família de compostos [22]. O que é mais interessante neste estudo é o fato de todos os parâmetros utilizados não possuem um comportamento linear em se tratando do deltato, indicando que este possui um grau de aromaticidade muito superior em relação aos demais compostos de sua classe. Confirmando o que outros autores haviam afirmado sobre o anel de ciclopropeno, em 1983 A. Greenberg confirmou a natureza aromática do anel de três membros presente no DPC e CP, utilizando medidas do calor de formação e vaporização, afirmando que a ciclopronenona é a menor espécie aromática neutra [23].

Acreditamos ter esclarecido a problemática envolvida com sistema DPC, assim como a natureza especial do anel ciclopropeno presente em sua estrutura. Neste trabalho fazemos uso dos métodos HF (Hartree – Fock) e DFT (Density Functional Theory) além de medidas experimentais Raman e IR com os objetivos de determinar qual o confômero mais estável em fase gasosa para o sistema DPC, qual a natureza de suas hessianas, e qual modo com maior contribuição de est. (C=O). O efeito de solvente no espectro vibracional da DPC é abordado com uso do DMC utilizando o método SCRF [17] para simular o deslocamento vibracional em metanol, n-hexano, acetonitrila, DMSO, clorofórmio e tetracloreto de carbono e a mistura de tetracloreto de carbono e metanol.

BIBLIOGRAFIA

- ^{1a} T. Zeegers-Huyskens, M. Goethals e B. Czarnik-Mayusewicz, J. Heterocyclic Chem., **36**, 49 (1999). ^{1b} T Zeegers - Huyskens e N. A. Luck, Intermolecular Forces, Springer-Verlag, 1991.
- ²D. A. Smith (Ed), Modeling the Hydrogen Bond, ACS, Symposium Series N.º 569 (1994).
- ³D. R. Yarkony, Advance Series in Physical Chemistry, Vol. II, Ed. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 1995.
- ⁴B. B. Laird, R. B. Ross, T. Ziegler, Chemical Applications of Density-Functional Theory, ACS Symposium Series, 1996.
- ⁵R. J. Barlett e J. F. Stanton, Reviews in Computational Chemistry, Vol. V, VCH Publishers, 1994.
- ⁶ A. K. Grafton, R. A. Wheeler, Journal of Computational Chem., **19**, 1663 (1998).
- ⁷P. Pulay, X. Zou, R. Hargitai, A. Stirling e J. Mink, Spectrochimica Acta, **49A**, 257 (1993).
- ⁸H. L. Ammon, Journal American Chemical Society, **95** 7093 (1973).
- ^{9a} H. Tsukada, H. Shinamouchi e Y. Sasada, Chemistry Letters, **639** (1974)
- ^{9b}R. C. Kerber e K. P. Reis, J. Org. Chem., **54**, 3550 (1989).

- ¹⁰N. J. Fitzpatrick e M. Fanning, *Journal of Molecular Structure*, **42**, 261 (1977).
- ¹¹E. Osawa, K. Kitamura e Zen-ichi Yoshida, *Journal of the American Chemical Society* **89**, 3814 (1996).
- ¹²A. Krebs e B. Schrader, *Z. Naturforsch.*, **21b**, 194 (1996).
- ^{13a}S. N. Smirnov e C. L. Braun, *Review of Scientific Instruments*, **69**, 2875 (1998). ^{13b} *Tables of the Experimental Dipole Moments* (Rahara enterprises, El Cerrito, CA, 1974), Vol II.
- ¹⁴L. C. Czuchajowski, M. Kucharska, M. Maslankiewicz e A. Zemanek, *Bull. De L'Academie Pol. Des Sciencies*, 381 (1976).
- ^{15a} C. A Jacobs, J. C. Brahms, W. P. Dailey, K. Beran e M. D. Harmony, **114**, 115 (1992). ^{15b} F. Miller, D. H. Finseth, F. R. Brown e K. H. Rhee, *JACS*, **97**, 1011 (1974). ^{15c}E. c. Tuazon. D. H. Finseth e F. A. Miller, *Spectrochimica Acta*, **31A**, 1133(1974). ^{15d}W. H. Flygare, R. C. Benson, M. Oda e R. Breslow, *Journal of the American Chemical Society*, **95**, 2772 (1973).
- ¹⁶B. Schrader, *Raman/IR Atlas of Organic Compounds*, VCH, 1989.
- ¹⁷ M. W. Wong, K. B. Wiberg e M. J. Frish, *Journal of American Chemical Society*, **114**, 1645 (1992).
- ¹⁸D. Bradley, *Chemistry in Britain*, 16, Junho 1999.
- ¹⁹P. Schleyer , *Chemical Communication*, 439, 1999.
- ²⁰J. Siegel e K. Baldrige, *Chemical Communication*, 1137, 1998.

²¹ M. C. C. Ribeiro, L. F.C. de Oliveira e P. S. Santos, Chemical Physics, **217**, 71, 1997.

²² P. Schleyer, K. Najafian, B. Kiran e H. Jiao, Journal of Organic Chemistry, **65**, 426, 2000.

²³ A. Greenberg, Science, 33, Setembro 1983.

CAPÍTULO 2

TEORIA VIBRACIONAL

2.1 INTRODUÇÃO

O espectro vibracional contém três informações importantes: frequência, intensidade e forma de linha. Um modelo teórico usado na interpretação do espectro vibracional deve prever as frequências e intensidades de uma maneira coerente. Os cálculos de estrutura eletrônica no estado da arte (ex.: Coupled Cluster com excitações Simples Duplas e Triplas, CCSDT, e bases atômicas de qualidade VTZ, Valence Triple Zeta) para o espectro vibracional têm condições de fazer isso de uma maneira satisfatória. De fato, com métodos sofisticados é possível obter respostas próximas à 1% de erro para os cálculos envolvendo as frequências e em torno de 10 % para as intensidades relativas mesmo no espectro Raman, onde este cálculo é mais complexo [1-3]. O cálculo de coordenadas normais por sua vez implica em adotar certas aproximações, as quais dependem muito da intuição química, para que o cálculo atinja os critérios necessários de uma boa resposta. Ou seja, os cálculos *ab initio*

não executam a atribuição dos modos vibracionais de uma forma automática.

Em nosso caso outra questão que deve ser considerada é o efeito de solvente no espectro vibracional, e assim sendo as abordagens relacionadas com este efeito também serão expostas. Discutiremos nas próximas etapas os detalhes do cálculo relativo às frequências, abordagens utilizadas para a atribuição, e as intensidades Raman e IV (**seção 2.2**). Faremos uma discussão sobre as abordagens envolvidas em relação ao efeito de solvente no espectro vibracional (**seção 2.3**).

2.2 CÁLCULO DAS FREQUÊNCIAS VIBRACIONAIS

2.2.1 Avaliação dos gradientes e constantes de força via métodos de estrutura eletrônica

Os métodos de estrutura eletrônica não executam o cálculo das frequências vibracionais, mas calculam os gradientes, G_i , e as constantes de força. Estes gradientes são as derivadas da energia molecular em relação aos movimentos nucleares. Vamos definir:

$G_i = (\partial E / \partial Q_i)_0$ derivada da energia molecular

E = energia molecular proveniente do cálculo quântico

Q_i = i -ésima coordenada cartesiana nuclear

Q = posição nuclear, de equilíbrio ou não

As constantes de força, também chamadas de hessianas, K_{ij} , são obtidas pela segunda derivada da energia em relação aos movimentos nucleares, na posição nuclear, Q :

$K_{ij} = (\partial^2 E / \partial Q_i \partial Q_j)_0$ = constante de força

Os valores de K_{ij} e G_i , dependem de um bom resultado para E , e assim toda a problemática envolvendo os cálculos de energia molecular se transferem para o problema vibracional. Não iremos nos aprofundar nos detalhes relativos aos cálculos da energia molecular via química quântica e centralizaremos nossa discussão no método HF, considerando que este é o ponto de partida para a maior parte dos métodos de estrutura eletrônica. Maiores detalhes sobre o cálculo da energia molecular são expostos no apêndice I para o método HF e no apêndice II para o método DFT.

Em química quântica a energia molecular pode ser obtida através de $E = \langle \Psi | H | \Psi \rangle$ (1), onde Ψ representa a função de onda do estado eletrônico em questão e H é o operador Hamiltoniano do sistema [4-10]. Para o caso molecular as principais aproximações são: i- desprezamos a parte do Hamiltoniano correspondente aos efeitos relativísticos ii- fazemos uso da aproximação de Born-Oppenheimer onde o movimento nuclear é separado do movimento eletrônico iii- tratamos a correlação eletrônica de maneira aproximada iv- não consideramos o acoplamento spin-orbital. No método HF Ψ é descrita por um único determinante (o qual representa a configuração mais importante) e portanto não se espera descrever efeitos envolvendo mais do que uma configuração eletrônica. No processo de obtenção de E , Ψ é expandida como um produto antisimétrico de orbitais

moleculares via determinante de Slater. Estes orbitais são aproximados pela combinação linear de funções atômicas, que por sua vez também são expandidas em bases gaussianas centradas nos átomos. Neste processo SCF (Self Consistent Field) procura-se minimizar E otimizando os coeficientes orbitais c , e portanto todo o processo é basicamente uma busca dos melhores coeficientes para descrever Ψ . Uma desvantagem deste método está associada a falta do efeito de correlação eletrônica, dinâmica e não dinâmica. Por outro lado é um método variacional, extensivo (size-extensive, onde a energia escala propriamente com o número de partículas, no caso elétrons), através de estratégias bem definidas seus resultados podem ser otimizados sistematicamente. DFT também é variacional e extensivo, porém em DFT os resultados podem ser refinados somente via aumento da qualidade do conjunto de base. O refinamento sistemático dos resultados via método DFT ainda é assunto de intensa pesquisa, veja apêndice II. A diferença entre os efeitos presentes nestes métodos e suas diferenças também são abordados no apêndice II.

Se considerarmos a energia molecular de HF, existem duas maneiras de se calcular K_{ij} e G_i . A primeira seria o método da derivada numérica, por exemplo:

$$G_i = \frac{dE}{dQ} = \frac{E(Q + \delta) - E(Q - \delta)}{2\delta} \quad (2)$$

ou seja, obtendo-se a derivada numérica através dos valores de E em dois pontos próximos de Q com um deslocamento infinitesimal δ . No processo de otimização de geometria molecular o número de cálculos é o dobro do número de coordenadas Q , e para a matriz hessiana este número escala com o dobro do quadrado de Q . Assim, nos últimos 25 anos [11-15] houve um esforço considerável no desenvolvimento de técnicas analíticas para o cálculo de G_i e K_{ij} . Infelizmente estas derivadas são definidas em relação às coordenadas nucleares e não podem ser obtidas via teorema de Hellmann-Feynman, como por exemplo é obtido o momento de dipolo [14,15], o que seria um passo economicamente mais viável. Assim é necessário expressar a derivada da energia em relação às coordenadas nucleares:

$$\frac{dE(c(Q), C(Q), I(Q))}{dQ} = \frac{dE}{dc} \times \frac{dc}{dQ} + \frac{dE}{dC} \times \frac{dC}{dQ} + \frac{dE}{dI} \times \frac{dI}{dQ} \quad (3)$$

E é a energia molecular,

c é o coeficiente orbital,

C é o coeficiente das configurações em métodos pós-Hartree Fock,

I são as integrais de um e dois elétrons envolvendo as bases atômicas.

Com esta expressão somos capazes de perceber a diferença de custo computacional entre os métodos variacionais e perturbativos. Nos métodos variacionais os termos envolvendo as derivadas em c e C são nulos,

restando apenas os termos envolvendo as integrais. Portanto em HF, como não há dependência em C, e a função de onda é ótima em relação à c, o custo computacional fica por conta das derivadas envolvendo as integrais, esta observação também é válida para DFT.

Estas derivadas das integrais em termos das coordenadas nucleares possuem um fator de escala não linear com o momento angular das bases atômicas, e portanto o custo computacional é extremamente aumentado com a inclusão de funções de alto momento angular (p, d, f, g, ...), o que tem uma correspondência com a qualidade do cálculo (veja (4)). Através de expressões analíticas podemos entender o efeito do aumento na qualidade dos cálculos de frequências e otimizações de geometria com a inclusão de funções de alto momento angular. As integrais carregam a dependência do movimento nuclear nas bases atômicas, sendo que a maioria dos cálculos *ab initio* é executada através de bases gaussianas em coordenadas cartesianas. Explicitamente essas bases são do tipo:

$$\phi_{Lmn} = N_{Lmn} x^L y^m z^n e^{-b(|r-R_a|)^2}$$

onde a dependência na forma angular está presente.

Na equação acima N_{Lmn} é uma constante de normalização,

x, y, z, são as coordenadas cartesianas eletrônicas, para a base atômica que se encontra centrada na posição nuclear R_a .

Onde $R_a = \sqrt{Q_{ax}^2 + Q_{ay}^2 + Q_{az}^2}$,

L, m, n são números com valores inteiros e positivos ou zero que ditam a forma e direção do orbital. A derivada desta função em relação a Q_{ax} (coordenada cartesiana nuclear na direção x) produz,

$$\frac{d\phi_{Lmn}}{dQ_{ax}} = ((2L+1)^{1/2} \phi_{L+1,mn} - 2L(\frac{b}{2L-1})^{1/2} \phi_{L-1,mn}) \quad (4)$$

Apesar da energia molecular ser resolvida somente em relação ao movimento eletrônico, é possível obter estas derivadas em função do movimento nuclear pois existe uma dependência paramétrica para com este. Durante o processo SCF as posições nucleares são fixas, portanto R_A em ϕ_{Lmn} é um parâmetro. Se $L=0$ não é preciso calcular o segundo termo. Ressaltamos também a dependência de G_i com a energia potencial nuclear,

$$\frac{dV_{NN}}{dQ_{ax}} = Z_a Z_b \sum_b \left(\frac{Q_{ax} - Q_{bx}}{R_{ab}^3} \right) \quad (5)$$

onde V_{NN} é o potencial de repulsão internuclear entre os núcleos a e b , o qual é independente das bases atômicas e é somado no final de cada ciclo SCF sobre a energia molecular, pois este termo é única e exclusivamente associado as posições nucleares. É o termo mais importante na avaliação das constantes de força de estiramento [16,17], fato muito explorado em nossas discussões no capítulo 4. Este termo reflete de forma simples a

importância da geometria de referência nos cálculos das constantes de força [16,17,18]. Finalmente para a atração elétron-núcleo encontramos

$$\frac{dV_{Ne}}{dQ_{ax}} = -Z_a \sum_i \left(\frac{x_i - Q_{bx}}{r_{ia}^3} \right)$$

Analizamos os aspectos relacionados ao cálculo do gradiente considerando os conceitos expostos até o momento. As expressões analíticas para as hessianas são mais complicadas, porém se utilizarmos (3), podemos observar que os termos associados aos coeficientes orbitais não serão anulados no cálculo de K_{ij} . A segunda derivada de E é obtida derivando (3) em função de Q . Centralizando nossa atenção em HF, sabemos que tanto o primeiro como o terceiro termo da equação (3) serão nulos. Se derivarmos somente o primeiro termo em (3), temos:

$$\frac{d}{dQ} \left[\frac{dE}{dc} \frac{dc}{dQ} \right] = \frac{dE}{dc} \frac{d^2c}{dQ^2} + \frac{dc}{dQ} \frac{d}{dQ} \frac{dE}{dc} \quad (6)$$

assim chegamos a

$$\frac{dc}{dQ} \frac{d}{dQ} \frac{dE}{dc} = \frac{d}{dQ} \left[\frac{dE}{dI} \frac{dI}{dQ} \right]$$

Isto nos mostra que mesmo em métodos envolvendo uma função de onda otimizada em relação a todos os parâmetros ajustáveis (variacionais: DFT, HF, MCSCF....), não há garantia que o cálculo de K_{ij} seja simples. Estes parâmetros deverão ser otimizados novamente em relação as coordenadas e para isto é utilizada a teoria CPHF (Coupled Perturbed Hartree-Fock)[19-20]. Porém estes métodos estão um passo a frente em relação aos métodos

perturbativos (MBPT, CC...), onde esta complexidade surge de imediato nos gradientes. Portanto, nos métodos perturbativos, independente da observável a ser calculada em termos de derivadas da energia molecular, nunca será possível obtê-la fazendo uso do teorema de Hellman-Feynman [7].

Na próxima etapa discutiremos o cálculo das frequências vibracionais através da resolução da equação de Lagrange usando a aproximação harmônica.

2.2.2 Formalismo clássico: Obtenção das frequências pela resolução da equação de Lagrange e formas de atribuição

O tratamento ideal para o movimento nuclear dentro da aproximação de Born-Oppenheimer seria resolver a equação dos núcleos dentro do formalismo quântico, o que é feito para alguns casos [22a, 22b] envolvendo moléculas diatômicas e triatômicas. Para moléculas de complexidade comparável a do benzeno ou maiores é necessário adotar uma abordagem mais simples, via solução da equação de Lagrange para a parte vibracional. Nesta equação temos um termo de energia cinética que não causa qualquer obstáculo para a solução, e um termo de energia

potencial que é a fonte das dificuldades na solução do problema vibracional.

Definindo a Lagrangiana como:

$$L = T - V \quad (7)$$

onde V é descrito pela energia molecular proveniente do cálculo quântico, a qual possui uma dependência paramétrica relativa à Q_j , coordenada cartesiana do j-ésimo núcleo, assim $V=E(Q_j)$. E definindo a derivada das coordenadas nucleares em função do tempo como,

$$\dot{Q} = \frac{dQ}{dt}$$

a equação de Lagrange pode ser escrita da seguinte forma,

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{dL}{d\dot{Q}} \right) - \frac{dL}{dQ} = 0 \quad (8)$$

o termo cinético em (7), para um sistema de 3N coordenadas, onde N é o número de átomos é,

$$T = \sum_j m_j \dot{Q}_j^2 \quad (9)$$

e recorrendo a aproximação harmônica expandimos o termo potencial em uma série de Mc-Laurin até a ordem quadrática,

$$E(Q_j) = E(Q) + \sum_j \left(\frac{dE}{dQ_j} \right)_Q + \frac{1}{2} \sum_{i,j} Q_i Q_j \left(\frac{d^2 E}{dQ_i dQ_j} \right)_Q \quad (10)$$

onde $\frac{d^2 E}{dQ_i dQ_j} = K_{ij}$ é a matriz hessiana, mais conhecida como matriz das

constantes de força. Q_j pode ser escrito na forma de uma função de

$\cos(t)$:

$$Q_j(t) = Q_j(Q) \cos(\omega t)$$

Calculando as derivadas em função de t para $Q(t)$, e aplicando as expressões para o termo cinético e potencial, (9) e (10), em (8), e considerando que o sistema molecular se encontra em sua geometria de equilíbrio (para que o primeiro termo da expansão quadrática em (10) seja nulo, caso contrário a inclusão dos gradientes é inóqua) chegamos facilmente a,

$$\omega^2 Q_j = \sum_i K'_{ij} Q_i \quad (11)$$

onde

$$K'_{ij} \equiv \frac{K_{ij}}{\sqrt{m_i m_j}}$$

m_i é a massa do núcleo i . A aproximação harmônica também é utilizada em situações onde o sistema se encontra fora da posição de equilíbrio, por exemplo em cálculos de caminho de reação, para uma discussão mais detalhada veja a página 447 de [23a]. T. Zigler e col. fizeram uso deste tipo de procedimento em cálculos de frequências vibracionais para sistemas fora do equilíbrio [23b], na referência [23c] utiliza-se a correção gradiente para situações fora do equilíbrio no cálculo preciso de constantes de força de potenciais expandidos até o quarto grau.

A equação (11), é uma equação matricial de autovalores ω e autovetores Q_j , e esta pode ser resolvida de diversas formas. Todos os

pacotes comerciais (GAMESS, GAUSSIAN, SPARTAN,.....) não solucionam (11) de uma forma automática, sem antes eliminar os modos de rotação e translação.

A maneira mais interessante de se resolver (11) consiste em decompor os autovetores Q_j em coordenadas de simetria, as quais por sua vez também são decompostas em coordenadas internas, método conhecido como Cálculo de Coordenadas Normais[24-27]. Assim conseguimos obter uma descrição dos autovetores em termos das distâncias e ângulos e esta abordagem também possibilita o acesso à distribuição de energia potencial. Este no entanto não pode ser automatizado devido a natureza das coordenadas de simetria que devem ser utilizadas, para as quais não existe uma metodologia inequívoca de obtenção.

Para analisar a natureza dos modos vibracionais utilizamos a descrição fornecida pelo programa Gaussian-98 e a distribuição de energia potencial fornecida pelo programa GAMESS. Deve ser enfatizado que as relações entre os coeficientes de um dado modo normal são corretas, bem como as fases. No entanto esses modos normais assim obtidos não são ortonormais [28,29]. Desta forma utilizamos a descrição destes para analisar principalmente as fases dos modos. A descrição fornecida pelo GAMESS é baseada no método TED (Total Energy Decomposition), desenvolvido e utilizado principalmente por Peter Pulay, Mark Gordon e

colaboradores [30-33]. Neste método procura-se decompor a energia vibracional de cada modo em coordenadas naturais. Estas coordenadas naturais são o fator limitante para a automatização deste método. Estas são compostas pelas coordenadas internas moleculares. De acordo com a forma das coordenadas naturais o resultado pode mesmo não possuir significado físico. O principal critério do método está associado ao fato de que cada coordenada interna representa um pequeno oscilador, e as coordenadas internas equivalentes por simetria devem possuir as mesmas frequências intrínsecas. Assim como ocorre no caso de alguns cálculos de Coordenadas Normais envolvendo sistemas com modos muito misturados, ou ainda modos fora do plano, a descrição destas não é trivial [34,35], resultando em uma distribuição de energia para o modo em questão onde a soma das contribuições é maior que 100%. A resposta deste método é altamente dependente da qualidade das coordenadas naturais [33]. Em comunicações mais recentes Pulay e colaboradores confirmam a confiabilidade do método através da análise quantitativa dos fatores de escalonamento [28,36-38]. Todas as principais falhas do método TED estão presentes no tradicional Cálculo de Coordenadas Normais. Adicionalmente, no método TED não temos acesso as fases do modo em questão. Portanto, a descrição dos modos em coordenadas cartesianas, como é feita no GAUSSIAN, é uma informação complementar. Não existe um método que forneça uma resposta definitiva em relação à atribuição de um movimento

vibracional. Estes métodos são apenas o passo inicial, devendo ser complementados por estudos de substituição isotópica, efeito de solvente, medidas de polarização no espectro Raman, relação de intensidades Raman e IV, estudos de monocristal, etc.

É preciso ficar bem claro que tanto a atribuição quanto a obtenção das frequências harmônicas teóricas, são passos a parte (clássico), discriminado do cálculo de estrutura eletrônica na obtenção das hessianas (quântico). O maior problema em se obter um resultado preciso para as frequências está associado à aproximação harmônica, imposta na abordagem clássica (10). A anarmonicidade é responsável por 1 a 2 % de erro nestes valores (exceto o estiramento CH que possui 10%), e portanto, para analisar a precisão de um método de estrutura eletrônica, é preciso ter acesso às frequências experimentais harmônicas em fase gasosa [39]. Assim, métodos que fornecem resultados com menos de 1% de erro, tendo como base as frequências experimentais sem a correção para a anarmonicidade (e em fase condensada), são no mínimo suspeitos. Portanto, resultados como os obtidos pelo método DFT e seus funcionais, com bases do tipo 6-31G*, onde o erro encontra-se em torno de 3%, chegando mesmo a 1%, devem ser encarados com muito cuidado. Para se obter respostas com esta margem de erro, Bartlett, Pulay, Schaefer e colaboradores [36-38] utilizaram níveis de cálculo como CCSDT e bases atômicas TZ2P comparando com frequências experimentais harmônicas.

Fazemos uso do método DFT tomando o cuidado de analisar seus resultados em conjunto com HF, e sem esquecer que nosso objetivo principal, é analisar os valores relativos, em vários solventes.

2.2.3 Cálculo de intensidades no espectro vibracional

O acesso teórico às intensidades Raman ou infravermelho requer o conhecimento da derivada do momento de dipolo ou da polarizabilidade com respeito às coordenadas nucleares. Dentro do processo numérico, o momento de dipolo, μ , e a polarizabilidade, α , devem ser calculados precisamente em um grande número de geometrias moleculares com o intuito de obter suas derivadas em relação aos deslocamentos nucleares. Este é um processo muito custoso computacionalmente, além das complicações em relação à precisão numérica. De uma forma mais simples e eficiente o cálculo destas derivadas pode ser feito analiticamente se utilizarmos os gradientes e suas derivadas em relação ao campo elétrico via teoria de perturbação de campo finito [13-15]. Assim podemos escreve-las como,

$$\frac{d\mu}{dQ_j} = -\frac{d}{dF} \frac{dE}{dQ_j} \quad (12)$$

sendo que,

$$-\frac{d}{dF} \frac{dE}{dQ_j} = -\frac{dG_j}{dF}$$

e para a polarizabilidade, temos,

$$\frac{d\alpha}{dQ_j} = \frac{d}{dF} \frac{d\mu}{dQ_j} \quad (13)$$

e em termos de G_j

$$\frac{d}{dF} \frac{d\mu}{dQ_j} = \frac{d^2 G_j}{dF^2}$$

onde F é o campo aplicado.

Estes cálculos fornecem resultados satisfatórios somente para as intensidades relativas. No caso das intensidades Raman é necessário usar bases atômicas superiores à 6-311++G**, ou aug-cc-pVTZ [1-3], onde o erro aproxima-se de 10% , tanto em DFT quanto nos métodos MBPT e CC.

Dentre as diversas informações retiradas do espectro Raman observado, o fator de depolarização, ρ , é a mais importante para se determinar a simetria de um modo. Com os valores das derivadas da polarizabilidade em mãos, sua obtenção é automática, pois ρ é uma relação entre as derivadas do tensor de polarizabilidade. Para maiores detalhes sobre a obtenção de ρ através de medidas experimentais veja referências

[24-26]. Para modos totalmente simétricos (e para uma determinada geometria de espalhamento) seu valor é menor que 0.75.

2.2 EFEITO DE SOLVENTE SOBRE AS FREQUÊNCIAS VIBRACIONAIS: ESTUDOS EXPERIMENTAIS , FORMALISMO EMPÍRICO

A modelagem do desvio de frequência no espectro vibracional devido à presença do solvente por métodos de estrutura eletrônica é algo recente (sendo iniciada nestes últimos vinte anos) devido a falta de métodos adequados, programas comerciais e principalmente a impraticabilidade computacional. Por outro lado, abordagens empíricas sempre foram um recurso muito utilizado, sempre tendo como base os resultados experimentais e assim eram feitos estudos combinando experimentos e fórmulas empíricas [40-50]. Nestas expressões o parâmetro mais importante e ubíquo, é o momento de dipolo do soluto e sua dependência com o modo vibracional. Dentre estas fórmulas podemos citar a relação de Kirkwood-Bauer-Magat [45]:

$$\Delta\nu/\nu = [(f \mu_0 \mu_1) / (k^2 a_0^3)] \times [(\epsilon_0 - 1)/(2\epsilon_0 + 1)] \quad (13),$$

onde f é a constante anarmônica do modo vibracional,

k é a constante de força do modo vibracional,

μ_0 e μ_1 são respectivamente os momentos de dipolo e derivada do momento de dipolo do soluto em relação ao modo vibracional,

a_0 é o volume molecular do soluto,

ϵ_0 é a constante dielétrica do solvente

A relação $[(\epsilon_0-1)/(2\epsilon_0+1)]$, conhecida como função de Onsager, está sempre presente em modelos de solvatação em que o meio é um dielétrico contínuo. O efeito de indução é indiretamente incluído via μ_1 , que é dependente da estrutura de equilíbrio do soluto no meio solvatado, a qual sofre uma relaxação ocasionada pela redistribuição da densidade eletrônica na presença do solvente. O termo $[(f \mu_0 \mu_1) / (k^2 a_0^3)]$ é designado como constante de proporcionalidade C , que pode aparecer de várias formas, nela estando contidos todos os parâmetros referentes ao soluto. Em abordagens mais sofisticadas C envolve um número maior de parâmetros como polarizabilidade (e sua derivada em relação ao modo vibracional), potencial de ionização e índice de refração. No estudo de modos da para-benzoquinona, X. Zhao e T. Kitagara [42] fizeram uso do modelo mais sofisticado, descrito por Girin [40], porém estes resultados não foram relevantes prevendo desvios de 1-3 cm^{-1} , comparados com os resultados obtidos por Girin com desvios de até 10 cm^{-1} .

Este tipo de formulação empírica tem sido utilizada e melhorada no intuito de abordar não somente o desvio vibracional como também outros efeitos sobre o espectro vibracional: efeito de não-coincidência e tempo de relaxação [46], assim como as intensidades Raman e IV [44]. Estes estudos tiveram início nas décadas de 60 e 70 onde diversas alternativas surgiram, como por exemplo os estudos destes desvios vibracionais via Dinâmica Molecular [47], até a implementação destes métodos no Formalismo de Onsager dentro de pacotes de cálculos *ab initio* (veja discussão no capítulo 4). O principal objetivo do ponto de vista teórico em se utilizar estas formulações empíricas é tentar particionar as forças intermoleculares através da modelagem do desvio vibracional. Neste aspecto A. D. Buckingham e col. têm estudado potenciais empíricos em comparação com resultados *ab initio* [48,49]. Estes estudos envolvem sistemas de complexos em fase gasosas e aprisionados em matrizes de gás inerte, como N_2 -HF (Dykstra e col. [48]), $(H_2O)_n$ onde $n=2-5$ (Cummins e col. [49]).

Em todas estas formulações discutidas, ressaltamos que sempre o momento de dipolo e sua derivada em relação ao movimento nuclear estão presentes. O parâmetro mais relevante em (13) é o momento de dipolo do soluto e sua dependência com o modo vibracional. Este fato é crucial em nossa escolha por um sistema adequado para simular o resultado experimental do DPC em vários solventes, pois o sistema tem que

possuir um momento de dipolo similar ao DPC, assim como a descrição do modo vibracional. No capítulo 3 concluímos que o sistema DMC é mais adequado que o CP, considerando os dois critérios acima, momento de dipolo e descrição do modo vibracional.

BIBLIOGRAFIA

- ¹ A. Komornick e J. W. McIver Jr., Journal of Chemical Physics, **70**, 2014, 1979.
- ² M. D. Halls e H. B. Schlegel, Journal of Chemical Physics, **111**, 8819, 1999.
- ³ P. Pulay e G. Fogorasi e J. E. Boggs, Journal of Chemical Physics, **74**, 3999, 1981.
- ⁴ T. H. Dunning, Journal of Chemical Physics, **64**, 4755, 1976.
- ⁵ D. H. Magers, R. J. Harrison e R. J. Bartlett, Journal of Chemical Physics, **84**, 3284, 1986.
- ⁶ R. J. Bartlett, Annual Reviews of Physical Chemistry, **32**, 359, 1981.
- ⁷ I. N. Levine, Quantum Chemistry, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, 1991.
- ⁸ C. C. J. Roothan, Reviews of Modern Physics, **23**, 69, 1951.
- ⁹ B. O. Roos., Advanced in Chemical Physics, **69**, 399, 1987.
- ¹⁰ R. McWeeny, "Molecules in Physics, Chemistry e Biology", Ed. Reidel Dordrecht, 1989.
- ¹¹ J. A. Pople, R. Krishman, H. B. Schlegel, J. S. Binkley, International Journal of Quantum Chemistry Symposium, **13**, 225, 1979.
- ¹² E. A. Salter, G. W. Trucks e R. J. Bartlett, Chemical Physics Letters, **141**, 61, 1987.

- ¹³ B. B. Laird, R. B. Ross, T. Ziegler, Chemical Applications of Density-Functional Theory, ACS Symposium Series, 1996.
- ¹⁴ H. J. Monkhorst, International Journal Quantum Chemical, Symposium, **18**, 245, 1984.
- ¹⁵ G. E. Scuseria e H. F. Schaefer III, Chemical Physics Letters, **146**, 23, 1988.
- ¹⁶ A. Bérces e T. Ziegler, Journal of Physical Chemistry , **99**, 11417, 1995.
- ¹⁷ W. D. Allen e A. G. Császár, Journal of Chemical Physics, **98**, 2983, 1993.
- ¹⁸ P. Pulay, J. G. Lee, J. E. Boggs, Journal of Chemical Physics, **79**, 3382, 1983.
- ¹⁹ P. Pulay e S. Saebø, Theoretical Chimica Acta, **69**, 357, 1986.
- ²⁰ M. Page, P. Saxe, G. F. Adams e B. H. Lengsfeld, Journal of Chemical Physics, **81**, 434, 1984.
- ²¹ H. B. Schlegel, J. S. Binkley e J. A. Pople, Journal of Chemical Physics, **80**, 1976, 1984.
- ^{22a}R. Marquardt, M. Quack, Zur Physics D, Atom Molecule CL, **36**, 229, 1996. ^bR. Marquardt, M. Quack, Molecular Physics, **89**, 297, 1996.
- ^{23a}J. Simons e J. Nichols, Quantum Mechanics in Chemistry, Oxford University Press, 1997. ^bA. Bérces e T. Ziegler, Journal Physical Chemistry, **99**, 11417, 1995. ^cW. D. Allen e A. Császár, Journal Chemical Physics, **98**, 2983, 1993.

- ²⁴ O. Sala, Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho, Ed. UNESP, 1996.
- ²⁵ E. B. Wilson, J. C. Decius e J. C. Cross, P. C. Molecular Vibrations. McGraw-Hill, 1955.
- ²⁶ O. Sala, D. Bassi, P. S. Santos, Y. Hase, R. Forneris, M. L. Temperini, Y. Kawano, Espectroscopia Molecular- Princípios e Aplicações. Universidade de São Paulo, 1984.
- ²⁷ G. Herzberg, Spectra of Diatomic Molecules. D. Van Nostrand, 1951._____. Infrared e Raman Spectra of Polyatomic molecules, D. Van Nostrand, 1962.
- ²⁸ A. K. Grafton e R. A. Wheeler, Journal of Computational Chemistry, **19**, 1663, 1998.
- ²⁹ A. K. Grafton e R. A. Wheeler, Journal of Computational Physics, **113**, 78, 1998.
- ³⁰ P. Pulay e F. Török, Acta Chimica Academie Science Hungary, **47**, 273, 1996.
- ³¹ J. A. Boatz e M. S. Gordon, Journal of Physical Chemistry , **99**, 8125, 1989.
- ³² G. Kereztury e Gy. Jalsovszky, Journal of Molecular Structure, **10**, 304, 1971.
- ³³ Y. Morino, K. Kuchitsu, Journal of Chemical Physics, **20**, 1809, 1952.

- ³⁴ H. Tori e M. Tassumi, *Journal of Molecular Structure (Theochem)*, **334**, 15, 1995.
- ³⁵ N. C. Handy, P. E. Maslen, R. D. Amos, J. S. Andrews, C. W. Murray e G. J. Laming, *Chemical Physics Letters*, **197**, 506, 1992.
- ³⁶ P. M. Kozlowski, Guntram Rauhut e P. Pulay, *Journal of Chemical Physics*, **103**, 5650, 1995.
- ³⁷ G. Rauhut e P. Pulay, *Journal of Physical Chemistry*, **99**, 3093, 1995.
- ³⁹ G. Fogorasi, X. Zhou, P. W. Taylor e P. Pulay, *Journal of American Chemical Society*, **114**, 8191, 1992.
- ³⁹ J. Gauss, J. F. Stanton e R. J. Bartlett, *Journal of Chemical Physics*, **97**, 7825, 1992.
- ⁴⁰ N. G. Bakhshiev e O. P. Girin, *Optical Spectroscopy*, **41**, 125, 1976.
- ⁴¹ L. Onsager, *Journal of American Chemical Society*, **58**, 1485, 1936.
- ⁴² X. Zhao e T. Kitagawa, *Journal of Raman Spectroscopy*, **29**, 773, 1998.
- ⁴³ S. A. McDonald, G. L. Johnson, B. W. Keelan, *Journal of American Chemical Society*, **102**, 2892, 1980.
- ⁴⁴ P. W. Fowler e A. D. Buckingham, *Chemical Physics*, **98**, 167, 1985.
- ⁴⁵ E. Bauer e M. Magat, *Journal of Physics Radium*, **9**, 319, 1938.
- ⁴⁶ J. L. McHale, *Journal of Chemical Physics*, **72**, 4039, 1980.
- ⁴⁷ M. C. C. Ribeiro e P. S. Santos, *Journal of Raman Spectroscopy*, **26**, 771, 1995.
- ⁴⁸ M. A. Benzel e C. E. Dykstra, *Chemical Physics*, **80**, 273, 1983.

⁴⁹ P. L. Cumumins, Chemical Physics, **115**, 325, 1987.

⁵⁰ A. D. Buckingham, Proceedings of Royal Society, **A252**, 32, 1960.

3.1 INTRODUÇÃO

ESTRUTURA E ESPECTRO DO DPC

Neste capítulo serão discutidas as questões estruturais e vibracionais do sistema DPC em fase gasosa. As estruturas planar e não planar, de simetrias C_{2v} e C_2 respectivamente, são consideradas. Enfatizamos a questão associada à contribuição do modo de estiramento (C=O), tanto na DMC como na CP. Portanto, neste capítulo dois aspectos serão abordados: o efeito da correlação eletrônica e da conformação molecular nas frequências e na estrutura.

3.2 DETALHES EXPERIMENTAIS

O composto DPC foi obtido comercialmente da Aldrich; seu grau de pureza testado através de medidas de ponto de fusão. Reproduzimos os resultados obtidos na literatura 119 °C [1], obtendo 120 °C. Os espectros Raman foram obtidos em um equipamento Jobin Yvon U1000, e os espectros IV em um equipamento Perkin-Elmer-FTIR. Todos os solventes utilizados foram de grau espectroscópico. No caso do espectro Raman

utilizamos uma solução saturada de DPC em acetonitrila para obter uma boa relação sinal/ruído, e a resolução foi de 4 cm^{-1} . Nos espectros IV as concentrações foram de ca. 10^{-4} M , com resolução de 1 cm^{-1} .

3.3 PROCEDIMENTOS COMPUTACIONAIS

Os cálculos ab initio de Orbitais Moleculares foram executados, usando o programa Gaussian-98 em um supercomputador Cray-J90 no Laboratório de Computação Científica Avançada (LCCA) na Universidade de São Paulo.

As estruturas e frequências vibracionais foram obtidas em nível HF (Hartree-Fock). A maioria dos cálculos expostos aqui usaram a base atômica 6-31G* nos átomos de carbono e hidrogênio, e 6-31+G* sobre os átomos de oxigênio destes sistemas, sendo este conjunto base denotado como 6-31G*[O+] [2a,2b]. O objetivo em se incluir a função difusa sobre os átomos de oxigênio é obter uma melhor descrição de sua nuvem eletrônica (pois este possui dois pares isolados além de ser o mais eletronegativo), assim como melhorar os resultados referentes ao estudos dos complexos de hidrogênio formados principalmente em suas proximidades, foi observado que a presença da função difusa é essencial em estudos destes

complexos com bases de qualidade VDZ e VTZ [3a,3b]. Para levar em conta o efeito de correlação eletrônica nós usamos o método DFT, com o funcional B3LYP, funcional de exchange de Becke [4a], e o funcional de correlação de Lee, Yang, Parr [4b], BLYP. Outro funcional não-local usado foi o BPW91, funcional de exchange de Becke [5], e o funcional de correlação de Perdew/Wang91 com o mesmo conjunto base. As derivadas da polarizabilidade para as intensidades Raman foram obtidas diretamente da saída do Programa Gaussian-98[6], sendo o cálculo das intensidades foi feito com a teoria de perturbação de campo finito [7a]. O espectro Raman simulado foi obtido com a convolução de Lorentzianas, usando-se uma largura na meia altura de 7 cm^{-1} para todos os picos. As frequências vibracionais calculadas foram escalonadas por fatores adequados [7b] (0.97 em DFT e 0.89 em HF). Nossa atribuição é baseada na descrição dos modos vibracionais, procedimento que se mostrou eficiente numa abordagem qualitativa [8]. Usamos ainda o espectro simulado e as razões de depolarização como outras ferramentas de atribuição.

3.4 RESULTADOS

3.4.1 ESTRUTURA DA MOLÉCULA DPC EM FASE GASOSA

São apresentados nesta seção resultados teóricos e experimentais relativos à estrutura da molécula DPC, assim como uma comparação com os parâmetros estruturais dos sistemas DMC e CP.

Diversos estudos têm sido feitos para caracterizar o sistema DPC em fase condensada através de medidas de raio-X, sendo que nenhum deles aponta para o DPC como uma molécula planar. Dependendo do particular estudo os ângulos diédricos ϕ_1 e ϕ_2 flutuam entre 2° e 10°, nem sempre simétricos em fase condensada. O resultado apresentado na TABELA 3.1 é referente à estrutura mais frequente nessas medidas [9a,9b,9c].

Os parâmetros estruturais da TABELA 3.1 são referentes a FIG. 3. As otimizações de geometria são criticamente dependentes do ponto de partida neste sistema. Em um primeiro passo, com um ângulo diédrico $\phi_1 = 0$ e ϕ_2 variável de 0° a 10° todas as

FIGURA 3 DPC e seus parâmetros estruturais associados à TABELA 3.1.

Tabela 3.1 Distâncias (Å) e ângulos (graus) para o DPC nas estruturas, calculadas usando os métodos HF e DFT com a base atômica 6-31G*[O+].

	HF C _{2v} / C ₂	B3LYP C _{2v} / C ₂	BPW91 C _{2v} / C ₂	X-RAY [9a,9b,9c]
r1	1.204/1.203	1.224/1.224	1.231/1.231	1.226
r2	1.403/1.404	1.426/1.426	1.438/1.438	1.409
r3	1.346/1.346	1.372/1.372	1.386/1.386	1.354
r4	1.456/1.456	1.447/1.447	1.448/1.448	1.452
r5	1.393/1.392	1.407/1.407	1.405/1.404	1.395
r6	1.393/1.393	1.408/1.408	1.406/1.406	1.387
r7	1.384/1.383	1.392/1.392	1.391/1.391	1.383
r8	1.386/1.385	1.398/1.397	1.395/1.395	1.384
r9	1.388/1.388	1.399/1.397	1.396/1.396	1.376
r10	1.075/1.074	1.085/1.086	1.086/1.086	1.080
r11	1.076/1.075	1.087/1.086	1.087/1.086	1.080
r12	1.075/1.075	1.086/1.086	1.086/1.087	1.080
r13	2.190/2.308	2.192/2.190	2.192/2.225	2.16
φ1	0.0/9.78	0.0/5.87	0.0/7.02	6.5
φ2	0.0/-9.78	0.0/-5.87	0.0/-7.02	-6.1
α1	151.3/151.3	151.2/151.2	151.2/151.2	151.3
α2	147.9/147.9	148.7/148.7	148.5/148.5	149.3
α3	150.7/150.7	150.1/150.1	150.2/150.2	149.3
α4	57.4/57.4	57.5/57.5	57.5/57.5	57.4
α5	118.1/118.1	118.3/118.3	118.1/118.1	119.6
α6	119.5/119.5	119.2/119.2	119.3/119.3	119.5
α7	120.5/120.5	120.3/120.3	120.2/120.2	120.0
α8	119.9/119.9	120.1/120.1	120.1/120.1	120.3
α9	120.2/120.2	120.1/120.1	120.5/120.5	120.3
α10	119.9/119.9	119.9/119.9	119.3/119.3	119.6
β1	119.7/119.7	120.0/120.0	120.2/120.2	122.0
β2	120.1/120.1	120.1/120.1	120.1/120.1	120.0
β3	119.9/119.9	119.7/119.7	120.0/120.	119.0
β4	120.2/120.2	118.9/118.9	119.8/119.8	118.0

otimizações convergem para estrutura planar, de simetria C_{2v} . Porém para essa estrutura é gerada uma frequência vibracional imaginária (ν_1), o que caracteriza um ponto de sela de primeira ordem. A descrição deste modo (FIG 3.1) nos revela o caminho em direção ao mínimo global, de simetria C_2 com $\phi_1 = \phi_2 = 6^\circ$ (resultado para DFT). A diferença de energia entre os confôrmeros é de 0.244, 0.303, 0.108 kJ/mol. referente aos níveis HF/6-31g*[O+], B3LYP/6-31g*[O+] e BPW91/6-31g*[O+].

Existe um decréscimo em ϕ_1 e ϕ_2 com a inclusão do efeito de correlação eletrônica via DFT, aproximando os valores para o resultado observado, independente do funcional. A energia do confôrmero não planar é mais estabilizada, pois a repulsão entre os hidrogênios em r_{13} é amenizada. A distância r_{13} é ligeiramente aumentada no confôrmero fora do plano, sendo esse efeito mais notável em Hartree Fock. As distâncias r_{10} , r_{11} , e r_{12} têm de uma maneira geral uma flutuação em torno do valor 1.085 Å (na simetria C_{2v}), que não é observada na estrutura C_2 . É importante observar que r_{10} em todos os cálculos é sempre a menor distância dentre as distâncias CH na estrutura planar, devido a repulsão entre os hidrogênios em r_{13} .

Podemos observar que dos parâmetros relevantes do anel de três membros, r_1 (dist. C=O) é o que apresenta o melhor resultado com a inclusão do efeito de correlação eletrônica. As distâncias r_2 , r_3 e r_4 (ver FIG. 1.2) com exceção de r_1 são superestimadas em DFT, isto mostra que a

inclusão da função difusa sobre oxigênio realmente melhora a descrição da densidade eletrônica na região do oxigênio, mas somente em DFT. Para este propósito o funcional B3LYP é ligeiramente melhor que BPW91 quando comparado com o valor experimental.

De uma maneira geral a TABELA 3.1 apresenta distâncias melhores em HF do que em DFT, com exceção de r_1 . No caso dos ângulos internos não observamos nenhuma mudança significativa de comportamento.

Os sistemas DMC e CP apresentam os seguintes valores para as distâncias no anel de três membros no nível B3LYP/6-31g*[O+], r_1 (C=O) = 1.210 e 1.212, r_2 C-C = 1.430 e 1.432, r_3 (C=C) = 1.356 e 1.346, r_4 (C-C) = 1.485 Å, respectivamente. A CP possui os seguintes resultados observados para estas distâncias em fase gasosa [9]; r_1 = 1.212, r_2 = 1.423 e r_3 = 1.349 Å, sendo a melhor concordância obtida para r_1 . Os valores das distâncias calculadas para o DMC são similares ao DPC exceto r_4 que é maior no DMC, indício de conjugação no DPC.

Com o nível B3LYP/6-31g**[O+], no conformero não planar, não observamos resultados diferentes nas distâncias do anel de três membros. Mesmo as distâncias CH (r_{10} , r_{11} , r_{12}) não são alteradas para o DPC com este compromisso recomendado por Chipman e colaboradores [2a,2b].

Ressaltamos que não há mudança no valor do momento de dipolo devido à conformação, obtendo-se μ = 6.0, 5.74 e 5.64 D para HF/6-

31g*[O+], B3LYP/6-31g*[O+] e BPW91/6-31g*[O+], nos dois confôrmeros, sendo o valor experimental de 5.5-5.0 D .

3.4.2 ESPECTRO VIBRACIONAL DA MOLÉCULA DPC

A TABELA 3.2 resume a descrição dos modos vibracionais dada por suas principais contribuições, suas razões de depolarização, frequências vibracionais e a simetria dos modos para o grupo C_{2v} , subentendendo que para o grupo C_2 são válidas as correlações: $A_i \rightarrow A$ e $B_j \rightarrow B$. As intensidades são avaliadas de maneira relativa através da convolução de Lorentzianas (GRÁFICO 3.2, 3.3, 3.4). Como os melhores resultados são obtidos para o compromisso B3LYP/6-31g*[O+] nossa discussão será principalmente com seus valores de frequência escalonados e representados como na TABELA 3.2 separados por uma barra (/) com dois valores de frequência, um para cada conformero. Nossa análise vibracional pretende responder as seguintes questões:

- i – As frequências vibracionais calculadas para as estruturas do DPC apresentam uma correlação linear com frequências observadas no espectro Raman?
- ii – Qual modo tem a maior contribuição do estiramento C=O e, qual sua relação com as moléculas DMC e CP?

Nós usamos a descrição dos modos (FIG. 3.1) para fornecer uma atribuição aproximada para o espectro vibracional. Este procedimento é validado por abordagens quantitativas [8].

Para correlacionar as frequências calculadas com os valores observados, primeiro utilizamos os valores calculados mais próximos, depois fizemos uso das relações de intensidade e, por último, comparamos a relação entre os fatores de depolarização calculados e teóricos. O resultado desta comparação é apresentado no GRÁFICO 3.1, e como pode ser visto conseguimos obter uma correlação linear que é mantida com a inclusão do efeito de correlação. Este resultado também é válido para estrutura planar como pode ser observado através de valores para as frequências na TABELA 3.2. No nível HF o valor médio para o fator de escalonamento é de 0.89 para as frequências calculadas. Para o método DFT o fator de escalonamento é de 0.97 nos dois funcionais, uma considerável melhora nos resultados com a inclusão do efeito de correlação eletrônica.

A molécula DPC possui 72 vibrações fundamentais, sendo que na simetria C_{2v} , temos a seguinte representação vibracional: $26A_1+11A_2+12B_1+23B_2$, e na simetria C_2 : $37A+35B$. Foram observadas 24 frequências experimentais, de 100 à 3200 cm^{-1} (FIG. 3.2, 3.3, 3.4). As frequências experimentais podem ser classificadas como $17A_1(A)$ e $4B_2(B)$, sendo que os modos em 151 , 661 e 778 cm^{-1} possuem simetria $A_2(A)$.

FIGURA 3.1 Descrição dos modos vibracionais da molécula CP, na região da carbonila, observado em 1483 cm^{-1} (simetria A_1 , estiramento C=C) e 1837 cm^{-1} (simetria A_1 , estiramento C=O).

FIGURA 3.1 Descrição dos modos vibracionais da molécula DMC, na região da carbonila, observado em 1647 cm^{-1} (simetria A_1 , estiramento C=C) e 1850 cm^{-1} (simetria A_1 , estiramento C=O).

FIGURA 3.1 Descrição dos modos vibracionais v_{61} e v_{62} da molécula DPC, observados no espectro Raman (FIG. 3.3) em 1630 cm^{-1} e o dubleto em $1861\text{-}1847\text{ cm}^{-1}$.

FIGURA 3.1 Descrição dos modos vibracionais v_1 , v_6 , v_8 , v_{10} , da molécula DPC, observados no espectro Raman (FIG. 3.2) em 151 cm^{-1} , 260 cm^{-1} e 405 cm^{-1} referentes à v_6 , v_8 , v_{10} . O modo v_1 não é observado no espectro Raman.

FIGURA 3.1 Descrição dos modos vibracionais ν_{18} , ν_{20} , ν_{22} , ν_{26} , da molécula DPC, observados no espectro Raman (FIG. 3.2) em 615 cm^{-1} , 661 cm^{-1} , 700 cm^{-1} e 778 cm^{-1} , respectivamente.

FIGURA 3.1 Descrição dos modos vibracionais ν_{34} , ν_{37} , ν_{39} , ν_{40} , da molécula DPC, observados no espectro Raman (FIG. 3.2) em 978 cm^{-1} , 1003 cm^{-1} , 1026 cm^{-1} e 1054 cm^{-1} , respectivamente.

FIGURA 3.1 Descrição dos modos vibracionais v_{43} , v_{45} , v_{47} , v_{48} , da molécula DPC, observados no espectro Raman (FIG. 3.2) em 1031 cm^{-1} , 1163 cm^{-1} , 1183 cm^{-1} e 1293 cm^{-1} , respectivamente.

FIGURA 3.1 Descrição dos modos vibracionais v_{51} e v_{53} da molécula DPC, observados no espectro Raman (FIG. 3.2) em 1341 cm^{-1} e 1450 cm^{-1} , respectivamente.

FIGURA 3.1 Descrição dos modos vibracionais v_{56} e v_{58} , da molécula DPC, observados no espectro Raman (FIG. 3.2) em 1497 cm^{-1} e 1578 cm^{-1} , respectivamente.

FIGURA 3.1 Descrição dos modos vibracionais v_{60} e v_{72} , da molécula DPC, observados no espectro Raman (FIG. 3.3, para o modo 60 e FIG. 3.4 para o modo 72) em 1598 cm^{-1} e 3082 cm^{-1} , respectivamente.

GRÁFICO 3.1 Frequências vibracionais observadas no espectro Raman (FIG. 3.2, 3.3 e 3.4) contra frequências teóricas (escalonadas por 0.97 em DFT e 0.89 em HF) obtidas com os método HF e DFT para o DPC.

TABELA 3.2 Frequências vibracionais, fator de depolarização, atribuição, calculados pelos métodos HF e DFT com a base atômica 6-31G*[O+]⁻ para o DPC. Todas as frequências são escalonadas por 0.97 em B3LYP, BPW91 sem fator e 0.89 em HF

Frequências observadas e factor de dep. em CH ₃ CN	HF C _{2v} /C ₂	B3LYP C _{2v} /C ₂	BPW91 C _{2v} /C ₂	Atribuição aproximada	Simetria e número dos modos vibracionais
	20i/23	13i/22(0,75)	16i/24	δ (ph.tors.)	1 A2
	31/31	35 /34(0,75)	34/32	δ (ph.pr.tors.)	2 B1
	61/61	62/62(0,59)	61/59	δ (ph.pr.tors.)	3 A1
	84/82	83/83(0,75)	82/83	δ (ph.pr.tors.)	4 B1
	113/113	110/111(0,75)	111/110	δ (ph.pr.tors.)	5 B2
151(0.85)	131/134	130/133(0,75)	129/132	δ (ph.pr.tors.)	6 A2
	249/245	247/244(0,75)	246/244	δ (ph.pr.tors.)	7 B2
260(0.41)	251/251	257/257 (0,22)	256/257	δ (ph.pr.tors.)	8 A1
	269/274	261/264 (0,75)	258/264	δ (ph.pr.tors.)	9 B1
405(0.7)	377/370	383/378(0,74)	384/376	δ (ph.pr.tors.)	10 A1
	398/403	395/400(0,75)	390/398	δ (ph.pr.tors.)	11 A2
	403/403	401/401(0,75)	397/398	α(CCH)	12 B1
	409/416	410/413(0,75)	460/411	δ (ph.pr.tors.)	13 A2
	475/474	471/471(0,75)	465/465	δ (ph.pr.tors.)	14 B1
	497/498	505/505(0,75)	505/505	δ (torsion)+β(CCC)	15 B2
	600/600	609/609(0,75)	605/605	α(CCH)	16 A2

Tabela 3.2 Continua.....

615(0.61)	602/601	610/610(0,75)	608/608	$\beta(\text{CCC})$ ph.	17	B2
	604/607	619/612(0,71)	611/611	$\beta(\text{CCC})$ ph.	18	A1
	656/655	645/645(0,75)	643/642	$\beta(\text{CCC}+\text{CCO})$ pr.	19	B1
661(0.44)	678/678	677/682(0,72)	675/680	$\alpha(\text{CCH})$	20	A2
	678/682	682/683(0,75)	679/681	$\alpha(\text{CCH})$	21	B1
700(0.1)	682/684	692/692(0,32)	692/692	$\beta(\text{CCC})$ ph. pr.	22	A1
	719/718	715/714(0,75)	708/707	$\beta(\text{CCO})$ pr.	23	B2
	740/737	747/745(0,75)	749/746	$\beta(\text{CCC})$ ph. pr.	24	B2
	765/767	759/760(0,75)	755/759	$\alpha(\text{CCH})+\delta(\text{ph.pr})$	25	B1
778(0.8)	772/773	770/770(0,75)	766/766	$\alpha(\text{CCH})$	26	A2
	846/853	823/832(0,75)	817/826	$\alpha(\text{CCH})$	27	A2
	853/853	833/834(0,75)	827/827	$\alpha(\text{CCH})$	28	B1
	953/942	903/911(0,75)	896/904	$\alpha(\text{CCH})$	29	A2
	942/943	911/912(0,75)	903/904	$\alpha(\text{CCH})$	30	B1
	970/970	942/945(0,75)	934/937	$\alpha(\text{CCH})$	31	A2
	971/970	945/946(0,75)	937/937	$\alpha(\text{CCH})$	32	B1
978(0.25)	977/977	976/975(0,75)	967/967	$\alpha(\text{CCH})$	33	A2
	982/985	976/976(0,35)	967/967	$\beta(\text{CCC})$ ph.	34	A1
	985/986	977/977(0,75)	977/975	$\beta(\text{CCC})+\alpha(\text{CCH})$	35	B1
	999/1000	986/986(0,75)	988/988	$\alpha(\text{CCH})$	36	B2
1003(0.2)	1004/1004	989/989(0,115)	990/990	$\alpha(\text{CCH})+\beta(\text{CCC})$ pr.	37	A1
	1010/1010	1016/1016(0,75)	1020/1019	$\alpha(\text{CCH})$	38	B2
1026(0.1)	1010/1010	1022/1022(0,11)	1029/1029	$\alpha(\text{CCH})+\beta(\text{CCC})$ pr.	39	A1
1054(0.71)	1045/1045	1044/1044(0,75)	1044/1043	$\alpha(\text{CCH})$	40	B2

Tabela 3.2 Continua.....

1059/1057	1082/1082(0,21)	1088/1087	$\alpha(\text{CCH})$	41	A1
1059/1059	1082/1082(0,75)	1085/1084	$\alpha(\text{CCH})+\beta(\text{CCC})$	pr.42	B2
1087/1088	1127/1128(0,23)	1129/1131	$\alpha(\text{CCH})$	43	A1
1096/1096	1159/1159(0,75)	1167/1167	$\alpha(\text{CCH})$	44	B2
1114/1115	1159/1159(0,73)	1168/1168	$\alpha(\text{CCH})$	45	A1
1154/1155	1173/1172(0,75)	1179/1179	$\alpha(\text{CCH})$	46	B2
1160/1159	1178/1177(0,19)	1184/1184	$\alpha(\text{CCH})$	47	A1
1196/1196	1298/1298(0,75)	1306/1306	$\beta(\text{CCC})+\text{st.}(\text{CC})$	ph.48	B2
1198/1197	1304/1304(0,28)	1315/1315	$\beta(\text{CCC})+\text{st.}(\text{CC})$	ph.49	A1
1304/1304	1324/1324(0,75)	1315/1325	$\beta(\text{CCC})+\text{st.}(\text{CC})$	ph.50	B2
1314/1313	1326/1327(0,75)	1358/1358	$\text{st.}(\text{CC})^*+\alpha(\text{CCH})$	51	B2
1322/1323	1329/1329(0,61)	1359/1359	$\alpha(\text{CCH})$	52	A1
1435/1436	1449/1449(0,20)	1451/1451	$\alpha(\text{CCH})+\beta(\text{CCC})$	ph.53	A1
1437/1437	1450/1450(0,75)	1452/1452	$\alpha(\text{CCH})+\beta(\text{CCC})$	ph.54	B2
1478/1478	1487/1487(0,74)	1487/1487	$\beta(\text{CCC})+\text{st.}(\text{CC})$	ph.55	A1
1491/1491	1499/1499(0,75)	1499/1499	$\beta(\text{CCC})+\text{st.}(\text{CC})$	ph.56	B2
1584/1583	1582/1582(0,75)	1583/1583	$\beta(\text{CCC})+\text{st.}(\text{CC})$	ph.57	B2
1584/1584	1583/1583(0,41)	1577/1594	$\beta(\text{CCC})+\text{st.}(\text{CC})$	ph.58	A1
1602/1602	1605/1605(0,34)	1607/1608	$\beta(\text{CCC})+\text{st.}(\text{CC})$	ph.59	A1
1609/1610	1609/1609(0,75)	1611/1611	$\beta(\text{CCC})+\text{st.}(\text{CC})$	ph.60	A1
1638/1640	1629/1629(0,25)	1629/1630	$\text{st.}(\text{C}=\text{C})+\text{st.}(\text{C}=\text{O})+\text{st.}(\text{CC})^*$	61	A1
1844/1845	1866/1866(0,37)	1880/1880	$\text{st.}(\text{C}=\text{C})+\text{st.}(\text{C}=\text{O})$	62	A1

TABELA 3.2 Continua.....

3059/2992	3094/3094(0,75)	3122/3122	st.(CH)	63	B2
3060/2992	3095/3095 (0,68)	3122/3123	st.(CH)	64	A1
3069/3001	3103/3104(0,75)	3132/3132	st.(CH)	65	B2
3070/3003	3105/3105(0,75)	3132/3132	st.(CH)	66	A1
3077/3010	3112/3112(0,75)	3141/3141	st.(CH)	67	B2
3079/3011	3114/3114(0,75)	3142/3142	st.(CH)	68	A1
3087/3017	3119/3119(0,24)	3150/3149	st.(CH)	69	B2
3088/3021	3123/3122(0,75)	3151/3150	st.(CH)	70	A1
3091/3022	3124/3124(0,11)	3155/3155	st.(CH)	71	B2
3102/3027	3127/31260,75)	3155/3155	st.(CH)	72	A1

3082(0.6)

TABELA 3.2

FIGURA 3.2 Espectro Raman observado da solução saturada do DPC em acetonitrila, com resolução de 4 cm^{-1} , excitação do laser em 514 nm , e simulado por lorentzianas (meia largura de meia altura de 7 cm^{-1}) no nível B3LYP/6-31G*[O+], região de $100\text{-}1550 \text{ cm}^{-1}$. * picos do solvente.

Os modos do anel aromático encontram-se na região abaixo de 508 cm^{-1} (simulado na FIG. 3.2), sendo nove fora do plano e cinco no plano, onde todos têm mistura de movimentos dos anéis fenil e ciclopropil, exceto ν_1 . Na estrutura planar o modo ν_1 tem valor imaginário em qualquer nível, mas na estrutura não planar possui valores reais em todos os níveis ($23,22$ e 24 cm^{-1}) caracterizando o mínimo global. Duas frequências são observadas para os modos de torção, 151 e 260 cm^{-1} , atribuídos aos modos ν_6 ($130/133$), ν_8 ($247/244$) e ν_{10} ($257/257$). A razão de depolarização está em boa concordância com a calculada. A banda observada em ca. 260 cm^{-1} é larga sendo simulada por dois modos, ν_8 e ν_{10} . Outro modo de torção é observado em ca. 405 cm^{-1} , simulado por ν_{10} ($383/378$), que é observado como um ombro no espectro.

Considerando que o cálculo de intensidades no espectro vibracional é uma tarefa mais árdua, principalmente no espectro Raman, não esperamos representá-las fielmente. Porém, é de nosso interesse que a região da carbonila (ν_{61} e ν_{62}) seja muito bem simulada. Em particular região de $500\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ é a mais desfavorecida em termos de intensidade, sendo crítica a simulação do modo 1003 cm^{-1} .

Os modos do tipo β (CCC) estão presentes acima de 500 cm^{-1} , tendo sido observadas bandas em 615 , 700 e 978 cm^{-1} simulados por ν_{18}

(619/612), ν_{22} (690/691) e ν_{34} (977/977). São todos modos totalmente simétricos, mostrando boa concordância entre suas razões de depolarização teórica e experimental ($\rho < 0.75$). O modo ν_{18} possui movimentos exclusivos do anel fenila (FIG. 3.1).

Os modos do tipo α (CCH) são encontrados acima de 400 cm^{-1} (661, 778, 1054, 1131, 1163, 1183 cm^{-1}), todos com maior contribuição dos movimentos α (CCH), que são atribuídos à ν_{20} (682/683), ν_{26} (790/770), ν_{40} (1044/1044), ν_{43} (1127/1128), ν_{45} (1159/1159) e ν_{47} (1178/1177). Os mais intensos, 1131, 1163 e 1183 cm^{-1} , têm suas intensidades relativas muito bem simuladas. Modos envolvendo a mistura entre α (CCH) e β (CCC) são observados 1003, 1026 e 1450 cm^{-1} , que estão correlacionados com ν_{37} (988/989), ν_{39} (1022/1022) e ν_{33} (1449/1449).

Modos envolvendo a mistura de β (CCC) e st. (CC), são observados em 1293, 1341, 1497, 1578 e 1598 cm^{-1} , que são calculados como ν_{48} (1298/1298), ν_{55} (1326/1317) , ν_{56} (1499/1499), ν_{60} (1609/1609). Um modo que ainda não foi comentado , em 1578 cm^{-1} , calculado como ν_{58} (1583/1583), não é observado no espectro Raman simulado (FIG. 3.3). Porém podemos afirmar que este modo não possui contribuição do estiramento da carbonila, assim como já foi comentado as relações de intensidade provenientes do cálculo não devem reproduzir fielmente o resultado experimental.

Na região do estiramento (C-H) a única frequência observada é 3080 cm^{-1} (FIG.3.4), que é simulada por ν_{72} (3127/3126). É um modo totalmente simétrico e o mais intenso nesta região no espectro simulado. Os cálculos com a base atômica 6-31g**[O+] não alteraram o padrão de intensidade nesta região, mas as frequências são sobrestimadas, e o modo ν_{72} é obtido em 3122 cm^{-1} com o mesmo fator de escalonamento. Não deve ser esperado um espectro simulado similar ao observado nesta região, pois além da qualidade da função de base atômica ser localizada na região da carbonila os modos de estiramento C-H são os mais difíceis de serem calculados pois sua anarmonicidade encontra-se em torno de 10 % do valor de sua frequência.

FIGURA 3.3 Espectro Raman observado da solução saturada do DPC em acetonitrila, com resolução de 4 cm⁻¹, excitação do laser em 514 nm, e simulado por lorentzianas (meia largura de meia altura de 7 cm⁻¹) no nível B3LYP/6-31G*[O+], região de 1500-2000 cm⁻¹.

FIGURA 3.4 Espectro Raman observado da solução saturada do DPC em acetonitrila, com resolução de 4 cm^{-1} , excitação do laser em 514 nm , e simulado por lorentzianas (meia largura de meia altura de 7 cm^{-1}) no nível B3LYP/6-31G*[O+], região de $3040\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$. * picos do solvente.

3.4.3 O ESTIRAMENTO DA CARBONILA E OS MODOS ν_{61} e ν_{62}

Nesta seção, pretendemos responder a questão ii – qual modo possui maior contribuição do estiramento C=O nos sistemas DMC e CP? Discutiremos três aspectos relacionados a essa questão.

Inicialmente podemos observar através da FIG. 3.1 que os únicos modos vibracionais que possuem contribuição do **estiramento** da carbonila são os modos ν_{61} (1629/1629) e ν_{62} (1866/1866). E mais particularmente, o modo ν_{62} é um est. (C=O) quase puro com uma pequena contribuição de est. (C-C) do anel de três membros.

Segundo, observando a FIG. 4.2 (a qual representa o espectro IR da DPC em n-hexano, tetracloreto e acetonitrila, pág. 92 no cap. 4), poderíamos precipitadamente atribuir o modo em ca. 1630 cm^{-1} (em acetonitrila) como sendo aquele com maior contribuição do estiramento da carbonila devido à sua alta intensidade e sensibilidade ao solvente. De fato o modo em 1630 cm^{-1} é o que apresenta o maior deslocamento de frequência em relação ao efeito de solvente, o que não seria esperado para o modo est. (C=C). Por outro lado, a intensidade Raman do modo em ca. 1630 cm^{-1} é muito maior que a do modo em ca. 1860 cm^{-1} (FIG. 3.3), o que é uma clara indicação que o primeiro deve envolver principalmente est. (C=C) e o

segundo est. (C=O). De fato o modo ν_{61} também possui grande contribuição do estiramento (C=O), mas com uma predominância da contribuição do est. (C=C) do anel de três membros e do est. (C-C)* interanel.

Por último, iremos considerar nossa comparação entre os sistemas DPC, CP e DMC. A molécula CP apresenta valores de frequências escalonadas por um fator de 0.97, em 1531 e 1874 cm^{-1} , e a molécula DMC em 1671 e 1884 cm^{-1} com o nível B3LYP/6-31g*[O+]. Ao compararmos DPC, DMC e CP, verificamos que em geral as frequências vibracionais do DPC são mais semelhantes àsquelas do DMC. Isto é particularmente verdadeiro para os modos de est. (C=C) e est. (C=O). Já no caso da CP a frequência do modo de est. (C=C) é significativamente diferente do valor encontrado para a DPC. Como podemos ver na FIG. 3.1 a descrição destes dois modos são similares a descrição de ν_{61} e ν_{62} . Novamente o DMC mostra-se mais similar ao DPC, pois o modo ν_{61} nestes sistemas apresenta uma maior contribuição do est. C-C, ou seja, C-CH₃ (DMC), e C- ϕ (DPC). Podemos considerar que o modo onde há maior contribuição do estiramento da carbonila é o modo ν_{62} , tanto no DPC, DMC e CP. Mas fica evidente que nos sistemas DMC e DPC o modo em ca. 1630 cm^{-1} tem uma maior contribuição da carbonila do que na CP. Estes comentários são condizentes com nossos resultados para os cálculos de substituição isotópica de O¹⁸. No sistema DPC há um deslocamento isotópico de -16 cm^{-1} para o modo ν_{62} e -

10 cm^{-1} para o ν_{61} . No sistema DMC os deslocamentos são de -16 e -11 cm^{-1} para os modos análogos, e na CP temos deslocamentos de -26 e -2 cm^{-1} . Ou seja, estes deslocamentos calculados refletem bem a distribuição de energia potencial calculada para a CP por Miller e col. [15b], bem como o estudo experimental de substituição isotópica de O^{18} na molécula DPC, feito por Krebs e Schrader [13]. Estes resultados trazem duas informações fundamentais: que o modo de maior contribuição da carbonila é o modo ν_{62} , e que o modo ν_{61} possui uma grande contribuição de est. (C=C), mas com uma significativa participação de est. (C=O) nos sistemas DMC e DPC, e uma contribuição bem menor no caso da CP. Não podemos deixar de comentar novamente a semelhança entre os resultados para o DMC e DPC. Em concordância com nossa análise, Schrader e Krebs [13] observaram que as únicas frequências deslocadas foram ν_{61} e ν_{62} , sendo que o ν_{62} sofreu um deslocamento de 19 cm^{-1} para a região de baixas frequências, e o ν_{61} de 5 cm^{-1} .

Fazendo uso destas observações executamos todos nossos estudos teóricos em relação aos modos de estiramento C=O com o DMC, tanto na análise do efeito de solvente (Cap. 4) quanto no cálculo de distribuição de energia potencial. Testamos na ciclopropenona o procedimento do cálculo da distribuição de energia potencial via TED (Total Energy Decomposition) como descrito por Pulay e col. [15,16,17],

obtivemos o seguinte resultado (HF) para os modos de est. (C=C) e (C=O) da CP:

Modo observado	%est. C=C	%est. C=O	%est. C-C	%est. C-H
	r3	r1	r2	r4
1483 " ν_{61} "	80	12	2	3
1837 " ν_{62} "	-	73	25	-

Um ótimo resultado se compararmos com os valores obtidos por Muller e col. (veja discussão anterior), e que nos levou a realizar o mesmo procedimento para o DMC. Obtivemos o seguinte resultado para o DMC (HF):

Modo vibracional	%est. C=C	%est. C=O	%est. C-C	%est. C-H
	r3	r1	r2	r4
1647 " ν_{61} "	46	26	1	15
1850 " ν_{62} "	12	50	30	5

Estes valores são coerentes com a discussão anterior. Observamos através dos percentuais da TED para o modo em 1647 (análogo ao modo 61) a presença do estiramento da carbonila (r1) com 26 %, mas predominante em 1850 cm^{-1} (análogo ao modo 62) com 50%.

O modo ν_{62} é observado como um dubleto 1847 e 1861 cm^{-1} , simulado por 1866/1866 cm^{-1} . Este dubleto é atribuído a uma ressonância de Fermi entre esta fundamental e uma harmônica do modo 977 cm^{-1} [11a,11b,12], podendo ser atribuído a ν_{33} , ν_{34} ou ν_{35} . "Normalmente as

bandas de combinação ou harmônicas são observadas com intensidades muito menor do que a das fundamentais que as originam. Contudo, algumas vezes elas aparecem com intensidade muito maior que a esperada. Isto ocorre quando a frequência da banda de combinação ou harmônica se situa muito próxima da frequência de uma fundamental permitida e, ao mesmo tempo, a espécie de simetria desta é a mesma de uma das componentes resultante da combinação ou harmônica em questão. Este efeito de intensificação é conhecido como ressonância de Fermi. Neste caso, geralmente não se pode distinguir entre a combinação (ou harmônica) e a fundamental quase coincidente; elas resultam de uma mistura, em certo grau, das funções de onda envolvidas. Há uma perturbação dos respectivos níveis de energia, que se “repelem”, isto é, o nível inferior é deslocado para baixo e o nível superior para cima, sendo o deslocamento tanto maior quanto mais próximos eles devessem estar sem a perturbação.

Um exemplo típico é o observado no espectro do CCl_4 , onde a combinação dos modos ν_1 (459 cm^{-1}) e ν_4 (314 cm^{-1}) é muito próxima da fundamental ν_3 , dando origem a duas bandas muito intensas no infravermelho, 768 e 797 cm^{-1} , que seriam a mistura de ν_3 com a combinação acima. Tanto ν_3 como a combinação pertencem à espécie F_2 . Este efeito de ressonância também é observado no Raman, embora a intensidade destas bandas não seja tão acentuada como no infravermelho,

mas a 768 e a 797 cm^{-1} têm praticamente a mesma intensidade. Outro exemplo é o do modo ν_1 no CO_2 , observado no Raman como um dubleto, 1285 e 1388 cm^{-1} , devido à ressonância de Fermi com a primeira harmônica de ν_2 ($\nu_2 = 667 \text{ cm}^{-1}$), inativa no Raman” (O. Sala, Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho, Ed. UNESP, página 117, 1996).

O modo ν_{34} (976/976) é simetria A_1 , observado em 978 cm^{-1} , e a fundamental ν_{61} é totalmente simétrica, o qual resulta em uma simetria permitida para a ressonância de Fermi. A presença de um único modo, na região do dubleto, no espectro simulado, pode ser entendido pois o cálculo é realizado dentro do modelo harmônico. Outra evidência da presença de ressonância de Fermi é o estudo da resposta da relação de intensidades entre a fundamental e a harmônica na presença de diversos solventes [11a, 13]. Considerando que a fundamental é deslocada sobre a influência do solvente a intensidade relativa dos picos presentes no dubleto também será, este comportamento é bem conhecido e descrito nos trabalhos de Bellamy e col. em sistemas carbonílicos (ex.: ciclopentanona) [18a, 18b]. Na FIG. 4.2 (cap.4) podemos observar este efeito de inversão de intensidade.

No próximo capítulo tentamos compreender porque o modo em ca. 1630 cm^{-1} apesar de não possuir a maior contribuição da carbonila é aquele mais influenciado pelo solvente.

BIBLIOGRAFIA

^{1a} Aldrich Hebook. ^{1b}B. Schrader, Raman/IR Atlas of Organic Compounds, VCH, 1989.

^{2a}C. G. Zhan, S. Iwata, Chemical Physics, **230**, 45(1998). ^{2b}C G. Zhan e d. M. Chipman, Journal of Physical Chemistry, **102**, 1230(1998).

^{3a}A. Halkier, H. Koch, P. Jørgensen, O. Christiansen, I. M. B. Nielsen e T. Helgaker, Theoretical Chemistry Accounts, **97**, 150, 1997. ^bM. Schütz, S. Brdarski, P. Widmark, R. Lindh e G. Karlström, Journal of Chemical Physics, **107**, 4597, 1997.

^{4a}A.D. Becke, Journal of Chemical Physics, **98**, 5648(1993). ^bC. Lee, W. Yang e R. G. Parr, Physical Review B **37**, 785(1998).

⁵J. P. Perdew, K. Burke e Y. Wang, Physical Review B **54**, 16533(1996).

⁶ Gaussian 98 (Revision A.7), M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, R. E. Stratmann, J. C. Barunt, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R.

L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Pneg, A.Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Eres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle e J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.

^{7a}A. Komornick e J. W. McIver, Journal of Chemical Physics, **70**, 2014(1979). ^bA. P. Scott e L. Radom, Journal of Physical Chemistry, **100**, 16502, 1996.

⁸ A. K. Grafton e R. A.Wheeler , Journal of Computational Chem., **19**, 1663 (1998).

^{9a}H. L. Ammon, Journal of American Chemical Society, **95** 7093 (1973).

^{9b} H. Tsukada, H. Shinamouchi e Y, Sasada, Chemistry Letters, 639 (1974)

^{9c}R. C. Kerber e K. P. Reis, Journal of Organic Chemistry, **54**, 3550 (1989).

¹⁰P. M. Kozlowski, G. Rauhut e P. Pulay, Journal of Chemical Physics, **103**, 5650(1995).

^{11a}E. Osawa, K. Kitamura e Zen-ichi Yoshida, Journal of the American Chemical Society, **89**, 3814 (1966). ^bL. C. Czuchajowski, M. Kucharska, M. Maslankiewicz e A. Zemanek, Bull. De L'Academie Polonese Des Sciencies, 381 (1976).

¹²R. L. Lauzon, L. C. Leith, K. Noack, R. J. D. Smith e R. N. Jones, Spectrochimica Acta, **15**, 926(1959).

¹³A. Krebs e B. Schrader, Z. Naturforshg., **21b**, 194 (1996).

- ^{14a} F. Miller, D. H. Finseth, F. R. Brown e K. H. Rhee, Journal of the American Chemical Society, **97**, 1011 (1974). ^{14b}E. C. Tuazon. D. H. Finseth e F. A. Miller, Spectrochimica Acta, **31A**, 1133(1974). ^{13c}W. H. Flygare, R. C. Benson, M. Oda e R. Breslow, Journal American Chemical Soc., **95**, 2772 (1973).
- ¹⁵ P. Pulay e Torok, Acta Chimie Academie Science Hungary **47**, 273-297 (1966).
- ¹⁶ G. Rauhut e P. Pulay, Journal of Physical Chemistry, **99**, 3093, 1995.
- ¹⁷ J. A . Boatz e M. S. Gordon, Journal of Physical Chemistry, **99**, 8125, 1989.
- ^{18a} L. J. Bellamy e R. L. Williams, Transaction Faraday Society, **55**,14, 1959.
- ^{18b}C.L. Angell, P.J.Krueger, R. Lauzon, L. C. Leith, K.Noack, R.J. D.Smith e R. N. Jones, Spectrochimica Acta, **15**, 926, 1959.

CAPÍTULO 4

EFEITO DE SOLVENTE SOBRE O ESPECTRO VIBRACIONAL DA DIFENILCICLOPROPENONA

Neste capítulo pretendemos estudar o efeito de solvente sobre o espectro vibracional da difenilciclopropenona, utilizando como molécula modelo a dimetilciclopropenona. Esta seção está subdividida em duas partes, a primeira onde são fornecidos detalhes dos resultados experimentais, e uma segunda parte onde são apresentados e discutidos os resultados teóricos. Nesta segunda parte analisamos o comportamento do modo em ca. 1630 cm^{-1} em relação ao efeito de solvatação, as estruturas solvatadas e a influência da ligação de hidrogênio sobre o desvio vibracional.

4.1 DETALHES EXPERIMENTAIS

Os resultados experimentais obtidos em nosso laboratório são referentes ao sistema DPC. Este composto foi obtido comercialmente da Aldrich, sendo que testamos seu grau de pureza através de medidas do ponto de fusão, e espectros Raman e IV.

Os espectros Raman foram obtidos em um equipamento Jobin Yvon modelo U1000, com fontes de excitação laser da Coherent Spectra INNOVA 400. Para nos certificarmos de que na região estudada as intensidades relativas não são afetadas por intensificação pré-ressonante [1,2], executamos medidas com varias linhas de excitação 514.5, 488, 476, 457.9 , e 406.7 nm, em uma solução saturada de acetonitrila. A excitação com a linha em 514.5 nm permitiu obter espectros sem qualquer efeito de intensificação pré-ressonante e assim, obtivemos as medidas de soluções saturadas em acetonitrila, clorofórmio, tetracloreto de carbono , dimetilsulfóxido e metanol, contidas em um capilar. As condições foram: resolução de 4 cm^{-1} , potência do laser de 100 mW, espectros de 50 à 2000 cm^{-1} . Para as soluções de acetonitrila e metanol registramos também a região do estiramento CH (limite superior até 4000 cm^{-1}). Todos os espectros em acetonitrila foram obtidos em duas polarizações, $\perp$ (perpendicular) e $\parallel$ (paralelo) [1,2], e assim tivemos acesso as razões de depolarização ρ

FIGURA 4.1 Espectros Raman do sistema DPC (soluções saturadas) na região do estiramento da carbonila em tetracloreto de carbono, acetonitrila, dimetil sulfóxido, clorofórmio e metanol. Excitação do laser em 514.5 nm, região 1550-1900 cm^{-1} , resolução de 4 cm^{-1} . Modo 61 em tetracloreto de carbono em ca. 1637 cm^{-1} . Máximo do modo 61 em metanol em ca. 1608 cm^{-1} .

FIGURA 4.2 Espectros IV do sistema DPC (concentrações de ca. 10^{-4}M), intensidade arbitrária contra número de onda em cm^{-1} , em n-hexano, tetracloreto e acetonitrila, região $1600\text{-}1950\text{ cm}^{-1}$, resolução de 1 cm^{-1} . Modo 61 em ca. 1645 cm^{-1} (n-hexano), 1637 cm^{-1} (CCl_4) e 1630 cm^{-1} (CH_3CN).

para cada pico observado. Os espectros Raman em alguns solventes na região da carbonila são apresentados na FIGURA 4.1. No espectro IV as condições foram: soluções de ca. 10^{-4} M, cela de 1 mm de caminho ótico, resolução de 1 cm^{-1} , espectros de 400 a 2000 cm^{-1} . Estes resultados para os solventes n-hexano, acetonitrila e tetracloreto, na região da carbonila são apresentados na FIGURA 4.2. O objetivo principal destas medidas no IV é observar o valor do máximo do modo ν_{61} em n-hexano (o DPC é pouco solúvel em n-hexano e sendo assim as medidas do espectro Raman são de difícil obtenção). Também procuramos observar questões associadas às intensidades relativas dos modos ν_{61} e ν_{62} . Os valores dos máximos encontrados para o modo ν_{61} no Raman e no IV são os mesmos.

4.2 DETALHES TEÓRICOS

Para estudar o efeito de solvente sobre o espectro vibracional, utilizamos os métodos HF (Hartree Fock) e DFT (Density Functional Theory), implementados no Programa Gaussian-98 [3]. Para abordar o efeito da

polarização média do meio (efeito dielétrico), utilizamos o modelo de SCRF (Self Consistent Reaction Field) o qual é similar à abordagem de Onsager [4,5,6]. Para descrever o efeito das interações específicas utilizamos a abordagem supemolecular [7,8,9] com a inclusão explícita de moléculas do solvente. Como já comentamos a respeito dos métodos HF e DFT, faremos uma discussão sobre os métodos SCRF, abordagem supemolecular, e o método combinado, SCRF em conjunto com a abordagem supemolecular.

4.2.1 MÉTODO SCRF (FORMALISMO DE ONSAGER)

No método SCRF a molécula sofre a ação de um campo que representa a ação eletrostática do solvente. Este campo é de simetria esférica, onde a molécula fica confinada dentro de uma cavidade esférica de raio a_0 (FIG. 4.3), exposta a este campo, e assim o solvente é representado como um meio contínuo de constante dielétrica ϵ . A interação do soluto com o solvente é introduzida via equações acopladas, conhecidas como CPHF (Coupled Perturbed Hartree Fock), ou no caso do método DFT, CPKS (Coupled Perturbed Kohn Shan). O termo de perturbação é introduzido junto com

os termos potenciais, e cinéticos, eletrônicos e nucleares, ou seja, todos os operadores do sistema isolado mais o operador da interação soluto solvente são incluídos no Hamiltoniano:

$$H = T_e + V_{ne} + V_{ee} + V_{nn} + V_{ss} = H_0 + V_{ss}, \text{ onde}$$

T_e = energia cinética eletrônica

V_{ne} = potencial elétron-núcleo

V_{ee} = potencial elétron-elétron

V_{nn} = potencial núcleo-núcleo

H_0 = Hamiltoniano do sistema isolado (sem a cavidade)

V_{ss} = potencial de interação soluto solvente, dado por:

$$= -\mu R$$

onde μ é o momento de dipolo molecular e R o “campo de reação”, o qual é dado por $R = g\mu$, onde g é uma constante de proporcionalidade que fornece a força do campo de reação, descrita pela constante dielétrica ϵ e pelo tamanho da cavidade, a_0 ; $g = 2(\epsilon - 1)/[(2\epsilon + 1) a_0^3]$. É importante observar que este não é um método onde a interação soluto-solvente é calculada dentro do formalismo da teoria de perturbação, sendo que o termo de interação é incluído diretamente no Hamiltoniano e posteriormente usado para calcular o valor esperado da

FIGURA 4.3 Modelo do Campo de Reação de Onsager. O soluto (no caso a molécula DPC) é colocado em uma cavidade com raio a_0 e envolto por um meio contínuo de constante dielétrica ϵ . Esta figura é apenas ilustrativa sem guardar as devidas proporções dimensionais associadas ao cálculo.

energia molecular: $\langle E \rangle = \langle \psi | H | \psi \rangle$ através do método auto-consistente. **A energia obtida neste método é portanto variacional.**

Este modelo foi introduzido e implementado nos métodos de estrutura eletrônica por Tapia e Goscinski [4]. O importante é ressaltar que a dependência do valor do dipolo com a polaridade do solvente tenta resgatar a indução eletrostática do solvente.

As principais vantagens do modelo são: 1- as propriedades moleculares podem ser calculadas a partir de primeiros princípios, 2- não é necessária uma grande quantidade de cálculos para se obter um efeito médio do solvente. 3- é de fácil implementação e não encarece o custo computacional sensivelmente. As desvantagens são: 1-é um modelo em que não é incluído o efeito de dispersão na energia intermolecular. 2-devido a ausência de moléculas explícitas do solvente, não leva em conta a energia de exchange eletrônica soluto-solvente. 3-O efeito do solvente é sensível ao tamanho da cavidade, e como este efeito decresce com $1/a_0^3$, para moléculas com um volume considerável não deve ser esperada uma boa descrição. Outro fator importante a ser ressaltado é a questão das interações específicas, como por exemplo, as ligações de hidrogênio e complexos de transferência de carga intermolecular (ex.: Benzeno-Iodo), e complexos de interação dipolo-dipolo onde não deve ser esperada uma boa resposta do modelo.

Em relação à questão da energia de dispersão podemos esperar que no nosso caso este efeito seja desprezível, pois o sistema possui um alto

valor de momento de dipolo e as interações serão principalmente eletrostáticas e de indução. Já as interações de exchange soluto-solvente seriam importantes em sistemas de camada aberta, como radicais moleculares [10]. Acreditamos que a questão do tamanho não seja crítica para os nossos sistemas pois o raio da cavidade estimado para o DPC é menor que 6 Å, valor considerado razoável para o modelo, e com certeza isto não será crítico para o DMC. A questão relativa às interações específicas é a mais crítica, pois se este modelo não for adequado para descrever sistemas com interações específicas então a interação do sistema DPC com metanol e clorofórmio não poderá ser considerada. Neste sentido, faremos uso de outra abordagem para tentar contornar este problema, ou seja, abordagem supermolecular.

4.2.2 ABORDAGEM SUPERMOLECULAR

Outra maneira de se tentar mimetizar propriedades moleculares em fase condensada é através do estudo de pequenos aglomerados (clusters). No caso dos métodos de estrutura eletrônica o estudo de dímeros moleculares é bem conhecido [11]. Quando em um cálculo quântico incluimos explicitamente a(s) molécula(s) do solvente, o sistema resultante passa a ser “a supermolécula”. Por exemplo o cálculo da energia HF do dímero de água (um

sistema com duas moléculas de água) é um cálculo supermolecular, assim como o cálculo do sistema com três, quatro, cinco,.....n moléculas. As vantagens em se incluir explicitamente as moléculas do solvente são: 1- as contribuições eletrostática e de indução são mais precisas 2- a dispersão é facilmente incluída bastando que o nível de cálculo seja superior à HF (MP2, MP3, DFT.....) [7,8] 3- não há problemas com superfície de contato (cavidade) 4- o efeito de exchange soluto-solvente é intrínseco. Em algumas abordagens mais elaboradas [13a, 13b] é mesmo possível levar em conta o efeito da temperatura. Nestas abordagens os autores também têm feito uso de métodos sequenciais onde as estruturas da fase condensada são obtidas de uma simulação molecular (Dinâmica Molecular ou Monte Carlo) em uma dada temperatura, e com estas estruturas (supermoléculas) são executados os cálculos quânticos. Este método tem no entanto um custo elevado em termos computacionais, tanto em relação ao número de moléculas necessárias para se saturar o efeito do solvente (camada de solvatação mínima para se incluir todos os efeitos de curto e longo alcance) quanto em relação ao número de estruturas necessárias para se obter uma média confiável da propriedade em questão. Por isso este procedimento é utilizado em sequência com métodos semi-empíricos ou puramente clássicos em sistemas pequenos solvatados.

4.2.3 SUPERMOLECULA + SCRF

Decidimos utilizar a abordagem supermolecular nos sistemas com interações específicas, ou seja complexos de metanol-DMC e clorofórmio-DMC. Este tipo de procedimento vem sendo muito utilizado [11,12], em sistemas em meios propícios a formar complexos de hidrogênio, que são tratados como pequenos aglomerados, dímeros e trímeros. Assim torna-se factível até mesmo o cálculo das hessianas, pois o número de moléculas do solvente é restrito àquelas de maior influência, as que possuem uma interação mais forte com o soluto.

Utilizaremos também o método SCRF em conjunto com a descrição supermolecular, onde os dímeros ou trímeros serão incluídos dentro da cavidade e expostos ao efeito do dielétrico contínuo (FIGURA 4.4). Acreditamos que desta maneira será possível resgatar todos os efeitos necessários para descrever os sistemas em questão. Este tipo de estratégia utilizando espécies supermoleculares dentro de cavidades dielétricas tem fornecido resultados promissores [12,15]. Nestas abordagens sistemas polifuncionais têm sido investigados

FIGURA 4.4 Modelo do Campo de Reação de Onsager em conjunto com o modelo supermolecular. A supermolécula (DMC-CCl₃H) é colocada em uma cavidade com raio a_0 , envolto por um meio contínuo de constante dielétrica ϵ . Esta figura é apenas ilustrativa sem reter as proporções dimensionais do cálculo.

onde a questão relacionada ao número de moléculas explícitas do solvente é mais complexa, pois os sítios preferenciais de interação são de difícil determinação. Neste aspecto as abordagens sequenciais podem ajudar a selecionar as estruturas mais adequadas, caso contrário estas estruturas explícitas são determinadas por tentativa e erro. Tassumi e col. [14] investigaram soluções de acetamida, uma molécula que possui mais de um sítio de interação. Por outro lado Chipman e col. [15] utilizaram a mesma metodologia para o ajuste na para-benzoquinona. No nosso caso temos apenas um único sítio acceptor de prótons e enfatizamos mais o uso de dímeros (complexo com uma ligação de hidrogênio) do que trímeros (complexos com duas ligações de hidrogênio).

4.2.4 ANÁLISE DOS RESULTADOS

Faremos agora uma comparação das estratégias discutidas anteriormente. O objetivo deste estudo é analisar o efeito de solvente sobre um único modo vibracional através dos métodos HF e DFT. Este tipo de estudo não é comum, sendo mais convencional a análise de todos os modos em dois meios, freqüentemente o vácuo e o meio aquoso. Como a DPC possui um alto valor do momento de dipolo, acreditamos que as interações mais fortes serão de natureza eletrostática e de indução, mas devido a presença de um átomo de oxigênio que confere considerável basicidade à molécula, ainda existe a possibilidade de ligações de hidrogênio. Assim acreditamos que a estratégia adotada seja adequada para o nosso caso. Em primeira instância não vamos considerar a presença de complexos envolvendo os elétrons π do anel de três membros (complexos de transferência de carga com o soluto). A aproximação mais importante adotada assume que qualquer interação específica que não envolva o anel de três membros e o átomo de oxigênio é irrelevante para nossa análise, pois o modo vibracional sob o qual nossa atenção está voltada não possui contribuição dos movimentos de átomos provenientes dos grupos fenila.

Dado o elevado momento de dipolo o efeito de dispersão não é representativo, e esperamos que os resultados no nível HF sejam qualitativamente similares aqueles em um nível superior.

Como o nosso interesse está em calcular as hessianas para os sistemas solvatados este tipo de abordagem é a mais adequada pois toda a energia é obtida a partir de primeiros princípios, e, como o número de moléculas de solvente é pequeno (duas ou três no máximo), o número de cálculos para se obter um valor médio da propriedade calculada é bastante reduzido.

Caso utilizássemos uma abordagem sequencial, onde não seria incluído o efeito da média das interações intermoleculares via método SCRF (ou seja, apenas a abordagem supermolecular) teríamos que fazer duas modificações em nosso procedimento: i- Considerar um número maior de moléculas do solvente dentro da supermolécula para descrever melhor os efeitos de longo alcance, sendo que uma ou duas mais próximas seriam as responsáveis pelos efeitos de curto alcance. ii- Executar mais que um cálculo quântico sobre diversas supermoléculas possíveis (dentre as várias estruturas que são geradas no estado líquido).

Nesta seção procuramos abordar o efeito de solvente do sistema DPC mimetizado pelo sistema DMC, analisando um único modo vibracional e comparando as três abordagens anteriores. A informação mais interessante que os métodos *ab initio* podem fornecer diz respeito a flutuação estrutural

microscópica correspondente a flutuação da propriedade macroscópica. Essas flutuações se traduzem em flutuações de energia e momento de dipolo.

É possível obter uma expectativa da resposta do modelo SCRF através da análise de um gráfico que contenha a observável em questão contra o parâmetro de Onsager $(\epsilon + 1)/(\epsilon - 2)$. Este gráfico deve apresentar uma relação linear para sistemas que forneçam uma resposta coerente com o modelo SCRF. Porém, mesmo com esta condição satisfeita, a correlação entre a observável experimental e o resultado calculado é mais complexa, sendo uma interpretação microscópica detalhada essencial. No GRÁFICO 4.1 podemos observar que os pontos 3 e 4 (acetonitrila e DMSO) não satisfazem a condição anterior, principalmente no caso da acetonitrila (com um ponto bem distante da diagonal em todos os gráficos posteriores). Nossa discussão irá convergir para a análise dos sistemas 1,2,5,6 (n-hexano, tetracloreto de carbono, clorofórmio e metanol).

No Gráfico 4.2, são apresentados os resultados das frequências vibracionais teóricas contra os valores experimentais. Neste gráfico os resultados são de cálculos com o nível HF/6-31G*[O+], o raio da cavidade é de 3.82 Å para o DMC, 4.32 Å para o complexo DMC-CHCl₃ e 4.5 Å para o complexo com metanol (estes volumes foram calculados minimizando a energia em função do raio, procedimento implementado no programa Gaussian-98 e executado através da “keyword” VOLUME). Estes valores são escalonados por um fator de 0.89. Temos três conjuntos de pontos e a diferença entre estes pontos está em como os pontos relacionados ao metanol e clorofórmio são

GRÁFICO 4.1 Frequências experimentais (cm^{-1}) do sistema DPC contra a função de Onsager, $(\epsilon + 1)/(\epsilon - 2)$. 1-n-hexano, 2- CCl_4 , 3- CH_3CN , 4-DMSO, 5- CCl_3H , 6- CH_3OH .

GRÁFICO 4.2 Frequências experimentais (cm^{-1}) do sistema DPC contra as frequências teóricas do sistema DMC no nível HF/6-31G*[O+] (escaladas pelo fator de 0.89), 1-n-hexano, 2- CCl_4 , 3- CH_3CN , 4-DMSO, 5- CCl_3H , 6- CH_3OH . A reta diagonal não é fruto de nenhum ajuste, apenas orienta a respeito da qualidade do conjunto de pontos obtidos.

tratados (pontos 5 e 6) , pois os pontos relacionados ao n-hexano, acetonitrila, tetracloreto de carbono e dimetilsulfóxido são calculados segundo o modelo SCRF (estratégia 1). Temos representadas neste Gráfico as três estratégias discutidas anteriormente, ou seja, modelo 1 (SCRF), modelo 2 (supermolécula) e modelo 3 (SCRF + supermolécula), todas utilizadas na simulação dos resultados de metanol e clorofórmio. Podemos observar que os pontos 1,2,5,6 possuem um comportamento linear bem definido (mesmo com o tratamento do modelo 1 para os pontos 5 e 6) mas os pontos 3 e 4 estão muito afastados, como esperado.

O uso do tratamento supermolecular (modelo 2) para os pontos 5 e 6 demonstra um comportamento em que o deslocamento relativo ao n-hexano não é bem correlacionado e a reta descrita pelos pontos 1,2,5,6, está em uma região bem distante da diagonal (100% de correlação).

Quando finalmente fazemos uso do modelo 3, em que temos uma molécula de DMC ligada à uma molécula de clorofórmio (ou metanol) via ligação de hidrogênio confinadas em uma cavidade, os pontos descrevem um comportamento linear. Temos três regiões bem distintas, de baixa polaridade (n-hexano e tetracloreto) polaridade intermediária (acetonitrila, clorofórmio e dimetilsulfóxido) e de alta polaridade (metanol).

Como esperado os solventes DMSO e acetonitrila não são bem correlacionados pelo modelo 1 e o resultado para acetonitrila está superestimado. Uma provável explicação para este resultado é o alto momento

de dipolo da acetonitrila (3,57 D), podendo este sistema formar um dímero com o DPC. Outra possibilidade para melhorar estes resultados seria melhorar a descrição do momento de dipolo, utilizando uma base com função difusa sobre todos os átomos (6-31+G*) , ou uma base de qualidade VTZ com função de polarização do tipo f. Sem favorecer o átomo de oxigênio, pois o momento de dipolo com esta base está superestimado (ex.: 6.0 D sendo o valor experimental de ca. 5.0-5.5 D). Porém esta é uma possibilidade remota considerando que em DFT o momento de dipolo é alterado e o valor para a acetonitrila continua superestimado. Os pontos que possuem uma boa correlação, continuam sendo 1,2, 5 e 6, como pode ser visto no GRÁFICO 4.7.

Para analisar o efeito da correlação eletrônica levantamos os mesmos pontos para o DMC com o método DFT utilizando o funcional B3LYP em conjunto com a base atômica 6-31G*[O+], sendo mantidos os mesmos volumes moleculares. Os valores são escalonados por um fator de escalonamento de 0.96. Estes resultados são apresentados no GRÁFICO 4.3, e para o modelo 3 não há uma mudança significativa no padrão das curvas em relação a HF. O efeito de correlação eletrônica (dinâmica) não é decisivo para este estudo, como esperado, se considerarmos que o modelo 3 é aquele que reflete melhor os resultados. O efeito da correlação eletrônica é importante nos resultados onde o método SCRF não é aplicado, ou seja, no modelo 2. As respostas para as frequências são muito semelhantes quando comparamos as retas em HF e DFT para os modelos 1 e 3. A diferença mais notável com a

inclusão da correlação eletrônica ocorre para as ligações de complexos de hidrogênio em fase gasosa, no modelo 2. Dentro da abordagem supermolecular os complexos de metanol e tetracloreto de carbono fornecem os mesmos resultados em HF, mas há um desvio maior em DFT para o complexo de metanol.

Nas TABELAS 4.1.1, 4.1.2, 4.1.3, 4.1.4, apresentamos os valores das frequências vibracionais, momento de dipolo e parâmetros estruturais, do DMC, sendo os resultados experimentais obtidos para o DPC. Dentre as distâncias analisadas (intramoleculares), r_1 , r_2 , r_3 e r_4 , somente r_1 apresenta uma flutuação considerável em relação ao aumento da polaridade do meio, com mudanças na segunda casa decimal. Em n-hexano $r_1=1.223$ Å, variando até 1.234 Å em metanol. De uma maneira geral tanto em HF quanto em DFT, r_1 e r_3 estão aumentando enquanto r_2 está diminuindo com o aumento da polaridade do solvente. O efeito de correlação é notório em todas as distâncias existindo um aumento de cerca de 0.02 Å com a inclusão da correlação eletrônica via DFT. Como foi comentado no Capítulo 3, em DFT o melhor resultado deve ser esperado para r_1 , com as outras distâncias intramoleculares superestimadas.

Nos complexos de hidrogênio temos dois principais cálculos para analisar: o resultado da supermolécula isolada e o resultado da supermolécula solvatada, dentro da cavidade. É bem conhecido que os cálculos em DFT para as distâncias intermoleculares de complexos de hidrogênio

GRÁFICO 4.3 Frequências experimentais (cm⁻¹) do sistema DPC contra as frequências teóricas do sistema DMC no nível B3LYP/6-31G*[O+] (escalonadas pelo fator de 0.96), 1-n-hexano, 2-CCl₄, 3-CH₃CN, 4-DMSO, 5-CCl₃H, 6- CH₃OH. A reta diagonal não é fruto de nenhum ajuste, apenas orienta a respeito da qualidade do conjunto de pontos obtidos.

TABLE 4.1.1 Cálculo vibracional do efeito dielétrico sobre o est. C=O para o DMC, no nível HF/6-31G*[O+], ν em cm^{-1} (fator de escalonamento 0.89), momento de dipolo em Debye, distâncias em Å, Energia em Hartree

ϵ (solvente)	ν_{61} experimental	ν_{61}	ν_{62}	Momento de dipólo	C=O (r1)	C _{ring} -C _{ring} (r2)	C=C (r3)	CH ₃ -C _{ring} (r4)	Energia
0 (vácuo)		1660	1856	5.72	1.201	1.406	1.335	1.487	-267.6321796
1.9(n-Hexano)	1645	1648	1848	6.13	1.204	1.404	1.335	1.487	-267.6348907
2.2(CCl ₄)	1637	1646	1846	6.21	1.205	1.404	1.336	1.487	-267.6354353
36(CH ₃ CN)	1633	1622	1832	6.91	1.211	1.401	1.337	1.487	-267.6399736
46.7(DMSO)	1627	1621	1832	6.92	1.211	1.401	1.337	1.487	-267.6400627

TABLE 4.1.2 Cálculo vibracional do efeito dielétrico sobre o est. C=O para o DMC, no nível HF/6-31G*[O+], ν em cm^{-1} (fator de escalonamento 0.89), momento de dipolo em Debye, distâncias em Å, Energia em Hartree

ϵ (solvent)	ν_{e1} experimental	ν_{e1}	ν_{e2}	Momento de dipólo	C=O (r1)	C-C (r2)	C=C (r3)	C-CH ₃ (r4)	O ...HX (r5)	Energia
4.9(CCl ₃ H) 1624										
Modelo 1		1634	1839	6.57	1.208	1.403	1.336	1.487		-267.6377676
Modelo 2		1644	1855	7.19	1.207	1.401	1.337	1.486	2.127	-1684.5061054
Modelo3		1624	1846	8.95	1.211	1.398	1.338	1.487	2.068	-1684.5108435
32.6 1608										
(CH ₃ OH)										
Modelo 1		1622	1833	6.89	1.211	1.401	1.337	1.487		-267.6399308
Modelo 2		1645	1855	8.35	1.206	1.401	1.337	1.487	2.037	-382.681329
Modelo3		1610	1838	9.96	1.215	1.396	1.339	1.487	1.957	-382.6922238
2.2(CH ₃ OH) 1628										
Modelo 1		1646	1846	6.21	1.205	1.404	1.336	1.487		-267.6354353
Modelo 2		1645	1855	8.35	1.206	1.401	1.337	1.487	2.037	-382.681329
Modelo3		1631	1848	8.21	1.210	1.399	1.338	1.486	1.964	-382.6861971

TABLE 4.1.3 Cálculo vibracional do efeito dielétrico sobre o est. C=O para o DMC, no nível B3LYP/6-31G*[O+], ν em cm^{-1} (fator de escalonamento 0.96), momento de dipolo em Debye, distâncias em Å, Energia em Hartree

ϵ (solvente)	ν_{61} experimental	ν_{61}	ν_{62}	Momento de dipólo	C=O (r1)	C-C (r2)	C=C (r3)	CH ₃ -C (r4)	Energia
0 (vácuo)		1655	1866	5.64	1.220	1.430	1.356	1.485	-269.3066797
1.9(n-Hexano)	1645	1645	1857	5.76	1.223	1.404	1.357	1.485	-269.3021508
2.2(CCl ₄)	1637	1643	1855	5.84	1.224	1.404	1.357	1.485	-269.3026312
36(CH ₃ CN)	1633	1623	1840	6.55	1.229	1.401	1.358	1.485	-269.3066797
46.7(DMSO)	1627	1622	1839	6.56	1.229	1.401	1.358	1.485	-269.3067631

TABLE 4.1.4 Cálculo vibracional do efeito dielétrico sobre o est. C=O para o DMC, no nível B3LYP/6-31G*[O+], ν em cm^{-1} (fator de escalonamento 0.96), momento de dipolo em Debye, distâncias em Å, Energia em Hartree

ϵ (solvent)	ν_{61} experimental	ν_{61}	ν_{62}	Momento de dipólo	C=O (r1)	C-C (r2)	C=C (r3)	C-CH ₃ (r4)	O ...HX (r5)	Energia
4.9(CHCl ₃) 1624										
Modelo 1		1632	1867	6.2	1.227	1.426	1.357	1.485		-269.3047012
Modelo 2		1640	1861	6.80	1.227	1.424	1.358	1.484	2.033	-1688.5777624
Modelo3		1627	1855	8.61	1.229	1.421	1.359	1.484	1.991	-1688.58177838
32.6 1608										
(CH ₃ OH)										
Modelo 1		1624	1840	6.54	1.229	1.425	1.358	1.485		-269.3066432
Modelo 2		1633	1863	4.59	1.229	1.419	1.336	1.487	1.880	-385.0350928
Modelo3		1611	1846	9.88	1.234	1.418	1.360	1.487	1.865	-385.0422049
2.2 1628										
(CH ₃ OH)										
Modelo 1		1643	1855	5.84	1.224	1.404	1.357	1.485		-269.3026312
Modelo 2		1633	1863	4.59	1.229	1.419	1.336	1.487	1.880	-385.0350928
Modelo3		1628	1857	7.04	1.231	1.420	1.359	1.483	1.852	-385.0368346

forneem distâncias curtas [15,16]. Atribui-se isto ao fato de que como o efeito de correlação é superestimado, a densidade eletrônica nas ligações químicas é diminuída pois se concentra nos sítios de maior eletronegatividade, como por exemplo átomos de oxigênio. Assim a atração eletrostática intermolecular é aumentada, aproximando os átomos de oxigênio do sistema doador de próton. Também é conhecido que não há uma mudança significativa nestas distâncias com a inclusão do efeito de correlação por métodos sistemáticos (MP2, MP3, CCSD(T), ...), muitos autores acreditando que HF é suficiente para descrever a estrutura intermolecular destes complexos de hidrogênio [7,8,9].

No complexo DMC-CHCl₃ (FIG. 4.5), temos as distâncias $r_5 = 2.127$ em HF e 2.068 Å em DFT, e com a inclusão da supermolécula na cavidade estes valores são alterados para 2.033 e 1.991 Å. Independente do efeito da constante dielétrica os resultados em DFT encurtam os valores de r_5 , como discutido no parágrafo anterior. O efeito da solvatação dielétrica é encurtar a distância intermolecular da ligação de hidrogênio, o que significa que a ligação de hidrogênio no modelo 3 é mais forte que no modelo 2. A energia da supermolécula DMC-CHCl₃ é estabilizada ao incluirmos o sistema na cavidade e mesmo com um valor relativamente pequeno de constante dielétrica ($\epsilon = 4.9$) o efeito é o suficiente para estabilizar a energia da supermolécula por 10.917 kJ/mol em DFT, e 12.439 kJ/mol em HF.

FIGURA 4.5 Estrutura do complexo DMC-CCl₃H, conformação em fase gasosa e dentro da cavidade, DFT e HF/6-31G*[O⁺].

O sistema DMC-CH₃OH apresenta um comportamento similar ao sistema DMC-CHCl₃, sendo a distância da ligação de hidrogênio para o modelo 2 de 2.037 Å e 1.879 Å (HF e DFT, respectivamente). No modelo 3 estes valores são mais curtos, 1.957 Å e 1.867 Å (HF e DFT, respectivamente). Observamos que estas distâncias em DFT continuam sendo mais curtas, tanto no modelo 2 quanto no modelo 3. E novamente observamos que as distâncias intermoleculares, r_5 , são mais curtas no modelo 3, denotando ligações mais fortes. A estabilização de energia do modelo 3 em relação ao modelo 2 é de 18.669 kJ/mol em DFT e 28.603 kJ/mol em HF. Fica claro que as interações via ligação de hidrogênio são intensificadas na presença da cavidade dielétrica. É importante ressaltar que no caso do sistema DMC-CH₃OH surge um outro fator relacionado a sua estrutura. Se observarmos a FIG. 4.6 podemos notar que no complexo com clorofórmio as estruturas da supermolécula e da supermolécula solvatada são as mesmas em relação à orientação do clorofórmio. No caso do sistema DMC-CH₃OH a orientação do metanol é diferente na supermolécula e supermolécula solvatada. Isto não pode ser atribuído à questão do ponto inicial da otimização, pois partindo-se da estrutura encontrada no modelo 2 e usando a seguir abordagem do modelo 3, obtemos a estrutura 2 representada na FIG. 4.7. A principal diferença está no fato que em fase gasosa a supermolécula ajusta-se numa conformação em que o momento de dipolo total é menor e nesta conformação a orientação do momento de dipolo do metanol é contrária ao

FIGURA 4.6 Orientação do CH_3OH no complexo $\text{DMC-CH}_3\text{OH}$ isolado (modelo 2,) em $\text{HF/6-31G}^*[\text{O}^+]$, e na cavidade(modelo3) tanto em HF quanto em DFT(estrutura 1).

FIGURA 4.7 Estrutura e parâmetros estruturais do complexo DMC-CH₃OH em fase gasosa (modelo 1,) B3LYP/6-31G*[O+] (estrutura 2).

momento de dipolo do DMC e dentro da cavidade a orientação do metanol é alterada para produzir um momento de dipolo total maior. No meio mais polar o confômero supermolecular mais estável é o de maior momento de dipolo enquanto que no meio de constante dielétrica menor o confômero mais estável é aquele com menor momento de dipolo. Em HF os modelos 2 e 3 apresentam as mesmas orientações para metanol.

Algumas mudanças interessantes ocorrem com a distância r_3 , apesar de serem flutuações da ordem de 0.001 Å. Estas flutuações possuem um comportamento bem característico, representando um aumento de r_3 com o aumento da polaridade, chegando a um deslocamento de 0.004 Å no complexo com metanol, e 0,003 Å no complexo com clorofórmio. Em contraste, a distância r_2 torna-se mais curta com o aumento da polaridade e as flutuações encontram-se em ca. 0,001 Å (em metanol o deslocamento chega a 0.008 Å, e em clorofórmio a 0.006 Å). O comportamento das distâncias r_2 e r_3 é um forte indício de que o anel de três membros se torna mais aromático com o aumento da polaridade do meio. Este comportamento também explica o fato do modo ν_{61} ser mais influenciado pelo solvente do que o modo ν_{62} . A descrição do modo ν_{61} envolve uma grande contribuição dos estiramentos C=C e C=O, associados as distâncias r_3 e r_1 . São essas distâncias que sofrem um alongamento com o aumento da polaridade, favorecendo um deslocamento na frequência vibracional para menores valores. Por outro o modo ν_{62} envolve estiramentos C=O e C-C, associados as distâncias r_1 e r_2 , e neste caso temos

ν_2 encurtando com o aumento da polaridade. Portanto mesmo que ν_1 contribua para um deslocamento da frequência para menores valores, ν_2 tem uma contribuição contrária neste aspecto, embora não se observe experimentalmente o deslocamento no modo ν_{62} sob a influência do solvente.

A energia total molecular sofre um decréscimo com o aumento da polaridade do meio. Se considerarmos os sistemas analisados somente com o modelo 1, a maior estabilização ocorre em DMSO devido ao alto valor de sua constante dielétrica ($\epsilon=47.6$). A estabilização em relação à molécula isolada é de 15,6 kJ/mol em DFT. Este valor é inferior a estabilização da supermolécula DMC-CH₃OH, apesar do valor inferior de constante dielétrica para o metanol ($\epsilon=32.6$). Este aspecto fica mais claro quando analisamos os valores de momento de dipolo destes sistemas.

O momento de dipolo é uma propriedade com uma flutuação muito coerente, tanto em relação ao aumento da polaridade quanto ao deslocamento da frequência vibracional. Suas variações estão na segunda casa decimal para a maioria dos solventes, chegando a ter um acréscimo de 3.5 D (DMC-CH₃OH) quando o sistema é abordado pelo modelo 3, comparando com o momento de dipolo em n-hexano. Não há irregularidades se analisarmos os resultados de n-hexano até a acetonitrila, sem considerar os sistemas próticos HX (X=CH₃O-, -CCl₃). De n-hexano a tetracloreto há uma variação de ca. 0.1 D, para uma mudança de 1.9 para 2.2 na constante dielétrica. Partindo para clorofórmio, que possui uma constante dielétrica de 4.9, enquanto que o acréscimo no momento

de dipolo é de 0.44 D (modelo 1), o resultado para a supermolécula (modelo 2) isolada é de 1.04 D, e no modelo 3 este acréscimo chega à 2.85 D. A supermolécula (modelo 2) possui um momento de dipolo maior que o DMC na cavidade (modelo 1), mas o maior deslocamento de frequência do modo ν_{61} é obtido pelo modelo 1. Estas irregularidades desaparecem no modelo 3 pois este conduz ao maior momento de dipolo, e ao maior deslocamento na frequência do modo ν_{61} . No caso do metanol a análise é mais complicada devido à diferença na orientação do metanol na supermolécula (no modelo 2) e na supermolécula solvatada (modelo 3). Esta diferença orientacional do metanol está presente somente em DFT, pois em HF a orientação do metanol é a mesma tanto no modelo 2 quanto no modelo 3. Porém tanto em HF quanto em DFT o modelo 1 leva a um desvio vibracional maior que o modelo 2. Fica compreendido que o desvio vibracional está correlacionado com o dipolo do sistema em que a solvatação está atuando e no caso da supermolécula (modelo 2) este dipolo pertence ao DMC e não ao sistema DMC-HX.

4.2.5 MISTURA DOS SOLVENTES CH₃OH E CCl₄

Nossos melhores resultados são para os solventes n-hexano, tetracloreto de carbono (tratados com o modelo 2), metanol e clorofórmio. O resultado mais importante da última seção foi a interpretação fornecida pelo modelo 3 para os sistemas que formam complexos de hidrogênio. É importante observar que o modelo 3 resgata os detalhes microscópicos do tratamento via função de Onsager (GRÁFICO 4.1). A relação com a função de Onsager também é útil para reconhecer a dificuldade em se abordar os resultados em acetonitrila e DMSO.

Osawa e col. [17] tomaram o cuidado de estudar o sistema DPC em tetracloreto, e em misturas de metanol com tetracloreto através de espectroscopia no IV. A forma do pico é similar ao resultado obtido no espectro Raman, bem largo, com o máximo de maior intensidade em ca. 1628 cm^{-1} quando a relação molar entre DPC e metanol é de $2.67 \cdot 10^{-4}$ para 0.610 M respectivamente, usando tetracloreto de carbono como solvente. Sendo assim, apresentamos os resultados de Osawa e col. obtidos para o sistema DPC nesta mistura de solventes, versus a função de Onsager, juntamente com os resultados lineares (GRÁFICO 4.4). Como podemos observar esta mistura de solvente não é bem reproduzida, o ponto não se ajusta na reta, independente se

a polaridade considerada pertence ao CH_3OH ou CCl_3H . Portanto, tal como no caso do DMSO e acetonitrila, seria esperado que não fosse possível simular este resultado. É neste ponto que conseguimos avaliar a natureza do modelo 3, ao calcularmos o complexo DMC- CH_3OH dentro da cavidade, tomando o cuidado de considerar a polaridade do meio como sendo a do CCl_4 . Ou seja, com a constante dielétrica igual a 2.2 conseguimos resultados muito satisfatórios. Estes resultados são expostos na TABELA 4.1 e nos Gráficos 4.5, 4.6 e 4.7.

No GRÁFICO 4.5 estão apresentados os resultados para os solventes que forneceram uma resposta linear e acrescentado o resultado para a mistura de solventes. Neste gráfico temos somente os resultados para o nível HF/6-31g*[O+]. Podemos observar que a linearidade dos resultados é evidente para o modelo 3. Os pontos representados pelo modelo 2 não fornecem uma boa representação pois não há linearidade para o ponto que envolve a mistura dos solventes (número 5).

Com a inclusão do efeito de correlação via DFT observamos através do GRÁFICO 4.6 que os pontos referentes ao modelo 3 são muito bem representados. No modelo 2 ocorre o mesmo comportamento observado em HF e o ponto referente a mistura dos solventes não é ajustado linearmente. Conseguimos obter os coeficientes de correlação 1.004 e 0.999 para o modelo 3, em HF e DFT, respectivamente. Os pontos referentes aos dois

GRÁFICO 4.4 Frequências experimentais (cm^{-1}) do sistema DPC, contra a função de Onsager, 1-n-hexano, 2- CCl_4 , 3- CCl_3H , 4- CH_3OH (puro), 5- CCl_4 / CH_3OH (mistura), 5.1 se considerarmos a constante dielétrica do CCl_4 e 5.2 a constante dielétrica do CH_3OH .

GRÁFICO 4.5 Frequências experimentais (cm^{-1}) do sistema DPC, contra as frequências teóricas do sistema DMC no nível HF/6-31G*[O+] (escalonadas por um fator de 0.89), 1-n-hexano, 2- CCl_4 , 3- CCl_3H , 4- CH_3OH (puro), 5- CCl_4 / CH_3OH (mistura). A reta diagonal não é fruto de nenhum ajuste, apenas orienta a respeito da qualidade do conjunto de pontos obtidos.

resultados são expostos no GRÁFICO 4.7. O Gráfico e estes coeficientes deixam claro que DFT não acrescenta nada de significativo aos resultados de HF.

Os valores observados e calculados para os complexos DMC-CH₃OH em CCl₄ (mistura) e DMC-CCl₃H são muito similares, com valores observados de 1628 e 1624, 1631 e 1624 cm⁻¹ (em HF), e, 1627 e 1628 cm⁻¹ (em DFT). Se compararmos os parâmetros estruturais observamos que o único fator que favorece o sistema DMC-CCl₃H a possuir um desvio maior é a distância r1, que é ligeiramente maior neste sistema (apenas 0.001 Å). É interessante notar que as distâncias relativas à ligação de hidrogênio r5, são mais curtas no complexo DMC-CH₃OH (em qualquer nível de cálculo) tanto para fase gasosa (como seria esperado) como para o complexo dentro da cavidade. Ou seja, apesar da ligação de hidrogênio ser mais forte no complexo com metanol o desvio no sistema com clorofórmio é ligeiramente mais acentuado, senão similar. Aparentemente, a diferença está presente no valor da constante dielétrica de 4.9 para o clorofórmio. O momento de dipolo no modelo 3 para o complexo DMC-CCl₃H é maior tanto em DFT quanto em HF, como comentado anteriormente, e segue um comportamento muito coerente quando associado ao desvio vibracional. A energia da supermolécula é estabilizada em 12.780 e 4.570 kJ/mol, em HF e DFT.

GRÁFICO 4.6 Frequências experimentais (cm⁻¹) do sistema DPC, contra as frequências teóricas do sistema DMC no nível B3LYP/6-31G*[O+] (escalonadas por um fator de 0.96), 1-n-hexano, 2- CCl₄, 3-CCl₃H, 4- CH₃OH (puro), 5- CCl₄ / CH₃OH (mistura). A reta diagonal não é fruto de nenhum ajuste, apenas orienta a respeito da qualidade do conjunto de pontos obtidos.

GRÁFICO 4.7 Frequências experimentais (cm^{-1}) do sistema DPC, contra as frequências teóricas (escalonadas pelos fatores 0.89 e 0.96, nos níveis HF/6-31G*[O+] e B3LYP/6-31G*[O+], respectivamente) do sistema DMC em HF e DFT (modelo 3), 1-n-hexano, 2- CCl_4 , 3- CCl_3H , 4- CH_3OH (puro), 5- CCl_4 / CH_3OH (mistura). Coeficientes de correlação de 1.004 e 0.999 (DFT e HF, respectivamente).

O comportamento estrutural é similar ao complexo DMC-CH₃OH em uma cavidade com constante dielétrica de 32.6 em todos os aspectos discutidos anteriormente. É importante observar que o resultado da frequência observada e calculada, é menor, igualmente as mudanças estruturais também são menores. A grande diferença é que a orientação do metanol neste complexo é diferente das anteriores (veja a FIGURA 4.8 a seguir).

Esta conformação não deve ser confundida com a estrutura resultante do cálculo para o sistema DMC-CH₃OH isolado em DFT (FIGURA 4.6), pois nesta estrutura o átomo de oxigênio do metanol está em outra posição. Temos três possíveis conformações para o metanol e em duas delas o carbono do grupo metila no metanol se encontra fora do plano que envolve a molécula DMC.

FIGURA 4.8 Orientação do CH_3OH no complexo $\text{DMC-CH}_3\text{OH}$ na mistura dos solventes metanol + CCl_4 , (modelo3- supermolécula + SCRF) nos níveis HF/6-31G*[O+] e B3LYP/6-31G*[O+]. Neste caso nenhum átomo de hidrogênio pertencente ao metila do metanol se encontra no plano molecular descrito pelo anel de três membros.

4.2.6 EFEITO DA LIGAÇÃO DE HIDROGÊNIO SOBRE O DESVIO VIBRACIONAL

Dentre os modelos discutidos anteriormente concluímos que o modelo 3 é aquele que melhor representa os desvios vibracionais para os sistemas doadores de prótons. O modelo 1 também possui um comportamento coerente, com exceção da mistura dos solventes. A análise do efeito da ligação de hidrogênio nos desvios vibracionais (em relação ao n-hexano) pode ser feita de duas formas. A primeira comparando o modelo 1 ao modelo 3, e a segunda comparando o modelo 2 ao modelo 3. Como pode ser notado não há linearidade nos resultados em HF para o modelo 2, o que resulta em conclusões diferentes para as estratégias descritas acima. Em DFT as conclusões são as mesmas independente da estratégia adotada. Desta forma decidimos utilizar a estratégia mais consistente, comparando os resultados do modelo 3 com os resultados do modelo 1. Considerando que estes resultados são no mínimo intrigantes, faremos nossos comentários sem nos envolver com a questão da aditividade dos efeitos da ligação de hidrogênio com os efeitos a cavidade.

Para o sistema DMC-CH₃OH (em CCl₄) no nível HF, a ligação de hidrogênio é responsável por 88 % do desvio vibracional calculado, sendo 12% devido ao efeito do meio dielétrico, mesmo resultado observado em DFT.

Analizando o complexo DMC-CCl₃H, em HF, temos 42 % de desvio devido a ligação de hidrogênio, e 58 % atribuído ao efeito da cavidade. Em DFT temos 28 % para a ligação de hidrogênio e 72 % para a cavidade. Para o complexo DMC-CH₃OH (com constante dielétrica de 32.6) em HF, temos 31 % para a ligação de hidrogênio e 69 % do desvio devido ao efeito da cavidade. No caso de DFT obtemos 35 % do desvio devido a ligação de hidrogênio e 65 % devido a cavidade.

Concluimos que mesmo não utilizando os resultados dos complexos em fase gasosa, (modelo 2 em HF), os resultados de HF não diferenciam as moléculas de metanol e clorofórmio em termos da força de ligação de hidrogênio, pois o resultado em HF é linear e unicamente dependente do aumento da constante dielétrica. Em DFT este quadro é alterado, existindo uma diferença em termos de força de ligação de hidrogênio, sendo a referente ao complexo com CH₃OH a mais forte. Por isto o efeito da ligação de hidrogênio no desvio vibracional do complexo DMC-CCl₃H é menos acentuado que em HF. Assim, concluimos que o efeito de correlação eletrônica é fundamental para a descrição das contribuições isoladas dos complexos de hidrogênio, principalmente o complexo com CCl₃H. Podemos afirmar que para o complexo DMC-CH₃OH o efeito da ligação de hidrogênio no desvio vibracional é mais importante na mistura dos solventes do que em metanol puro, independente do efeito de correlação eletrônica.

BIBLIOGRAFIA

¹L. C. J. Almeida, “Efeito Raman Ressonante do sistema TPTZ e seus complexos com Fe(II) e Ru(II)”, dissertação de Mestrado, 1996, IQUSP(SP).

² O. Sala, Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho, Ed. UNESP, 1996.

³ Gaussian 98 (Revision A.7), M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, R. E. Stratmann, J. C. Barunt, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Pneg, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Eres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle e J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.

⁴O. Tapia, O. Goscinski, Mol. Phys., **29**, 1653, 1975.

⁵L Onsager, Journal of the American Chemical Society, **58**, 1485, 1936.

- ⁶M. W. Wong, K. B. Wiberg e M. J. Frish, *Journal of the American Chemical Society*, **114**, 1645, 1992.
- ⁷ K. Coutinho, N. Saavedra e S. Canuto, *Journal of Molecular Structure (Theochem)*, **69**, 466, 1999.
- ⁸ P. Hobza, R. Zahradnik, *Chemical Review*, **88**, 871, 1988.
- ⁹ A. D. Buckingham, P. W. Fowler, J. M. Hutson, *Chemical Review*, **88**, 963, 1988.
- ¹⁰ A. Szabo e N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry*, Ed. Dover, 1996.
- ¹¹ J. J. L. Navanete, *Journal of Raman Spectroscopy*, **28**, 501, 1997.
- ¹² H. Torii e M. Tasumi, *Journal of Chemical Physics*, **99**, 8459, 1993.
- ^{13a} M.C. C. Ribeiro, L. C. J. Almeida, *Journal of Chemical Physics*, **110**, 11445, 1999.
- ^{13b} M.C. C. Ribeiro, L. C. J. Almeida, *Journal of Chemical Physics*, **113**, 4722, 2000.
- ¹⁴ H. Torii, T. Tasumi e M. Tasumi, *Journal of Raman Spectroscopy*, **29**, 537, 1998.
- ¹⁵ C. G. Zhan e M. Chipman, *Journal of Chemical Physics*, **102**, 1230, 1998.
- ¹⁶ C. P. Sosa, J. E. Carpenter e J. J. Novoa, in *Chemical Applications of Density Functional Theory*, ACS Symposium Series, **629**, 131, 1995.
- ¹⁷ E. Osawa, K. Kitamura e Zen-ichi Yoshida, *Journal of the American Chemical Society*, **89**, 3814, 1966.

CAPÍTULO 5

5.1 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Uma das questões estruturais envolvendo o sistema DPC diz respeito à estabilidade conformacional. Concluimos que o sistema DPC possui um mínimo global em fase gasosa, onde os anéis fenila encontram-se fora do plano com o mesmo ângulo diédrico, ca. 7° , levando a uma simetria C_2 . Até então este sistema era considerado completamente planar, com simetria C_{2v} em fase gasosa. Porém a simetria C_{2v} (do ponto de célula de primeira ordem) reproduz muito bem os resultados experimentais, principalmente os modos com contribuição do estiramento da carbonila, e portanto a estrutura planar é uma boa aproximação. A diferença de energia entre os conformeros é de ca. 0.3 kJ/mol, valor desprezível comparado com a contribuição térmica. Não há mudança significativa das frequências calculadas com a variação do ângulo diédrico.

Dentre as vibrações estudadas os modos 61 e 62 são os únicos com contribuição do estiramento da carbonila, sendo o modo 62 aquele com maior contribuição. Dentre os sistemas analisados, CP e DMC, o DMC é aquele que mais se assemelha estruturalmente ao DPC, sendo em ambas as moléculas significativa a contribuição do est. C=O no modo 61, como mostram os resultados das intensidades Raman e IV, e principalmente, os cálculos envolvendo substituição isotópica e distribuição de energia potencial (TED). O momento de dipolo do DMC (5.6 D) é também mais semelhante ao valor para o DPC (5.7 D). Estas semelhanças nos levaram a considerar que o DMC seria o sistema ideal para mimetizar os resultados referentes ao estiramento da carbonila do sistema DPC em um meio solvatado.

A partir das medidas experimentais, e também do conjunto de cálculos *ab initio*, conseguimos obter uma correlação linear entre as frequências observadas e as calculadas, garantindo-nos a qualidade da estrutura encontrada para o DPC. Para os cálculos em HF o erro entre o resultado calculado e o resultado observado ficou em torno de 10 %, e com a inclusão do efeito de correlação este cai para 3 %. Concluímos através das medidas Raman e dos cálculos *ab initio* que o modo 61 é totalmente simétrico, e sua descrição não apresenta nenhuma contribuição de estiramentos associados aos carbonos do anel fenila. Os resultados do funcional BPW91 mostram-se melhores em relação ao funcional B3LYP, sendo o erro praticamente zero (fator de escalonamento igual a 1.00).

Porém, as distâncias são grosseiramente superestimadas, e sendo assim o funcional B3LYP é mais consistente.

Estudando o efeito de solvente sobre o modo 61 conseguimos compreender as flutuações de frequência observadas através dos cálculos *ab initio*. Os resultados experimentais, que não são previstos pela análise da função de Onsager, não são bem representados nos cálculos *ab initio*. Os solventes para os quais obtivemos os melhores resultados foram o n-hexano, CCl_4 , e os doadores de prótons, CH_3OH e CCl_3H . Porém, os dados experimentais para a mistura de dois solventes (que não são bem reproduzidos pela função de Onsager) foram bem representados pelos nossos resultados. Conseguimos obter relações lineares entre os resultados calculados e observados constatando que a inclusão da correlação eletrônica não altera o padrão das curvas obtidas para o modelo combinado. Conseguimos obter coeficientes de correlação de 1.004 e 0.999 para DFT e HF entre as frequências calculadas e observadas. Concluimos que para os solventes n-hexano e CCl_4 não é essencial uma abordagem combinada com os complexos intermoleculares envolvidos por uma cavidade, bastando o uso do modelo SCRF. Para os solventes próticos, metanol e clorofórmio, a melhor abordagem é a referente ao modelo 3, combinada. Não é possível obter respostas conclusivas em relação às informações obtidas em fase gasosa, pois estes resultados são muito sensíveis à inclusão do efeito de correlação eletrônica. No entanto,

ressaltamos que em nenhum dos casos estudados estes foram melhores que aqueles obtidos pelo modelo 3. Os resultados de Osawa e col. [11] só podem ser simulados se fizermos uso do modelo 3. Aqueles resultados experimentais se referem a uma mistura dos solventes CCl_4 e CH_3OH , e o melhor modelo envolve o cálculo do complexo de metanol dentro de uma cavidade com constante dielétrica externa de 2.2 (referente ao CCl_4). Concluimos ainda que nos sistemas próticos o efeito da constante dielétrica no desvio vibracional prevalece sobre o efeito da ligação de hidrogênio, com exceção da mistura dos solventes, onde o efeito da ligação de hidrogênio é maior. Para os resultados obtidos com o uso do método SCRF (modelos 1 e 3) o efeito de correlação eletrônica é importante somente ao analisarmos a contribuição da ligação de hidrogênio no sistema $\text{DMC-CCl}_3\text{H}$ no desvio vibracional. Em HF esta contribuição é de 42 % e cai para 28 % em DFT.

Observamos que a distância intramolecular mais influenciada com o aumento da polaridade é a da carbonila, com decréscimos que chegam a 0.012 Å. Pode-se ainda afirmar que a acentuada influência do solvente sobre o modo 61 está relacionada com o efeito conjunto da polaridade do meio sobre as distâncias das ligações C=O , e C=C do anel de três membros (r_1 e r_3), que sofrem um decréscimo com o aumento da polaridade. E o fato do modo 62 ser aquele com maior contribuição da carbonila e no entanto não apresentar um desvio vibracional acentuado

pode ser explicado pela sua descrição, que envolve distâncias com variações opostas (as distâncias C=O e C-C, ou r_1 e r_2). Todas as distâncias intermoleculares associadas a ligação de hidrogênio, r_5 , sofrem um acréscimo com a inclusão do efeito de correlação eletrônica, independente da polaridade do meio. O aumento da polaridade do meio encurta estas distâncias intermoleculares.

Para uma melhor compreensão podemos dividir as principais perspectivas relacionadas à este trabalho em teóricas e experimentais. Dentre os pontos experimentais citamos os seguintes aspectos: 1-Estudo de mistura de solventes, onde observaríamos o desvio vibracional do modo 61 em misturas de solventes, como por exemplo tentar mimetizar o complexo DPC-CHCl₃ em CCl₄ à exemplo do que foi feito com o sistema DPC-CH₃OH em CCl₄. 2- Estudar o efeito da interação da molécula DPC com o meio aquoso. 3- Estudar o efeito da temperatura sobre o desvio vibracional do modo 61. 4- Estudar o espectro vibracional do DPC em fase gasosa, com medidas no IV, tentando observar o valor das frequências assim como a forma dos picos associados aos modos 61 e 62. 5-Estudar o efeito da substituição isotópica de O¹⁸ sobre os modos 61 e 62 em diversos solventes, principalmente acetonitrila onde o modo 62 possui um dubleto com intensidades similares onde o desvio devido à substituição seria mais evidente. 6- Outra possibilidade seria um estudo sistemático de um grupo de bases de Lewis, cetonas cíclicas, do efeito de solvente sobre o modo com a

maior contribuição do estiramento C=O. 7-Poderíamos a partir deste ponto, com o uso do procedimento empregado, estudar um sistema derivado do DPC com mais de um grupo funcional em que seja possível a interação do solvente, assim, com o conhecimento da descrição dos modos envolvidos e sua resposta em relação ao solvente poderíamos determinar seu sítio de interação preferencial.

As perspectivas teóricas mais interessantes seriam: 1- Estudar o efeito de correlação eletrônica sobre o solvatocromismo apresentado pelo modo 61 via Teoria de Perturbação de Muitos Corpos em segunda ordem, MBPT2 (Many Body Perturbation Theory at second order), em conjunto com a abordagem de Onsager, SCRF, supermolécula e método combinado SCRF+supermolécula. 2-Testar a resposta de outros funcionais assim como bases de qualidade VTZ ou superiores, sobre o efeito de solvente do modo 61. 3- Estudar o efeito do volume da cavidade comparando os resultados obtidos neste trabalho com um estudo utilizando métodos onde a cavidade toma a forma molecular, PCM, SCIPCM. 4- Abordar os resultados obtidos em acetonitrila e DMSO utilizando moléculas de solvente explícito, sem o uso do método SCRF para incluir o efeito dielétrico do solvente, isto seria feito com a saturação da camada de solvatação através de muitas moléculas de solvente, porém a abordagem praticável computacionalmente para a camada de solvatação deve ser clássica ou semi-empírica.

APÊNDICE I

TEORIA HARTREE FOCK

A1.1 INTRODUÇÃO

Dentre as teorias de campo autoconsistente: a que os químicos usam geralmente é a de Hartree-Fock-Roothaan (HFR) [1], que é uma forma aproximada da teoria de Hartree Fock (HF) [2,3]. Ambas as teorias se baseiam num modelo puramente matemático: para o caso de sistemas por uma função de onda Ψ escrita como um único determinante de Slater em termos de um conjunto de funções de base monoelétrônicas $\{\psi_i\}$, sendo que as funções ψ_i são otimizadas utilizando o princípio variacional. No modelo de HF, as ψ_i são variadas sem restrições as equações são resolvidas numericamente, e as soluções são os orbitais de Hartree-Fock, $\psi_i^{(HF)}$: a energia calculada formando um determinante de Slater com estes orbitais, é a energia mínima que é possível conseguir com uma função de onda desse tipo.

Na prática, as variações efetuadas em (ψ_i) estão restritas em vários sentidos, e os orbitais $\psi_i^{(HF)}$ não são estritamente calculados. No modelo de HFR, as equações não são resolvidas numericamente, e os orbitais são

expandidos como combinações lineares de funções de certos conjuntos finitos, $\{\phi_\mu\}$, que podem ser funções de Slater, funções gaussianas, etc.:

$$\psi_i^{(HFR)} = \sum_{\mu}^m c_{\mu}^{(i)} \phi_{\mu}$$

onde m é a dimensão do conjunto de base $\{\phi_\mu\}$. Os orbitais $\psi_i^{(HFR)}$ são aproximações aos $\psi_i^{(HF)}$:

$$\lim_{m \rightarrow \infty} \psi_i^{(HFR)} = \psi_i^{(HF)}$$

No caso de moléculas, os orbitais moleculares (OM) são expandidos como combinação linear de orbitais atômicos (CLOA), e o modelo chama-se de SCF-CLOA-OM.

A interpretação física das equações resultantes do modelo matemático acima não é tão simples: além da interação coulombica entre os elétrons, surgem termos de interação devido à antissimetria da função de onda, chamados de interações de troca ou intercambio. Esse ponto será discutido novamente no fim da secção A1.3.

A1.2 O VALOR MÉDIO DA ENERGIA

Dada uma função de onda ψ eletrônica para um sistema de $2N$ elétrons e M núcleos, escrita como determinante de Slater em termos de um conjunto de $2N$ spin-orbitais,

$$\Psi = \hat{A} \left\{ \phi_1(1)\alpha(1)\phi_1(2)\beta(2)\phi_2(3)\alpha(3)\dots\dots\phi_N(2N)\alpha(2N) \right\} \quad (\text{A1.1})$$

a expressão para o valor médio da energia é:

$$\langle E \rangle = \frac{\int \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau}{\int \Psi^* \Psi d\tau}$$

onde

$$\hat{H} = \sum_i^{2N} \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{Ai}} \right] + \sum_{i<j}^{2N} \sum_{i<j}^{2N} \frac{1}{r_{ij}} \quad (\text{A1.2})$$

A parte do Hamiltoniano encerrada entre colchetes está constituída por operadores de um elétron, os termos de energia cinética dos elétrons e a porção da energia relativa à interação dos elétrons com os núcleos:

$$\hat{H}_1 = \sum_i^{2N} \hat{h}(i)$$

onde

$$\hat{h}(i) = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{Ai}}$$

Freqüentemente se utilizam aproximações nas quais os elétrons das camadas internas não são considerados individualmente; o efeito dos elétrons internos é introduzido no Hamiltoniano $\hat{h}(i)$ o qual contém então a energia potencial do caroço molecular:

$$\hat{H}_1 = \sum_i^{2N} \hat{h}^{\text{caroço}}(i)$$

A segunda parte do Hamiltoniano:

$$\hat{H}_2 = \sum_{i < j}^{2N} \sum_{i < j}^{2N} \frac{1}{r_{ij}}$$

depende dos pares de elétrons.

Para calcular $\langle E \rangle$ é conveniente escrever o operador $\hat{A}$ em termos do operador permutação, $\hat{P}$:

$$\hat{A} = \frac{1}{\sqrt{2N!}} \sum_P (-1)^P \hat{P} \quad (\text{A1.3})$$

O fator $(-1)^P$ vale +1 ou -1 segundo que a permutação seja par ou ímpar, e a somatória é sobre todas as possíveis permutações de 2N elementos, ou seja que têm 2N! termos. O operador $\hat{P}$ permuta as coordenadas dos elétrons na função sobre a qual atua; assim, por exemplo:

$$\hat{P}_{342} \left\{ \phi_1(1) \alpha(1) \phi_1(2) \beta(2) \phi_2(3) \alpha(3) \phi_2(4) \beta(4) \right\} = (-1)^P \left\{ \phi_1(1) \alpha(1) \phi_1(3) \beta(3) \phi_2(4) \alpha(4) \phi_2(2) \beta(2) \right\}$$

Para determinar se a permutação é par ou ímpar, comparam-se os subíndices, neste caso 342, com a ordem crescente normal, 234, e obtêm-se o número de

transposições necessárias para transformar uma seqüência na outra. No caso considerado:

$$2 \rightarrow 4 \text{ e } 2 \rightarrow 3$$

transpondo o número 2 em duas casas para a esquerda obtemos a seqüência 234: como são necessárias duas transposições, a permutação é par, e $(-1)^P = +1$.

Como a função ψ (eq. A1.1) está normalizada, o valor médio $\langle E \rangle$ pode ser escrito como:

$$\langle E \rangle = \frac{1}{2N!} \sum_P \sum_{P'} (-1)^{P+P'} \iint \hat{P} \left\{ \phi_1^*(1) \alpha(1) \dots \phi_N(2N) \beta(2N) \right\} [\hat{H}_1 + \hat{H}_2] \hat{P} \left\{ \phi_1(1) \alpha(1) \dots \phi_N(2N) \beta(2N) \right\} d\tau_1 d\tau_1 \dots d\tau_{2N}$$

A1.2.1 O VALOR MÉDIO DE $\hat{H}_1$

Consideramos primeiro a integral sobre $\hat{H}_1$, que chamamos $\langle \hat{H}_1 \rangle$. Como os elétrons são indistinguíveis, e como ψ é antissimétrica, as contribuições de todos $\hat{h}(i)$ são iguais, assim:

$$\langle \hat{H}_1 \rangle = \int \Psi^* \left[\sum_i^{2N} \hat{h}(i) \right] \Psi d\tau = 2N \int \Psi^* \hat{h}(i) \Psi d\tau \quad (\text{A1.4})$$

Substituindo Ψ :

$$\langle \hat{H}_1 \rangle = \frac{1}{2N!} \sum_P \sum_{P'} (-1)^{P+P'} \int \dots \int \hat{P} \left\{ \phi_{11}^* \alpha(1) \dots \phi_N(2N) \beta(2N) \right\} h(1) \quad (A1.5)$$

$$\hat{P}' \left\{ \phi_{11} \alpha(1) \dots \phi_N(2N) \beta(2N) \right\} d\tau_1 d\tau_1 \dots d\tau_{2N}$$

A expressão (A1.5) é uma soma de $[(2N!)(2N!-1)]/2$ integrais múltiplas. É preciso analisar separadamente dois casos:

$$(1) \hat{P} \neq \hat{P}'$$

Supondo por exemplo que $\hat{P}$ é a identidade, e $\hat{P}' = \hat{P}_{12}$, ou seja

que $\hat{P}'$ permuta os elétrons 1 e 2. A integral múltipla correspondente é:

$$\int \dots \int \left\{ \phi_{11}^* \alpha(1) \phi_{11}^* \beta(2) \dots \phi_N(2N) \beta(2N) \right\} \hat{h}(1)$$

$$\left\{ \phi_{11}(2) \alpha(2) \phi_{11} \beta(1) \dots \phi_N(2N) \beta(2N) \right\} d\tau_1 d\tau_1 \dots d\tau_{2N} \quad (A1.6)$$

$$= \int \phi_{11}^* \alpha(1) \hat{h}(1) \phi_{11} \beta(1) d\tau_1 \int \phi_{11}^* \beta(2) \phi_{11} \alpha(2) d\tau \int \dots$$

$$\dots \int \phi_N^* \beta(2N) \phi_N^* \beta(2N) d\tau_{2N}$$

O operador $\hat{h}(1)$ só depende das coordenadas espaciais do elétron 1, e não das coordenadas de spin, assim, a primeira integral do membro da direita da eq. A1.6 pode ser fatorizada ainda em:

$$\int \phi_{11}^* \alpha(1) \hat{h}(1) \phi_{11} \beta(1) dV_1 \int \alpha^* \beta d\xi_1$$

e, como as funções de spin são ortogonais, a segunda integral é zero. O mesmo acontece com a integral sobre o elétron 2. Quanto às outras $2N-2$ integrais, são todas de normalização, ou seja, são iguais a 1.

Um caso levemente diferente ocorre se permutarmos os elétrons 1 e 3 por exemplo. Temos:

$$\begin{aligned} & \int \dots \int \left\{ \phi_1^*(1) \alpha(1) \phi_2^*(3) \beta(3) \dots \phi_N(2N) \beta(2N) \right\} \hat{h}(1) \\ & \left\{ \phi_1(3) \alpha(3) \phi_2(1) \alpha(1) \dots \phi_N(2N) \beta(2N) \right\} d\tau_1 d\tau_2 \dots d\tau_{2N} \\ & = \int \phi_1^*(1) \alpha(1) \hat{h}(1) \phi_2(1) \alpha(1) d\tau_1 \int \phi_2^*(3) \alpha(3) \phi_1(3) \alpha(3) d\tau_3 \int \dots \\ & \dots \int \phi_N^*(2N) \beta(2N) \phi_N(2N) \beta(2N) d\tau_{2N} \end{aligned}$$

Observamos que mesmo se as integrais de spin não são zero, a integral espacial para o elétron 3,

$$\int \phi_2^*(3) \phi_1(3) dV_3$$

se anula pois ϕ_1 e ϕ_2 são ortogonais.

Assim, se $\hat{P} \neq \hat{P}'$, todas as integrais sobre o operador $\hat{h}(1)$ (ou, em geral, sobre qualquer operador de um elétron) são iguais a zero.

$$(2) \quad \hat{P} = \hat{P}'$$

Obtém-se $2N!$ integrais com esta igualdade; para todas elas, o fator $(-1)^{P+P'}$ é $(-1)^{2P} = +1$ e a diferença reside no spin-orbital associado ao elétron 1. São $(2N-1)!$ Temos para os quais o elétron 1 está associado a um certo spin-orbital $\phi_i\alpha$ ou $\phi_i\beta$:

$$\int \phi_i^* \{ \phi_i^\alpha(1) \hat{h}(1) \phi_i^\alpha(1) d\tau_1 \int \dots \int \phi_N^* (2N) \beta(2N) \phi_N^* (2N) \beta(2N) d\tau_{2N} =$$

$$= \int \phi_i^* (1) \hat{h}(1) \phi_i (1) dV_1$$

pois é possível fazer $(2N-1)!$ permutações dos $2N-1$ elétrons, deixando o elétron 1 associado ao spin orbital $\phi_i \{ \phi_i^\alpha$.

Finalmente conseguimos obter a expressão para $\langle H_1 \rangle$:

$$\langle H_1 \rangle = \frac{1}{(2N-1)!} (2N-1)! \sum_i^N 2 \int \phi_i^* (1) \hat{h}(1) \phi_i (1) dV_1$$

$$\langle H_1 \rangle = 2 \sum_i^N h_{ii} \quad (\text{A1.7})$$

O fator 2 aparece devido a que o mesmo orbital ϕ_i está associado às duas funções de spin β e α .

A1.2.2 O VALOR MÉDIO DE $\hat{H}_2$

O valor médio $\langle \hat{H}_2 \rangle$ pode ser calculado de maneira análoga.

Neste caso, e para a função Ψ antissimétrica, a dupla soma:

$$\sum_{i < j}^{2N} \sum_{i < j}^{2N} \frac{1}{r_{ij}}$$

pode ser substituída por:

$$\frac{2N(2N-1)}{2} \frac{1}{r_{12}}$$

e

$$\langle H_2 \rangle = \frac{1}{2(2N-2)!} \sum_P \sum_{P'} (-1)^{P+P'} \int \dots \int \hat{P} \left\{ \phi_{i_1}^* (1) \alpha(1) \dots \phi_{i_N}^* (2N) \beta(2N) \right\} \frac{1}{r_{12}} \quad (A1.8)$$

$$\hat{P}' \left\{ \phi_{i_1} (1) \alpha(1) \dots \phi_{i_N} (2N) \beta(2N) \right\} d\tau_1 d\tau_1 \dots d\tau_{2N}$$

Consideremos separadamente os três casos seguintes $\hat{P} = \hat{P}'$, $\hat{P} \neq \hat{P}'$ em mais de dois elétrons, e $\hat{P} \neq \hat{P}'$ em dois elétrons somente.

$$(1) \hat{P} = \hat{P}'$$

Quando $\hat{P} = \hat{P}'$, podemos fazer $(2N-2)!$ Permutações nas quais os elétrons 1 e 2 estão associados aos mesmos spin-orbitais $\phi_i \begin{Bmatrix} \alpha \\ \beta \end{Bmatrix}$ e $\phi_j \begin{Bmatrix} \alpha \\ \beta \end{Bmatrix}$. Se os dois orbitais ϕ_i e ϕ_j são diferentes ($i \neq j$), estes podem estar associados a quatro possíveis combinações das funções de spin: $\alpha(1) \alpha(2)$; $\alpha(1) \beta(2)$; $\beta(1)\alpha(2)$; $\beta(1) \beta(2)$, e para cada integral

$$J_{ij} = \int \phi_i^* (1) \phi_j^* (2) \frac{1}{r_{12}} \phi_i (1) \phi_j (2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (A1.9)$$

há $4(2N-2)!$ Termos. A integral J_{ij} é chamada de *integral de Coulomb*, entretanto, se $i = j$, ou seja, se as funções espaciais dos dois elétrons são as mesmas, as funções de spin devem ser diferentes, sendo que as duas possibilidades são: $\alpha(1) \beta(2)$ e $\beta(1)\alpha(2)$. Assim, há $2(N-2)!$ termos do tipo

$$J_{ii} = \int \phi_i^* (1) \phi_i^* (2) \frac{1}{r_{12}} \phi_i (1) \phi_i (2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (A1.10)$$

(2) $\hat{P} \neq \hat{P}^i$ em mais de dois elétrons

Neste caso é fácil demonstrar que as integrais valem zero.

(3) $\hat{P} \neq \hat{P}^i$ em dois elétrons

Neste caso as funções têm apenas dois spin-orbitais invertidos (ou seja duas fileiras no determinante de Slater de uma das ψ). Novamente é preciso considerar vários casos:

(i) se ambos spin-orbitais têm a mesma parte espacial, $i=j$, a integral é do tipo

$$\int \phi_i^*(1)\alpha(1)\phi_i^*(2)\beta(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_i(1)\beta(1)\phi_i(2)\alpha(2) d\tau_1 d\tau_2$$

que é igual a zero porque as funções de spin são ortogonais.

(ii) se as partes espaciais são diferentes, e os spin também,

$$\int \phi_i^*(1)\alpha(1)\phi_j^*(2)\beta(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_j(1)\beta(1)\phi_i(2)\alpha(2) d\tau_1 d\tau_2$$

a qual também é igual a zero por causa da ortogonalidade das funções de spin.

(iii) se as partes espaciais são diferentes mas as de spin são iguais, a integral é, por exemplo

$$\int \phi_i^*(1)\alpha(1)\phi_j^*(2)\alpha(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_j(1)\alpha(1)\phi_i(2)\alpha(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (\text{A1.11})$$

que se reduz a

$$K_{ij} = \int \phi_i^*(1)\phi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_j(1)\phi_i(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (\text{A1.12})$$

A integral K_{ij} se denomina *integral de troca*. Se aos orbitais ϕ_i e ϕ_j da eq. A1.12 se associam funções de spin β , o resultado será o mesmo. Ainda, para cada par de orbitais (ϕ_i, ϕ_j) há $(2N-2)!$ Permutações dos outros spin-orbitais. Assim, a contribuição de cada par (ϕ_i, ϕ_j) à energia total devido às integrais de troca é de $2(2N-2)!K_{ij}$.

Finalmente, voltando à eq. A1.8 temos:

$$\langle H_2 \rangle = \sum_i^N J_{ii} + \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (\text{A1.13})$$

Os termos K_{ij} aparecem com sinal negativo porque correspondem à uma permutação ímpar.

A1.2.3 CÁLCULO DE $\langle E \rangle$

Unindo os dois valores médios (A1.7) e (A1.13) temos:

$$\langle E \rangle = 2 \sum_i^N h_{ii} + \sum_i^N J_{ii} + \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (\text{A1.14})$$

Esta expressão pode ser simplificada observando que $J_{ij} = K_{ji}$ de modo que

$$\langle E \rangle = 2 \sum_i^N h_{ii} + \sum_i^N \sum_j^N (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (\text{A1.15})$$

Cada termo da primeira somatória na eq. A1.15, $2h_{ii}$, corresponde à interação entre um elétron no orbital ϕ_i e o núcleo; o fator de 2 é devido a que dois elétrons ocupam cada orbital ϕ_i . Os termos

$$\sum_j^N (2J_{ij} - K_{ij})$$

representam a repulsão entre um elétron no orbital ϕ_i e os outros elétrons. É interessante definir um conjunto de *energias orbitais* ε_i para um elétron ocupando o orbital ϕ_i :

$$\varepsilon_i = \sum_i^N h_{ii} + \sum_j^N (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (\text{A1.16})$$

Se fizermos a soma destas energias orbitais sobre todos os elétrons do sistema, teremos:

$$\begin{aligned} \langle H_2 \rangle = & \frac{1}{2(2N-2)!} \sum_P \sum_P (-1)^{P+P'} \int \dots \int \hat{P} \left\{ \phi_1^*(1) \alpha(1) \dots \phi_N^*(2N) \beta(2N) \right\} \frac{1}{r_{12}} \\ & \hat{P} \left\{ \phi_1(1) \alpha(1) \dots \phi_N(2N) \beta(2N) \right\} d\tau_1 d\tau_1 \dots d\tau_{2N} \end{aligned} \quad (\text{A1.17})$$

Comparando esta expressão com a da energia total $\langle E \rangle$ da eq. A1.15, observamos que

$$\langle E \rangle = 2 \sum_i^N \varepsilon_i - \sum_i^N \sum_j^N (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (\text{A1.18})$$

o qual é facilmente justificado já que na energia total, a repulsão entre cada par de elétrons em ϕ_i e ϕ_j deve ser contada uma só vez.

A1.3 EQUAÇÕES DE HARTREE-FOCK

Na secção anterior vimos que, dada uma função de onda aproximada, escrita como um determinante de Slater em termos de um conjunto de funções de um elétron $\{\phi_i\}$, a expressão geral para a energia do sistema é:

$$\langle E \rangle = 2 \sum_i^N h_{ii} + \sum_i^N \sum_j^N (2J_{ij} - K_{ij})$$

Podemos aplicar o método variacional para achar as melhores funções de base ϕ_i , isto é, aquelas tais que se formarmos Ψ como um único determinante de Slater na base das ϕ_i , a energia é mínima:

$$\delta E = 0$$

A variação do conjunto $\{\phi_i\}$ porém está sujeita à restrição de que continue sendo um conjunto ortonormal

$$S_{ij} = \begin{cases} 0 & \text{se } i \neq j \\ 1 & \text{se } i = j \end{cases}$$

ou seja, que:

$$\delta S_{ij} = 0$$

O método que permite variar E mantendo a ortonormalidade da base é um método matemático bem conhecido, o dos *multiplicadores de Lagrange*. Formamos uma função G :

$$G = \langle E \rangle - \sum_i \sum_j \lambda_{ij} S_{ij}$$

onde os λ_{ij} são os multiplicadores de Lagrange, por enquanto, parâmetros indeterminados, e procuramos o mínimo da função G :

$$\delta G = \delta \langle E \rangle - \sum_i \sum_j \lambda_{ij} \delta S_{ij} = 0$$

Substituindo E por seu valor (eq. A1.15):

$$2 \sum_i^N \delta h_{ii} + \sum_i^N \sum_j^N (2\delta J_{ij} - \delta K_{ij}) - \sum_i \sum_j \lambda_{ij} \delta S_{ij} = 0 \quad (\text{A1.19})$$

Os termos da primeira soma na equação anterior:

$$\begin{aligned} \delta h_{ii} &= \delta \int \phi_i^*(1) \hat{h}(1) \phi_i(1) d\tau_1 = \\ &= \int (\delta \phi_i^*(1)) \hat{h}(1) \phi_i(1) d\tau_1 + \int \phi_i^*(1) \hat{h}(1) (\delta \phi_i(1)) d\tau_1 \end{aligned}$$

podem ser reescritos como (abreviando complexo conjugado por c.c.) :

$$\delta h_{ii} = \int (\delta \phi_i^*(1)) \hat{h}(1) \phi_i(1) d\tau_1 + c.c.$$

Analogamente:

$$\begin{aligned} \delta J_{ij} &= \int (\delta \phi_i^*(1)) \phi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_j(1) \phi_i(2) d\tau_1 d\tau_2 + \\ &+ \int \phi_i^*(1) (\delta \phi_j^*(2)) \frac{1}{r_{12}} \phi_j(1) \phi_i(2) d\tau_1 d\tau_2 + c.c. \end{aligned}$$

ou utilizando o *operador integral de Coulomb*:

$$\hat{J}_j(1) = \int \phi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_j(2) d\tau_2 \quad (\text{A1.20})$$

$$\delta J_{ij} = \int (\delta \phi_i^*(1)) \hat{J}_j \phi_i(1) d\tau_1 + \int (\delta \phi_j^*(1)) \hat{J}_i \phi_j(1) d\tau_1 + c.c.$$

Para as integrais de troca,

$$\delta K_{ij} = \int (\delta \phi_i^*(1)) \hat{K}_j \phi_i(1) d\tau_1 + \int (\delta \phi_j^*(1)) \hat{K}_i \phi_j(1) d\tau_1 + c.c.$$

definimos o operador integral de troca, $\hat{K}_j(1)$, como um operador que tem a seguinte propriedade:

$$\hat{K}_j(1) \phi_i(1) = \left\{ \int \phi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_i(2) d\tau \right\} \phi_j(1) \quad (A1.21)$$

Finalmente, a variação das integrais de recobrimento é dada por

$$\delta S_{ij} = \int (\delta \phi_i^*(1)) \phi_j^*(1) d\tau_1 + c.c.$$

Unindo todos os termos e colocando em evidência as diferenciais:

$$\sum_i \int (\delta \phi_i^*(1)) \left\{ 2\hat{h}(1) \phi_i(1) + 2 \sum_j^N (2\hat{J}_j(1) - \hat{K}_j(1)) \phi_i(1) - \sum_j^N \lambda_{ij} \phi_j(1) \right\} d\tau_1 + c.c. = 0$$

O fator 2 que aparece na frente da primeira soma sobre j é devido à que tanto J_{ij} como J_{ji} contribuem com um termo idêntico, e analogamente K_{ij} e K_{ji} . Como as variações das funções e dos seus complexos conjugados são independentes, cada termo da soma em i deve ser identicamente igual a zero. Assim:

$$\left[2\hat{h}(1) + 2 \sum_j^N (2\hat{J}_j(1) - \hat{K}_j(1)) \right] \phi_i(1) - \sum_j^N \lambda_{ij} \phi_j(1) = 0 \quad i = 1, 2, 3, \dots, N$$

Substituindo, por conveniência,

$$\lambda_{ij} \equiv 2\varepsilon_{ij}$$

e dividindo tudo por dois, temos:

$$\left[\hat{h}(1) + \sum_j^N (2\hat{J}_j(1) - \hat{K}_j(1)) \right] \phi_i(1) = \sum_j^N \varepsilon_{ij} \phi_j(1) \quad (A1.22)$$

A expressão contida entre os colchetes se denomina operador de Fock, $\hat{F}$:

$$\hat{F} = \hat{h}(1) + \sum_j^N (2\hat{J}_j(1) - \hat{K}_j(1)) \quad (\text{A1.23})$$

Temos então um *conjunto de equações diferenciais de um elétron*:

$$\hat{F}\phi_i(1) = \sum_j^N \varepsilon_{ij}\phi_j(1) \quad i = 1, 2, 3, \dots, N \quad (\text{A1.24})$$

Vemos imediatamente que se todos os ε_{ij} com $i \neq j$ fossem iguais a zero, a eq. (A1.24) seria uma equação de autovalores. Isto pode ser conseguido mudando-se o conjunto de base $\{\phi_i\}$. Com efeito, os orbitais ϕ_i não são únicos. Qualquer combinação linear,

$$\phi'_i = \sum_j T_{ij}\phi_j$$

também é autofunção do operador de Fock, se os coeficientes T_{ij} são tais que:

$$\sum_k T_{ik}^* T_{kj} = \delta_{ij} \quad (\text{A1.25})$$

Uma transformação que obedece o requisito (A1.25) é uma *transformação unitária*. Em forma matricial é

$$T^\dagger T = 1 \quad (\text{A1.26})$$

onde $T^\dagger$ é a matriz *adjunta* de T , ou seja a matriz transposta conjugada.

A eq. (A1.24) pode ser escrita em forma matricial:

$$\hat{F}\phi = \varepsilon\phi \quad (\text{A1.27})$$

Multipliquemos ambos os membros desta equação por T pela esquerda, e insiramos a matriz **1**, ou, o que é equivalente, o produto $T^\dagger T$:

$$T\hat{F}T^\dagger T\phi = T\varepsilon T^\dagger T\phi$$

Agrupando os fatores, temos:

$$[T\hat{F}T^+][T\phi] = [T\varepsilon T^+][T\phi]$$

ou

$$\hat{F}'\phi' = \varepsilon'\phi'$$

que é análoga à eq. (A1.27). Em particular podemos escolher uma matriz T tal que ε' seja diagonal. Neste caso, teremos uma série de equações de autovalores

$$\hat{F}'\phi'_i = \varepsilon'_i\phi'_i \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (\text{A1.28})$$

para o operador de $\langle E \rangle$. É possível demonstrar que o operador $\hat{F}'$ na base $\{\phi'_i\}$ é exatamente análogo ao operador $\hat{F}$ na base $\{\phi_i\}$ de modo que as eqs. (A1.28) representam o mesmo problema que as eqs. (A1.24). As eqs. (A1.28) são as *equações de Hartree-Fock*, e os orbitais $\{\phi'_i\}$ são os *orbitais canônicos de Hartree-Fock*.

Podemos então deixar de colocar os apóstrofes na eq. (A1.28), e escrever diretamente

$$\hat{F}\phi = \varepsilon\phi \quad i = 1, 2, \dots, N$$

com

$$\hat{F} = \hat{h}(1) + \sum_j^N (2\hat{J}_j(1) - \hat{K}_j(1))$$

Notamos que o autovalor ε_i :

$$\varepsilon_i = \int \phi_i \hat{F} \phi_i = \sum_i^N h_{ii} + \sum_j^N (2J_{ij} + K_{ij})$$

é exatamente igual a energia orbital ε_i definida na eq. (A1.16). Estas são chamadas de *potenciais de ionização de Koopmans [4]* ou *potenciais verticais*.

A resolução das eqs. de Hartree-Fock se faz da maneira seguinte. Como o operador de Fock, $\hat{F}$, contém os operadores integrais $\hat{J}_j$ e $\hat{K}_j$ definidos em termos de um conjunto de orbitais de base $\{\phi_i\}$, inicia-se o processo postulando uma forma para o conjunto $\{\phi_i\}$: por exemplo, os $\phi_i^{(0)}$ podem ser auto-funções do operador $\hat{h}(1)$

$$\hat{h}(1)\phi_i^{(0)} = \varepsilon_i^{(0)}\phi_i^{(0)}$$

Com essas funções calcula-se o operador de Fock e resolvem-se as equações de Hartree-Fock. As soluções $\{\phi_i^{(1)}\}$, formam um conjunto de base no qual pode-se definir novamente o operador de Fock. O processo continua até que os orbitais permaneçam invariantes sob novas iterações, dentro da margem de precisão requerida. Se os $\phi_i^{(0)}(1)$ estão bem escolhidos geralmente o processo converge.

É interessante discutir qual o significado físico do operador de Fock: ele representa um Hamiltoniano efetivo de um elétron tal que a energia potencial do campo no qual o elétron se encontra é constituída das seguintes partes:

(1) a energia de interação com os núcleos

$$\hat{h}(1)$$

(2) a energia de repulsão com todos os elétrons de spin oposto ao do elétron considerado

$$\sum_j \hat{J}_j$$

(3) a energia de interação com todos os elétrons de igual spin ao do elétron considerado:

$$\sum_j (\hat{J}_j - \hat{K}_j)$$

que é menor que a interação (2) devido a que, para uma função antissimétrica, dois elétrons com o mesmo spin não podem ocupar o mesmo orbital e conseqüentemente nunca estão muito próximos; assim a sua energia de repulsão é menor.

Para uma discussão mais detalhada das equações de Hartree-Fock, ver, por exemplo a referência [5]

A1.4 MÉTODO DE HARTREE-FOCK-ROOTHAAN

Para sistemas com muitos elétrons a resolução das equações de Hartree-Fock pode ser feita de maneira aproximada pelo método de Hartree-Fock-Roothaan no qual os orbitais de Hartree-Fock $\{\phi_i\}$, são aproximados como combinações lineares de funções de base $\{\chi_\mu\}$:

$$\phi_i = \sum_{\mu} c_{\mu}^{(i)} \chi_{\mu}$$

Para moléculas, os $\{\phi_i\}$ são orbitais moleculares e os $\{\chi_{\mu}\}$ são orbitais atômicos. O método variacional é aplicado aos parâmetros lineares $c_{\mu}^{(i)}$.

Calculemos primeiro as integrais h_{ii} , J_{ij} e K_{ij} da expressão (A1.17) em termos das funções $\{\chi_{\mu}\}$:

$$\begin{aligned} h_{ii} &= \int \phi_i^*(1) \hat{h}(1) \phi_i(1) d\tau_1 = \sum_{\mu} \sum_{\nu} c_{\mu}^{(i)*} c_{\nu}^{(i)} \int \chi_{\mu}^*(1) \hat{h}(1) \chi_{\nu}(1) d\tau_1 = \sum_{\mu} \sum_{\nu} c_{\mu}^{(i)*} c_{\nu}^{(i)} h_{\mu\nu} \\ J_{ij} &= \int \phi_i^*(1) \phi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_i(1) \phi_j(2) d\tau_1 d\tau_2 = \sum_{\mu} \sum_{\nu} \sum_{\lambda} \sum_{\sigma} c_{\mu}^{(i)*} c_{\nu}^{(j)*} c_{\lambda}^{(i)} c_{\sigma}^{(j)} \int \chi_{\mu}^*(1) \chi_{\nu}^*(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_{\lambda}(1) \chi_{\sigma}(2) d\tau_1 d\tau_2 = \\ &= \sum_{\mu} \sum_{\nu} \sum_{\lambda} \sum_{\sigma} c_{\mu}^{(i)*} c_{\nu}^{(j)*} c_{\lambda}^{(i)} c_{\sigma}^{(j)} (\mu\lambda|\nu\sigma) \end{aligned}$$

onde o símbolo $(\mu\lambda|\nu\sigma)$ se refere à integral sobre $\frac{1}{r_{12}}$ tal que as funções da

esquerda estão associadas ao elétron 1 e as da direita, ao elétron 2.

Analogamente:

$$K_{ij} = \sum_{\mu} \sum_{\nu} \sum_{\lambda} \sum_{\sigma} c_{\mu}^{(i)*} c_{\nu}^{(j)*} c_{\lambda}^{(j)} c_{\sigma}^{(i)} (\mu\sigma|\nu\lambda)$$

Substituindo estas expressões na eq. (A1.17) temos:

$$E = 2 \sum_i^N \sum_\mu \sum_\nu c_\mu^{(i)*} c_\nu^{(i)} h_{\mu\nu} + \sum_i^N \sum_j^N \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} c_\mu^{(i)*} c_\nu^{(j)*} c_\lambda^{(j)} c_\sigma^{(i)} (2(\mu\lambda|\nu\sigma) - (\mu\sigma|\nu\lambda))$$

É conveniente definir:

$$P_{\mu\nu} = 2 \sum_i^N c_\mu^{(i)*} c_\nu^{(i)}$$

Substituindo na expressão de E:

$$E = \sum_\mu \sum_\nu P_{\mu\nu} h_{\mu\nu} + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} P_{\mu\lambda} P_{\nu\sigma} [(\mu\lambda|\nu\sigma) - 1/2(\mu\sigma|\nu\lambda)]$$

Procuramos agora os melhores valores das constante $c_\mu^{(i)}$, variando a energia com respeito a essas constantes. O procedimento é inteiramente análogo ao da secção anterior, e o resultado é:

$$\sum_\nu c_\nu^{(i)} h_{\mu\nu} + \sum_j^N c_\nu^{(j)*} c_\lambda^{(j)} c_\sigma^{(i)} [2(\mu\lambda|\nu\sigma) - (\mu\sigma|\nu\lambda)] = \sum_j \varepsilon_{ij} \sum_\nu c_{\nu j} S_{\nu\mu} \quad \mu = 1, 2, \dots$$

Fazendo uma transformação unitária da base para diagonalizar a matriz ε , e definindo

$$F_{\mu\nu} = h_{\mu\nu} + \sum_{\nu\sigma} P_{\nu\sigma} [(\mu\lambda|\nu\sigma) - 1/2(\mu\nu|\sigma\lambda)]$$

obtemos:

$$\sum_\nu (F_{\mu\nu} - \varepsilon_i S_{\mu\nu}) c_\nu^{(i)} = 0 \quad \mu = 1, 2, \dots \quad (\text{A1.29})$$

que são as equações de *Roothaan* [1]. Em notação matricial:

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\varepsilon$$

A grande vantagem prática destas equações é que elas são simplesmente *equações algébricas* e não mais diferenciais. Dada uma base de funções $\{\chi_\mu\}$, calculamos os elementos $h_{\mu\nu}$. Supondo em primeira aproximação que:

$$F_{\mu\nu}^{(0)} = h_{\mu\nu}$$

Colocamos esta expressão na eq. (A1.29) e obtemos os $c_\nu^{(i)}$. Com estes, calculamos a matriz densidade $\mathbf{P}$ formada pelos elementos $P_{\mu\nu}$ e, a partir dela, uma segunda aproximação aos elementos do operador de Fock, $F_{\mu\nu}^{(1)}$.

O processo é repetido até atingir a autoconsistência.

Para sistemas de capa aberta (com elétrons desemparelhados) as equações de Hartree-Fock-Roothaan são análogas; entretanto, como o número total de elétrons com spin α é diferente do número de elétrons com spin β , o campo que atua sobre um elétron α devido aos outros elétrons é evidentemente diferente do campo que atua sobre um elétron β . No formalismo de Hartree-Fock-Roothaan postula-se uma função de onda na forma de um único determinante de Slater não restrito:

Os orbitais de base para elétrons de spin α formam um conjunto completamente independente do conjunto de base dos elétrons com spin β , $\{\phi_i^\beta\}$. As equações de Hartree-Fock-Roothaan são:

$$\sum_\nu (F_{\mu\nu}^\alpha - \varepsilon_i^\alpha S_{\mu\nu}) c_\nu^{(i)\alpha} = 0 \quad \text{e} \quad \sum_\nu (F_{\mu\nu}^\beta - \varepsilon_i^\beta S_{\mu\nu}) c_\nu^{(i)\beta} = 0$$

Para maiores detalhes, ver por exemplo ref. [5].

BIBLIOGRAFIA

¹C. C. J. Roothaan, *Ver. Mod. Phys.*, **32**, 239-245, 1960.

²D. R. Hartree, *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, **24**, 89, 1928.

³V. Fock, *Z. Physik*, **61**, 126, 1930.

⁴T. Koopmans, *Physica*, **1**, 104, 1933.

⁵J. Simons e J. Nichols, "Quantum Mechanics in Chemistry", Oxford University Press, 1997.

APÊNDICE 2

TEORIA DFT

A2.1 EQUAÇÃO DE KOHN-SHAM

A energia total de um sistema com N elétrons pode ser escrita sem aproximações como [1]

$$E_{el} = -\frac{1}{2} \sum_i \int \phi_i(r_1) \nabla^2 \phi_i(r_1) dr_1 + \sum_A \int \frac{Z_A}{|R_A - r_1|} \rho(r_1) dr_1 + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r_1) \rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 + E_{xc} \quad (A2.1)$$

O primeiro termo na eq. (A2.1) representa a energia cinética de um sistema de N elétrons sem interação com a mesma densidade $\rho(r_1) = \sum_i \phi_i(r_1) \phi_i(r_1)$ como o atual sistema de elétrons interagindo. O segundo termo descreve a atração nuclear e o terceiro termo a interação de Coulomb entre duas distribuições de carga $\rho(r_1)$ e $\rho(r_2)$. O último termo contém a energia de troca-correlação (exchange-correlation), E_{xc} . O termo da energia de troca-

correlação pode ser expresso em termos da média esférica de *funções buraco de troca-correlação* [2] como

$$E_{xc} = \sum_{\gamma} \sum_{\gamma'} -4\pi/2 \int \frac{\rho_1^{\gamma}(r_1) \rho_x^{\gamma'}(r_1, s) dr_1 s^2 ds}{s} \quad (A2.2)$$

onde os índices de spin γ e γ' ambos correm sobre o spin α tanto quanto sobre o spin β e $s = |r_1 - r_2|$.

Os orbitais monoelétrônicos, $\{\phi_i(r_1); i=1,n\}$, da eq. (A2.1) são soluções do conjunto de equações monoelétrônicas de Kohn-Sham

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + \sum_A \frac{Z_A}{|R_A - r_1|} + \int \frac{\rho(r_2)}{|R_A - r_1|} + V_{xc} \right] \phi_i(r_1) = \epsilon_i \phi_i(r_1) \quad (A2.3)$$

onde o potencial de troca-correlação é dado como a derivada funcional de E_{xc} com respeito à densidade

$$V_{xc}[\rho] = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho} \quad (A2.4)$$

A função buraco $\rho_x^{\gamma'}(r_1, s)$ contém toda a informação sobre a correlação e troca entre os elétrons tanto quanto a influência da correlação sobre a energia cinética. A interpretação de $\rho_x^{\gamma'}(r_1, s)$ é que um elétron em r_1 a uma larga ou menor extensão excluirá outros elétrons de se aproximarem dentro de uma distância s . A extensão da exclusão ou blindagem aumenta com a magnitude de $\rho_x^{\gamma'}(r_1, s)$. A intrigante função, $\rho_x^{\gamma'}(r_1, s)$, pode em prática somente ser obtida de uma solução exata da

equação de Schrödinger de nosso sistema N-eletrônico. O conjunto de equações monoeletrônicas de Kohn-Shan é uma consequência do limitado valor para solução exata de sistemas multieletrônicos. Elas formam, portanto, o ponto de partida para um tratamento aproximado em que $\rho_x^{\gamma\gamma'}(r_1, s)$ é trocada por modelos de funções buraco. A forma exata da função buraco $\rho_x^{\gamma\gamma'}(r_1, s)$ não é conhecida em detalhe. Porém, uma série de propriedades de $\rho_x^{\gamma\gamma'}(r_1, s)$ podem ser deduzidas de considerações gerais. Assim, é imediata a prova que a média esférica de funções buraco de correlação (Coulomb), $\rho_x^{\gamma\gamma'}(r_1, s)$, contém a seguinte propriedade

$$4\pi \int \rho_x^{\gamma\gamma'}(r_1, s) s^2 ds = 0 \quad A2.5a$$

onde a função correspondente $\rho_x^{\gamma\gamma'}(r_1, s)$, com $\gamma=\gamma'$ (funções buraco de Fermi), satisfaz a condição de normalização

$$4\pi \int \rho_x^{\gamma\gamma'}(r_1, s) s^2 ds = 0 \quad A2.5b$$

As duas funções de Coulomb $\rho_x^{\alpha\beta}(r_1, 0)$ e $\rho_x^{\beta\alpha}(r_1, 0)$ são em geral consideradas a serem menores que $\rho_x^{\gamma\gamma'}(r_1, s)$, embora também diferente de zero. Modelos de funções buraco são em geral construídos de tal forma que no mínimo estas condições sejam satisfeitas.

A2.2 APROXIMAÇÕES PARA E_{xc}

A obtenção de E_{xc} está intimamente relacionada com a forma das funções buraco, o procedimento mais utilizado para obter estas funções é utilizar funções deduzidas do modelo do gás de elétrons homogêneo [3]. Porém, tal característica não está presente em meios atômicos e moleculares, que apresentam muitas variações em sua densidade, como por exemplo as regiões entre as camadas eletrônicas que são de baixa densidade, ou mesmo as regiões além do volume atômico ou molecular fora da camada de valência. As funções de buraco de Fermi provenientes do modelo do gás de elétrons homogêneo não apresentam um comportamento qualitativo adequado, onde o máximo de blindagem para uma situação em que o elétron se encontra fora da camada de valência ocorre em $s = 0$, ou seja, este modelo não considera a posição dos outros elétrons (natureza específica do meio), é um modelo local, com máximo de blindagem local. Assim correções para este modelo foram propostas, como por exemplo as *correções gradiente*, em que é introduzido um fator no potencial de repulsão intereletrônico da eq. (A2.2), E_{xc} , dependente do gradiente da densidade

eletrônica. Para os primeiros modelos de E_{xc} , foi utilizada uma partição de E_{xc} como

$$E_{xc} = E_c + E_x \quad (A2.6)$$

o termo E_c está associado à correlação eletrônica e o termo E_x às interações de troca. As correções com o gradiente da densidade eletrônica são executadas em E_{xc} , porém com maior importância em E_x , com estas correções este termo que é chamado de funcional local passa à ser denominado funcional não-local. Outro procedimento muito utilizado é obter E_x através de um cálculo Hartree Fock, denominado de *método híbrido*, uma mistura de DFT+HF. Ressaltamos que para os funcionais utilizados neste trabalho o apenas B3LYP é de natureza híbrida. A desvantagem em se utilizar esta última abordagem consiste em não ser possível incluir efeitos devidos à correlação não dinâmica [4], voltaremos a este ponto adiante. As mais diversas formas de funcionais, E_{xc} , podem ser combinadas através das partições de E_{xc} , dentre os mais conhecidos podemos citar aqueles desenvolvidos com combinações de mais que um funcional (correlação e troca): Becke, Perdew, Lee-Parr-Yang e Vosko-Wilk-Nussair, B3LYP, BLYP, BPW91 e B3PW91 [5,6].

O procedimento prático para se calcular a energia em DFT é o mesmo utilizado para o cálculo da energia via o método HFR descrito no apêndice I. Através das equações de uma partícula (A2.3), que são

equações similares às equações de Hartree Fock, utilizamos o método auto consistente, após a obtenção dos orbitais monoelétrônicos de Kohn-Shan podemos calcular a densidade eletrônica necessária para obtermos a energia expressa em (A2.1). O grande desafio em DFT é obter um funcional adequado para a descrição correta da energia de correlação e de troca, E_{xc} . Pois o procedimento matemático para a obtenção da energia molecular é bem conhecido de Hartree Fock, restando apenas determinar a forma correta do funcional da densidade.

A abordagem híbrida permite-nos tratar o método HF como um caso particular de DFT. Se escrevermos a equação da energia HF em função da matriz densidade como

$$E_{HF} = V + \langle hP \rangle + \frac{1}{2} \langle PJ(P) \rangle - \frac{1}{2} \langle PK(P) \rangle$$

onde: V é a energia de repulsão nuclear,

P é a matriz densidade,

$\langle hP \rangle$ é a energia monoelétrica (potencial mais cinética),

$\frac{1}{2} \langle P(J(P)) \rangle$ é a clássica repulsão de Coulomb dos elétrons, e

$-\frac{1}{2} \langle PK(P) \rangle$ é a energia de troca resultado da natureza quântica (Fermions) dos elétrons.

Em DFT, a energia de troca (HF) para um único determinante é trocada por uma expressão mais geral, o funcional de troca-correlação, que pode incluir termos para ambas energias de troca e correlação o qual é omitido na teoria HF:

$$E_{KS} = V + \langle hP \rangle + \frac{1}{2} \langle PJ(P) \rangle + E_x[P] + E_c[P] \quad (A2.7)$$

Onde $E_x[P]$ é o funcional de troca, e $E_c[P]$ é o funcional de correlação. Podemos observar que HF é realmente um caso especial de DFT, em que $E_x[P]$ é dado pela integral $-1/2 \langle PK(P) \rangle$ e $E_c[P] = 0$. A soma de $E_x[P] + E_c[P]$ é a própria equação A2.6. Considerando que em sistemas moleculares existe dois tipos de correlação eletrônica, conhecidas como dinâmica e não-dinâmica sendo necessária a contribuição dos dois termos para obtermos uma descrição correta de E_x e conseqüentemente E_{xc} . A primeira contribuição, dinâmica, descreve o movimento correlacionado dos elétrons em curtas distâncias. Este tipo de correlação é bem representado [6b] por $E_c[P]$. A segunda categoria, chamada de correlação próxima a degenerescência, é uma significativa correção à $E_x[P]$. Esta correção é necessária desde que a função buraco de Fermi ($\rho_x^{\gamma'}(r_1, s)$, com $\gamma = \gamma'$, proveniente de HF) relacionada à este termo é muito difusa como uma função de distâncias s para certas posições r_1 , em particular no limite de dissociação da ligação química em questão [6c]. Assim próximo a degenerescência existem um acentuado efeito de compactar a função buraco total. Cálculos moleculares baseados nos métodos híbridos têm como conseqüência muitas das deficiências exibidas pelo método HF. De fato, cálculos de energias de ligação baseados em procedimentos híbridos diferem em muitos casos dos valores experimentais [7a]. Um caso clássico relacionado com a contribuição não-dinâmica é a curva de potencial

internuclear da molécula de H_2 , onde temos uma representação da dependência paramétrica da energia eletrônica com a distância internuclear, R_{H-H} . Na posição de equilíbrio, $R_{H-H} = 1.0 \text{ \AA}$, existe uma única configuração eletrônica predominante, onde a densidade eletrônica que representa o campo médio eletrônico pode ser interpretada por um único determinante, onde os dois elétrons são localizados em um único orbital molecular. Nas proximidades da região de dissociação, $R_{H-H} = 10 \text{ \AA}$, a situação real é descrita por uma densidade eletrônica onde os elétrons se localizam em orbitais distintos, cada elétron se localiza próximo a um átomo de H, dando origem a uma situação covalente $H + H$. O método HF em geral converge para uma solução do tipo iônica, $H^- + H^+$, onde os dois elétrons se encontram em um único orbital, isto é um colapso devido ao uso de um único determinante o qual descreve corretamente a posição de equilíbrio. Para uma descrição correta de todas as situações de R_{H-H} , é necessário o uso de um método (método multiconfiguracional) que utilize no mínimo dois determinantes, um que represente a posição de equilíbrio e outro que represente as proximidades na região de dissociação, escrevendo a função de onda total como uma combinação linear destes, neste caso o peso da contribuição de cada determinante para a configuração em questão será função de R_{H-H} . Assim, a contribuição não-dinâmica é o efeito de correlação responsável pela descrição do movimento eletrônico onde mais que uma configuração eletrônica precisa ser bem descrita, impossível de ser feito

com uma abordagem monodeterminantal. Ressaltamos que apesar de utilizarmos o exemplo de dissociação da molécula de H_2 , o efeito da correlação não-dinâmica está presente também em sistemas na posição de equilíbrio [4, 7b]. Métodos em que o termo E_x não é de origem de HF não é necessária nenhum tipo de correção para descrever a contribuição do efeito de correlação não-dinâmica sobre $E_x[P]$, porém mesmo sendo o funcional BPW91 desta natureza este ainda não é o funcional mais adequado para o tratamento de problemas associados à contribuições do efeito de correlação não-dinâmica [7b], ou seja, este também oferece uma boa descrição apenas para a contribuição dinâmica do efeito de correlação. Assim concluímos que apesar do funcional BPW91 não ser de natureza híbrida, podemos afirmar que a principal diferença entre o método HF e os cálculos em DFT realizados neste trabalho é o efeito proveniente da contribuição dinâmica, não seria um absurdo atribuir esta diferença ao termo $E_c[P]$ na equação A2.7.

O método DFT é considerado por alguns como um método semi-empírico e por outros pesquisadores como um método *ab initio*, neste trabalho nos dirigimos a este como um método *ab initio*. Se nos basearmos na definição de um método *ab initio* nos deparamos com frases como:

“The phrase *ab initio* implies that one attempts to solve the Schrödinger equation from first principles, treating the molecules as a collection of positive nuclei and negative electrons moving under the influence of

coulombic potentials, and not using prior knowledge about this species' chemical behavior.” Jack Simons and Jeff Nichols, Quantum Mechanics in Chemistry, Oxford University Press, 1997. Ou então :

“Os tratamentos chamados de *ab initio* são aqueles nos quais as autofunções e os autovalores são calculados a partir dos princípios fundamentais, isto é, sem ajuda de parâmetros empíricos que não sejam as constantes universais (a constante de Planck, a massa do elétrons, a velocidade da luz, etc..)” Annik Vivier Bunge, Introdução à Química Quântica, Editora Edgar Blucher LTDA, 1977. Com base nestas afirmações podemos dizer que DFT é um método *ab initio*, pois neste método não é necessário o conhecimento de parâmetros específicos de um determinado sistema, muito menos novos ajustes de parâmetros para o cálculo de propriedades diferentes. Em alguns funcionais (como por exemplo o B3LYP e BPW91) seus parâmetros são obtidos empiricamente, que é um procedimento mais simples mas não necessário. Por outro lado existem funcionais em que seus parâmetros não são obtidos empiricamente, como por exemplo BPEb97, PEB97, BEP97 e BPL96 [7,8], ou mesmo o método X_α chamado de HFS (Hartree Fock de Slater) [2]. Mas o principal aspecto a ser considerado é que uma vez formulado o funcional estes fornecem bons resultados para todos sistemas e propriedades.

BIBLIOGRAFIA

- ¹W. Kohn e P. Hohenberg, *Physical Review B*, **136**, 864, 1964.
- ²T. Ziegler, *Chemical Review*, **91**, 651, 1991.
- ³O. Gunnarsson e B. I. Lundqvist, *Physical Review B*, **13**, 4274, 1976.
- ^{4a}A. Savin, *International Journal of Quantum Chemistry*, **S22**, 1988. ^{4b}E. Clementi e D. W. M. Hofmann, *International Journal of Quantum Chemistry*, **52**, 849, 1994.
- ⁵A. D. Becke, *Journal of Chemical Physics*, **98**, 5648, 1993.
- ^{6a}C. Lee, W. Yang e R. G. Parr, *Physical Review B*, **37**, 785, 1988. ^{6b}V. Tschinke e T. Ziegler, *Journal of Chemical Physics*, **93**, 8051, 1990. ^{6c}M. Cook e M. Karplus, *Journal of Physical Chemistry*, **91**, 31, 1987.
- ^{7a}M. Ernzerhof e J.P. Perdew, *Journal of Chemical Physics*, **109**, 3313, 1998. ^{7b}C. D. Sherrill, M. S. Lee e M. Head-Gordon, *Chemical Physics Letters*, **302**, 425, 1999.
- ⁸M. Seidl, J.P. Perdew, and M. Levy, *Physical Review A*, **59**, 51 (1999).