

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE FÍSICA

Propriedades Estruturais e Espectroscópicas
de Fosfinas, Nitrilas e suas
Ligações de Hidrogênio com Água

Eduardo Rissi

SBI-IFUSP



305M810T3396

Dissertação de Mestrado

submetida ao Instituto de Física

da Universidade de São Paulo

Banca examinadora:

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

Prof. Dr. Rogério Custodio (IQ-UNICAMP)

Prof. Dr. Luisa Maria Ribeiro Scolfaro (IFUSP)

DEFESA 31/08

Sylvio Canuto

Financiado pela FAPESP

São Paulo

2000

Armando Corbani Ferraz
Prof. Armando Corbani Ferraz
residente da Comissão de Pós Graduação



535.48
R596p
M
ex. 1

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

Rissi, Eduardo Augusto

Propriedades Estruturais e Espectroscópicas de Fosfinas, Nitrilas e suas Ligações de Hidrogênio com Água. São Paulo, 2000.

Dissertação (Mestrado) - Universidade de São Paulo.
Instituto de Física – Departamento de Física dos Materiais
e Mecânica

Orientador: Prof. Dr. Sylvio R. A. Canuto
Área de Concentração: Física

Unitermos: 1. Nitrilas; 2. Fosfoalcois; 3. Espectroscopia; 4. Cálculos abinitio.

USP/IF/SBI-048/2000

2.22

apcc

Ninguém evolui, nem prospera, nem melhora e nem se educa,
enquanto não aprende a empregar o tempo com o devido
proveito.

*

Quando o trabalhador converte o trabalho em alegria,
o trabalho se transforma na alegria do trabalhador.

André Luiz

Agradecimentos

Sem dúvida há uma infinidade de pessoas às quais sou grato. Se fosse possível me lembrar de todas e listar uma por uma, isso me levaria há muito tempo atrás e a muitas páginas. Então começo agradecendo a todas elas, que de forma direta ou indireta contribuíram para a minha formação escolar, acadêmica e, principalmente, enquanto pessoa.

Poderia começar lá na quinta série primária, nos idos de 1985, com a querida Prof. Eline. Primeiro incentivo ativo, primeiro voto de confiança. E aproveitaria para dar o meu muito obrigado a tantos professores amigos, que no decorrer desses anos me influenciaram e me incentivaram.

Chegando aos dias de hoje, gostaria de agradecer muito ao Prof. Sylvio Canuto, que me recebendo em seu grupo de pesquisa, me propiciou e me propicia a oportunidade de experienciar um cotidiano dinâmico, de muito profissionalismo, muito respeito e sobretudo muito bom humor e muita consideração.

Ao Prof. Antonio C. F. Caires, da Universidade de Mogi das Cruzes, que nos sugeriu o tema que veio a ser objeto desta dissertação e que nos recebeu tão bem em seu laboratório.

Aos colegas Marcelo F. Costa e José Guilherme Lopes, pela prestimosa e amigável boa vontade e diligência com que nos receberam no Laboratório de Espectroscopia Molecular do Instituto de Química da USP.

Ao nosso grupo (Kaline, Agostinho, Andréa, Puspito, Luis, Rivelino, Eudes, Thaciana, Valdemir, Herbert, Daniel e Ivam) que é responsável por um clima tão harmonioso e agradável.

Aos colegas do departamento (Karina, Gustavo, Guillermo, Angela, Liliana, Maurício, Shila, Adriano e os demais) que também contribuem para um convívio agradável.

Aos tantos colegas de graduação (Guile, Danilo, George, Eric, Marcelo, Marcão, Marcus, Cedric, Daniel, Fabio Paulini, José Ricardo, Cleber, Fernando (Piuí) e tantos outros), que são o que de melhor eu ganhei nesse período.

Aos colegas Barretta, Marcel, Ana Helena, Nara e Luis que, cada um de uma forma, têm algo em comum comigo.

Ao Prof. e amigo Alvaro, com quem compartilho um ideal de vida.

À minha mãezinha querida, a quem devo tanto, a começar por estar aqui. Às minhas irmãs queridas, Cris, Lange e Carla. À geração nova da família, meus sobrinhos amados, Bruna, Alan e Gabriel.

Aos amigos que são praticamente família, Fred, Eide e o Felipe que está chegando.

À Neli, minha esposa, minha amiga e companheira de valor inestimável. Quem mais me conhece e com quem sigo a jornada desta vida. Que com sua doçura me possibilita um lar e uma vida harmoniosa e equilibrada. E aos filhinhos que certamente virão em breve.

Como não poderia deixar de ser, a todo o suporte financeiro da FAPESP, sem o qual este trabalho seria praticamente inviável.

Abstract

Nitriles and phosphines are molecular systems of great interest in physics and chemistry, appearing on several circumstances, varying from chemioterapical medicines to interstellar clouds. Some of these systems are reasonably well known, whereas others have their structural and spectroscopic properties yet unknown. In this dissertation, we perform a systematic study of the structural and spectroscopic properties of four molecules, acetonitrile ($NC(CH_3)$), trimethylacetone ($NCC(CH_3)_3$), 1-phosphapropyne ($PC(CH_3)$) e 3,3-dimethyl-1-phospha-1-butyne ($PCC(CH_3)_3$).

Several properties are analysed, such as dipole, quadrupole, polarizability etc. In the spectroscopic point of view, the emphasis is on rotational and vibrational spectroscopy (infrared and Raman). Using many-body *ab initio* methods the electronic properties are studied and spectral modifications are pointed out. We calculate, for example, that the substitution of nitrogen by phosphorus leads to a shift of about -600 cm^{-1} on the vibrational stretching mode.

Additionally, we study the structural and spectroscopic changes and the stability of the hydrogen-bonded complexes acetonitrile:water and trimethylacetone:water. We find that in trimethylacetone the water behaves both as a proton donor and receptor. A detailed analysis of the changes on the infrared spectra is presented. On the highest level of calculation we obtain that these two complexes are stable by about 3 kcal/mol.

Resumo

Nitrilas e fosfinas são sistemas moleculares de grande interesse em física e química, aparecendo em diversas circunstâncias, variando de medicamentos quimioterápicos a nuvens interestelares. Alguns destes sistemas são razoavelmente bem conhecidos, outros têm suas propriedades estruturais e espectroscópicas ainda desconhecidas. Nesta dissertação realizamos um estudo sistemático das propriedades estruturais e espectroscópicas de quatro moléculas, acetonitrila ($\text{NC}(\text{CH}_3)$), trimetilacetoneitrila ($\text{NCC}(\text{CH}_3)_3$), 1-fosfopropina ($\text{PC}(\text{CH}_3)$) e 3,3-dimetil-1-fosfo-1-butino ($\text{PCC}(\text{CH}_3)_3$).

Diversas propriedades são analisadas como dipolo, quadrupolo, polarizabilidade etc. Do lado espectroscópico a ênfase é dada à espectroscopia rotacional e vibracional (infravermelho ou Raman). Usando métodos *ab initio* de muitos corpos as propriedades eletrônicas são estudadas e modificações espectrais são apontadas. Nota-se, por exemplo, que a substituição do nitrogênio pelo fósforo acarreta um *shift* de cerca de -600 cm^{-1} no modo de estiramento vibracional.

Adicionalmente, estudamos as mudanças estruturais, espectroscópicas e a estabilidade dos complexos acetonitrila:água e trimetilacetoneitrila:água com ligações de hidrogênio. Observamos que no caso da trimetilacetoneitrila, a água se comporta tanto como doadora quanto como receptora de prótons. Uma análise detalhada das mudanças no espectro infravermelho é apresentada. No nível de cálculo mais preciso, prevemos que estes complexos são estáveis por cerca de 3 kcal/mol.

Índice

1	Introdução	1
2	Considerações de Simetria	5
2.1	Modos Fundamentais	5
2.2	Espectros Infravermelho e Raman	9
2.3	Depolarização da Luz	11
2.4	Espectro Rotacional	13
3	Métodos Teóricos	19
3.1	Aproximação de Born-Oppenheimer	19
3.2	Método de Hartree-Fock	21
3.3	Correlação Eletrônica	25
3.3.1	Teoria de Perturbação de Muitos Corpos (<i>MBPT</i>)	25
3.3.2	<i>Coupled Cluster (CC)</i>	32
3.4	Momento de Dipolo e Polarizabilidade	34
3.5	Energia de Interação, BSSE e Counterpoise	36
4	Resultados	39
4.1	Acetonitrila	39
4.1.1	Geometria e Espectro Rotacional	41
4.1.2	Espectros Infravermelho e Raman	43
4.1.3	Momentos de Dipolo, Quadrupolo e Polarizabilidade	51
4.2	Trimetilacetona (TMA)	55
4.2.1	Geometria e Espectro Rotacional	56
4.2.2	Espectros Infravermelho e Raman	58
4.2.3	Momentos de Dipolo, Quadrupolo e Polarizabilidade	61
4.3	Fosfina	64
4.3.1	Geometria e Espectro Rotacional	64
4.3.2	Espectros Infravermelho e Raman	66
4.3.3	Momentos de Dipolo, Quadrupolo e Polarizabilidade	71
4.4	Trimetilfosfina (TMF)	74
4.4.1	Geometria e Espectro Rotacional	75
4.4.2	Espectros Infravermelho e Raman	77

4.4.3	Momentos de Dipolo, Quadrupolo e Polarizabilidade	77
4.5	Ligações de Hidrogênio	83
4.5.1	Acetonitrila:::Água	88
4.5.2	Trimetilacetoneitrila:::Água	88
5	Conclusões	95
	A Espectro Experimental TMA	97
	Bibliografia	99

Capítulo 1

Introdução

Sistemas moleculares contendo fósforo e em particular a ligação CP têm despertado, há bastante tempo, muito interesse em diversas áreas tanto da física quanto da química. Em química, esses sistemas têm sido de grande interesse para a catálise de organo-metálicos desde a década de sessenta [1]. Mais recentemente, temos notícia de sua aplicação em pesquisas de desenvolvimento de novos medicamentos quimioterápicos, sendo utilizados como estabilizantes de paladociclos, que funcionam como agentes antitumorais [2]. Em física, sabe-se que essas moléculas podem ser encontradas em nuvens interestelares, sendo de interesse para astrofísica [3].

Outros sistemas interessantes são aqueles com estruturas análogas aos acima citados, porém com um nitrogênio em lugar do fósforo, ou seja, sistemas que apresentam a ligação CN. Tais sistemas têm diversas aplicações, desde solventes desidratantes utilizados no processamento de tecidos para microscopia eletrônica até eletrólitos para células eletroquímicas [4]. Além disso esses sistemas também são de grande interesse em astrofísica, pois podem ser encontrados em caudas de cometas, onde se armadilham em meio às moléculas de água [5],[6], [7], [8],[9].

Nosso interesse nessa dissertação centra-se em sistemas contendo carbono ligado a fósforo ou nitrogênio de baixo número de coordenação, onde as ligações CP e CN são triplas. Tais sistemas são denominados respectivamente fosfo-alquinos (ou fosfo-alcinos) e nitrilas. Os fosfo-alquinos têm um grande potencial como reagentes em sínteses orgânicas [10][11], todavia em sua grande maioria eles são instáveis à atmosfera e temperatura ambientes. O primeiro composto com ligação tripla $C\equiv P$ que se encontrou ser estável a temperatura ambiente foi a 3,3-dimetil-1-fosfo-1-butino [12], cuja estrutura química é $P \equiv C - C(CH_3)_3$.

Os demais radicais apresentam estabilidade apenas na faixa de temperaturas de -150°C a -70°C e possuem grande tendência a polimerização em solução. Todavia, com a recente descoberta, através de espectroscopia rotacional, da molécula HCCP [13], o interesse nestes sistemas tornou-se ainda maior, tendo esta molécula sido caracterizada tanto experimentalmente [13] quanto teoricamente [14].

Em vista disso, decidimos realizar o estudo teórico de quatro moléculas, duas nitrilas e dois fosfo-alquinos. As nitrilas estudadas são a *acetonitrila* ($N \equiv C(\text{CH}_3)$) e a *trimetilacetonitrila* ($N \equiv C - C(\text{CH}_3)_3$), que por simplicidade chamaremos apenas *TMA*. Os dois fosfo-alquinos são a *etnil-fosfina* ($P \equiv C(\text{CH}_3)$), cujo nome IUPAC é 1-fosfopropina e que chamaremos apenas de *fosfina* e a *3,3-dimetil-1-fosfo-1-butino* ($P \equiv C - C(\text{CH}_3)_3$), que chamaremos, por analogia com a nitrila, de *trimetilfosfina* ou apenas *TMF*.

As moléculas de acetonitrila, fosfina ($\text{PC}(\text{CH}_3)$), TMA e TMF são apresentadas nas figuras 1.1, 1.2, 1.3 e 1.4, respectivamente.

Estas moléculas possuem ainda outros aspectos que as tornam de especial interesse para a realização de estudos teóricos. O primeiro deles é o fato de que elas possuem tamanho acessível a cálculos sofisticados tanto de geometria quanto de estrutura eletrônica. O segundo aspecto diz respeito a simetria presente nas estruturas dessas moléculas. Todas estas moléculas pertencem ao grupo de simetria C_{3v} , o que nos permite utilizar o ferramental de teoria de grupos para obter algumas de suas propriedades.

Desta forma realizamos, via método supermolecular, o estudo detalhado de cada uma dessas moléculas em fase gasosa e também a formação de dímeros, através de ligações de hidrogênio, entre as moléculas de nitrila e água.

A seguir fazemos um breve detalhamento do plano da dissertação.

No capítulo 2 tecemos algumas considerações a respeito da simetria das moléculas estudadas, mostrando como se obter os modos vibracionais fundamentais a partir de teoria de grupos. Abordamos a atividade desses modos tanto no espectro infravermelho quanto no Raman e citamos brevemente o efeito de depolarização da luz e a determinação do espectro rotacional molecular. No terceiro capítulo tratamos dos métodos teóricos envolvidos nos cálculos quânticos dos sistemas em questão. Começamos pela base desses métodos, ou seja, a aproximação de Born-Oppenheimer, seguindo rapidamente pelo método de Hartree-Fock e do campo auto-consistente, passando em seguida a abordar os métodos que levam em conta o efeito de correlação eletrônica. Fazemos uma sucinta descrição da teoria de perturbação de muitos corpos e apenas introduzimos as idéias centrais do método de *coupled cluster*.

Por fim, indicamos como se obter o momento de dipolo e a polarizabilidade de moléculas e fazemos uma breve discussão a respeito de energia de ligação, erro de superposição de conjuntos de funções base e do método de *counterpoise*. No quarto capítulo apresentamos e analisamos os nossos resultados. No capítulo 5 apresentamos nossas conclusões a respeito dos resultados obtidos e também do trabalho como um todo.

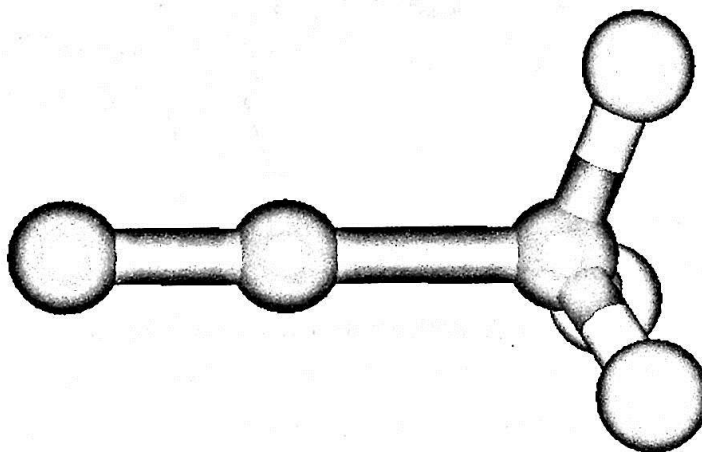


Figura 1.1: Molécula de acetonitrila, $\text{NC}(\text{CH}_3)$.

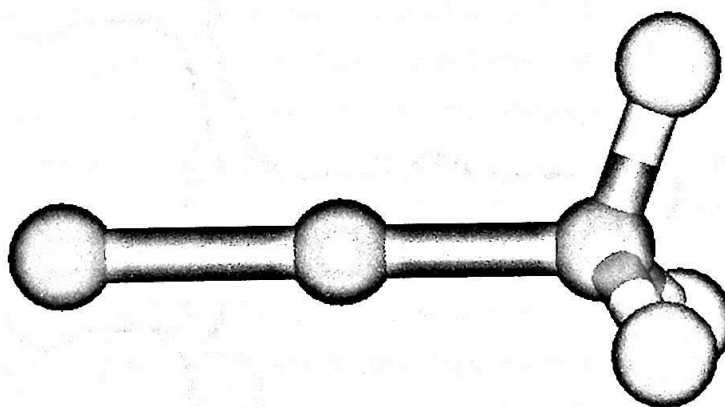


Figura 1.2: Molécula de fosfina, $\text{PC}(\text{CH}_3)$.

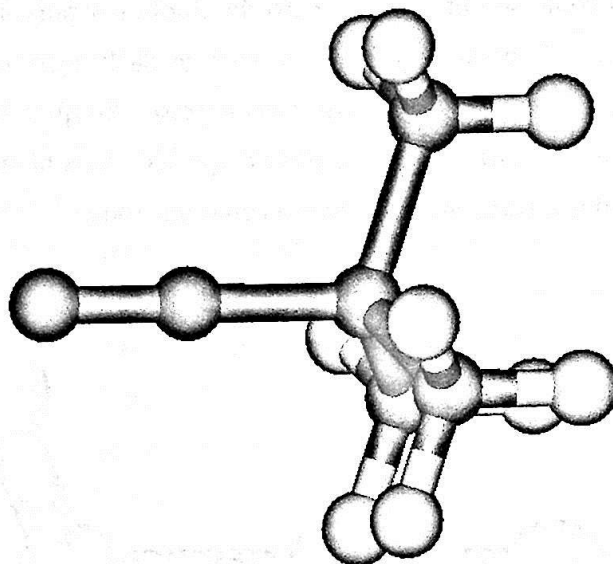


Figura 1.3: Molécula de TMA, $\text{NCC}(\text{CH}_3)_3$.

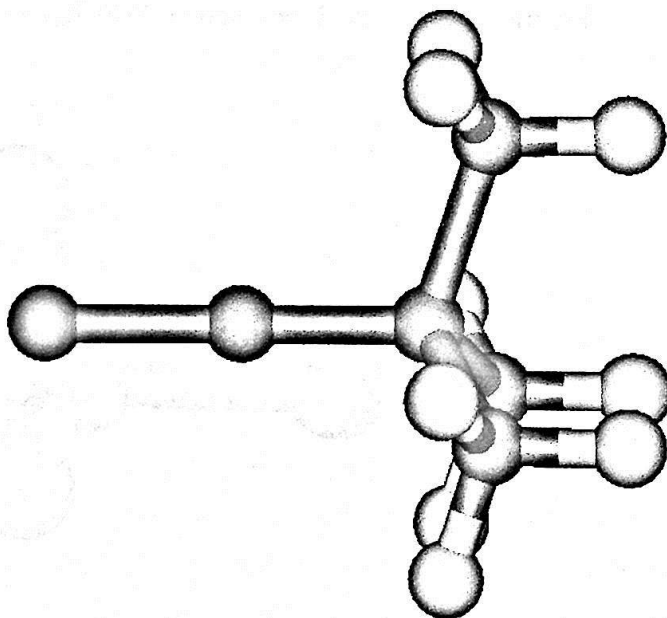


Figura 1.4: Molécula de TMF, $\text{PCC}(\text{CH}_3)_3$.

Capítulo 2

Considerações de Simetria

Nesse capítulo mostramos como se obtém algumas propriedades físicas de moléculas a partir de suas características de simetria, fazendo uso de Teoria de Grupos¹. Além disso, fazemos uma breve explanação a respeito do efeito de depolarização da luz e do espectro rotacional de moléculas poliatômicas. Exemplificamos os tópicos com a molécula acetonitrila ($NC(CH_3)$) ou a fosfina ($PC(CH_3)$), que pertencem ao grupo de simetria C_{3v} .

2.1 Modos Fundamentais

As moléculas estudadas possuem simetria C_{3v} , ou seja, possuem apenas, além da operação identidade, um eixo C_3 e três planos de simetria σ_v . Fazendo uso da tabela de caracteres do grupo C_{3v} , tabela 2.1, determinamos os modos vibracionais e rotacionais das respectivas moléculas bem como suas atividades no Infravermelho e no Raman.

Para determinarmos os caracteres de uma representação redutível do grupo, utilizamos o *método dos átomos imóveis*, cuja descrição pode ser encontrada no livro de Harris e Bertolucci [18]. Esse método consiste basicamente em montarmos uma pequena tabela onde, na primeira linha, colocamos as classes do grupo em questão. Na segunda linha dispomos a soma dos caracteres das representações irredutíveis correspondentes às translações $(x + y + z)$ para cada classe. Na terceira linha colocamos o número de átomos que permanecem imóveis quando a molécula é submetida a uma operação do grupo e, na última linha, colocamos o produto dos elementos de cada coluna, obtendo os caracteres de uma

¹Teoria de Grupos é abordada em diversas obras, por exemplo em Tinkham [15], Cotton [16] e Fazzio e Watari[17].

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$		
A_1	1	1	1	z	$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	-1	R_z	
E	2	-1	0	$(x, y); (R_x, R_y)$	$(x^2 - y^2, xy); (xz, yz)$

Tabela 2.1: Tabela de caracteres do grupo C_{3v}

representação redutível do grupo. Para as duas moléculas, $NC(CH_3)$ e $PC(CH_3)$, temos:

$$(x + y + z)$$

1. Para a operação identidade E a soma dos caracteres das representações irredutíveis que correspondem às translações (A_1 e E) é igual a três (1+2).
2. Para $2C_3$ a soma é igual a zero (1-1).
3. Para $3\sigma_v$ é igual a um (1+0).

Átomos Imóveis

1. Sob a operação identidade todos os seis átomos permanecem imóveis.
2. Sob C_3 os três átomos contidos no eixo principal ficam inalterados.
3. Sob σ_v os quatro átomos contidos no plano de simetria não se locomovem.

Então obtemos os seguintes caracteres de uma representação redutível do grupo:

$$\chi^\Gamma = 18(E) + 4(\sigma_v)$$

A tabela 2.2 representa o método dos átomos imóveis para as moléculas acima citadas.

Uma vez obtidos os caracteres de uma representação redutível (χ^Γ) para a molécula, procedemos sua decomposição nas representações irredutíveis do grupo (A_1, A_2, E). Para isso utilizamos a seguinte expressão²:

$$n_\alpha = \frac{1}{h} \sum_{\mu=1}^p N_\mu \chi^{*\alpha}(C_\mu) \chi^\Gamma(C_\mu) \quad (2.1)$$

²A dedução desta expressão pode ser encontrada por exemplo no livro de Tinkham [15] ou de Fazzio e Watari [17].

	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
$(x + y + z)$	3	0	1
átomos imóveis	6	3	4
χ^Γ	18	0	4

Tabela 2.2: Método dos átomos imóveis para a molécula de $\text{NC}(\text{CH}_3)$.

onde n_α é número de vezes que a representação irreduzível Γ^α comparece na representação redutível Γ , h é a ordem do grupo, p é o número de classes, N_μ é o número de elementos da μ -ésima classe (C_μ) e $\chi^{*\alpha}$ e χ^Γ são respectivamente os caracteres da classe C_μ de Γ^α e Γ .

Usando (2.1), onde nesse caso $h = 6$, $N_E = 1$, $N_{C_3} = 2$ e $N_{\sigma_v} = 3$, temos:

$$n_\alpha = \frac{1}{6}[1(18) \cdot \chi^{*\alpha}(E) + 2(0) \cdot \chi^{*\alpha}(C_3) + 3(4) \cdot \chi^{*\alpha}(\sigma_v)] \implies$$

$$n_\alpha = \frac{1}{6}[18 \cdot \chi^{*\alpha}(E) + 12 \cdot \chi^{*\alpha}(\sigma_v)]$$

Considerando as diversas representações irreduzíveis da tabela de caracteres do grupo C_{3v} , temos:

$$n_{A_1} = \frac{1}{6}[18 \cdot (1) + 12 \cdot (1)] \implies n_{A_1} = 5$$

$$n_{A_2} = \frac{1}{6}[18 \cdot (1) + 12 \cdot (-1)] \implies n_{A_2} = 1$$

$$n_E = \frac{1}{6}[18 \cdot (2) + 12 \cdot (0)] \implies n_E = 6$$

Assim, verificamos que as representações irreduzíveis que compõem Γ são:

$$\Gamma = 5A_1 \oplus 1A_2 \oplus 6E \quad (2.2)$$

Como A_1 e A_2 são representações unidimensionais e E é bidimensional, podemos verificar a dimensão da representação Γ :

$$\text{dimensão de } \Gamma = 5 \times 1 + 1 \times 1 + 6 \times 2 \implies \text{dim } \Gamma = 18 \quad (2.3)$$

Sabemos que qualquer molécula poliatômica, não linear, formada por N átomos possui $3N$ graus de liberdade (compostos por translação, rotação e vibração). Assim, (2.3) é coerente com os 18 graus de liberdade das moléculas de acetonitrila ou de fosfina ($PC(CH_3)$), que possuem 6 átomos.

Por outro lado, se estamos interessados nos graus de liberdade internos à molécula, ou seja, nas vibrações moleculares, devemos retirar os graus de liberdade associados à translação (3 graus) e rotação (3 graus), de forma a ter $3N - 6$ graus de liberdade associados a vibração.

Analogamente, se queremos obter as representações irredutíveis associadas às vibrações moleculares, devemos subtrair de Γ as representações associadas às translações e rotações:

$$\Gamma = \Gamma^{transl} \oplus \Gamma^{rot} \oplus \Gamma^{vib}$$

Da tabela de caracteres (tabela 2.1) obtemos as representações que designam as translações (x, y, z) e rotações (R_x, R_y, R_z):

$$\Gamma^{transl} = A_1 \oplus E$$

$$\Gamma^{rot} = A_2 \oplus E \tag{2.4}$$

de forma que as representações relativas às vibrações são:

$$\Gamma^{vib} = \Gamma \ominus \Gamma^{transl} \ominus \Gamma^{rot} \implies$$

$$\Gamma^{vib} = (5A_1 \oplus 1A_2 \oplus 6E) \ominus (A_1 \oplus E) \ominus (A_2 \oplus E) \implies$$

$$\Gamma^{vib} = 4A_1 \oplus 4E \tag{2.5}$$

Portanto, conforme (2.5), com relação a vibração, as moléculas $NC(CH_3)$ e $PC(CH_3)$ possuem oito modos normais, quatro que se transformam de acordo com a representação A_1 e quatro (duplamente degenerados) que se transformam de acordo com E .

Com relação a rotação, (2.4) indica que as moléculas possuem dois modos rotacionais. Um deles se transforma de acordo com a representação A_2 e o outro (duplamente degenerado) se transforma de acordo com a representação E .

2.2 Espectros Infravermelho e Raman

Determinar se um modo vibracional molecular é ou não ativo no infravermelho ou no Raman significa verificar se ele satisfaz as regras de seleção, ou seja, se a transição deste estado para outro é permitida ou proibida.

Transições entre estados vibracionais ocorrem porque a vibração molecular causa oscilação do seu momento de dipolo e quando há ressonância entre os campos elétricos oscilantes da molécula e da radiação incidente, esta é absorvida.

A probabilidade de que esta transição ocorra depende do estado vibracional inicial, final e do momento de dipolo elétrico da molécula (ψ_{vi} , ψ_{vf} , e μ), sendo expressa por:

$$P_{i \rightarrow f} \propto \left| \int \psi_{vi}^* \mu \psi_{vf} d\tau \right|^2$$

Assim, os elementos de matriz conterão integrais da forma:

$$\int \psi_{vi}^* \mu_x \psi_{vf} d\tau, \quad \int \psi_{vi}^* \mu_y \psi_{vf} d\tau, \quad \int \psi_{vi}^* \mu_z \psi_{vf} d\tau \quad (2.6)$$

onde μ_x , μ_y e μ_z são as componentes do momento de dipolo da molécula.

Todavia estas componentes são definidas da seguinte forma:

$$\mu_x = \sum_{\alpha=1}^N e_{\alpha} x_{\alpha}, \quad \mu_y = \sum_{\alpha=1}^N e_{\alpha} y_{\alpha}, \quad \mu_z = \sum_{\alpha=1}^N e_{\alpha} z_{\alpha}$$

onde e_{α} é a carga efetiva do átomo α .

Então a aplicação de uma operação de simetria sobre as componentes do momento de dipolo incide de tal modo nas coordenadas que ambos (μ_x , μ_y , μ_z e x , y , z) se transformam da mesma maneira. Tal fato é interessante pois as informações referentes às translações estão contidas na tabela de caracteres do grupo.

Vemos então que as integrais (2.6) são proporcionais a:

$$\int \psi_{vi}^* x \psi_{vf} d\tau, \quad \int \psi_{vi}^* y \psi_{vf} d\tau, \quad \int \psi_{vi}^* z \psi_{vf} d\tau \quad (2.7)$$

e que, portanto, a transição ocorrerá se pelo menos uma das integrais (2.7) não se anular.

Por outro lado, normalmente o estado vibracional inicial (ψ_{vi}) é o estado vibracional fundamental (ψ_{v0}), que sempre pertence a uma representação irreduzível totalmente simétrica. Logo, podemos afirmar, mediante considerações de simetria, que a transição

envolvendo o estado vibracional fundamental será ativa no infravermelho se o estado vibracional final (ψ_{ν_f}) contiver uma ou mais representações irredutíveis das coordenadas cartesianas:

$$\Gamma^{\psi_{\nu_f}} \supset \Gamma(\xi)$$

onde $\xi = x, y, z$.

Consideremos o caso da acetonitrila, cujas representações irredutíveis pelas quais as coordenadas se transformam, conforme tabela de caracteres (tabela 2.1), são:

$$\Gamma(x) = \Gamma(y) = E, \quad \text{e} \quad \Gamma(z) = A_1$$

De (2.5) as representações dos modos vibracionais finais são:

$$\Gamma^{\psi_{\nu_f}} = A_1, E$$

Como a representação irredutível do estado fundamental é A_1 , os dois modos são ativos no infravermelho. *Portanto, a acetonitrila (ou a fosfina $PC(CH_3)$) possui oito modos vibracionais fundamentais, todos ativos no infravermelho.*

No caso do espectro Raman temos uma situação semelhante, pois o efeito Raman ocorre quando ao incidirmos uma radiação de frequência ν numa molécula de frequência vibracional fundamental ν_f , obtemos uma radiação espalhada com frequências $\nu \pm \nu_f$. Este efeito é devido à oscilação da polarizabilidade da molécula a medida que ela vibra, e quando a frequência fundamental ν_f aparece no espectro, dizemos que o respectivo modo vibracional é ativo no Raman.

O momento de dipolo induzido numa molécula (\mathbf{M}) por um campo elétrico \mathbf{E} de uma radiação incidente, tem suas componentes dadas por:

$$M_k = \sum_{j=1}^3 \alpha_{kj} E_j, \quad \text{para } k = 1, 2, 3$$

onde α_{kj} ($k, j = 1, 2, 3$) são as componentes do tensor de polarizabilidade da molécula.

Então, os elementos de matriz para esta transição contém integrais da forma:

$$\int \psi_{\nu_i}^* \alpha_{kj} \psi_{\nu_f} d\tau, \quad k, j = 1, 2, 3 \quad (2.8)$$

Para que essa transição seja permitida alguma das integrais (2.8) deve ser não nula. Por outro lado, as componentes do tensor polarização se transformam por uma operação

de simetria da mesma forma que as funções quadráticas das coordenadas x^2 , y^2 , z^2 , xz , yz , xy ou combinações do tipo $x^2 - y^2$. Então, se considerarmos que o estado inicial é o estado fundamental, concluimos que a transição será permitida se o estado final (ψ_{vf}) contiver a mesma representação irredutível de pelo menos uma das componentes do tensor de polarizabilidade da molécula, ou seja:

$$\Gamma^{\psi_{vf}} \supset \Gamma^{(\lambda)}$$

onde λ representa as componentes do tensor de polarizabilidade (x^2 , y^2 , z^2 , xz , yz , xy , $x^2 - y^2$, ...).

Portanto, para a acetonitrila, da tabela de caracteres (tabela 2.1), temos:

$$\Gamma^{(x^2+y^2)} = \Gamma^{(z^2)} = A_1$$

$$\Gamma^{(x^2-y^2)} = \Gamma^{(xy)} = \Gamma^{(xz)} = \Gamma^{(yz)} = E$$

Como as representações dos modos vibracionais são A_1 e E , conforme (2.5), temos para a acetonitrila (ou a fosfina $PC(CH_3)$) oito modos vibracionais fundamentais ativos no Raman, quatro que se transformam de acordo a representação irredutível A_1 e quatro (duplamente degenerados) que se transformam de acordo com E .

2.3 Depolarização da Luz

De maneira simplificada, podemos dizer que o efeito de depolarização da luz é uma mudança na polarização de um feixe de luz ao ser espalhado por um gás ou líquido molecular³. No caso do espalhamento Rayleigh, este efeito está intimamente ligado às polarizabilidades média (α_{avg}) e anisotrópica (α_{anis}) moleculares. Para moléculas em que os eixos de coordenadas são tomados de forma a coincidir com os eixos do elipsóide de polarizabilidade (construído de maneira análoga ao elipsóide de inércia, descrito na seção Espectro Rotacional (seção 2.4)), temos:

$$\alpha_{avg} = \frac{1}{3} (\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}) \quad (2.9)$$

$$\alpha_{anis} = \frac{\sqrt{2}}{2} \left[(\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^2 + (\alpha_{zz} - \alpha_{xx})^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.10)$$

³Maiores detalhes são encontrados em [19] e [20].

O grau de depolarização (ρ) é definido como a razão entre as intensidades de luz polarizada espalhada nas direções paralela e perpendicular à direção de incidência do feixe (onde o espalhamento na direção perpendicular é medido a 90° a direita do feixe incidente). Para luz natural, ou seja, sem polarização, temos [19]:

$$\rho_n = \frac{6\alpha_{anis}^2}{45\alpha_{avg}^2 + 7\alpha_{anis}^2} \quad (2.11)$$

O menor valor assumido por ρ_n é $\rho_n^{(mín)} = 0$, que se obtém quando $\alpha_{anis} = 0$. O maior valor assumido por ρ_n , que corresponde ao caso de maior anisotropia das polarizabilidades, é obtido quando todas menos uma das componentes do tensor de polarizabilidade são nulas. Nesse caso, $\alpha_{avg} = \frac{1}{3}\alpha_{xx}$ e $\alpha_{anis} = \alpha_{xx}$, que implica em $\rho_n^{(máx)} = \frac{1}{2}$, que é o grau máximo de depolarização para luz não polarizada no espalhamento Rayleigh.

Para luz incidente linearmente polarizada (a 90° em relação ao feixe espalhado), podemos obter a expressão para o grau de depolarização a partir de (2.11):

$$\rho_p = \frac{\rho_n}{2 - \rho_n} \implies \rho_p = \frac{3\alpha_{anis}^2}{45\alpha_{avg}^2 + 4\alpha_{anis}^2} \quad (2.12)$$

cujo valor máximo assumido é $\rho_p^{(máx)} = \frac{1}{3}$.

Para luz circularmente polarizada, espalhada em um alvo anisotrópico, temos o chamado grau de depolarização reverso (ρ_c). Quando luz circularmente polarizada (no sentido horário) é retroespalhada por um alvo anisotrópico, o feixe retroespalhado além de possuir polarização no sentido anti-horário (olhando na direção do feixe retroespalhado) também pode possuir uma componente no sentido horário. É esta a componente medida por ρ_c e a expressão para o grau de depolarização reversa, obtida a partir de (2.11), é:

$$\rho_c = \frac{\rho_n}{1 - \rho_n} \implies \rho_c = \frac{6\alpha_{anis}^2}{45\alpha_{avg}^2 + \alpha_{anis}^2} \quad (2.13)$$

que assume valor zero para $\alpha_{anis} = 0$ e valor máximo igual a 1 para o caso de máxima anisotropia, ou seja, para um sistema completamente anisotrópico a luz retroespalhada não possui polarização.

Para o caso do espalhamento Raman, as expressões (2.11), (2.12) e (2.13) continuam válidas, exceto que as polarizabilidades devem ser substituídas por suas derivadas com relação às coordenadas vibracionais, $\alpha_{avg} \leftrightarrow \alpha'_{avg}$, $\alpha_{anis} \leftrightarrow \alpha'_{anis}$. É importante notar que neste caso cada modo vibracional será responsável por um grau de depolarização.

Os valores limite para os graus de depolarização, no caso do espalhamento Raman, ocorrem quando $\alpha'_{anis} = 0$, levando a $\rho_n^{(min)} = \rho_p^{(min)} = \rho_c^{(min)} = 0$ e quando $\alpha'_{avg} = 0$ levando a $\rho_n^{(max)} = \frac{6}{7}$, $\rho_p^{(max)} = \frac{3}{4}$ e $\rho_c^{(max)} = 6$.

Exemplo de cálculos de grau de depolarização da luz para as moléculas de SiC, MgH e CaC e CO₃ podem ser encontrados em [21], [22], [23] e [24], respectivamente.

2.4 Espectro Rotacional

Consideremos uma molécula como um corpo rígido, onde as distâncias interatômicas são valores médios sobre os movimentos vibracionais. Nesse modelo os núcleos são massas pontuais, mantidas fixas umas em relação às outras, mas livres para rodarem como um todo. Diante dessas considerações, obteremos a seguir, uma expressão para a energia rotacional do sistema a partir de seu momento de inércia.

O momento de inércia I_α de um corpo rígido, formado por n núcleos, em relação a um eixo α é definido como:

$$I_\alpha \equiv \sum_{i=1}^n m_i r_i^2 \quad (2.14)$$

onde r_i é a distância que une a partícula de massa m_i ao eixo α , segundo uma direção perpendicular a este eixo. Naturalmente, o momento de inércia depende do eixo α que escolhermos. Então, considerando apenas eixos que passem pelo centro de massa do sistema, fazemos uma representação tridimensional dos momentos de inércia da molécula. Para isso marcamos, para cada α possível, uma distância numericamente igual a $1/\sqrt{I_\alpha}$ sobre o respectivo eixo e em ambos os lados do centro de massa. Dessa forma, construímos um *elipsóide de inércia* para a molécula, cujo centro coincide com o centro de massa do sistema. Este elipsóide possui três eixos perpendiculares entre si, chamados eixos principais de inércia, aos quais correspondem os *momentos principais de inércia*, I_a , I_b e I_c , rotulados da seguinte forma:

$$I_a \leq I_b \leq I_c \quad (2.15)$$

Nesse ponto é que os elementos de simetria da molécula auxiliam na identificação dos eixos principais de inércia no elipsóide. Como uma operação de simetria da molécula deve levar o elipsóide a uma configuração geométrica indistinguível da inicial, devemos ter um eixo de simetria de maior ordem C_n coincidindo com um dos eixos principais de inércia do elipsóide. Dessa forma, as seções perpendiculares ao eixo principal são elipses, cujos raios são $1/\sqrt{I_a}$ e $1/\sqrt{I_b}$.

Para um eixo C_2 , a rotação de 180° leva a elipse a uma configuração equivalente à inicial, mas para um eixo C_n com $n \geq 3$, isso não acontece, a menos que essas elipses se tornem círculos. Então, para uma molécula com eixo de rotação de ordem 3 ou maior, o elipsóide de inércia se torna um elipsóide de revolução, ou seja, os semi-eixos da elipse são necessariamente iguais $1/\sqrt{I_a} = 1/\sqrt{I_b}$ e, portanto, dois dos três momentos principais de inércia também são iguais $I_a = I_b$. Analogamente, uma molécula que possua dois ou mais eixos C_n , com $n \geq 3$, não coincidentes, terá os três momentos principais de inércia iguais e, nesse caso, o elipsóide de inércia será uma esfera e qualquer eixo que passe pelo centro de massa da molécula será um eixo principal de inércia.

Para uma molécula que não possui simetria é um pouco mais trabalhoso determinar os eixos e momentos principais de inércia. Todavia, em princípio, pode-se determiná-los para qualquer molécula. No caso geral, a equação que define o elipsóide de inércia é [20]:

$$I_{xx}x^2 + I_{yy}y^2 + I_{zz}z^2 + 2I_{xy}xy + 2I_{xz}xz + 2I_{yz}yz = 1 \quad (2.16)$$

onde xyz é qualquer sistema de coordenadas cuja origem se localiza no centro de massa da molécula e os momentos de inércia I_{xx} , I_{yy} , I_{zz} e os produtos de inércia I_{xy} , I_{xz} , I_{yz} são componentes do *tensor de inércia* I e são dados por:

$$I_{xx} = \sum_{i=1}^n m_i (r_i^2 + x_i^2)$$

e

$$I_{xy} = - \sum_{i=1}^n m_i x_i y_i$$

sendo que os produtos de inércia (I_{xy}) se anulam quando se escolhe um sistema de eixos que coincide com os eixos principais de inércia, o que para moléculas que não possuem alta simetria dificilmente ocorre.

Assim, pode-se diagonalizar o tensor de inércia e obter os momentos principais de inércia, que são os elementos localizados na diagonal principal. Todavia, para o nosso caso,

tanto a acetonitrila $NC(CH_3)$ e a fosfina $PC(CH_3)$ quanto seus análogos TMA e TMF possuem um eixo C_3 e, portanto, dois de seus momentos de inércia são iguais $I_b = I_c$. Esses tipos de moléculas são classificadas como *prolatas* e, como analogia, podemos pensar numa bola de futebol americano para visualizarmos o elipsóide de inércia das mesmas.

Então, uma vez que já podemos determinar os momentos de inércia de nossas moléculas, escrevemos agora uma expressão para a energia rotacional em termos dos mesmos:

$$E_{rot} = \frac{1}{2}I_a\omega_a^2 + \frac{1}{2}I_b\omega_b^2 + \frac{1}{2}I_c\omega_c^2 \quad (2.17)$$

onde I_i é um momento principal de inércia do corpo rígido e ω_i a sua velocidade angular.

Em termos do momento angular $L_i = I_i\omega_i$, podemos escrever (2.17) como:

$$E_{rot} = \frac{L_a^2}{2I_a} + \frac{L_b^2}{2I_b} + \frac{L_c^2}{2I_c} \quad (2.18)$$

que representa a Hamiltoniana clássica para a rotação de um corpo rígido.

Quantizamos (2.18) trocando o momento angular L_i pelos operadores momento angular \mathbf{J}_i :

$$\mathbf{H}_{rot} = \frac{\mathbf{J}_a^2}{2I_a} + \frac{\mathbf{J}_b^2}{2I_b} + \frac{\mathbf{J}_c^2}{2I_c} \quad (2.19)$$

obtendo a Hamiltoniana rotacional do sistema em termos das componentes do momento angular ao longo dos eixos principais.

Para obtermos o espectro rotacional, precisamos determinar os autovalores do operador Hamiltoniano rotacional e, fazendo uso das relações de comutação:

$$[\mathbf{J}_x, \mathbf{J}_y] = i\hbar\mathbf{J}_z \quad , \quad [\mathbf{J}_a, \mathbf{J}_b] = -i\hbar\mathbf{J}_c \quad (2.20)$$

$$[\mathbf{J}^2, \mathbf{J}_z] = 0 \quad , \quad [\mathbf{J}^2, \mathbf{J}_c] = 0 \quad (2.21)$$

$$[\mathbf{J}_z, \mathbf{J}_c] = 0 \quad (2.22)$$

$$[\mathbf{H}_{rot}, \mathbf{J}^2] = 0 \quad , \quad [\mathbf{H}_{rot}, \mathbf{J}_z] = 0 \quad (2.23)$$

onde $\mathbf{J}^2 = \mathbf{J}_a^2 + \mathbf{J}_b^2 + \mathbf{J}_c^2 = \mathbf{J}_x^2 + \mathbf{J}_y^2 + \mathbf{J}_z^2$ e $\mathbf{J}_x, \mathbf{J}_y, \mathbf{J}_z$ são as componentes do momento angular ao longo de um sistema de coordenadas com orientação fixa no espaço, concluímos que, em

virtude de \mathbf{H}_{rot} comutar com \mathbf{J}^2 e \mathbf{J}_z , podemos escolher as autofunções rotacionais como sendo as autofunções destes operadores, para os quais temos:

$$\mathbf{J}^2\psi_{JM} = \hbar^2 J(J+1)\psi_{JM} \quad J = 0, 1, 2, \dots \quad (2.24)$$

$$\mathbf{J}_z\psi_{JM} = \hbar M\psi_{JM} \quad M = 0, \pm 1, \dots, \pm J \quad (2.25)$$

Por analogia com (2.25), temos que os autovalores de \mathbf{J}_c também são dados por $\hbar K$, com $K = 0, \pm 1, \dots, \pm J$, onde o número quântico K fornece a componente do momento angular ao longo de um eixo fixo na molécula. O significado físico de (2.24) é que quanticamente são permitidos apenas estados com momento angular igual a $\hbar\sqrt{J(J+1)}$.

Assim, para o caso das moléculas estudadas, em que $I_b = I_c$, o eixo de simetria é o eixo A , que possui menor momento de inércia. Desta forma, este eixo (A) passa a assumir o papel que o eixo C desempenhou acima. Então, temos:

$$\mathbf{H}_{rot_{prol}} = \frac{\mathbf{J}_a^2}{2I_a} + \frac{\mathbf{J}_b^2 + \mathbf{J}_c^2}{2I_b} \implies \mathbf{H}_{rot_{prol}} = \frac{\mathbf{J}_a^2}{2I_a} + \frac{\mathbf{J}^2 - \mathbf{J}_a^2}{2I_b} \quad (2.26)$$

Como \mathbf{J}_a comuta com \mathbf{J}^2 e \mathbf{J}_a^2 , ele também comuta com a Hamiltoniana $\mathbf{H}_{rot_{prol}}$ e as autofunções de energia podem ser escolhidas como autofunções de \mathbf{J}_a :

$$\mathbf{J}_a\psi_{JM} = \hbar K\psi_{JM} \quad (2.27)$$

Assim como:

$$\mathbf{J}_a^2\psi_{JM} = \hbar^2 K^2\psi_{JM} \quad (2.28)$$

Então, os autovalores de energia são dados por:

$$\mathbf{H}_{rot_{prol}}\psi_{JM} = E_{rot}\psi_{JM} \quad (2.29)$$

$$\implies \frac{\mathbf{J}_a^2}{2I_a}\psi_{JM} + \frac{\mathbf{J}^2 - \mathbf{J}_a^2}{2I_b}\psi_{JM} = E_{rot}\psi_{JM}$$

$$\implies \frac{\hbar^2 K^2}{2I_a}\psi_{JM} + \frac{\hbar^2 J(J+1) - \hbar^2 K^2}{2I_b}\psi_{JM} = E_{rot}\psi_{JM}$$

Logo, os níveis de energia rotacional são:

$$E_{rot} = \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2I_b} + \hbar^2 K^2 \left(\frac{1}{2I_a} - \frac{1}{2I_b} \right) \quad (2.30)$$

para $J = 0, 1, 2, \dots$ e $K = 0, \pm 1, \dots, \pm J$.

As constantes rotacionais para uma molécula poliatômica, responsáveis pelo espaçamento entre os níveis atômicos e normalmente expressas em unidades de frequência, são dadas por:

$$A \equiv \frac{h}{8\pi^2 I_a} \geq B \equiv \frac{h}{8\pi^2 I_b} \geq C \equiv \frac{h}{8\pi^2 I_c} \quad (2.31)$$

pois, conforme (3.36), $I_a \leq I_b \leq I_c$.

Portanto, (2.30) fica:

$$E_{rot}/h = BJ(J+1) + (A-B)K^2 \quad (2.32)$$

onde $J = 0, 1, 2, \dots$ e $K = 0, \pm 1, \dots, \pm J$.

Até aqui consideramos as moléculas como corpos rígidos, todavia essa consideração é, naturalmente, uma aproximação. Sendo assim, se levamos em conta a *interação rotovibracional* e a *distorção centrífuga*, termos de correção devem ser adicionados.

A medida que o número quântico vibracional aumenta, devido à anarmonicidade da curva de energia potencial, há um acréscimo nas distâncias internucleares médias. Este acréscimo provoca um aumento do momento de inércia da molécula e, portanto, uma diminuição em sua energia rotacional. É nesse sentido que a correção na constante rotacional de equilíbrio é introduzida. Efeito semelhante ocorre à medida que o número quântico rotacional aumenta. Um aumento nos valores médios das distâncias internucleares leva a um aumento no momento de inércia efetivo da molécula e, conseqüentemente, a uma diminuição na energia rotacional. Então, para levar este efeito em conta é que surge a correção para a *distorção centrífuga*. Não iremos explicar detalhadamente esses termos, apenas apresentá-los⁴. Para moléculas poliatômicas há vários modos normais de vibração, cada qual com seu respectivo número quântico ν_i , de forma que a constante rotacional efetiva B_ν é dada por:

$$B_\nu = B_e - \sum_i \alpha_i^B (\nu_i + 1/2) \quad (2.33)$$

onde B_e é a constante rotacional de equilíbrio, α_i^B é a constante de acoplamento rotovibracional e a somatória é feita sobre todos os modos vibracionais da molécula. Além disso, para moléculas poliatômicas de alta simetria, devemos incluir termos de correção

⁴Maiores detalhes são encontrados em [25].

para distorção centrífuga tanto em J quanto em K , de forma que (2.32) fica:

$$E_{rot}/h = B_v J(J+1) + (A_v - B_v) K^2 - D_J J^2 (J+1)^2 - D_{JK} J(J+1) K^2 - D_K K^4 \quad (2.34)$$

onde as constantes de distorção centrífuga D_J , D_{JK} e D_K são geralmente muito pequenas se comparadas com A e B .

Capítulo 3

Métodos Teóricos

Desde as origens da Mecânica Quântica buscou-se obter propriedades moleculares a partir da solução da equação estacionária de Schrödinger. Todavia, como não se conhecia, e não se conhece, a solução exata para o problema de muitos corpos, foi necessário o desenvolvimento de métodos quânticos aproximados. Embora a maioria desses métodos tenha sido desenvolvida há várias décadas, foi somente com o desenvolvimento da tecnologia computacional dos últimos anos que se pôde implementá-los em maior escala e fazer previsões de propriedades moleculares de diversos sistemas.

Os métodos quânticos se dividem basicamente em dois tipos: os *ab initio* (de primeiros princípios) e os chamados semi-empíricos. Nos métodos semi-empíricos utiliza-se parametrizações de algumas propriedades do sistema, obtidas de resultados experimentais ou de cálculos *ab initio*. Nos métodos *ab initio* utiliza-se apenas constantes fundamentais, como a velocidade da luz c , constante de Planck \hbar , massa e carga do elétron etc.

Neste capítulo pretendemos apenas explicar resumidamente alguns dos métodos *ab initio*, partindo de suas bases fundamentais, assim como mostrar a maneira de se obter o momento de dipolo e a polarizabilidade de moléculas poliatômicas, além de discutir brevemente o cálculo da energia de ligação de dímeros, o erro de superposição de conjuntos de funções base e o método de correção de *counterpoise*.

3.1 Aproximação de Born-Oppenheimer

Estamos interessados em descrever os estados estacionários de sistemas moleculares e, portanto, quânticos. Através da resolução da equação de Schrödinger podemos

obter todas as propriedades moleculares, como espectros de absorção e emissão, estrutura eletrônica e propriedades estruturais (distâncias, ângulos e ângulos diedrais). Então, a equação estacionária de Schrödinger para o sistema molecular é:

$$H(r, R) \Psi(r, R) = E \Psi(r, R) \quad (3.1)$$

onde r representa a coordenada coletiva para os elétrons, R a coordenada coletiva para os núcleos, H o operador hamiltoniano do sistema e Ψ a sua função de onda.

O operador hamiltoniano do sistema leva em conta termos cinéticos para os elétrons e para os núcleos, potenciais de interação entre elétrons, entre núcleos e entre elétrons e núcleos, sendo dado por:

$$H(r, R) = T_r + T_R + V_{rR}$$

Sendo T_r o operador energia cinética dos elétrons:

$$T_r = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{\mu} \nabla_{\mu}^2$$

onde μ varia sobre todos os elétrons da molécula.

T_R o operador energia cinética dos núcleos:

$$T_R = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_A \frac{1}{M_A} \nabla_A^2$$

onde A varia sobre todos os núcleos da molécula e M_A representa a massa do núcleo A .

E V_{rR} são, respectivamente, os potenciais entre elétrons, entre núcleos e entre elétrons e núcleos:

$$V_{rR} = \sum_{\mu < \nu} \frac{e^2}{r_{\mu\nu}} + \sum_{A < B} \frac{Z_A Z_B e^2}{R_{AB}} - \sum_{\mu, A} \frac{Z_A e^2}{r_{\mu A}}$$

onde os índices μ e ν se referem às coordenadas eletrônicas, A e B às coordenadas nucleares e Z_A e Z_B ao número atômico dos respectivos átomos.

O acoplamento entre os movimentos nuclear e eletrônico gera dificuldades para a resolução da equação (3.1), então propõe-se que esses movimentos possam ser separados, considerando que a função de onda total seja separável e, portanto, possa ser escrita como um produto:

$$\Psi(r, R) = \psi_e(r; R) \chi_N(R)$$

onde $\psi_e(r; R)$ é uma função de quadrado integrável que descreve o movimento eletrônico (só depende parametricamente das coordenadas nucleares) e $\chi_N(R)$ descreve o movimento nuclear.

Esta aproximação, conhecida como Aproximação de Born-Oppenheimer (ou Aproximação Adiabática), se baseia no fato de que os elétrons possuem massa muito menor que os núcleos, de forma a não interferirem significativamente no movimento destes. Críticas a esta aproximação assim como discussão de sua aplicabilidade, são encontradas por exemplo em Szabo e Ostlund [27] ou Bersuker [28].

Utilizando separação de variáveis, e considerando que

$$T_R \psi_e(r; R) \chi_N(R) \cong \psi_e(r; R) T_R \chi_N(R)$$

ou seja, que $\psi_e(r; R)$ varia lentamente com R , obtemos equações separadas para o movimento eletrônico e nuclear:

$$(T_R + V_{rR}) \psi_e(r; R) = E_e(R) \psi_e(r; R) \quad (3.2)$$

$$(T_R + E_e(R)) \chi_N(R) = E_N \chi_N(R) \quad (3.3)$$

Em (3.2), obtemos uma equação estacionária de Schrödinger para os elétrons:

$$H_e(r; R) \psi_e(r; R) = E_e(R) \psi_e(r; R) \quad (3.4)$$

onde $E_e(R)$ é a energia total eletrônica e o hamiltoniano eletrônico $H_e(r; R)$ não possui o termo referente a energia cinética dos núcleos, representando que os núcleos são fixados para o cálculo da função de onda eletrônica.

Assim, a equação (3.4) é resolvida para diversos valores fixos de R (R_1, R_2, \dots) e obtém-se uma curva (hipersuperfície) de potencial para a energia eletrônica $E_e(R)$. Além disso, de (3.3) verificamos que a energia eletrônica atua como um potencial para o movimento nuclear.

3.2 Método de Hartree-Fock

Com a aproximação de Born-Oppenheimer obtivemos as equações separadas (3.2) e (3.3). O método de Hartree-Fock visa resolver a equação de Schrödinger para a parte eletrônica. Todavia como a equação (3.4) não admite solução exata, procura-se então por

soluções aproximadas. O método mais sistemático para se obter estas soluções é o método variacional, onde se determina as funções que minimizam a energia do sistema eletrônico. Além disso, por se tratar de um sistema de férmions, o Princípio de Exclusão de Pauli nos indica que devemos ter funções de onda antissimétricas com relação à troca de coordenadas entre quaisquer dois elétrons. Como antissimetria é uma característica que pode ser obtida através de determinantes, expande-se então a função de onda num conjunto completo de funções que são escritas em termos de determinantes:

$$\psi_e(r) = \sum_i C_i \psi_i(r) \quad (3.5)$$

onde $\psi_i(r)$ são as funções antissimétricas, chamadas determinantes de Slater.

Devido a dificuldades para a implementação da solução acima, note que a expansão é infinita, procura-se então um único determinante que possa ser considerado uma boa aproximação para a função de onda eletrônica. Para um sistema com camada fechada, é sempre possível escrever a função de onda determinantal como um único determinante, de forma a preservar as propriedades de spin do sistema. Assim, ψ_e é dada por:

$$\psi_e = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_1(2) & \cdots & \phi_1(n) \\ \phi_2(1) & \phi_2(2) & \cdots & \phi_2(n) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_n(1) & \phi_n(2) & \cdots & \phi_n(n) \end{vmatrix} \quad (3.6)$$

onde n é o número total de elétrons e as funções ϕ são chamadas funções spin-orbitais.

Em outras palavras, o que se faz no método de Hartree-Fock é trocar o problema de determinar uma função de onda de n elétrons por n funções de onda de um elétron. É a chamada aproximação de um elétron, ou aproximação de uma partícula. A interpretação física para este método está baseada na idéia de campo médio, ou seja, trata-se de uma equação de Schrödinger onde um elétron se move sob influência simultânea do campo gerado pelos núcleos e do campo médio gerado por todos os outros elétrons.

Então, o princípio variacional estabelece que a energia eletrônica obtida com uma função arbitrária será maior ou igual a energia obtida com a função de onda exata do sistema:

$$\langle \psi | H_e | \psi \rangle \equiv E_e \geq E_0 \equiv \langle \psi_0 | H_e | \psi_0 \rangle$$

$$\int \psi^* H_e \psi d\tau \geq \int \psi_0^* H_e \psi_0 d\tau$$

onde ψ representa uma função de onda arbitrária e ψ_0 a função de onda exata do sistema.

Assim, fazendo uso de (3.6), efetua-se a minimização da energia do sistema, porém leva-se em conta o fato de que os spin-orbitais ϕ_i devem ser ortonormais, ou seja, utiliza-se multiplicadores de Lagrange para assegurar a condição de vínculo dos spin-orbitais.

Levando em consideração que os spin-orbitais são ortonormais, mostra-se com relativa facilidade que a expressão para a energia é:

$$E = \sum_i \langle \phi_i | h | \phi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \langle \phi_i \phi_j | \phi_i \phi_j \rangle \quad (3.7)$$

onde, para simplificar, utilizamos a seguinte notação:

$$\langle \phi_i | h | \phi_j \rangle = \int \phi_i^*(1) h(1) \phi_j(1) dv(1)$$

$$\langle \phi_i \phi_j | \phi_k \phi_l \rangle = \int \phi_i^*(1) \phi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_k(1) \phi_l(2) dv(1) dv(2)$$

$$\langle \phi_i \phi_j | \phi_k \phi_l \rangle = \langle \phi_i \phi_j | \phi_k \phi_l \rangle - \langle \phi_i \phi_j | \phi_l \phi_k \rangle$$

No processo de minimização da energia convém definir os operadores de Coulomb J_j e de *exchange* (troca) K_j , além do operador de Fock que engloba os dois anteriores:

$$J_j(1) \phi_i(1) = \left[\int \phi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_j(2) d\vec{r}_2 \right] \phi_i(1) \quad (3.8)$$

$$K_j(1) \phi_i(1) = \left[\int \phi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_i(2) d\vec{r}_2 \right] \phi_j(1) \quad (3.9)$$

$$F(1) = h(1) + \sum_j [J_j(1) - K_j(1)] \quad (3.10)$$

Depois do processo de minimização da energia, com vínculo de spin-orbitais ortonormais, obtém-se a equação de Hartree-Fock que, mediante uma transformação unitária aplicada nos orbitais, nos fornece a equação canônica de Hartree-Fock [29]:

$$F(1) \phi_i(1) = \epsilon_i \phi_i(1) \quad (3.11)$$

que é uma equação de auto-valores que determina ϕ_i e onde ϵ_i é a energia do orbital ϕ_i .

Como o operador de Fock possui dependência nos orbitais ϕ_i , através dos operadores de Coulomb e de *exchange*, as equações de Hartree-Fock são resolvidas de forma iterativa. Esse processo é denominado campo auto-consistente (*SCF: self-consistent-field*).

De (3.11) podemos obter a expressão para as energias orbitais:

$$\epsilon_i = \langle \phi_i | F | \phi_i \rangle = \langle \phi_i | h | \phi_i \rangle + \sum_j \langle \phi_i \phi_j | | \phi_i \phi_j \rangle \quad (3.12)$$

Assim, podemos escrever a energia total (3.7) em termos das energias orbitais (3.12):

$$E_{SCF} = \sum_i \epsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{i,j} \langle \phi_i \phi_j | | \phi_i \phi_j \rangle \quad (3.13)$$

onde vale salientar que a energia de Hartree-Fock não é a soma das energias de uma partícula, pois a repulsão eletrônica é contada duas vezes, daí a presença do termo negativo em (3.13).

Nas equações de Hartree-Fock, o sentido de campo médio surge na definição do operador de Fock que, através dos operadores J e K , envolve integrações sobre os orbitais ϕ_i e a auto-interação eletrônica é excluída devido à presença do operador de troca K .

Uma maneira de resolver (3.11) é expandir os orbitais ϕ_i numa base conhecida. Para átomos é possível obter-se uma solução por meios numéricos, mas para moléculas é conveniente utilizar uma expansão em termos de orbitais atômicos, onde se considera que os orbitais moleculares possam ser representados por uma combinação linear de orbitais atômicos (*LCAO*) em torno de seus respectivos núcleos:

$$\phi_i = \sum_{\mu=1}^m c_{i\mu} \chi_{\mu} \quad (3.14)$$

onde χ_{μ} são os orbitais atômicos, $c_{i\mu}$ é a contribuição do orbital atômico μ para o orbital molecular i e m é o número de orbitais atômicos utilizados na combinação linear.

Conforme (3.14), obteríamos a solução de Hartree-Fock exata se o conjunto $\{\chi_{\mu}\}$ fosse completo. Todavia, na prática, se introduz uma aproximação de base finita, pois o conjunto $\{\chi_{\mu}\}$ é finito, levando a uma solução aproximada de campo autoconsistente (*SCF*). Este método é validado pelo fato de que a solução SCF se aproxima rapidamente da solução de Hartree-Fock quando o número de funções base χ_{μ} cresce, de forma que atinge-se o limite de Hartree-Fock muito antes do conjunto $\{\chi_{\mu}\}$ ser completo.

3.3 Correlação Eletrônica

A energia obtida pelo método de Hartree-Fock representa o melhor resultado que se pode obter a partir de um único determinante. Todavia, uma de suas características é o movimento de uma partícula no campo médio gerado pelos núcleos e por todos os demais elétrons. Essa aproximação de campo médio faz com que se perca informação detalhada a respeito das interações correlacionadas dos elétrons. Por esse motivo, diz-se que o modelo de Hartree-Fock não leva em consideração o efeito de correlação eletrônica. Define-se então a energia de correlação eletrônica como sendo a diferença entre a energia exata não relativística do sistema e a energia obtida pelo método de Hartree-Fock [30]:

$$E_{corr} = E_{exata} - E_{HF} \quad (3.15)$$

Desta forma, pode-se dividir a energia eletrônica total de um sistema atômico ou molecular em duas partes, uma proveniente de um método auto-consistente, cuja função de onda é obtida de um único determinante e a outra parte é a energia de correlação. Fato notável é que embora o método SCF obtenha na maioria dos casos mais de 99% da energia eletrônica total do sistema, este 1% do total é responsável por processos químicos e físicos, sendo de fundamental importância para compreensão detalhada dos processos eletrônicos. Com base neste fato, vários métodos foram desenvolvidos visando determinar de forma sistemática a energia de correlação eletrônica.

Podemos dividir os métodos de cálculo da energia de correlação eletrônica basicamente em duas linhas. A primeira se refere aos cálculos de interação de configurações (*CI*) e a segunda aos cálculos de teoria de perturbação de muitos corpos (*MBPT*) e *coupled cluster* (*CC*). A diferença básica entre as duas linhas é que os métodos da primeira são variacionais mas, em geral, não satisfazem a propriedade de extensividade, enquanto os métodos da segunda linha (*MBPT* e *CC*) não são variacionais porém são extensivos. Nesta seção iremos descrever apenas os métodos de teoria de perturbação de muitos corpos e de *coupled cluster*.

3.3.1 Teoria de Perturbação de Muitos Corpos (*MBPT*)

A teoria de perturbação de muitos corpos¹ tem sua origem na teoria de perturbação de Rayleigh-Schrödinger (*RSPT*), onde sabemos a solução exata da equação estacionária

¹O assunto desta seção é bem explanado nas notas extendidas do minicurso ministrado pelo prof. Sylvio Canuto na VII EBEE [31], assim como em Szabo e Ostlund [27].

de Schrödinger para o problema não perturbado:

$$H_0 \psi_0^{(0)} = E_0^{(0)} \psi_0^{(0)}$$

onde supomos que o estado de referência $\psi_0^{(0)}$ é não degenerado, normalizado e que H_0 é hermiteano.

Queremos então resolver o mesmo problema, porém com uma perturbação no Hamiltoniano:

$$H \psi_0 = E_0 \psi_0 \quad (3.16)$$

onde

$$H = H_0 + V$$

Supomos então que a função de onda e a energia possam ser escritas como:

$$\psi_0 = \psi_0^{(0)} + \psi_0^{(1)} + \psi_0^{(2)} + \dots \quad (3.17)$$

e

$$E_0 = E_0^{(0)} + E_0^{(1)} + E_0^{(2)} + \dots \quad (3.18)$$

Substituindo (3.17) e (3.18) em (3.16), obtemos equações que nos levam, pelo menos em princípio, às correções $\psi_0^{(n)}$ e $E_0^{(n)}$. Todavia, as funções de onda $\psi_0^{(n)}$ não são únicas, qualquer função de onda do tipo $\tilde{\psi}^{(n)} = \psi_0^{(n)} + c\psi_0^{(0)}$, com c arbitrário, também é solução de (3.16). Então, para fixar uma solução, utilizamos a normalização intermediária:

$$\langle \psi_0^{(0)} | \psi_0^{(i)} \rangle = \delta_{i0} \quad (3.19)$$

Utilizando a normalização intermediária, obtêm-se expressões mais simples para as correções na energia:

$$E_0^{(1)} = \langle \psi_0^{(0)} | V | \psi_0^{(0)} \rangle$$

$$E_0^{(2)} = \langle \psi_0^{(0)} | V | \psi_0^{(1)} \rangle \quad (3.20)$$

$$E_0^{(n+1)} = \langle \psi_0^{(0)} | V | \psi_0^{(n)} \rangle$$

Assim, para se obter a correção na energia de ordem $n + 1$ é necessário determinar $\psi_0^{(n)}$. Isto não é conveniente, pois implica na resolução de n equações diferenciais não homogêneas, o que pode ser tão difícil quanto a resolução original da equação de Schrödinger. Para contornar esse problema, usamos o fato de que o conjunto de funções de onda obtido como solução exata do problema não perturbado $\{\psi_n^{(0)}\}$ forma um conjunto completo. Dessa forma, podemos expandir $\psi_0^{(n)}$ em termos de $\{\psi_n^{(0)}\}$.

Vamos então obter $E_0^{(2)}$ expandindo $\psi_0^{(1)}$:

$$\psi_0^{(1)} = \sum_n C_n \psi_n^{(0)} \quad (3.21)$$

Para isso, vamos usar uma das equações que se obtém quando se substitue (3.17) e (3.18) em (3.16):

$$[H - E_0^{(0)}] |\psi_0^{(1)}\rangle = [E_0^{(1)} - V] |\psi_0^{(0)}\rangle \quad (3.22)$$

Substituindo (3.21) em (3.22) e multiplicando à esquerda por $\langle \psi_m^{(0)} |$, obtemos os coeficientes C_n da expansão:

$$C_n = \frac{\langle \psi_n^{(0)} | V | \psi_0^{(0)} \rangle}{E_0^{(0)} - E_n^{(0)}} \quad (3.23)$$

para $n \neq 0$. O coeficiente C_0 é fixado pela normalização intermediária:

$$C_0 = \langle \psi_0^{(0)} | \psi_0^{(1)} \rangle = 0$$

Desta forma, obtemos as expressões para as correções na função de onda e na energia:

$$\psi_0^{(1)} = \sum_{n \neq 0} \frac{\langle \psi_n^{(0)} | V | \psi_0^{(0)} \rangle}{E_0^{(0)} - E_n^{(0)}} \psi_n^{(0)} \quad (3.24)$$

e

$$E_0^{(2)} = \sum_{n \neq 0} \frac{|\langle \psi_n^{(0)} | V | \psi_0^{(0)} \rangle|^2}{E_0^{(0)} - E_n^{(0)}} \quad (3.25)$$

e procedendo de maneira análoga, obtém-se as expressões de mais alta ordem.

Uma vez estabelecida a base da teoria de perturbação de Rayleigh-Schrödinger, devemos agora definir qual o Hamiltoniano para o problema de muitos corpos (H_0) para

o qual obtemos a solução exata da equação estacionária de Schrödinger e que perturbação deve ser introduzida.

Mostra-se que, se utilizamos determinantes de Hartree-Fock como funções de onda para o problema não perturbado, o operador para o qual resolvemos a equação de Schrödinger exatamente é uma soma dos operadores de Fock:

$$H_0 = \sum_i F(i) \quad (3.26)$$

onde as autofunções não perturbadas são $\Phi_0, \Phi_i^a, \Phi_{ij}^{ab}, \dots$. Cujo autovalor para o estado de referência é $\sum_i \epsilon_i$, onde soma-se sobre todos os orbitais ocupados.

Os primeiros a proporem esta partição do Hamiltoniano foram Møller e Plesset em 1934 [32]. Por esse motivo, a teoria de perturbação proveniente desta partição é conhecida como teoria de perturbação de Møller-Plesset (MP).

A perturbação é obtida da seguinte forma:

$$V = H - H_0 = \sum_i h_i + \sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_i F(i)$$

Logo

$$V = \sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_i v^{HF}(i) \quad (3.27)$$

onde $v^{HF}(i) = \sum_j [J_j(i) - K_j(i)]$.

Conforme RSPT, a correção de primeira ordem na energia é dada por:

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

e, como Φ_0 é o determinante de Hartree-Fock, temos:

$$\langle \Phi_0 | O_2 | \Phi_0 \rangle = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \langle ij | ij \rangle$$

$$\langle \Phi_0 | v^{HF} | \Phi_0 \rangle = \sum_{i,j} \langle ij | ij \rangle$$

$$E_0^{(1)} = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} \langle ij | ij \rangle \quad (3.28)$$

Então, até primeira ordem:

$$E = \sum_i \epsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{i,j} \langle ij || ij \rangle = E_{SCF} \quad (3.29)$$

Ou seja, Hartree-Fock é correto em RSPT até primeira ordem e, portanto, correção só aparece a partir de segunda ordem:

$$E_{corr} = E_0^{(2)} + E_0^{(3)} + \dots$$

Para segunda ordem, temos:

$$E_0^{(2)} = \sum_{n \neq 0} \frac{|\langle \Phi_n^{(0)} | V | \Phi_0^{(0)} \rangle|^2}{E_0^{(0)} - E_n^{(0)}} \quad (3.30)$$

onde Φ_n são as autofunções não perturbadas Φ_i^a , Φ_{ij}^{ab} , Φ_{ijk}^{abc} , ...

Em (3.30) apenas as configurações duplamente excitadas contribuem para a soma pois, conforme o teorema de Brillouin², as configurações monoexcitadas não interagem com a configuração do estado de referência. As substituições triplas e superiores também não contribuem, pois V contém apenas operadores de uma e duas partículas, logo:

$$\langle \Phi_0 | V | \Phi_{ijk}^{abc} \rangle = \langle \Phi_0 | V | \Phi_{ijk\dots}^{abc\dots} \rangle = 0$$

Então, como apenas substituições duplas contribuem, temos:

$$E_0^{(2)} = \sum_{i < j, a < b} \frac{|\langle \Phi_0 | V | \Phi_{ij}^{ab} \rangle|^2}{E_0^{(0)} - E_{ij}^{ab(0)}} \quad (3.31)$$

que pode ser escrita como:

$$E_0^{(2)} = \sum_{i < j, a < b} \frac{|\langle ij || ab \rangle|^2}{\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_a - \epsilon_b}$$

que é chamada forma de Brandow [33].

Nesse ponto é importante salientar o problema da extensividade. Em RSPT certos termos são proporcionais a n^2 , n^3 ... e, portanto, não são extensivos. Brueckner [34] e Goldstone [35] demonstraram que o cancelamento destes termos não-físicos ocorre em todas as ordens. Foi Goldstone, inspirado nos diagramas de Feynman para a eletrodinâmica

²Veja Szabo e Ostlund, por exemplo [27].

quântica, que propôs uma representação diagramática para os termos da série perturbativa³. Com base nessa representação ele designou os termos não-físicos como *unlinked* e enunciou o teorema de *linked-cluster*. Então, uma vez que os termos não-físicos se cancelam, procura-se eliminá-los de partida, sem esperar seus cancelamentos. É justamente este procedimento que caracteriza MBPT, ou seja, em MBPT calcula-se apenas os termos *linked*.

Desenvolvendo a teoria de perturbação de Møller-Plesset, a partir de (3.26) e (3.27) e fazendo uso de operadores de projeção, obtém-se a expressão para a energia de correlação eletrônica:

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

onde P é o operador de projeção $P = \sum_{n \neq 0} |\Phi_n\rangle \langle \Phi_n|$, com Φ_n dado por $\Phi_i^a, \Phi_{ij}^{ab}, \Phi_{ijk}^{abc}, \dots$

Fazendo o cancelamento explícito dos termos *unlinked* de RSPT obtemos MBPT [27],[35],[39],[40]:

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

onde o índice L indica que apenas os diagramas *linked* são incluídos na soma.

Dessa forma, a energia de correlação pode ser expandida numa série de perturbação:

$$E_{corr} = \sum_{k=2}^{\infty} E_k$$

onde E_k são as correções de correlação de segunda ordem em diante. Cada uma das contribuições dessa série pode ser dividida em vários termos correspondentes às diferentes substituições que podem ser geradas a partir da função SCF. Assim, a contribuição de ordem n pode ser escrita como:

$$E_n = \delta E_{corr}^{MBPT}(n) = E_n^S + E_n^D + E_n^T + E_n^Q + \dots$$

onde S, D, T e Q se referem às substituições simples, duplas, triplas e quádruplas e $MBPT$ significa que só termos *linked* estão presentes.

Podemos então analisar as contribuições em diversas ordens:

³Teoria de perturbação diagramática pode ser encontrada em [27], [36], [37] e [38].

MP(2)

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

pois em segunda ordem apenas substituições duplas contribuem, portanto:

$$MP(2) = E_{SCF} + E_2^D$$

MP(3)

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

pois também em terceira ordem apenas substituições duplas contribuem:

$$MP(3) = MP(2) + \delta E_{corr}^{MBPT}(3) = E_{SCF} + E_2^D + E_3^D$$

MP(4)

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

pois, em quarta ordem, substituições simples, duplas, triplas e quádruplas contribuem:

$$MP(4) = MP(3) + \delta E_{corr}^{MBPT}(4) = E_{SCF} + E_2^D + E_3^D + E_4^S + E_4^D + E_4^T + E_4^Q$$

Existem algumas aproximações provenientes do tratamento incompleto de MP(4) que são bastante interessantes, quer seja por limitações computacionais ou mesmo para avaliar a contribuição individual de cada um dos tipos de substituições.

Em SD-MP(4), apenas substituições simples e duplas são incluídas, em DQ-MP(4) apenas substituições duplas e quádruplas em quarta ordem. Em SDQ-MP(4) são incluídas substituições simples, duplas e quádruplas, ou seja, apenas substituições triplas são abandonadas. Tal aproximação pode ser uma saída quando se tem limitações computacionais, pois 16 dos 39 termos de quarta ordem são provenientes de substituições triplas. Todavia, muitas vezes a contribuição das substituições triplas é a mais significativa entre as contribuições de quarta ordem, de forma que deve-se ser criterioso na utilização de SDQ-MP(4).

Atualmente, tem sido usual cálculos do tipo MP(5), todavia, na maioria dos casos, MP(5) não é o melhor caminho para se introduzir correlação eletrônica além de MP(4). Uma maneira mais conveniente para se fazer isto é, por exemplo, utilizar o método de *coupled cluster* que iremos mostrar a seguir.

3.3.2 Coupled Cluster (CC)

Nesta seção iremos fazer uma breve descrição das idéias centrais do método *coupled cluster*. Este método tem sua origem em física nuclear, foi inicialmente formulado por Coster [41] e Kümmel [42] e desenvolvido por Cizek [43] e uma de suas principais características é tratar um sistema de muitos elétrons separando-os em vários aglomerados (*clusters*) com poucos elétrons. Primeiro calcula-se a interação entre os elétrons de um mesmo aglomerado e depois a interação entre aglomerados distintos. Nesta formulação matemática, escreve-se a função de onda como:

$$|\psi\rangle = e^T |\Phi_0\rangle \quad (3.32)$$

onde T é denominado *operador de cluster* e é definido como:

$$T = T_1 + T_2 + \dots + T_p \quad (3.33)$$

com seus componentes dados por:

$$T_1 = \sum_{i,a} c_i^a a^+ i$$

$$T_2 = \sum_{i,j,a,b} c_{ij}^{ab} a^+ b^+ ij \quad (3.34)$$

e assim por diante até T_p . Os operadores $a^+ b^+$ e ij atuam como operadores de criação e aniquilação respectivamente e, nessa notação, i, j representam orbitais ocupados enquanto a, b representam orbitais desocupados. Os coeficientes c são números reais denominados *amplitudes de cluster*. A ação de T_1 sobre $|\Phi_0\rangle$ gera as configurações com substituições simples, T_2 as configurações com substituições duplas e assim por diante.

Pode-se conectar este método com o método de interação de configurações (CI) agrupando as substituições de mesmo tipo na função de onda:

$$|\psi\rangle = (1 + U_1 + U_2 + U_3 + \dots) |\Phi_0\rangle$$

onde

$$U_1 = T_1$$

$$U_2 = T_2 + \frac{1}{2!} T_1^2$$

$$U_3 = T_3 + \frac{1}{3!}T_1^3 + T_1T_2$$

e assim por diante. Um termo genérico U_i , que representa as substituições de ordem i , pode ser separado em duas partes:

$$U_i = T_i + Q_i$$

onde o termo T_i é denominado termo conexo enquanto Q_i (obtido a partir do produto de operadores de cluster) é chamado termo desconexo.

Em (3.33), se p for igual ao número de orbitais ocupados, $|\psi\rangle$ conterá todas as substituições possíveis e, portanto, será a solução exata da equação de Schrödinger não relativística. Todavia, em virtude do custo computacional, isto não é factível na prática. O que se faz é incluir apenas alguns operadores de cluster de ordens mais baixas.

As amplitudes de cluster devem ser tais que a função de onda $|\psi\rangle$ seja uma solução da equação de Schrödinger:

$$He^T |\Phi_0\rangle = Ee^T |\Phi_0\rangle$$

multiplicando à esquerda por e^{-T} , temos:

$$e^{-T}He^T |\Phi_0\rangle = E|\Phi_0\rangle \quad (3.35)$$

Utilizando a expansão de Campbell-Hausdorff, (3.35) pode ser reescrita como:

$$\left\{ H + [H, T] + \frac{1}{2!}[[H, T], T] + \frac{1}{3!}[[[H, T], T], T] + \frac{1}{4!}[[[[H, T], T], T], T] \right\} |\Phi_0\rangle = E|\Phi_0\rangle \quad (3.36)$$

onde mostra-se [37] que os comutadores subsequentes se anulam.

O procedimento prático para se obter as equações para a energia e para as amplitudes de cluster consiste em truncar T para algum T_p com p pequeno e multiplicar (3.36) por $\langle \Phi_0 |$ e pelos determinantes substituídos até ordem p .

Em linhas gerais, esta é a idéia central do método de *coupled cluster*. O que se faz são diversas variações de aproximações, onde são incluídas apenas substituições duplas (CCD), ou substituições simples e duplas (CCSD), ou ainda substituições simples, duplas e triplas (CCSDT), assim como inclusão parcial de substituições triplas (CCSD(T)), entre outras.

Nesta dissertação utilizamos os métodos de Hartree-Fock (SCF) e MP2 para determinar as propriedades das moléculas isoladas. Para a energia de ligação dos dímeros, utilizamos vários métodos, desde SCF, passando por MP2, MP3, DQ-MP4, SDQ-MP4, MP4 até *coupled cluster* CCSD e CCSD(T).

3.4 Momento de Dipolo e Polarizabilidade

A definição clássica de momento de dipolo elétrico para um conjunto de n cargas é:

$$\mu_{cl} = \sum_{i=1}^n q_i \mathbf{r}_i \quad (3.37)$$

onde as cargas q_i possuem vetores posição \mathbf{r}_i . Quando submetidas a um campo externo uniforme \mathbf{E} , estas cargas possuem energia potencial dada por:

$$V = -\mathbf{E} \cdot \mu_{cl} \quad (3.38)$$

De forma similar, a definição quântica para o momento de dipolo elétrico de uma molécula com n elétrons e N núcleos é:

$$\boldsymbol{\mu} = - \sum_{i=1}^n \langle 0 | \mathbf{r}_i | 0 \rangle + \sum_{A=1}^N Z_A \mathbf{R}_A \quad (3.39)$$

onde o primeiro termo representa a contribuição quântica dos elétrons (carga -1) para o momento de dipolo, sendo o operador dipolo elétrico dado por uma soma de operadores de uma partícula, e o segundo termo a contribuição clássica dos núcleos (carga Z_A).

Analogamente a (3.38), considera-se o potencial gerado pelo campo \mathbf{E} como uma perturbação no sistema molecular:

$$\mathbf{H}^{(1)} = -\mathbf{E} \cdot \boldsymbol{\mu} \quad (3.40)$$

sendo a correção em primeira ordem para a energia do sistema $\langle 0 | \mathbf{H}^{(1)} | 0 \rangle$ dada por:

$$E^{(1)} = -\mathbf{E} \cdot \langle 0 | \boldsymbol{\mu} | 0 \rangle \quad (3.41)$$

onde $|0\rangle$ representa a função de onda eletrônica na ausência do campo \mathbf{E} .

Por outro lado, a polarizabilidade elétrica de uma molécula é definida como sendo a medida da capacidade que uma molécula possui, quando submetida a um campo elétrico

externo, de adquirir um momento de dipolo elétrico. Em outras palavras, é uma medida de quão grande é o deslocamento de cargas na molécula, e portanto de quão intenso é o dipolo elétrico induzido, quando ela é submetida a um campo elétrico externo, quer seja um campo gerado por um aparato experimental ou mesmo por outra molécula.

Fazendo uso do teorema de Hellmann-Feynman [26], podemos relacionar a variação da energia \mathcal{E} da molécula com respeito ao campo E , com o momento de dipolo:

$$\frac{d\mathcal{E}}{dE} = -\langle \mu_z \rangle \quad (3.42)$$

onde \mathcal{E} é a energia da molécula submetida ao campo E e supomos, daqui em diante, o campo na direção z por simplicidade.

Expandindo a energia como função do campo em série de Taylor e tomando $E = 0$ (método do campo finito), temos:

$$\mathcal{E}(E) = \mathcal{E}_0 + \left. \frac{d\mathcal{E}}{dE} \right|_{E=0} E + \frac{1}{2} \left. \frac{d^2\mathcal{E}}{dE^2} \right|_{E=0} E^2 + \frac{1}{3!} \left. \frac{d^3\mathcal{E}}{dE^3} \right|_{E=0} E^3 + \dots \quad (3.43)$$

Podemos então escrever o valor esperado do momento de dipolo como:

$$\langle \mu_z \rangle = - \left. \frac{d\mathcal{E}}{dE} \right|_{E=0} - \left. \frac{d^2\mathcal{E}}{dE^2} \right|_{E=0} E - \frac{1}{2} \left. \frac{d^3\mathcal{E}}{dE^3} \right|_{E=0} E^2 + \dots \quad (3.44)$$

Sabemos também que a magnitude do dipolo pode ser expressa em termos das polarizabilidades da molécula:

$$\langle \mu_z \rangle = \mu_{0z} + \alpha_{zz} E + \frac{1}{2} \beta_{zzz} E^2 + \dots \quad (3.45)$$

onde β_{zzz} é a primeira hiperpolarizabilidade da molécula.

De onde identificamos:

$$\mu_{0z} = - \left. \frac{d\mathcal{E}}{dE} \right|_{E=0}$$

$$\alpha_{zz} = - \left. \frac{d^2\mathcal{E}}{dE^2} \right|_{E=0}$$

$$\beta_{zzz} = - \left. \frac{d^3\mathcal{E}}{dE^3} \right|_{E=0}$$

Assim, podemos reescrever (3.43) como:

$$\mathcal{E}(E) = \mathcal{E}_0 - \mu_{0z} E - \frac{1}{2} \alpha_{zz} E^2 - \frac{1}{3!} \beta_{zzz} E^3 - \dots \quad (3.46)$$

Como o campo externo funciona como uma perturbação para a molécula, e esta perturbação é linear em E , podemos obter, via teoria de perturbação, uma expressão para a energia da molécula também como uma série de potências em E :

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}^{(0)} + \langle 0 | \mathbf{H}^{(1)} | 0 \rangle + \sum_{n \neq 0} \frac{\langle 0 | \mathbf{H}^{(1)} | n \rangle \langle n | \mathbf{H}^{(1)} | 0 \rangle}{\mathcal{E}_0 - \mathcal{E}_n} + \dots \quad (3.47)$$

Mas, conforme (3.40), $\mathbf{H}^{(1)} = -\mu_z E$, então (3.47) fica:

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}^{(0)} - \langle 0 | \mu_z | 0 \rangle E - \sum_{n \neq 0} \frac{\langle 0 | \mu_z | n \rangle \langle n | \mu_z | 0 \rangle}{\mathcal{E}_n - \mathcal{E}_0} E^2 + \dots \quad (3.48)$$

Portanto, comparando (3.46) e (3.48), temos:

$$\mu_{0z} = \langle 0 | \mu_z | 0 \rangle \quad (3.49)$$

que concorda com (3.39).

E, para a polarizabilidade, temos:

$$\alpha_{zz} = 2 \sum_{n \neq 0} \frac{|\langle 0 | \mu_z | n \rangle|^2}{\Delta_{n0}} \quad (3.50)$$

onde $\Delta_{n0} = \mathcal{E}_n - \mathcal{E}_0$.

A polarizabilidade possui dois índices porque é um tensor de segunda ordem, ou uma matriz, de forma que se aplicamos um campo na direção z , como assumido acima, podemos ter um dipolo induzido com componentes nas direções x , y e z com intensidades $\alpha_{xz}E$, $\alpha_{yz}E$ e $\alpha_{zz}E$ respectivamente.

3.5 Energia de Interação, BSSE e Counterpoise

Fazendo uso dos métodos abordados anteriormente, podemos calcular a energia molecular total tanto de uma molécula quanto de aglomerados moleculares maiores. No nosso caso, calculamos a energia eletrônica de interação dos complexos acetonitrila:água e TMA:água⁴.

A expressão para a energia de interação entre duas moléculas (A e B) que interagem para formar o complexo ($A \cdots B$) é dada por:

$$E_{int} = E(A \cdots B) - [E(A) + E(B)] \quad (3.51)$$

⁴Os resultados relativos às ligações de hidrogênio encontram-se nas seções 4.5.1 e 4.5.2.

onde $E(A \cdots B)$ é a energia do complexo $A \cdots B$, $E(A)$ é a energia da molécula A e $E(B)$ é a energia da molécula B .

Entretanto, para que o erro nas energias das moléculas e do dímero não torne absurdo o valor da energia de ligação (uma vez que ela é de ordem de grandeza menor que as energias totais das partes e do dímero), devemos obter todas as energias em questão a partir de um mesmo conjunto de funções base, de modo que os erros sejam provenientes de mesmos fatores e que portanto possam se cancelar.

De fato, ao calcularmos a energia do complexo utilizamos um conjunto de funções base maior que os conjuntos utilizados para os cálculos das partes constituintes, ou seja, no dímero existem funções centradas em todos os átomos de ambas as moléculas possibilitando aos elétrons de A ocuparem parcialmente os orbitais de B e vice-versa. Tal liberdade não existe no cálculo das partes constituintes isoladas, de forma que as energias para cada uma das moléculas será mais baixa no dímero que nas partes separadas. Desta forma, o complexo possuirá uma energia de estabilização artificialmente mais baixa devido unicamente ao maior conjunto de funções base. Esse erro ocasionado pela diferença no conjunto de funções base é usualmente denominado *erro de superposição de conjuntos de funções base*, cuja sigla em inglês é *BSSE* [44]. Fica então evidente que BSSE é um erro proveniente da questão prática de termos que trabalhar com um número finito de funções base pois, se trabalhássemos com um conjunto completo, obteríamos as energias exatas e não teríamos nenhum erro associado a elas.

Para contornar esse problema, propôs-se então calcular as energias das moléculas separadas com o mesmo conjunto de funções base que se utiliza no dímero. Cada molécula separada terá, além de seus orbitais, os orbitais relativos à outra molécula, centrados nas posições que eles ocupam no dímero, embora os átomos aos quais eles se referem não estejam presentes. Esse método, denominado de correção de *counterpoise* [44], é bastante intuitivo e os orbitais extras que são adicionados às funções base de uma das moléculas são geralmente chamados de orbitais fantasmas (*ghosts*).

Assim, a energia de ligação para o dímero, calculada com correção de counterpoise é dada por:

$$E_{int}^d = E(A \cdots B)_{A \cdots B} - [E(A)_{A \cdots B} + E(B)_{A \cdots B}] \quad (3.52)$$

onde o sobrescrito d significa que os conjuntos de funções base utilizados são os referentes ao dímero.

Por outro lado, sem esta correção, temos:

$$E_{int}^m = E(A \cdots B)_{A \cdots B} - [E(A)_A + E(B)_B] \quad (3.53)$$

onde o sobrescrito m indica que os conjuntos de funções base utilizados são os relativos a cada molécula.

Então para calcularmos o erro associado com a superposição de conjuntos de funções base (BSSE) basta subtrairmos (3.53) de (3.52):

$$BSSE = E_{int}^d - E_{int}^m \quad (3.54)$$

Portanto, podemos calcular a energia de ligação entre duas moléculas, assim como ter uma estimativa do erro cometido por BSSE.

A análise de métodos que procuram eliminar *a priori* o erro de superposição de bases, assim como a avaliação quanto a correção e eficiência dos métodos computacionais mais utilizados para tratar BSSE é realizada em Gutowski e Chalasinski [45]. No artigo [46] também encontramos uma ampla discussão a respeito do método de counterpoise, com a apresentação de evidências de que este método é rigorosamente correto, além de críticas recentes e maneiras de se evitar BSSE. Além destes tipos de estudo em [47] encontramos análises de convergência da energia de interação a medida que se melhora os conjuntos de funções base, tanto para o método de campo autoconsistente (SCF) quanto para teoria de perturbação de Møller-Plesset.

Capítulo 4

Resultados

Nesse capítulo apresentamos todos os resultados obtidos nos cálculos realizados para as quatro moléculas analisadas separadamente e também para as ligações de hidrogênio de acetonitrila:água e TMA:água. Adicionalmente, embora este seja um trabalho teórico, acompanhamos as medidas do espectro infravermelho experimental da acetonitrila em fase gasosa. Tal espectro é apresentado e comparado com nosso melhor resultado teórico.

O estudo da geometria e propriedades das moléculas $\text{NC}(\text{CH}_3)$, $\text{PC}(\text{CH}_3)$, $\text{NCC}(\text{CH}_3)_3$ e $\text{PCC}(\text{CH}_3)_3$ foi feito nos níveis de cálculo Hartree-Fock (HF) e teoria de perturbação de Møller-Plesset de segunda ordem (MP2). Para ambos os casos utilizamos cinco conjuntos de funções base (STO-3G, 6-31G, 6-31+G*, 6-31++G* e 6-311++G*) a fim de analisarmos os resultados a medida que melhorávamos tais conjuntos.

Para os complexos $\text{NC}(\text{CH}_3):\text{H}_2\text{O}$ e $\text{NCC}(\text{CH}_3)_3:\text{H}_2\text{O}$, realizamos cálculos MP2 e, por se tratar de ligações de hidrogênio, adicionamos mais uma função de polarização, utilizando apenas o conjunto de funções base 6-311++G**. Todos os cálculos foram realizados no programa Gaussian 98 [48].

4.1 Acetonitrila

Embora a acetonitrila seja uma molécula de grande interesse em física e química várias de suas propriedades não foram estudadas teoricamente. Do ponto de vista experimental são conhecidos seu espectro rotacional, seu dipolo e sua polarizabilidade. O espectro na região UV-Vis é de pouco interesse pois a acetonitrila é um líquido transparente. Seu espectro na região do infravermelho é conhecido na fase líquida e neste trabalho realizamos

medidas em fase gasosa.

Assim, realizamos cálculos das propriedades estruturais, espectroscópicas e elétricas da acetonitrila em nível *ab initio*. Este estudo tem interesse *per se* mas também como referência para outros sistemas estudados, como os fosfoalcinos onde resultados experimentais e teóricos não estão disponíveis.

Nesta seção apresentamos e discutimos os resultados obtidos para a molécula acetonitrila ($\text{NC}(\text{CH}_3)$) assim como comparamos nossos melhores resultados com valores experimentais. A identificação da estrutura molecular pode ser feita através das figuras 4.1 e 4.2.

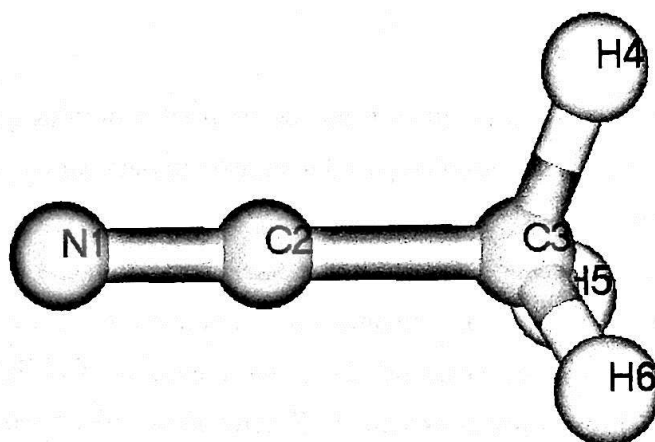


Figura 4.1: Estrutura da molécula de acetonitrila $\text{NC}(\text{CH}_3)$.

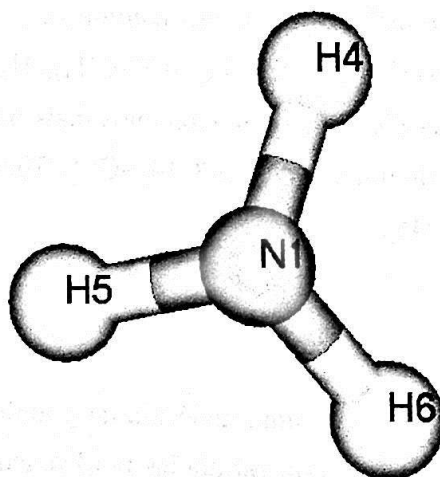


Figura 4.2: Molécula de acetonitrila $\text{NC}(\text{CH}_3)$ vista pela direção $\text{N1}-\text{C2}$.

HF	STO-3G	6-31G	6-31+G*	6-31++G*	6-311++G*
N1≡C2	1.154	1.146	1.136	1.136	1.130
C2-C3	1.486	1.458	1.469	1.469	1.466
C3-H4(5,6)	1.088	1.082	1.082	1.082	1.082
C2-C3-H4(5,6)	110.0	110.3	109.7	109.7	109.8

Tabela 4.1: Distâncias interatômicas da molécula de acetonitrila NC(CH₃), obtidas em nível de cálculo HF. Valores em Å e graus.

MP2	STO-3G	6-31G	6-31+G*	6-31++G*	6-311++G*
N1≡C2	1.225	1.200	1.181	1.181	1.174
C2-C3	1.509	1.478	1.465	1.465	1.462
C3-H4(5,6)	1.105	1.097	1.092	1.092	1.091
C2-C3-H4(5,6)	110.0	110.4	109.9	109.9	110.0

Tabela 4.2: Distâncias interatômicas da molécula de acetonitrila NC(CH₃), obtidas em nível de cálculo MP2. Valores em Å e graus.

4.1.1 Geometria e Espectro Rotacional

A geometria de equilíbrio da acetonitrila foi obtida mediante cálculos do tipo HF e MP2 com cinco conjuntos de funções base. Os resultados encontram-se nas tabelas 4.1 e 4.2.

Analisando as tabelas 4.1 e 4.2, verificamos que a medida que melhoramos o conjunto de funções base ocorre uma diminuição da ligação N1≡C2, tanto nos cálculos SCF quanto nos MP2. Esse comportamento já poderia ser esperado pois, em se tratando de uma ligação tripla, e portanto curta, melhores conjuntos de funções base devem fornecer menores distâncias. Porém, se comparamos dois cálculos feitos com mesmo conjunto de funções base, verificamos que o efeito de correlação eletrônica causa um aumento na distância desta ligação.

Na análise da distância da ligação C2-C3 verificamos que o efeito de correlação eletrônica diminui a medida que melhoramos o conjunto de funções base. As demais distâncias pouco variaram tanto com relação aos conjuntos de funções base quanto a correlação eletrônica. Valores experimentais para a geometria da acetonitrila foram encontrados na literatura [49] e são apresentados, na tabela 4.3, juntamente com os melhores valores teóricos obtidos. Comparando os valores da tabela 4.3, podemos concluir que nossos resultados estão em muito bom acordo com as medidas experimentais. O melhor modelo (MP2/6-

	MP2/6-311++G*	Experimental [49]
N1≡C2	1.174	1.159
C2-C3	1.462	1.468
C3-H4(5,6)	1.091	1.107
C2-C3-H4(5,6)	110.0	109.7

Tabela 4.3: Comparação entre o melhor valor teórico obtido e valores experimentais para geometria da molécula de acetonitrila NC(CH₃). Valores em Å e graus.

HF	STO-3G	6-31G	6-31+G*	6-31++G*	6-311++G*
I _A	159.695	162.340	161.080	161.040	161.437
I _B = I _C	9.041	9.280	9.290	9.290	9.350

Tabela 4.4: Constantes rotacionais para a molécula de acetonitrila NC(CH₃), obtidas em nível de cálculo HF. Valores em GHz.

311++G*) oferece resultados em muito boa concordância, embora a ligação tripla seja um pouco longa quando comparada com o resultado experimental. Obtivemos também resultados referentes às constantes rotacionais. Os valores obtidos encontram-se nas tabelas 4.4 e 4.5. Analisando as tabelas 4.4 e 4.5, vemos que a contribuição do efeito de correlação eletrônica para as constantes rotacionais é inversamente proporcional ao tamanho do conjunto de funções base, ou seja, quanto maior o conjunto de funções base menor a contribuição do efeito de correlação eletrônica. Tal comportamento é semelhante ao das distâncias de ligação, uma vez que as constantes rotacionais dependem dos momentos de inércia, que por sua vez dependem da geometria da molécula, conforme (2.14) e (2.31):

$$B \propto I^{-1} \propto r^{-2} \quad (4.1)$$

Na tabela 4.6 comparamos nosso melhor resultado para as constantes rotacionais com o valor obtido da geometria experimental [49]. A constante rotacional I_B = I_C está em excelente acordo com o resultado experimental enquanto a constante I_A tem seu valor

MP2	STO-3G	6-31G	6-31+G*	6-31++G*	6-311++G*
I _A	155.021	158.088	158.578	158.577	159.158
I _B = I _C	8.470	8.808	9.025	9.025	9.082

Tabela 4.5: Constantes rotacionais para a molécula de acetonitrila NC(CH₃), obtidas em nível de cálculo MP2. Valores em GHz.

	MP2/6-311++G*	Experimental [49]
I_A	159.158	153.887
$I_B = I_C$	9.082	9.125

Tabela 4.6: Melhores resultados obtidos para as constantes rotacionais e valores experimentais para a molécula de acetonitrila $\text{NC}(\text{CH}_3)$. Valores em GHz.

HF	STO-3G	6-31G	6-31+G*	6-31++G*	6-311++G*
E_{HF}	-130.2715424	-131.8652280	-131.9311731	-131.9312808	-131.9582547
E_{ZPE}	33.61	30.67	30.61	30.61	30.47

Tabela 4.7: Energias Totais e de Ponto Zero para a molécula de acetonitrila $\text{NC}(\text{CH}_3)$, obtidas em nível de cálculo HF. Energias Totais em a.u. e Energias de Ponto Zero em kcal/mol.

superestimado.

Além disso calculamos também as Energias Totais e de Ponto Zero. Os resultados estão nas tabelas 4.7 e 4.8. Os valores das Energias de Ponto Zero serão úteis no cálculo da correção de Ponto Zero para a energia de ligação do complexo acetonitrila:água, analisado na seção 4.5.1. A configuração de orbitais moleculares da acetonitrila é obtida como $1a_1^2 2a_1^2 3a_1^2 4a_1^2 5a_1^2 6a_1^2 7e^4 8a_1^2 9e^4$.

4.1.2 Espectros Infravermelho e Raman

Calculamos o espectro infravermelho para a acetonitrila em fase gasosa. Os valores das frequências vibracionais calculadas nos níveis HF e MP2 são mostrados nas tabelas 4.9 e 4.10 e as respectivas intensidades são apresentadas entre parênteses. Como todos os modos são ativos no infravermelho não há necessidade de uma análise Raman experimental.

É sabido que a energia de correlação aumenta nos processos de dissociação. Por esta razão as frequências de vibração em geral são maiores que aquelas medidas experimentalmente. Assim, tem sido uma prática comum escalar as frequências calculadas por

MP2	STO-3G	6-31G	6-31+G*	6-31++G*	6-311++G*
E_{MP2}	-130.4836470	-132.1651976	-132.3453603	-132.3457085	-132.3900056
E_{ZPE}	30.85	28.39	28.63	28.62	28.54

Tabela 4.8: Energias Totais e de Ponto Zero para a molécula de acetonitrila $\text{NC}(\text{CH}_3)$, obtidas em nível de cálculo MP2. Energias Totais em a.u. e Energias de Ponto Zero em kcal/mol.

Simetria	STO-3G	6-31G	6-31+G*	6-31++G*	6-311++G*
1e*	438 (2.79)	415 (0.22)	423 (1.79)	422 (1.88)	426 (2.06)
1a ₁	1038 (5.86)	986 (10.87)	968 (8.72)	968 (8.74)	964 (8.23)
2e*	1257 (3.97)	1207 (4.33)	1172 (1.40)	1173 (1.54)	1169 (0.19)
2a ₁	1698 (0.21)	1595 (7.35)	1558 (0.47)	1558 (0.43)	1545 (0.41)
3e*	1784 (12.50)	1632 (31.09)	1614 (19.74)	1615 (20.23)	1610 (21.81)
3a ₁	2766 (6.46)	2560 (13.65)	2607 (16.19)	2606 (16.20)	2595 (17.46)
4a ₁	3568 (0.44)	3214 (4.75)	3234 (5.46)	3234 (5.67)	3217 (7.43)
4e*	3743 (7.17)	3297 (7.08)	3314 (6.40)	3314 (7.47)	3294 (11.33)

Tabela 4.9: Freqüências vibracionais e intensidades para a molécula de acetonitrila NC(CH₃), obtidas em nível de cálculo HF com cinco conjuntos distintos de funções base. Freqüências em cm⁻¹ e intensidades em KM/mol. * Modos duplamente degenerados.

Simetria	STO-3G	6-31G	6-31+G*	6-31++G*	6-311++G*
1e*	349 (0.85)	295 (0.08)	329 (0.19)	330 (0.21)	351 (0.14)
1a ₁	938 (0.54)	908 (2.17)	937 (1.94)	937 (1.94)	934 (1.86)
2e*	1178 (2.20)	1116 (3.03)	1081 (2.29)	1080 (2.12)	1076 (3.22)
2a ₁	1591 (0.26)	1498 (5.46)	1461 (3.26)	1461 (3.20)	1445 (4.17)
3e*	1693 (8.85)	1552 (24.38)	1523 (24.66)	1522 (24.57)	1515 (26.82)
3a ₁	2134 (32.38)	2119 (1.62)	2216 (0.01)	2216 (0.01)	2209 (0.01)
4a ₁	3375 (0.00)	3080 (5.24)	3119 (3.11)	3118 (3.26)	3101 (3.42)
4e*	3550 (1.08)	3166 (9.13)	3214 (1.00)	3213 (1.43)	3196 (1.46)

Tabela 4.10: Freqüências vibracionais e intensidades para a molécula de acetonitrila NC(CH₃), obtidas em nível de cálculo MP2 com cinco conjuntos distintos de funções base. Freqüências em cm⁻¹ e intensidades em KM/mol. * Modos duplamente degenerados.

	STO-3G	6-31G	6-31+G*	6-31++G*	6-311++G*
<constante>	0.899	0.899	0.917	0.917	0.922

Tabela 4.11: Valores das constantes médias obtidas para cada um dos cinco conjuntos de funções base para a molécula de acetonitrila $\text{NC}(\text{CH}_3)$. Valores adimensionais.

um número menor que 1.0 [50], [51], [52]. Tipicamente este fator de escala é 0.8 – 0.9. Aproveitamos então para obter este fator de escala para o modelo HF e MP2 usados aqui para a acetonitrila.

$$\nu_{MP2} = \nu_{HF} \cdot \langle \text{constante} \rangle_{base} \quad (4.2)$$

onde a constante média de proporcionalidade depende do conjunto de funções base em que o cálculo foi realizado. Na tabela 4.11 apresentamos os valores das constantes médias obtidas para cada conjunto de funções base utilizados.

Determinamos todos os modos vibracionais referentes às frequências das tabelas 4.9 e 4.10. As figuras de 4.3 a 4.10 ilustram os respectivos modos vibracionais.

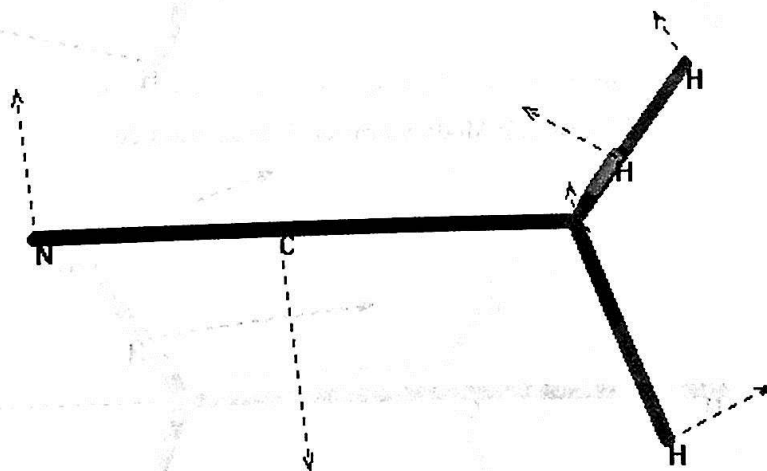
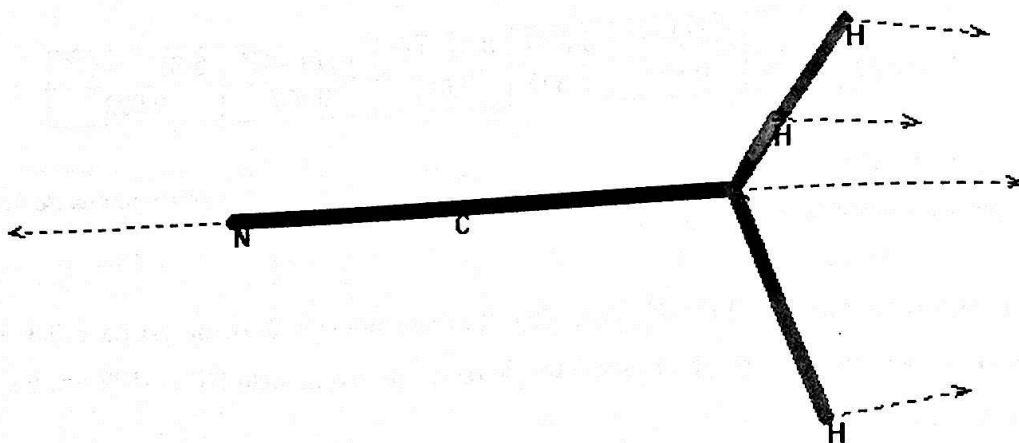
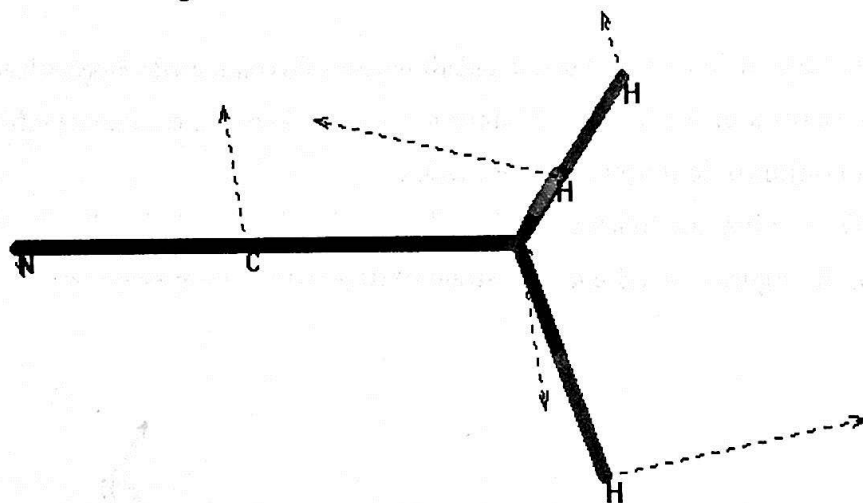
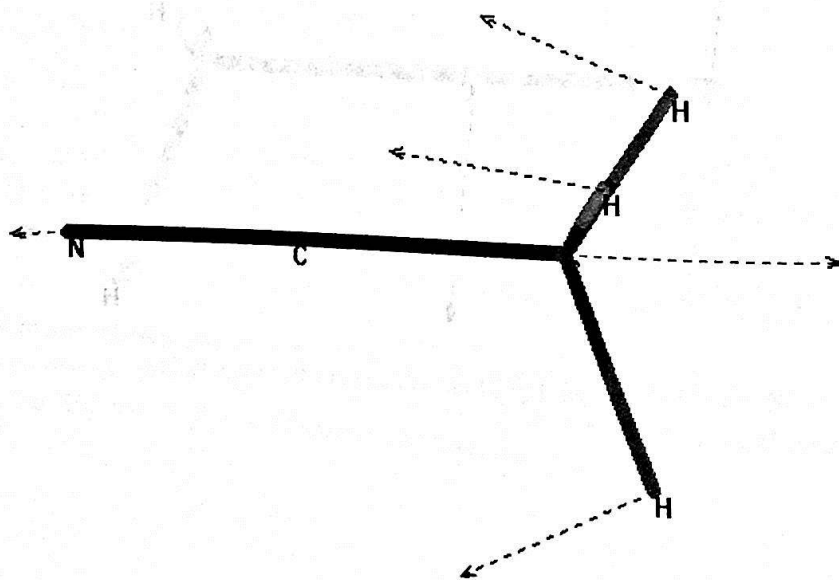


Figura 4.3: Modo vibracional de simetria 1e.

Figura 4.4: Modo vibracional de simetria $1a_1$.Figura 4.5: Modo vibracional de simetria $2e$.Figura 4.6: Modo vibracional de simetria $2a_1$.

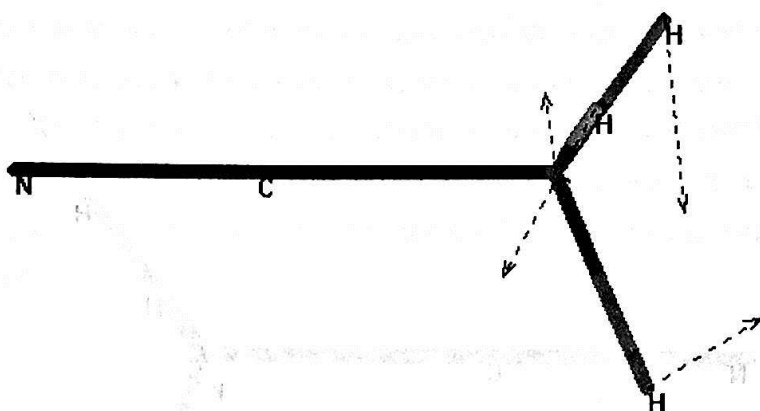


Figura 4.7: Modo vibracional de simetria 3e.

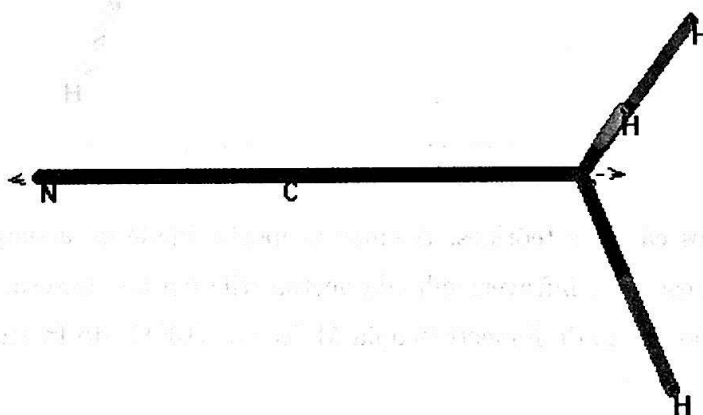


Figura 4.8: Modo vibracional de simetria 3a₁.

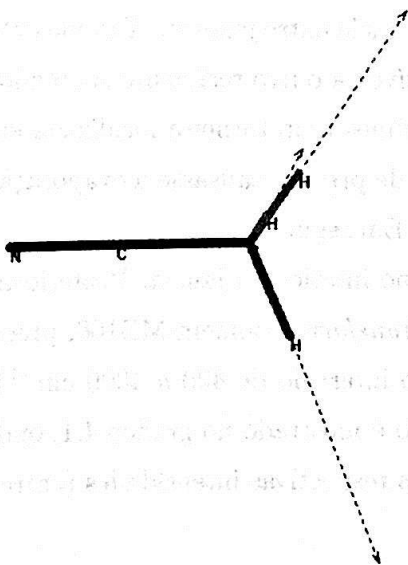


Figura 4.9: Modo vibracional de simetria 4a₁.

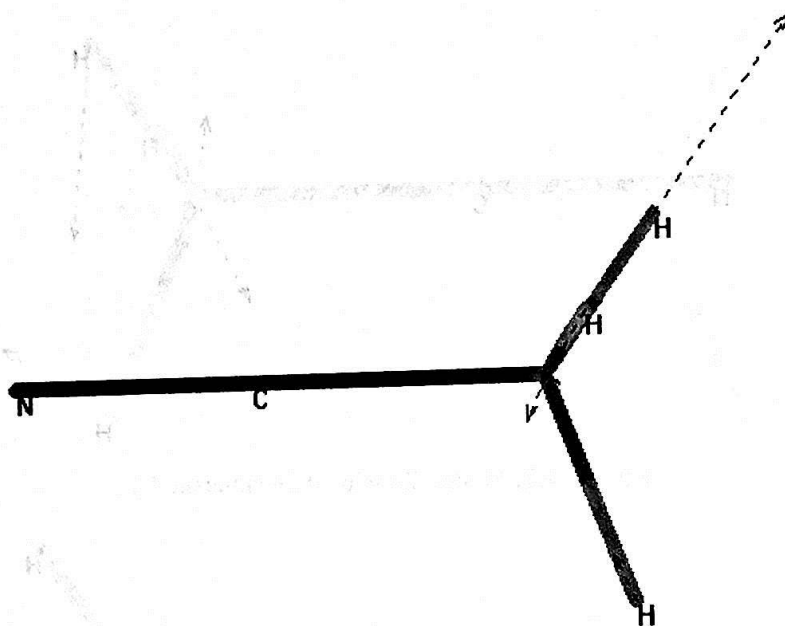


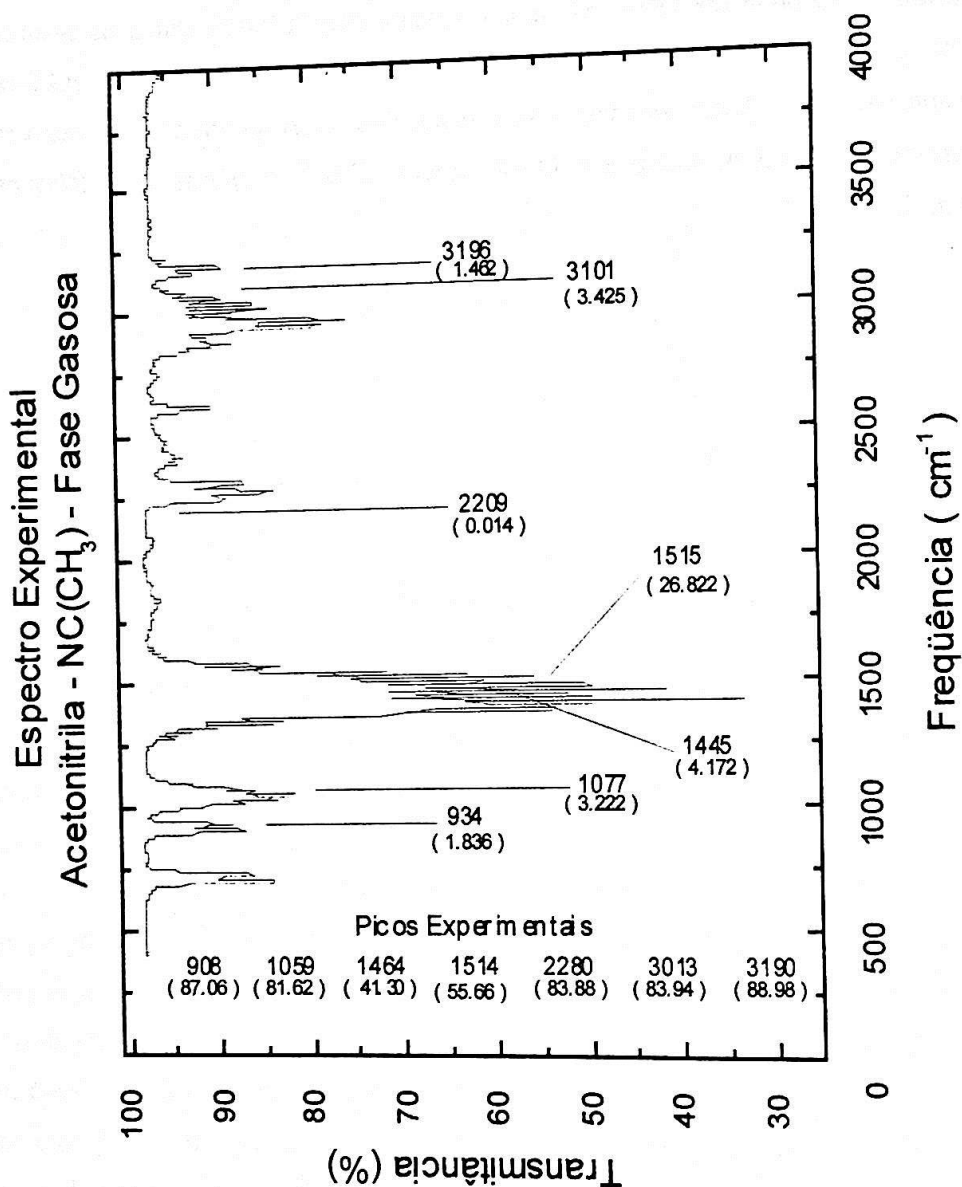
Figura 4.10: Modo vibracional de simetria 4e.

Além dos cálculos teóricos, tivemos a oportunidade de acompanhar as medidas experimentais do espectro infravermelho da acetona em fase gasosa. As medidas foram realizadas no Laboratório de Espectroscopia Molecular (LEM) do Instituto de Química da USP (IQUSP).

Para a realização do experimento utilizamos um recipiente acondicionador com janelas de cristal KRS5 (material que não absorve na região do espectro de interesse) com caminho ótico de 10 cm (distância entre janelas). Fizemos vácuo neste recipiente e o conectamos, mediante um tubo flexível, a outro recipiente contendo acetona líquida. Mantendo o tubo flexível dobrado, abrimos uma torneira localizada entre a janela e o tubo, de forma a fazer com que a diferença de pressão causasse a evaporação e sucção do vapor da acetona para dentro da janela. Em seguida, fechamos a torneira e obtivemos a acetona, em fase gasosa, acondicionada no interior da janela. Posteriormente posicionamos a janela em aparelho do tipo *Fourier Transform* (Bomem-MB100, precisão de 4 cm^{-1}) e medimos 128 acumulações (varreduras no intervalo de 400 a 4000 cm^{-1}), levando aproximadamente 15 minutos. O resultado obtido é mostrado no gráfico 4.1, onde apresentamos as posições das frequências vibracionais e as respectivas intensidades (entre parênteses) calculadas no nível MP2/6-311++G*.

Embora vários outros picos estejam presentes no gráfico 4.1 (devidos a transições rotacionais entre outros motivos), há picos em torno de todos os valores calculados e com

intensidades que seguem uma hierarquia concordante com as intensidades obtidas teoricamente. Então, como pode ser visto, há uma excelente concordância entre os resultados teóricos e experimentais. A primeira transição calculada em torno de 350 cm^{-1} está fora do limite do espectrômetro. Assim são vistas sete transições, correspondendo a quatro transições de simetria a_1 e três de simetria e . O estiramento $C \equiv N$ é calculado em 2209 cm^{-1} e medido em 2280 cm^{-1} .



Obs.: O primeiro pico teórico (351 cm^{-1}) está fora da região de medida experimental.

Gráfico 4.1: Espectro infravermelho experimental da molécula acetonitrila ($\text{NC}(\text{CH}_3)$) em fase gasosa. Os números indicam as posições dos picos calculados teoricamente, assim como as respectivas intensidades são apresentadas entre parênteses. Na parte inferior são indicados os picos experimentais, aos quais devem corresponder os picos calculados teoricamente.

	STO-3G	6-31G	6-31+G*	6-31++G*	6-311++G*
$\mu(HF)$	3.10	4.13	4.20	4.20	4.18
$\mu(MP2)$	3.12	4.28	4.30	4.30	4.28

Tabela 4.12: Momentos de dipolo da molécula de acetonitrila $NC(CH_3)$, obtidos em nível de cálculo HF e MP2. Valores em Debye.

6-311++G*	HF
N1	-0.39
C2	0.35
C3	-0.78
H4(5,6)	0.27

Tabela 4.13: Distribuição de carga por sítio para a molécula de acetonitrila $NC(CH_3)$, obtida em nível HF. Valores em unidades atômicas.

4.1.3 Momentos de Dipolo, Quadrupolo e Polarizabilidade

Em virtude de sua importância na compreensão de interações intermoleculares, quer seja num líquido ou em ligações de hidrogênio, calculamos os momentos de dipolo, quadrupolo e também as polarizabilidades da acetonitrila. Nas tabelas 4.12 e 4.13 mostramos os valores de momento de dipolo e de distribuição de carga por sítio obtidos no nível HF/MP2 e HF, respectivamente. Embora carga não seja uma grandeza física observável, apresentamos a distribuição de cargas por sítio por sua relevância para o cálculo do momento de dipolo da molécula. O resultado da tabela 4.13 mostra também o quão negativo é o átomo de nitrogênio. Este sítio se torna um aceitador de prótons, permitindo a ligação de hidrogênio. Comparamos os melhores valores obtidos para o dipolo tanto com cálculo do tipo HF quanto MP2 com o valor experimental [49] na tabela 4.14. Nas tabelas 4.15 e 4.16 apresentamos os resultados de momento de quadrupolo.

Outro resultado que obtivemos, importante para espectroscopia Raman e Rayleigh, são as polarizabilidades médias (α_{avg}) e anisotrópicas (α_{anis}). Seus valores são apresentados

	HF/6-311++G*	MP2/6-311++G*	Experimental [49]
μ	4.18	4.28	3.92

Tabela 4.14: Comparação entre os melhores valores teóricos e o valor experimental para o momento de dipolo da molécula de acetonitrila $NC(CH_3)$. Valores em Debye.

HF	STO-3G	6-31G	6-31+G*	6-31++G*	6-311++G*
$\Theta_{xx}=\Theta_{yy}$	-3.510	-3.832	-3.445	-3.450	-3.488
Θ_{zz}	7.019	7.663	6.891	6.900	6.977

Tabela 4.15: Momentos de quadrupolo da molécula de acetonitrila NC(CH₃), obtidos em nível de cálculo HF. Valores em Debye-Å.

MP2	STO-3G	6-31G	6-31+G*	6-31++G*	6-311++G*
$\Theta_{xx}=\Theta_{yy}$	-3.397	-3.630	-3.283	-3.286	-3.324
Θ_{zz}	6.794	7.259	6.565	6.572	6.647

Tabela 4.16: Momentos de quadrupolo da molécula de acetonitrila NC(CH₃), obtidos em nível de cálculo MP2. Valores em Debye-Å.

HF	STO-3G	6-31G	6-31+G*	6-31++G*	6-311++G*
α_{\parallel}	19.04	32.17	34.76	34.85	34.98
α_{\perp}	7.94	16.17	18.99	19.28	19.48
α_{avg}	11.64	21.50	24.25	24.47	24.65
α_{anis}	11.10	16.00	15.77	15.57	15.50

Tabela 4.17: Polarizabilidades da molécula de acetonitrila NC(CH₃), obtidas em nível de cálculo HF. Valores em a.u..

MP2	STO-3G	6-31G	6-31+G*	6-31++G*	6-311++G*
α_{\parallel}	18.82	32.10	36.60	36.70	36.63
α_{\perp}	8.10	16.79	19.86	20.25	20.49
α_{avg}	11.67	21.89	25.44	25.73	25.87
α_{anis}	10.72	15.31	16.74	16.45	16.14

Tabela 4.18: Polarizabilidades da molécula de acetonitrila NC(CH₃), obtidas em nível de cálculo MP2. Valores em a.u..

	α_{avg}
MP2/6-311++G*	25.87
Referência [49]	29.70
Referência [53]	30.24

Tabela 4.19: Comparação entre valores experimentais e o melhor resultado teórico para a polarizabilidade média da molécula de acetonitrila $\text{NC}(\text{CH}_3)$. Valores em a.u..

6-311++G*	HF ($\times 10^{-2}$)	MP2 ($\times 10^{-2}$)
ρ_n	4.966	4.894
ρ_p	2.546	2.508
ρ_c	5.226	5.145

Tabela 4.20: Grau de depolarização da luz no espalhamento Rayleigh para a molécula de acetonitrila $\text{NC}(\text{CH}_3)$, obtido em nível de cálculo HF e MP2 (6-311++G*). Valores adimensionais.

nas tabelas 4.17 e 4.18.

Encontramos dois valores experimentais para a polarizabilidade média [49] e [53] e os comparamos com o nosso melhor resultado na tabela 4.19.

Com os valores das tabelas 4.17 e 4.18, calculamos o grau de depolarização da luz no espalhamento Rayleigh, para luz normal, linearmente polarizada e circularmente polarizada. Os resultados obtidos nos métodos HF e MP2, com nosso melhor conjunto de funções base (6-311++G*), são apresentados na tabela 4.20.

Além do grau de depolarização para o espalhamento Rayleigh, também o obtivemos para o espalhamento Raman. Os valores obtidos com os métodos HF e MP2 e com o conjunto de funções base 6-311++G*, para luz incidente linearmente polarizada, são apresentados na tabela 4.21. Como destacamos antes (seção 2.3), cada modo vibracional tem seu grau de depolarização.

Na tabela 4.21, ρ_p assume valor máximo para os modos vibracionais de simetria e

6-311++G*	1e	1a ₁	2e	2a ₁	3e	3a ₁	4a ₁	4e
ρ_p (HF)	0.7500	0.1252	0.7500	0.6785	0.7500	0.1928	0.0000	0.7500
ρ_p (MP2)	0.7500	0.1070	0.7500	0.6571	0.7500	0.2188	0.0006	0.7500

Tabela 4.21: Grau de depolarização da luz no espalhamento Raman para a molécula de acetonitrila $\text{NC}(\text{CH}_3)$, obtido em nível de cálculo HF e MP2 (6-311++G*). Valores adimensionais.

($\rho_p = \frac{3}{4}$). Isto se deve ao fato de que a polarizabilidade média (α_{avg}) não varia nos modos vibracionais que possuem esta simetria.

De um modo geral o modelo teórico aqui utilizado (MP2/6-311++G*) representa muito bem as propriedades conhecidas para a acetonitrila. Normalmente, para moléculas prolatas, as constantes $I_B = I_C$ são mais importantes [19] e estas são aqui calculadas com muito boa precisão. Os espectros infravermelho medido e calculado estão em excelente acordo. As propriedades elétricas também são bem descritas. O momento de dipolo é maior que o resultado experimental indicando que a acetonitrila é calculada muito iônica e que a distância $C \equiv N$ é um pouco longa. A polarizabilidade média é calculada como 26.0 a.u. em razoável concordância com os resultados experimentais disponíveis. É interessante notar que a polarizabilidade exhibe uma grande anisotropia, ocasionando grande depolarização da luz espalhada.

4.2 Trimetilacetona (TMA)

Nesta seção apresentamos os resultados obtidos para a molécula de TMA, $(\text{NCC}(\text{CH}_3)_3)$. Para identificar a estrutura molecular apresentamos as figuras 4.11 e 4.12.

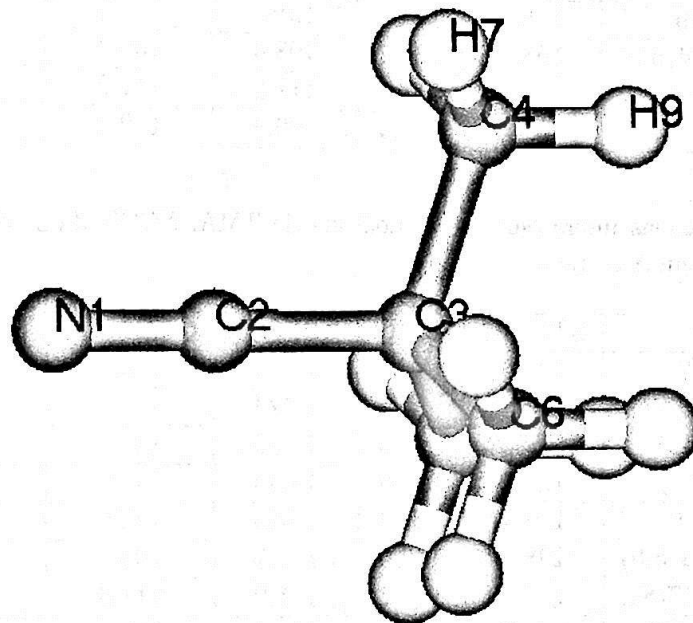


Figura 4.11: Estrutura da molécula de TMA, $\text{NCC}(\text{CH}_3)_3$.

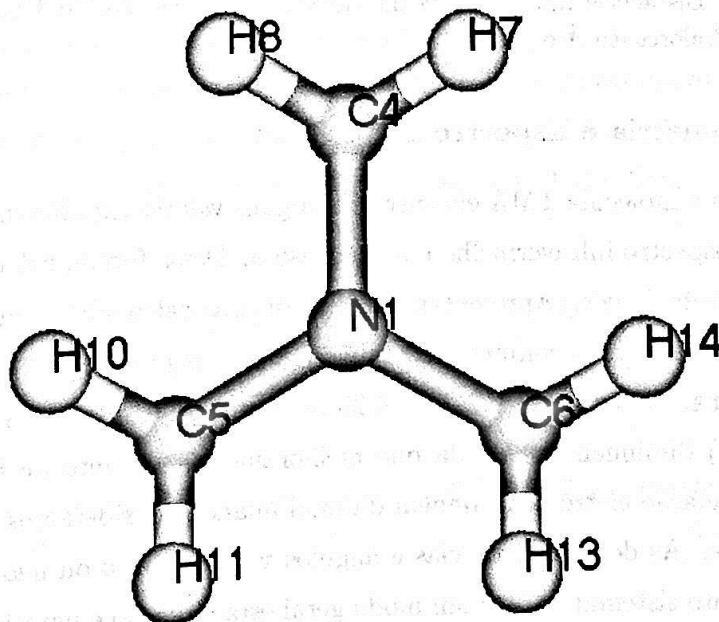


Figura 4.12: Estrutura da molécula de TMA, $\text{NCC}(\text{CH}_3)_3$, vista pela direção $\text{N1} \equiv \text{C2}$.

HF	STO-3G	6-31G	6-31+G*	6-31++G*	6-311++G*
N1≡C2	1.154	1.148	1.136	1.137	1.131
C2-C3	1.504	1.477	1.486	1.486	1.483
C3-C4(5,6)	1.554	1.543	1.538	1.538	1.537
C4-H7(8)	1.086	1.083	1.084	1.084	1.084
C4-H9	1.086	1.084	1.085	1.085	1.085
C2-C3-C4(5,6)	108.7	108.7	108.4	108.4	108.4
C3-C4-H7(8)	110.6	111.1	111.2	111.2	111.3
C3-C4-H9	109.6	109.4	109.4	109.4	109.6

Tabela 4.22: Distâncias interatômicas da molécula de TMA, $\text{NCC}(\text{CH}_3)_3$, obtidas em nível de cálculo HF. Valores em Å e graus.

MP2	STO-3G	6-31G	6-31+G*	6-31++G*	6-311++G*
N1≡C2	1.226	1.203	1.184	1.184	1.177
C2-C3	1.525	1.491	1.474	1.473	1.473
C3-C4(5,6)	1.572	1.556	1.535	1.535	1.536
C4-H7(8)	1.104	1.099	1.094	1.094	1.093
C4-H9	1.104	1.100	1.096	1.096	1.094
C2-C3-C4(5,6)	108.9	109.0	108.7	108.7	108.7
C3-C4-H7(8)	110.7	110.7	111.0	111.0	111.1
C3-C4-H9	109.6	109.2	109.2	109.2	109.3

Tabela 4.23: Distâncias interatômicas da molécula de TMA, $\text{NCC}(\text{CH}_3)_3$, obtidas em nível de cálculo MP2. Valores em Å e graus.

4.2.1 Geometria e Espectro Rotacional

Para a molécula TMA encontramos alguns valores experimentais para a geometria e também o espectro infravermelho em fase gasosa. Dessa forma, calculamos sua geometria e constantes rotacionais. Apresentamos as estruturas calculadas com dois métodos (HF e MP2) e os mesmos cinco conjuntos de funções base nas tabelas 4.22 e 4.23.

A análise das tabelas 4.22 e 4.23 mostra que as distâncias das ligações $\text{N1}\equiv\text{C2}$ e $\text{C3}-\text{C4}(5,6)$ diminuem a medida que melhoramos o conjunto de funções base e que o efeito de correlação eletrônica também diminui quando consideramos conjuntos de funções base melhores. As demais distâncias e ângulos variam pouco ou não apresentam nenhum comportamento sistemático. De um modo geral esta situação é parecida àquela encontrada para a acetonitrila. A distância $\text{C}\equiv\text{N}$ é essencialmente a mesma mas a distância $\text{C2}-\text{C3}$ é agora um pouco mais longa. Os valores experimentais obtidos para TMA são apresentados

	MP2/6-311++G*	Experimental [49]
$N1 \equiv C2$	1.177	1.159
$C2-C3$	1.473	1.495

Tabela 4.24: Comparação entre o melhor valor teórico obtido e valores experimentais para geometria da molécula de TMA, $NCC(CH_3)_3$. Valores em Å e graus.

HF	STO-3G	6-31G	6-31+G*	6-31++G*	6-311++G*
I_A	4.456	4.511	4.519	4.520	4.522
$I_B = I_C$	2.697	2.752	2.764	2.764	2.775

Tabela 4.25: Constantes rotacionais para a molécula de TMA, $NCC(CH_3)_3$, obtidas em nível de cálculo HF. Valores em GHz.

juntamente com o melhor resultado teórico na tabela 4.24. Comparando os valores da tabela , verificamos uma boa concordância entre nosso melhor resultado e os valores experimentais.

Calculamos as constantes rotacionais e as apresentamos nas tabelas 4.25 e 4.26. O comportamento das constantes rotacionais é semelhante ao das distâncias pois tais constantes dependem do momento de inércia e, portanto, da geometria molecular.

Por se tratar de uma molécula maior que a acetoneitrila, com os três grupos CH_3 fora do eixo $N1 \equiv C2 - C3$, temos um significativo aumento em seu momento de inércia e, conseqüentemente, uma considerável diminuição em suas constantes rotacionais.

Obtivemos também as Energias Totais e de Ponto Zero. Seus valores estão contidos nas tabelas 4.27 e 4.28. Os valores das Energias de Ponto Zero serão úteis no cálculo da correção de Ponto Zero para a energia de ligação do complexo TMA:água, analisado na seção 4.5.2.

MP2	STO-3G	6-31G	6-31+G*	6-31++G*	6-311++G*
I_A	4.354	4.452	4.543	4.543	4.540
$I_B = I_C$	2.574	2.656	2.731	2.731	2.737

Tabela 4.26: Constantes rotacionais para a molécula de TMA, $NCC(CH_3)_3$, obtidas em nível de cálculo MP2. Valores em GHz.

HF	STO-3G	6-31G	6-31+G*	6-31++G*	6-311++G*
E_{HF}	-246.0129176	-248.9221395	-249.0377896	-249.0379267	-249.0843370
E_{ZPE}	97.46	87.89	87.67	87.67	87.20

Tabela 4.27: Energias Totais e de Ponto Zero para a molécula de TMA, $NCC(CH_3)_3$, obtidas em nível de cálculo HF. Energias Totais em a.u. e Energias de Ponto Zero em kcal/mol.

MP2	STO-3G	6-31G	6-31+G*	6-31++G*	6-311++G*
E_{MP2}	-246.3837668	-249.5014055	-249.8554536	-249.8567126	-249.9408062
E_{ZPE}	90.81	82.86	83.30	83.27	82.66

Tabela 4.28: Energias Totais e de Ponto Zero para a molécula de TMA, $NCC(CH_3)_3$, obtidas em nível de cálculo MP2. Energias Totais em a.u. e Energias de Ponto Zero em kcal/mol.

4.2.2 Espectros Infravermelho e Raman

Nesta seção vamos discutir os resultados teóricos para o espectro infravermelho da TMA. Os valores das frequências vibracionais calculadas nos níveis HF e MP2 são mostrados nas tabelas 4.29 e 4.30, onde as respectivas intensidades são apresentadas entre parênteses.

As constantes médias que relacionam as frequências obtidas pelos métodos HF e MP2 também foram calculadas, conforme (4.2), e são apresentadas na tabela 4.31. Como pode ser visto, a razão v_{MP2}/v_{HF} é neste caso mais próxima de 1.0.

O espectro experimental para a TMA em fase gasosa já é existente [54] e encontra-se no Apêndice A.

O resultado experimental não demonstra uma clara indicação (*assignment*) dos modos vibracionais. TMA tem 15 átomos e, portanto, 39 modos vibracionais. Por sua semelhança com a acetonitrila é possível que alguns destes modos exibam frequências próximas. Ou seja, ao passar da acetonitrila para a TMA, algumas frequências não devem mudar muito. Este desdobramento deve ser pequeno em alguns modos pela semelhança entre $NC(CH_3)$ e $NCC(CH_3)_3$. De fato isto pode ser notado nas tabelas 4.29 e 4.30. No espectro experimental, transições abaixo de aproximadamente 400 cm^{-1} não são detectadas. Como pode ser visto no apêndice, nove frequências são claramente distinguíveis. No resultado teórico 26 frequências são mostradas, correspondendo aos 39 modos vibracionais. Destas, 5 frequências são previstas se situarem no limite $\lesssim 400\text{ cm}^{-1}$. A transição mais intensa experimentalmente (2986 cm^{-1}) é também a mais intensa calculada (3169 cm^{-1}) e corresponde a mais alta transição. No caso da acetonitrila existem apenas duas frequências

STO-3G	6-31G	6-31+G*	6-31++G*	6-311++G*
213 (7.00)	208 (8.14)	207 (10.60)	208 (10.54)	209 (10.18) [†]
231 (0.00)	238 (0.00)	240 (0.00)	241 (0.00)	242 (0.00)
279 (0.44)	295 (0.42)	301 (0.35)	302 (0.32)	302 (0.27) [†]
396 (0.59)	391 (0.34)	385 (1.15)	385 (1.16)	386 (1.06) [†]
416 (0.51)	417 (1.35)	404 (0.70)	404 (0.70)	403 (0.73)
658 (0.42)	645 (0.35)	640 (0.00)	641 (0.00)	643 (0.02) [†]
781 (3.33)	727 (4.60)	724 (4.36)	725 (4.33)	723 (4.03)
1043 (0.24)	949 (0.31)	945 (0.48)	945 (0.46)	942 (0.33)
1129 (3.33)	1025 (1.80)	1022 (0.97)	1022 (0.98)	1019 (1.28) [†]
1162 (0.00)	1087 (0.00)	1064 (0.00)	1064 (0.00)	1060 (0.00)
1250 (0.00)	1173 (0.38)	1156 (0.27)	1156 (0.28)	1153 (0.34) [†]
1502 (13.54)	1361 (11.97)	1356 (6.40)	1356 (6.44)	1351 (7.46) [†]
1517 (34.48)	1402 (28.18)	1386 (21.24)	1386 (21.31)	1382 (21.80)
1721 (0.06)	1570 (16.19)	1552 (8.81)	1552 (8.36)	1542 (8.27) [†]
1745 (0.05)	1600 (2.99)	1585 (1.75)	1585 (1.70)	1575 (1.71)
1817 (0.00)	1637 (0.00)	1619 (0.00)	1619 (0.00)	1611 (0.00)
1820 (0.32)	1645 (1.13)	1628 (0.52)	1628 (0.52)	1621 (0.60) [†]
1829 (5.60)	1658 (19.87)	1643 (15.45)	1643 (15.18)	1636 (15.68) [†]
1835 (3.59)	1672 (15.49)	1659 (11.47)	1659 (11.17)	1654 (11.15)
2749 (11.16)	2535 (17.52)	2586 (21.21)	2584 (21.29)	2572 (23.08)
3573 (1.20)	3197 (49.93)	3210 (53.42)	3209 (52.97)	3185 (51.90) [†]
3574 (0.28)	3204 (15.74)	3218 (20.03)	3217 (19.79)	3194 (20.37)
3758 (0.11)	3273 (7.21)	3276 (7.97)	3275 (7.35)	3250 (7.34) [†]
3759 (0.00)	3279 (0.00)	3283 (0.00)	3282 (0.00)	3257 (0.00)
3760 (0.66)	3281 (67.96)	3284 (73.75)	3283 (74.98)	3260 (83.97)
3762 (0.45)	3284 (83.20)	3289 (91.50)	3288 (93.94)	3264 (106.35) [†]

Tabela 4.29: Frequências vibracionais e intensidades para a molécula de TMA, $\text{NCC}(\text{CH}_3)_3$, obtidas em nível de cálculo HF com cinco conjuntos distintos de funções base. Frequências em cm^{-1} e intensidades em KM/mol . [†] Modos duplamente degenerados.

STO-3G	6-31G	6-31+G*	6-31++G*	6-311++G*
181 (4.43)	170 (5.75)	180 (7.27)	181 (7.24)	183 (6.79) [†]
224 (0.00)	232 (0.00)	230 (0.00)	228 (0.00)	227 (0.00)
262 (0.20)	282 (0.27)	294 (0.28)	296 (0.27)	290 (0.23) [†]
365 (0.18)	368 (0.08)	370 (0.38)	371 (0.41)	368 (0.35) [†]
385 (0.23)	390 (0.70)	388 (0.42)	388 (0.39)	384 (0.48)
572 (0.01)	563 (1.09)	579 (0.51)	579 (0.54)	578 (0.44) [†]
719 (0.66)	685 (1.26)	707 (1.23)	707 (1.21)	705 (1.10)
965 (0.26)	893 (0.32)	918 (0.64)	918 (0.62)	913 (0.91)
1055 (2.23)	965 (0.90)	979 (1.47)	979 (1.45)	973 (2.13) [†]
1088 (0.00)	1016 (0.00)	999 (0.00)	999 (0.00)	989 (0.00)
1171 (0.08)	1098 (0.69)	1085 (0.24)	1084 (0.25)	1074 (0.23) [†]
1397 (16.77)	1275 (11.85)	1278 (7.57)	1278 (7.54)	1266 (9.02) [†]
1407 (19.05)	1316 (12.11)	1312 (12.54)	1312 (12.37)	1300 (14.19)
1602 (0.35)	1470 (14.49)	1444 (22.50)	1444 (21.85)	1428 (24.55) [†]
1623 (0.08)	1498 (2.53)	1477 (3.07)	1477 (2.93)	1461 (3.41)
1719 (0.00)	1552 (0.00)	1521 (0.00)	1521 (0.00)	1506 (0.00)
1721 (0.22)	1560 (1.22)	1530 (0.72)	1529 (0.71)	1515 (1.10) [†]
1728 (3.56)	1572 (16.03)	1548 (21.50)	1546 (20.80)	1534 (21.35) [†]
1733 (3.45)	1585 (14.63)	1565 (18.54)	1563 (17.99)	1552 (17.71)
2100 (46.34)	2080 (1.80)	2179 (0.07)	2179 (0.07)	2171 (0.10)
3372 (0.67)	3056 (37.31)	3091 (36.07)	3090 (35.78)	3067 (31.41) [†]
3373 (3.50)	3059 (11.74)	3094 (13.51)	3093 (13.61)	3070 (12.28)
3554 (0.70)	3145 (8.01)	3182 (6.45)	3180 (6.25)	3160 (5.11) [†]
3555 (3.32)	3150 (0.00)	3186 (38.35)	3184 (38.86)	3164 (37.90)
3556 (0.00)	3151 (52.90)	3189 (0.00)	3187 (0.00)	3166 (0.00)
3558 (3.03)	3154 (65.67)	3192 (47.50)	3190 (48.78)	3169 (48.12) [†]

Tabela 4.30: Freqüências vibracionais e intensidades para a molécula de TMA, $\text{NCC}(\text{CH}_3)_3$, obtidas em nível de cálculo MP2 com cinco conjuntos distintos de funções base. Freqüências em cm^{-1} e intensidades em KM/mol . [†] Modos duplamente degenerados.

	STO-3G	6-31G	6-31+G*	6-31++G*	6-311++G*
<constante>	0.925	0.935	0.945	0.945	0.941

Tabela 4.31: Valores das constantes médias obtidas para cada um dos cinco conjuntos de funções base para a molécula de TMA, $\text{NCC}(\text{CH}_3)_3$. Valores adimensionais.

	STO-3G	6-31G	6-31+G*	6-31++G*	6-311++G*
$\mu(HF)$	3.31	4.32	4.38	4.38	4.36
$\mu(MP2)$	3.35	4.47	4.47	4.47	4.46

Tabela 4.32: Momentos de dipolo da molécula de TMA, $NCC(CH_3)_3$, obtidos em nível de cálculo HF e MP2. Valores em Debye.

6-311++G*	HF
N1	-0.28
C2	-0.92
C3	1.63
C4(5,6)	-0.93
H7(8,10,11,13,14)	0.26
H9(12,15)	0.27

Tabela 4.33: Distribuição de carga por sítio para a molécula de TMA, $NCC(CH_3)_3$, obtida em nível HF. Valores em unidades atômicas.

(correspondendo aos modos $4a_1$ e $4e$) que se situam acima de 3000 cm^{-1} . Como estas frequências estão associadas ao CH_3 , aparecem 6 frequências no caso do TMA.

4.2.3 Momentos de Dipolo, Quadrupolo e Polarizabilidade

Calculamos o momento de dipolo, distribuição de carga por sítio, momento de quadrupolo¹ e polarizabilidades da TMA. Na tabela 4.32 apresentamos os valores obtidos para o momento de dipolo calculado com cinco conjuntos distintos de funções base e com os métodos HF e MP2 e na tabela 4.33 apresentamos a distribuição de carga por sítio.

Comparando as tabelas 4.33 e 4.13, vemos que o átomo de nitrogênio é menos eletronegativo na TMA que na acetonitrila. Entretanto há uma considerável mudança no átomo de carbono da ligação $C \equiv N$, que se torna bem negativo. Este comportamento também será observado nas fosfinas (seções 4.3 e 4.4).

Os valores obtidos para os momentos de quadrupolo são apresentados nas tabelas 4.34 e 4.35. Como poderíamos esperar, estes valores dos quadrupolos são bem maiores que aqueles obtidos para a acetonitrila. Todavia, como antes exibem pouca dependência com a correlação eletrônica.

Os cálculos relativos às polarizabilidades médias (α_{avg}) e anisotrópicas (α_{anis})

¹Para o cálculo dos momentos de quadrupolo utilizamos a seguinte expressão: $\Theta_{jj} = 3(j^2 - r^2)$.

HF	STO-3G	6-31G	6-31+G*	6-31++G*	6-311++G*
$\Theta_{xx}=\Theta_{yy}$	-9.403	-12.002	-11.587	-11.598	-11.516
Θ_{zz}	18.806	24.005	23.174	23.196	23.031

Tabela 4.34: Momentos de quadrupolo da molécula de TMA, $NCC(CH_3)_3$, obtidos em nível de cálculo HF. Valores em Debye-Å.

MP2	STO-3G	6-31G	6-31+G*	6-31++G*	6-311++G*
$\Theta_{xx}=\Theta_{yy}$	-9.558	-12.250	-11.626	-11.641	-11.579
Θ_{zz}	19.115	24.500	23.253	23.282	23.159

Tabela 4.35: Momentos de quadrupolo da molécula de TMA, $NCC(CH_3)_3$, obtidos em nível de cálculo MP2. Valores em Debye-Å.

forneceram os resultados contidos nas tabelas 4.36 e 4.37. Comparada com a acetonitrila, a polarizabilidade média é agora bem maior uma vez que reflete o "volume" eletrônico. No entanto a polarizabilidade anisotrópica muda pouco.

Com os valores das tabelas 4.36 e 4.37, calculamos o grau de depolarização da luz no espalhamento Rayleigh, para luz normal, linearmente polarizada e circularmente polarizada. Os resultados obtidos nos métodos HF e MP2, com nosso melhor conjunto de funções base (6-311++G*), são apresentados na tabela 4.38.

Além do grau de depolarização para o espalhamento Rayleigh, também o obtivemos para o espalhamento Raman. Os valores obtidos com os métodos HF e MP2 e com o conjunto de funções base 6-311++G*, para luz incidente linearmente polarizada, são apresentados na tabela 4.39. Note que ρ_p assume valor máximo para os modos vibracionais de simetria e ($\rho_p = \frac{3}{4}$). Isto se deve ao fato de que a polarizabilidade média (α_{avg}) não varia nos modos vibracionais que possuem esta simetria.

HF	STO-3G	6-31G	6-31+G*	6-31++G*	6-311++G*
α_{xx}	24.54	46.75	52.32	52.82	53.66
α_{yy}	24.54	46.75	52.32	52.82	53.66
α_{zz}	35.47	61.44	66.18	66.67	66.84
α_{avg}	28.18	51.65	56.94	57.44	58.05
α_{anis}	10.92	14.69	13.86	13.85	13.18

Tabela 4.36: Polarizabilidades da molécula de TMA, $NCC(CH_3)_3$, obtidas em nível de cálculo HF. Valores em a.u..

MP2	STO-3G	6-31G	6-31+G*	6-31++G*	6-311++G*
α_{xx}	24.65	48.15	55.45	56.08	57.08
α_{yy}	24.69	48.24	55.53	56.16	57.15
α_{zz}	35.38	62.41	70.06	70.64	70.88
α_{avg}	28.24	52.93	60.35	60.96	61.70
α_{anis}	10.71	14.21	14.57	14.51	13.77

Tabela 4.37: Polarizabilidades da molécula de TMA, $NCC(CH_3)_3$, obtidas em nível de cálculo MP2. Valores em a.u..

6-311++G*	HF ($\times 10^{-3}$)	MP2 ($\times 10^{-3}$)
ρ_n	6.819	6.590
ρ_p	3.421	3.306
ρ_c	6.865	6.634

Tabela 4.38: Grau de depolarização da luz no espalhamento Rayleigh para a molécula de TMA, $NCC(CH_3)_3$, obtido em nível de cálculo HF e MP2 (6-311++G*). Valores adimensionais.

Simetria	ρ_p (HF)	ρ_p (MP2)	Simetria	ρ_p (HF)	ρ_p (MP2)
1e	0.7500	0.7500	14e	0.7500	0.7500
2	0.6934	0.7496	15	0.0800	0.1465
3e	0.7500	0.7500	16	0.7438	0.7500
4e	0.7500	0.7500	17e	0.7500	0.7500
5	0.4902	0.4588	18e	0.7500	0.7500
6e	0.7500	0.7500	19	0.5708	0.7466
7	0.0013	0.0018	20	0.1554	0.1568
8	0.2242	0.1402	21e	0.7500	0.7500
9e	0.7500	0.7500	22	0.0018	0.0004
10	0.7487	0.7495	23e	0.7500	0.7500
11e	0.7500	0.7500	24	0.7499	0.7442
12e	0.7500	0.7500	25	0.7390	0.7499
13	0.1939	0.2563	26e	0.7500	0.7500

Tabela 4.39: Grau de depolarização da luz no espalhamento Raman para a molécula de TMA, $NCC(CH_3)_3$, obtido em nível de cálculo HF e MP2 (6-311++G*). Valores adimensionais.

4.3 Fosfina

Ligações triplas envolvendo fósforo e carbono têm despertado grande interesse na Química atual [55]. Entre estes sistemas a fosfina ($PC(CH_3)$) ocupa uma posição de destaque por sua importância e relativa simplicidade. Esta simplicidade permite o estudo teórico no nível *ab initio* usando modelos rigorosos.

Nesta seção apresentamos os resultados teóricos obtidos para a molécula de fosfina $PC(CH_3)$. Inicialmente, as figuras 4.13 e 4.14 identificam sua estrutura molecular.

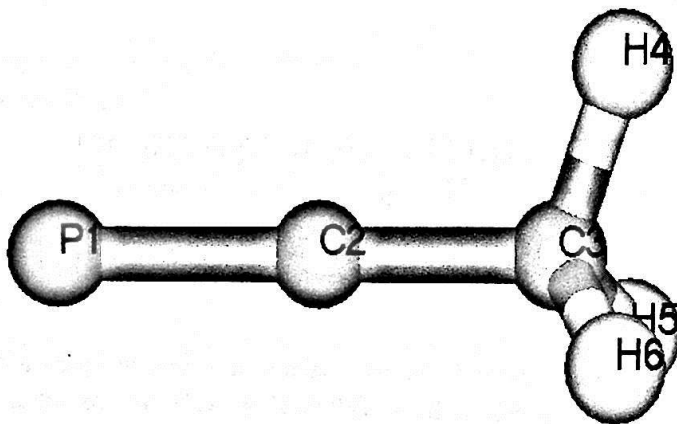


Figura 4.13: Estrutura da molécula de fosfina, $PC(CH_3)$.

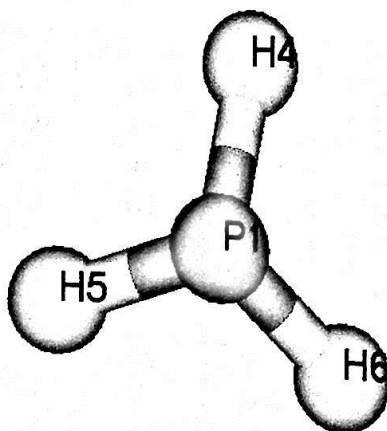


Figura 4.14: Estrutura da molécula de fosfina, $PC(CH_3)$, vista pela direção P1-C2.

4.3.1 Geometria e Espectro Rotacional

Calculamos a geometria de equilíbrio da fosfina ($PC(CH_3)$) com os métodos HF e MP2 com os mesmos cinco conjuntos de funções base utilizados para as nitrilas. Como antes, não esperamos grande precisão com a base STO-3G ou mesmo 6-31G. Ainda assim,

HF	STO-3G	6-31G	6-31+G*	6-31++G*	6-311++G*
P1≡C2	1.476	1.554	1.522	1.522	1.520
C2-C3	1.487	1.459	1.469	1.469	1.468
C3-H4(5,6)	1.090	1.084	1.085	1.085	1.084
C2-C3-H4(5,6)	111.2	110.9	110.6	110.6	110.6

Tabela 4.40: Distâncias interatômicas da molécula de fosfina PC(CH₃), obtidas em nível de cálculo HF. Valores em Å e graus.

MP2	STO-3G	6-31G	6-31+G*	6-31++G*	6-311++G*
P1≡C2	1.559	1.618	1.568	1.568	1.566
C2-C3	1.513	1.485	1.468	1.468	1.469
C3-H4(5,6)	1.107	1.100	1.095	1.095	1.093
C2-C3-H4(5,6)	111.1	111.0	110.7	110.7	110.7

Tabela 4.41: Distâncias interatômicas da molécula de fosfina PC(CH₃), obtidas em nível de cálculo MP2. Valores em Å e graus.

elas são utilizadas com a finalidade de comparação. Os resultados encontram-se nas tabelas 4.40 e 4.41.

Analisando as tabelas 4.40 e 4.41, vemos que, exceto para a base mínima (STO-3G), a distância P1≡C2 encurta ligeiramente a medida que melhoramos o conjunto de funções base. Todavia esta distância aumenta quando, para um mesmo conjunto de funções base, o efeito de correlação eletrônica é levado em conta. Para a ligação C2-C3 verificamos que o efeito de correlação eletrônica diminui sensivelmente a medida que melhoramos o conjunto de funções base. A distância C3-H4(5,6) também diminui no método MP2 para melhores conjuntos de funções base. Os ângulos pouco variaram tanto com relação aos conjuntos de funções base quanto a correlação eletrônica. A distância calculada P1≡C2 é relativamente grande para uma ligação tripla. Isto pode ser notado por comparação com a distância calculada N1≡C2 no caso da acetonitrila. Como veremos adiante, a análise de população mostra que a carga no fósforo é bem menor que no nitrogênio.

Obtivemos também resultados referentes às constantes rotacionais. Os valores obtidos encontram-se nas tabelas 4.42 e 4.43. Analisando as tabelas 4.42 e 4.43, vemos que as constantes rotacionais seguem o mesmo padrão de comportamento que as distâncias, uma vez que dependem da geometria da molécula, conforme análise feita no caso da acetonitrila (4.1). Além disso, se comparamos as constantes rotacionais com os valores calculados para a

HF	STO-3G	6-31G	6-31+G*	6-31++G*	6-311++G*
I_A	161.966	162.814	161.879	161.837	162.181
$I_B = I_C$	5.168	4.986	5.070	5.070	5.078

Tabela 4.42: Constantes rotacionais para a molécula de fosfina $PC(CH_3)$, obtidas em nível de cálculo HF. Valores em GHz.

MP2	STO-3G	6-31G	6-31+G*	6-31++G*	6-311++G*
I_A	156.899	158.522	159.323	159.299	159.807
$I_B = I_C$	4.806	4.698	4.908	4.908	4.915

Tabela 4.43: Constantes rotacionais para a molécula de fosfina $PC(CH_3)$, obtidas em nível de cálculo MP2. Valores em GHz.

acetonitrila, vemos claramente o efeito do átomo mais pesado (fósforo). O valor da constante rotacional I_A é aproximadamente o mesmo, pois a contribuição para o momento de inércia (e constante rotacional) em relação ao eixo A advém dos átomos que estão fora do eixo principal da molécula. Todavia as constantes rotacionais $I_B = I_C$ evidenciam a diferença de massa, pois sendo o fósforo mais pesado gera um maior momento de inércia em relação aos eixos B e C e, conseqüentemente, menores constantes rotacionais.

As Energias Totais e de Ponto Zero são mostradas nas tabelas 4.44 e 4.45. A configuração eletrônica da fosfina ($PC(CH_3)$) em seu estado fundamental pode ser representada pelos orbitais moleculares $1a_1^2 2a_1^2 3a_1^2 4a_1^2 5a_1^2 6e^4 7a_1^2 8a_1^2 9a_1^2 10e^4 11a_1^2 12e^4$.

4.3.2 Espectros Infravermelho e Raman

Obtivemos o espectro infravermelho e Raman teóricos para a fosfina ($PC(CH_3)$) em fase gasosa. Os valores das frequências vibracionais calculadas nos níveis HF e MP2 são mostrados nas tabelas 4.46 e 4.47, respectivamente. Vamos nos concentrar inicialmente nos resultados obtidos no nível MP2/6-311++G*. Comparando estes resultados com aqueles

HF	STO-3G	6-31G	6-31+G*	6-31++G*	6-311++G*
E_{HF}	-413.3932328	-418.0885113	-418.1565476	-418.1566457	-418.1913037
E_{ZPE}	32.00699	28.56884	28.62804	28.62578	28.47543

Tabela 4.44: Energias Totais e de Ponto Zero para a molécula de fosfina $PC(CH_3)$, obtidas em nível de cálculo HF. Energias Totais em a.u. e Energias de Ponto Zero em kcal/mol.

MP2	STO-3G	6-31G	6-31+G*	6-31++G*	6-311++G*
E_{MP2}	-413.6024164	-418.3503389	-418.5285367	-418.5289561	-418.5796122
E_{ZPE}	29.73825	26.78029	27.06878	27.06132	26.87303

Tabela 4.45: Energias Totais e de Ponto Zero para a molécula de fosfina $PC(CH_3)$, obtidas em nível de cálculo MP2. Energias Totais em a.u. e Energias de Ponto Zero em kcal/mol.

Simetria	STO-3G	6-31G	6-31+G*	6-31++G*	6-311++G*
1e	375	333	357	357	352
1a ₁	880	789	803	803	800
2e	1232	1161	1135	1136	1131
2a ₁	1713	1579	1545	1545	1531
3e	1814	1621	1608	1608	1601
3a ₁	1999	1690	1735	1735	1737
4a ₁	3538	3184	3203	3202	3184
4e	3709	3257	3270	3269	3249

Tabela 4.46: Frequências vibracionais para a molécula de fosfina $PC(CH_3)$, obtidas em nível de cálculo HF com cinco conjuntos distintos de funções base. Valores em cm^{-1} .

obtidos para a acetonitrila podemos notar claramente o efeito de substituição pelo fósforo. Enquanto as frequências envolvendo CH_3 mudam muito pouco, a frequência ν_{3a_1} muda de 2209 cm^{-1} na acetonitrila para 1574 cm^{-1} na fosfina ($PC(CH_3)$), um *shift* de 635 cm^{-1} devido à substituição pelo átomo mais pesado. Esta é a frequência com maior variação.

As constantes médias de proporcionalidade entre as frequências HF e MP2 são apresentadas na tabela 4.48.

Determinamos todos os modos vibracionais referentes às frequências das tabelas 4.46 e 4.47 e verificamos serem análogos aos modos vibracionais da acetonitrila, diferindo apenas pelo fato do átomo de fósforo ser mais pesado ocasionando as alterações no espectro anteriormente citadas. As figuras de 4.15 a 4.22 ilustram os respectivos modos vibracionais.

Simetria	STO-3G	6-31G	6-31+G*	6-31++G*	6-311++G*
1e	311	247	298	298	287
1a ₁	755	690	743	743	740
2e	1173	1093	1058	1058	1045
2a ₁	1594	1479	1446	1446	1428
3e	1657	1485	1513	1513	1504
3a ₁	1720	1541	1570	1570	1574
4a ₁	3349	3053	3088	3087	3070
4e	3520	3132	3174	3173	3158

Tabela 4.47: Freqüências vibracionais para a molécula de fosfina PC(CH₃), obtidas em nível de cálculo MP2 com cinco conjuntos distintos de funções base. Valores em cm⁻¹.

	STO-3G	6-31G	6-31+G*	6-31++G*	6-311++G*
<constante>	0.905	0.905	0.926	0.926	0.922

Tabela 4.48: Valores das constantes médias obtidas para cada um dos cinco conjuntos de funções base para a molécula de fosfina PC(CH₃). Valores adimensionais.

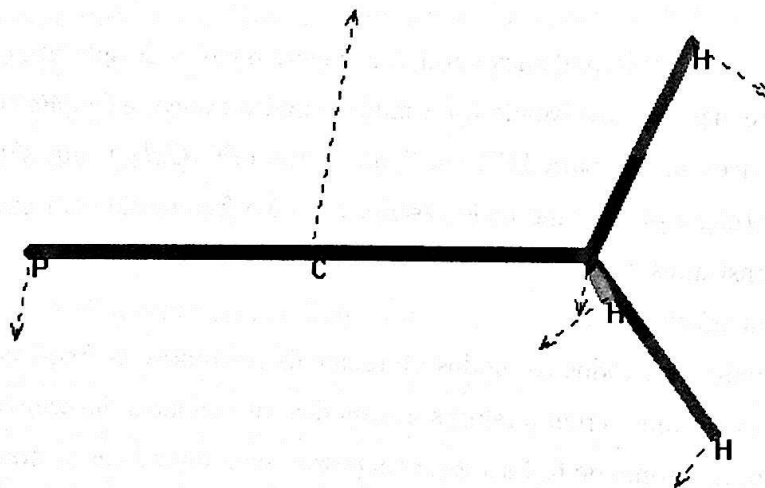


Figura 4.15: Modo vibracional de simetria 1e.

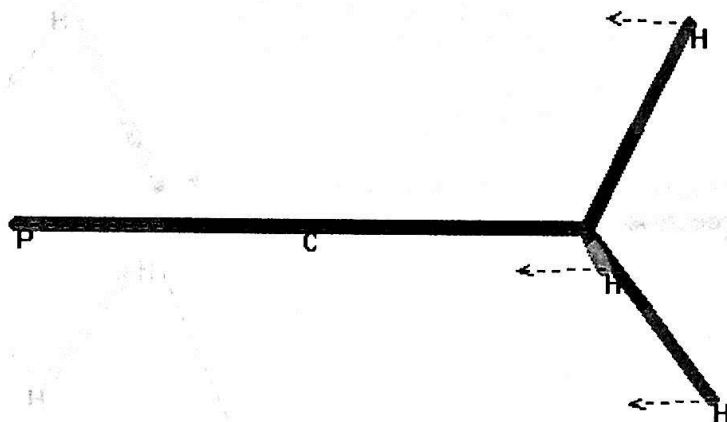


Figura 4.16: Modo vibracional de simetria $1a_1$.

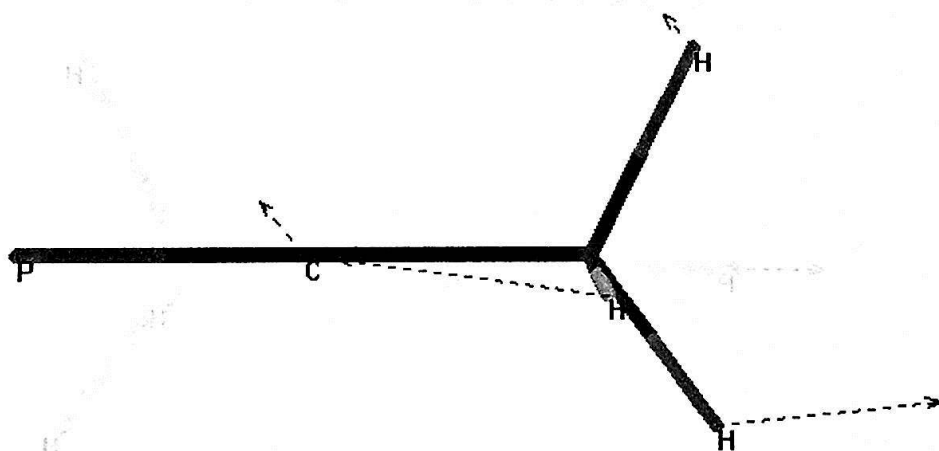


Figura 4.17: Modo vibracional de simetria $2e$.

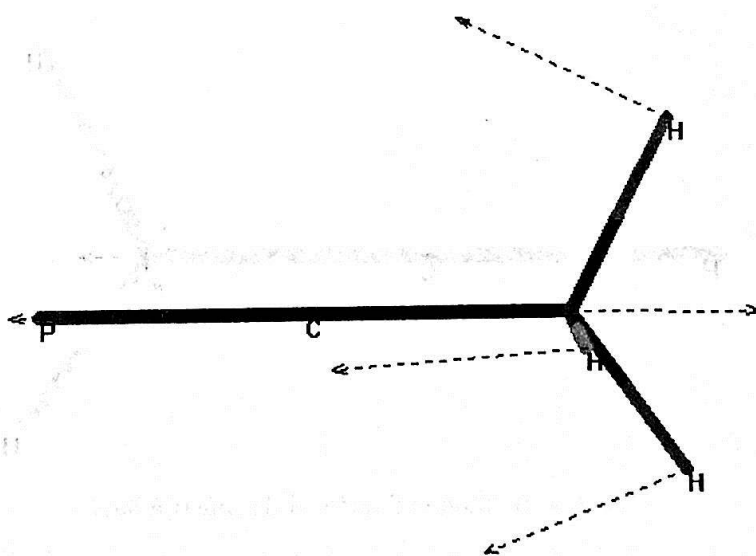


Figura 4.18: Modo vibracional de simetria $2a_1$.

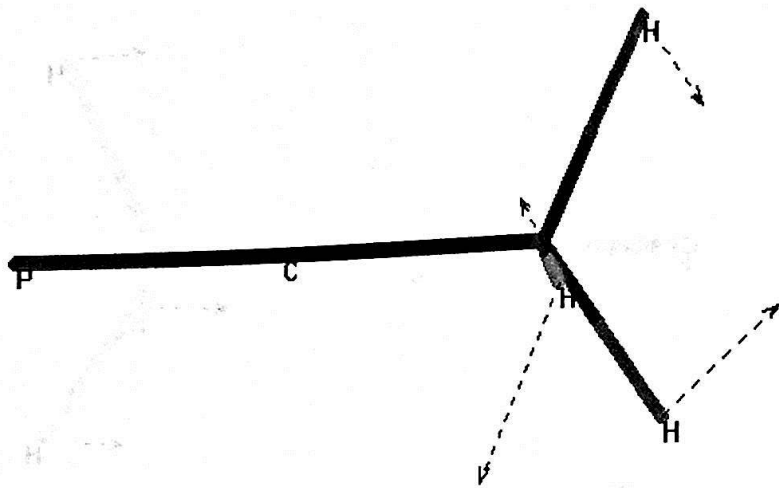


Figura 4.19: Modo vibracional de simetria 3e.

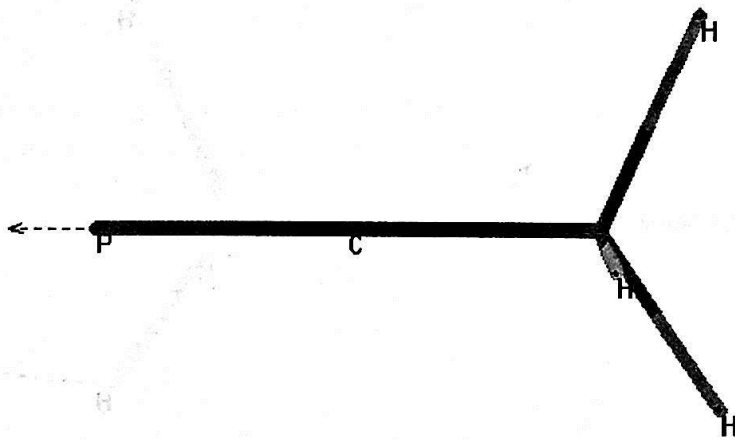


Figura 4.20: Modo vibracional de simetria 3a₁.

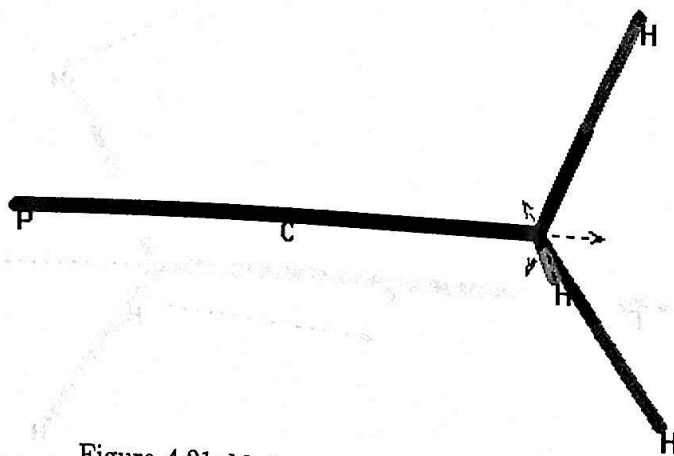


Figura 4.21: Modo vibracional de simetria 4a₁.

	STO-3G	6-31G	6-31+G*	6-31++G*	6-311++G*
$\mu(HF)$	0.49	2.14	1.57	1.57	1.52
$\mu(MP2)$	0.61	2.29	1.67	1.67	1.23

Tabela 4.49: Momentos de dipolo da molécula de fosfina $PC(CH_3)$, obtidos em nível de cálculo HF e MP2. Valores em Debye.

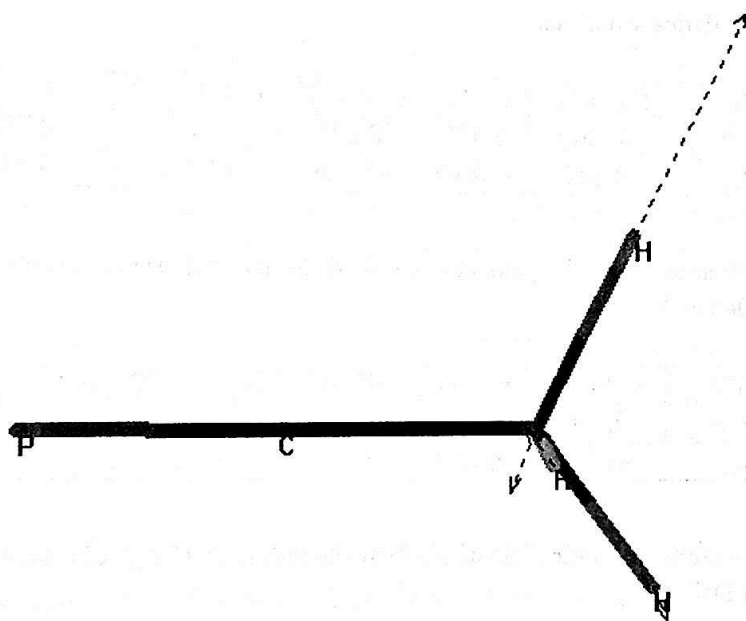


Figura 4.22: Modo vibracional de simetria $4e$.

4.3.3 Momentos de Dipolo, Quadrupolo e Polarizabilidade

Aqui apresentamos os resultados relativos aos momentos de dipolo, quadrupolo e polarizabilidades para fosfina $PC(CH_3)$. Nas tabelas de 4.49 a 4.52 apresentamos os valores obtidos para momento de dipolo, distribuição de carga por sítio e momento de quadrupolo nos níveis HF e MP2.

Nas tabelas 4.53 e 4.54 mostramos as polarizabilidades médias (α_{avg}) e anisotrópicas (α_{anis}).

Com os valores das tabelas 4.53 e 4.54, calculamos o grau de depolarização da luz no espalhamento Rayleigh, para luz normal, linearmente polarizada e circularmente polarizada. Os resultados obtidos nos métodos HF e MP2, com nosso melhor conjunto de funções base (6-311++G*), são apresentados na tabela 4.55.

6-311++G*	HF
P1	-0.16
C2	0.14
C3	-0.79
H4(5,6)	0.27

Tabela 4.50: Distribuição de carga por sítio para a molécula de fosfina $\text{PC}(\text{CH}_3)$, obtida em nível HF. Valores em unidades atômicas.

HF	STO-3G	6-31G	6-31+G*	6-31++G*	6-311++G*
$\Theta_{xx}=\Theta_{yy}$	-0.062	2.405	3.624	3.626	3.755
Θ_{zz}	0.124	-4.810	-7.248	-7.251	-7.510

Tabela 4.51: Momentos de quadrupolo da molécula de fosfina $\text{PC}(\text{CH}_3)$, obtidos em nível de cálculo HF. Valores em Debye-Å.

MP2	STO-3G	6-31G	6-31+G*	6-31++G*	6-311++G*
$\Theta_{xx}=\Theta_{yy}$	0.180	3.193	4.166	3.013	3.191
Θ_{zz}	-0.360	-6.386	-8.331	-6.027	-6.383

Tabela 4.52: Momentos de quadrupolo da molécula de fosfina $\text{PC}(\text{CH}_3)$, obtidos em nível de cálculo MP2. Valores em Debye-Å.

HF	STO-3G	6-31G	6-31+G*	6-31++G*	6-311++G*
α_{\parallel}	33.27	62.99	66.19	66.33	66.84
α_{\perp}	10.46	25.25	30.22	30.73	31.02
α_{avg}	18.06	37.83	42.21	42.60	42.96
α_{anis}	22.81	37.74	35.97	35.60	35.82

Tabela 4.53: Polarizabilidades da molécula de fosfina $\text{PC}(\text{CH}_3)$, obtidas em nível de cálculo HF. Valores em a.u..

MP2	STO-3G	6-31G	6-31+G*	6-31++G*	6-311++G*
α_{\parallel}	30.34	58.90	65.60	65.73	66.32
α_{\perp}	10.83	26.10	30.62	31.25	31.48
α_{avg}	17.33	37.03	42.28	42.74	43.09
α_{anis}	19.51	32.80	34.98	34.48	34.84

Tabela 4.54: Polarizabilidades da molécula de fosfina $\text{PC}(\text{CH}_3)$, obtidas em nível de cálculo MP2. Valores em a.u..

6-311++G*	HF ($\times 10^{-2}$)	MP2 ($\times 10^{-2}$)
ρ_n	8.365	7.912
ρ_p	4.365	4.119
ρ_c	9.129	8.592

Tabela 4.55: Grau de depolarização da luz no espalhamento Rayleigh para a molécula de fosfina $PC(CH_3)$, obtido em nível de cálculo HF e MP2 (6-311++G*). Valores adimensionais.

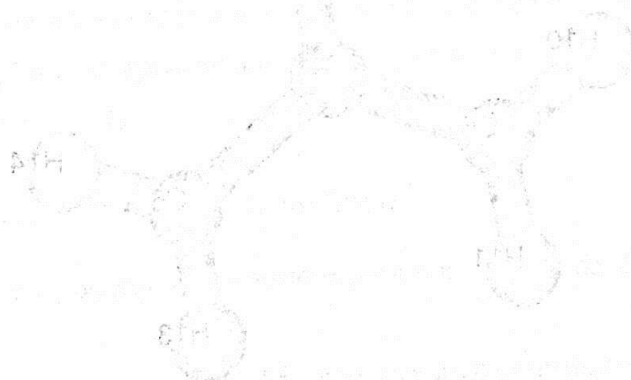
6-311++G*	1e	1a ₁	2e	2a ₁	3e	3a ₁	4a ₁	4e
ρ_p (HF)	0.7500	0.1551	0.7500	0.7483	0.7500	0.2111	0.0327	0.7500
ρ_p (MP2)	0.7500	0.1367	0.7500	0.6456	0.7500	0.2404	0.0336	0.7500

Tabela 4.56: Grau de depolarização da luz no espalhamento Raman para a molécula de fosfina $PC(CH_3)$, obtido em nível de cálculo HF e MP2 (6-311++G*). Valores adimensionais.

Além do grau de depolarização para o espalhamento Rayleigh, também o obtivemos para o espalhamento Raman. Os valores obtidos com os métodos HF e MP2 e com o conjunto de funções base 6-311++G*, para luz incidente linearmente polarizada, são apresentados na tabela 4.56.

Na tabela 4.56, ρ_p assume valor máximo para os modos vibracionais de simetria e ($\rho_p = \frac{3}{4}$). Isto se deve ao fato de que a polarizabilidade média (α_{avg}) não varia nos modos vibracionais que possuem esta simetria.

Os resultados apresentados nesta seção são de importância na caracterização estrutural e espectroscópica da fosfina ($PC(CH_3)$).



4.4 Trimetilfosfina (TMF)

Nesta seção apresentamos os resultados obtidos para a molécula de TMF, $\text{PCC}(\text{CH}_3)_3$. Para identificar a estrutura molecular apresentamos as figuras 4.23 e 4.24.

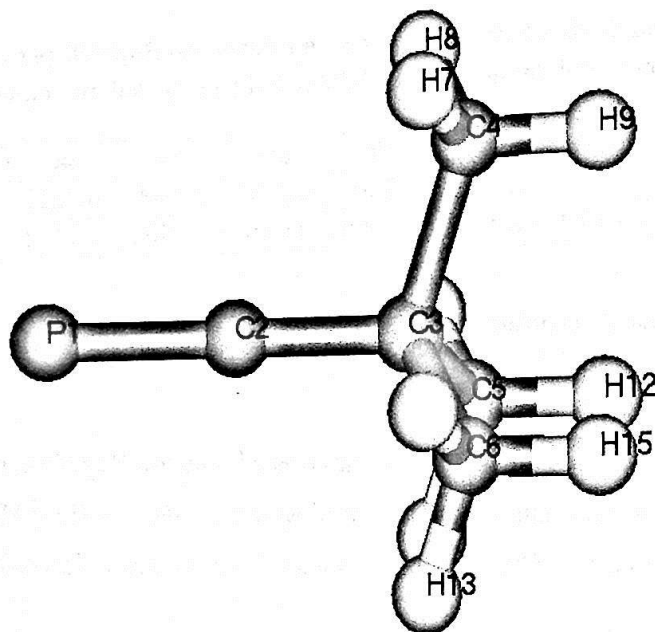


Figura 4.23: Estrutura da molécula de TMF, $\text{PCC}(\text{CH}_3)_3$.

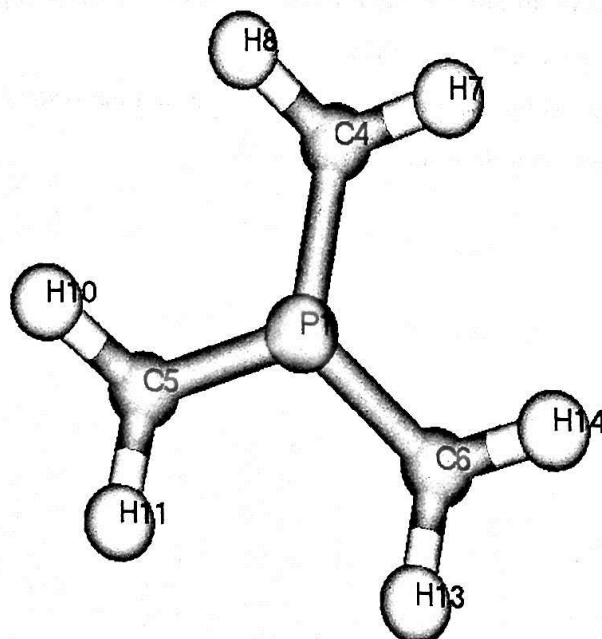


Figura 4.24: Estrutura da molécula de TMF, $\text{PCC}(\text{CH}_3)_3$, vista pela direção P1-C2.

Para a TMF temos a interessante possibilidade de comparar seus resultados tanto

HF	STO-3G	6-31G	6-31+G*	6-31++G*	6-311++G*
P1≡C2	1.477	1.556	1.524	1.524	1.522
C2-C3	1.500	1.473	1.480	1.480	1.481
C3-C4(5,6)	1.556	1.546	1.540	1.540	1.539
C4-H7(8)	1.086	1.083	1.084	1.084	1.084
C4-H9	1.086	1.084	1.086	1.086	1.086
C2-C3-C4(5,6)	109.7	109.3	109.1	109.1	109.0
C3-C4-H7(8)	110.6	110.9	111.0	111.0	111.1
C3-C4-H9	110.3	109.7	109.9	109.8	110.0

Tabela 4.57: Distâncias interatômicas da molécula de TMF, $\text{PCC}(\text{CH}_3)_3$, obtidas em nível de cálculo HF. Valores em Å e graus.

MP2	STO-3G	6-31G	6-31+G*	6-31++G*	6-311++G*
P1≡C2	1.561	1.623	1.573	1.573	1.571
C2-C3	1.524	1.489	1.469	1.469	1.470
C3-C4(5,6)	1.574	1.558	1.538	1.537	1.538
C4-H7(8)	1.104	1.099	1.095	1.095	1.094
C4-H9	1.104	1.100	1.097	1.097	1.095
C2-C3-C4(5,6)	109.7	109.4	109.1	109.1	109.1
C3-C4-H7(8)	110.7	110.6	110.8	110.8	110.8
C3-C4-H9	110.3	109.6	109.7	109.7	109.7

Tabela 4.58: Distâncias interatômicas da molécula de TMF, $\text{PCC}(\text{CH}_3)_3$, obtidas em nível de cálculo MP2. Valores em Å e graus.

com a fosfina ($\text{PC}(\text{CH}_3)_3$) quanto com a trimetilacetona, uma vez que estas moléculas apresentam grande semelhança entre si. A única informação de que temos conhecimento para a TMF é de origem experimental e se refere à energia de ionização [56]. Desta forma, as informações aqui apresentadas são de grande importância para a caracterização experimental desta molécula.

4.4.1 Geometria e Espectro Rotacional

Apresentamos os resultados obtidos para a geometria da TMF nas tabelas 4.57 e 4.58.

Analisando as tabelas 4.57 e 4.58 vemos que para as distâncias P1≡C2 e C3-C4(5,6) o efeito de correlação eletrônica diminui a medida que melhoramos o conjunto de funções base. Para as demais distâncias e ângulos houve pequenas variações ou nenhum comporta-

HF	STO-3G	6-31G	6-31+G*	6-31++G*	6-311++G*
I_A	4.486	4.522	4.537	4.537	4.539
$I_B = I_C$	1.669	1.646	1.668	1.668	1.670

Tabela 4.59: Constantes rotacionais para a molécula de TMF, $PCC(CH_3)_3$, obtidas em nível de cálculo HF. Valores em GHz.

MP2	STO-3G	6-31G	6-31+G*	6-31++G*	6-311++G*
I_A	4.378	4.457	4.550	4.551	4.546
$I_B = I_C$	1.579	1.578	1.642	1.642	1.643

Tabela 4.60: Constantes rotacionais para a molécula de TMF, $PCC(CH_3)_3$, obtidas em nível de cálculo MP2. Valores em GHz.

mento sistemático com a melhora dos conjuntos de funções base. A distância $P1 \equiv C2$ é relativamente grande para uma ligação tripla, assim como no caso da fosfina ($PC(CH_3)$). Isto pode ser percebido observando as distâncias das ligações triplas $N1 \equiv C2$ na acetoni-trila ou na TMA. As demais distâncias e ângulos possuem, coerentemente, valores muito próximos daqueles obtidos para a TMA.

Para as constantes rotacionais os resultados são apresentados nas tabelas 4.59 e 4.60. Em virtude de sua dependência na geometria da molécula, verificamos para as constantes rotacionais um comportamento similar ao das tabelas de distância. Como poderíamos esperar, a constante rotacional I_A é aproximadamente igual à da molécula TMA e bem inferior à da fosfina ($PC(CH_3)$). A constante $I_B = I_C$ é ainda menor que na molécula TMA, evidenciando a maior massa do fósforo em relação ao nitrogênio.

Calculamos as Energias Totais e de Ponto Zero e as apresentamos nas tabelas 4.61 e 4.62.

HF	STO-3G	6-31G	6-31+G*	6-31++G*	6-311++G*
E_{HF}	-529.1325033	-535.1448829	-535.2625369	-535.2626814	-535.3169533
E_{ZPE}	95.79892	85.85076	85.70581	85.70158	85.24126

Tabela 4.61: Energias Totais e de Ponto Zero para a molécula de TMF, $PCC(CH_3)_3$, obtidas em nível de cálculo HF. Energias Totais em a.u. e Energias de Ponto Zero em kcal/mol.

MP2	STO-3G	6-31G	6-31+G*	6-31++G*	6-311++G*
E_{MP2}	-529.5021838	-535.6897317	-536.0425480	-536.0439923	-536.1351084
E_{ZPE}	89.58938	81.20455	81.59904	81.55612	80.94756

Tabela 4.62: Energias Totais e de Ponto Zero para a molécula de TMF, $PCC(CH_3)_3$, obtidas em nível de cálculo MP2. Energias Totais em a.u. e Energias de Ponto Zero em kcal/mol.

4.4.2 Espectros Infravermelho e Raman

Obtivemos o espectro infravermelho e Raman para a TMF em fase gasosa. Os valores das frequências vibracionais calculadas nos níveis HF e MP2 são mostrados nas tabelas 4.63 e 4.64, respectivamente.

Analisando os resultados obtidos no nível MP2/6-311++G* e comparando-os com os obtidos para a TMA, podemos observar o efeito de substituição pelo fósforo. Primeiramente verificamos um mesmo número de frequências acima de 3000 cm^{-1} , que são características dos grupos CH_3 assim como 5 frequências abaixo de 400 cm^{-1} . Todas as frequências calculadas para a TMF são inferiores às respectivas frequências na TMA. A frequência que mais é alterada pela substituição pelo fósforo é igual a 2171 cm^{-1} na TMA e passa a 1577 cm^{-1} na TMF. Este modo corresponde ao estiramento $N \equiv C$ e $P \equiv C$, que sofre um deslocamento de quase 600 cm^{-1} .

As constantes médias de proporcionalidade entre as frequências HF e MP2 são apresentadas na tabela 4.65.

4.4.3 Momentos de Dipolo, Quadrupolo e Polarizabilidade

Aqui apresentamos os resultados relativos aos momentos de dipolo, quadrupolo e polarizabilidades para a TMF, $PCC(CH_3)_3$. Nas tabelas 4.66 e 4.69 apresentamos os valores obtidos para momento de dipolo e momento de quadrupolo nos níveis HF e MP2 e na tabela 4.67 a distribuição de carga por sítio. Note o aumento da eletronegatividade da ligação $P \equiv C$ na TMF comparada à fosfina ($PC(CH_3)$) (tabela 4.50).

Nas tabelas 4.70 e 4.71 mostramos as polarizabilidades médias (α_{avg}) e anisotrópicas (α_{anis}).

Comparada à fosfina ($PC(CH_3)$) a polarizabilidade média é bem maior, uma vez que expressa uma espécie de "volume" eletrônico. Todavia a polarizabilidade anisotrópica que expressa uma espécie de "volume" eletrônico. Todavia a polarizabilidade anisotrópica não varia muito. Já a comparação à TMA mostra que a TMF possui valores maiores tanto

STO-3G	6-31G	6-31+G*	6-31++G*	6-311++G*
177	173	173	173	173 [†]
233	245	245	244	245
282	305	305	305	305 [†]
380	367	367	367	367
394	380	380	380	380 [†]
613	593	592	592	593 [†]
718	663	665	665	663
1005	907	911	911	907
1123	1011	1015	1015	1011 [†]
1153	1055	1058	1058	1055
1242	1143	1146	1146	1143 [†]
1481	1336	1341	1341	1336
1489	1342	1345	1345	1342 [†]
1723	1534	1544	1544	1534 [†]
1745	1565	1575	1574	1565
1827	1610	1619	1619	1610
1830	1620	1627	1627	1620 [†]
1838	1634	1641	1641	1634
1841	1644	1649	1649	1644 [†]
1985	1721	1720	1720	1721
3566	3178	3202	3202	3178 [†]
3567	3188	3212	3212	3188
3752	3240	3266	3266	3240 [†]
3753	3250	3275	3274	3250
3754	3253	3279	3278	3253
3755	3260	3284	3284	3260 [†]

Tabela 4.63: Freqüências vibracionais para a molécula de TMF, $\text{PCC}(\text{CH}_3)_3$, obtidas em nível de cálculo HF com cinco conjuntos distintos de funções base. Valores em cm^{-1} . [†] Modos duplamente degenerados.

STO-3G	6-31G	6-31+G*	6-31++G*	6-311++G*
151	130	145	143	143 [†]
225	235	234	231	233
263	284	296	298	293 [†]
347	345	348	348	345
363	362	364	364	362 [†]
550	531	543	541	536 [†]
643	604	634	634	631
920	840	873	873	868
1050	958	973	973	967 [†]
1081	1011	994	994	984
1166	1092	1077	1076	1065 [†]
1348	1245	1250	1249	1240
1389	1265	1265	1265	1253 [†]
1603	1457	1435	1434	1418 [†]
1623	1462	1465	1464	1448
1633	1500	1520	1519	1504
1727	1549	1526	1525	1511 [†]
1728	1559	1531	1530	1523
1735	1569	1544	1543	1531 [†]
1743	1586	1580	1580	1577
3364	3049	3082	3080	3058 [†]
3365	3052	3085	3084	3062
3544	3136	3171	3169	3149 [†]
3546	3142	3175	3173	3154
3549	3145	3182	3180	3160
3551	3150	3185	3183	3163 [†]

Tabela 4.64: Frequências vibracionais para a molécula de TMF, $\text{PCC}(\text{CH}_3)_3$, obtidas em nível de cálculo MP2 com cinco conjuntos distintos de funções base. Valores em cm^{-1} . [†] Modos duplamente degenerados.

	STO-3G	6-31G	6-31+G*	6-31++G*	6-311++G*
<constante>	0.926	0.938	0.944	0.943	0.940

Tabela 4.65: Valores das constantes médias obtidas para cada um dos cinco conjuntos de funções base para a molécula de TMF, $\text{PCC}(\text{CH}_3)_3$. Valores adimensionais.

	STO-3G	6-31G	6-31+G*	6-31++G*	6-311++G*
$\mu(HF)$	0.51	2.27	1.64	1.64	1.60
$\mu(MP2)$	0.66	2.45	1.76	1.76	1.72

Tabela 4.66: Momentos de dipolo da molécula de TMF, $PCC(CH_3)_3$, obtidos em nível de cálculo HF e MP2. Valores em Debye.

6-311++G*	HF
P1	-0.13
C2	-0.91
C3	1.79
C4(5,6)	-1.01
H7(8,10,11,13,14)	0.24
H9(12,15)	0.27

Tabela 4.67: Distribuição de carga por sítio para a molécula de TMF, $PCC(CH_3)_3$, obtida em nível HF. Valores em unidades atômicas.

HF	STO-3G	6-31G	6-31+G*	6-31++G*	6-311++G*
$\Theta_{xx}=\Theta_{yy}$	-0.995	-2.627	0.149	0.152	0.418
Θ_{zz}	1.990	5.254	-0.298	-0.304	-0.836

Tabela 4.68: Momentos de quadrupolo da molécula de TMF, $PCC(CH_3)_3$, obtidos em nível de cálculo HF. Valores em Debye-Å.

MP2	STO-3G	6-31G	6-31+G*	6-31++G*	6-311++G*
$\Theta_{xx}=\Theta_{yy}$	-1.113	-2.363	0.407	0.409	0.652
Θ_{zz}	2.225	4.726	-0.813	-0.817	-1.305

Tabela 4.69: Momentos de quadrupolo da molécula de TMF, $PCC(CH_3)_3$, obtidos em nível de cálculo MP2. Valores em Debye-Å.

HF	STO-3G	6-31G	6-31+G*	6-31++G*	6-311++G*
α_{xx}	26.98	66.80	65.05	65.62	66.80
α_{yy}	26.98	66.80	65.05	65.62	66.80
α_{zz}	51.84	103.82	102.42	102.90	103.82
α_{avg}	35.27	79.14	77.51	78.05	79.14
α_{anis}	24.86	37.02	37.37	37.28	37.02

Tabela 4.70: Polarizabilidades da molécula de TMF, $PCC(CH_3)_3$, obtidas em nível de cálculo HF. Valores em a.u..

MP2	STO-3G	6-31G	6-31+G*	6-31++G*	6-311++G*
α_{xx}	27.27	57.04	68.30	69.04	70.33
α_{yy}	27.22	56.95	68.23	68.94	70.24
α_{zz}	48.63	95.01	104.46	105.12	106.61
α_{avg}	34.37	69.67	80.33	81.03	82.39
α_{anis}	21.38	38.01	36.19	36.13	36.32

Tabela 4.71: Polarizabilidades da molécula de TMF, $PCC(CH_3)_3$, obtidas em nível de cálculo MP2. Valores em a.u..

para a polarizabilidade média quanto para a anisotrópica. Podemos observar também que o grau de depolarização da luz é bem menor para a TMF em relação à fosfina ($PC(CH_3)$) e bem maior em relação à TMA, para o espalhamento Rayleigh.

Com os valores das tabelas 4.70 e 4.71, calculamos o grau de depolarização da luz no espalhamento Rayleigh, para luz normal, linearmente polarizada e circularmente polarizada. Os resultados obtidos nos métodos HF e MP2, com nosso melhor conjunto de funções base (6-311++G*), são apresentados na tabela 4.72.

Além do grau de depolarização para o espalhamento Rayleigh, também o obtivemos para o espalhamento Raman. Os valores obtidos com os métodos HF e MP2 e com o conjunto de funções base 6-311++G*, para luz incidente linearmente polarizada, são apresentados

6-311++G*	HF ($\times 10^{-2}$)	MP2 ($\times 10^{-2}$)
ρ_n	2.822	2.515
ρ_p	1.431	1.274
ρ_c	2.903	2.580

Tabela 4.72: Grau de depolarização da luz no espalhamento Rayleigh para a molécula de TMF $PCC(CH_3)_3$, obtido em nível de cálculo HF e MP2 (6-311++G*). Valores adimensionais.

Simetria	ρ_p (HF)	ρ_p (MP2)	Simetria	ρ_p (HF)	ρ_p (MP2)
1e	0.7500	0.7500	14e	0.7500	0.7500
2	0.7500	0.4483	15	0.1422	0.1425
3e	0.7500	0.7500	16	0.7500	0.0449
4	0.2707	0.3398	17e	0.7500	0.7500
5e	0.7500	0.7500	18	0.7500	0.0860
6e	0.7500	0.7500	19e	0.0665	0.7500
7	0.0395	0.0236	20	0.1456	0.1481
8	0.0851	0.0104	21e	0.7500	0.7500
9e	0.7500	0.7500	22	0.0151	0.0059
10	0.7500	0.7478	23e	0.7500	0.7500
11e	0.7500	0.7500	24	0.7499	0.7444
12	0.7500	0.3435	25	0.7500	0.7500
13e	0.2928	0.7500	26e	0.7500	0.7500

Tabela 4.73: Grau de depolarização da luz no espalhamento Raman para a molécula de TMF $\text{PCC}(\text{CH}_3)_3$, obtido em nível de cálculo HF e MP2 (6-311++G*). Valores adimensionais.

na tabela 4.73.

Na tabela 4.73, ρ_p assume valor máximo para os modos vibracionais de simetria e ($\rho_p = \frac{3}{4}$). Isto se deve ao fato de que a polarizabilidade média (α_{avg}) não varia nos modos vibracionais que possuem esta simetria.

4.5 Ligações de Hidrogênio

Ligação de hidrogênio é um tópico de interesse tanto em física quanto em química e biologia [57],[58]. Para exemplificar, ligação de hidrogênio é fundamental na estrutura do DNA e na estrutura da água líquida, uma vez que é responsável pelas diversas fases de cristalização da água. Interações intermoleculares têm despertado grande e recente interesse e as ligações de hidrogênio emergem como um assunto de vital importância [59].

A acetonitrila e a TMA tem um átomo terminal eletronegativo (N) que, em água, pode servir como aceitador de prótons. Isto permite uma ligação de hidrogênio com a molécula de água do tipo $H_3C - CN \cdots H_2O$, como ilustrado na figura 4.25.

Nesta seção vamos estudar a ligação de hidrogênio formada entre acetonitrila e água e TMA e água. É nossa intenção estudar as estruturas, modificações nos espectros infravermelho e estabilidades. As estruturas são normalmente estudadas via espectroscopia rotacional. Já no espectro infravermelho o grande interesse reside no *shift* de frequência devido à ligação de hidrogênio. Para a estabilidade o interesse está na obtenção da energia de ligação.

Todos os cálculos de geometria e frequências vibracionais são realizados no nível MP2/6-311++G**. No estudo da estabilidade analisamos detalhadamente os efeitos de correlação eletrônica até o nível CCSD(T) e analisamos os efeitos de BSSE e energias de ponto zero vibracional.

4.5.1 Acetonitrila:::Água

Nesta subseção apresentamos os resultados referentes a ligação de hidrogênio entre as moléculas de acetonitrila ($NC(CH_3)$) e água (H_2O). A identificação das estruturas moleculares pode ser feita através das figuras 4.25 e 4.26.

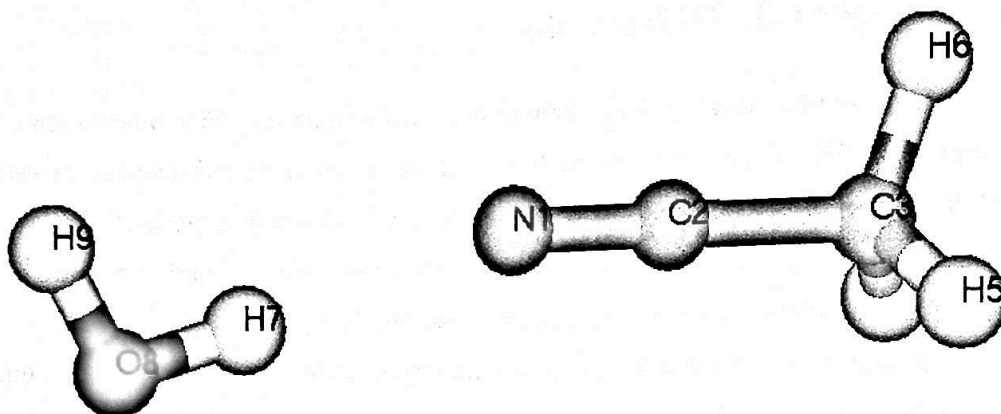


Figura 4.25: Estrutura do dímero acetonitrila:água $\text{NC}(\text{CH}_3):\text{H}_2\text{O}$.

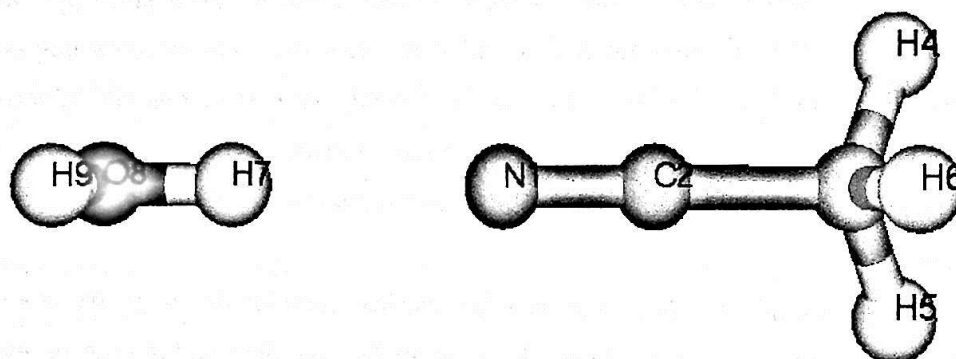


Figura 4.26: Estrutura do dímero acetonitrila:água $\text{NC}(\text{CH}_3):\text{H}_2\text{O}$ vista por outro ângulo.

Geometria e Espectro Rotacional

Calculamos as geometrias para as moléculas de acetonitrila, água e para a supermolécula acetonitrila:água. Todos os cálculos foram feitos com o método MP2, o conjunto de funções base 6-311++G** e sem a utilização de vínculos geométricos. Os resultados são apresentados na tabela 4.74 onde comparamos as geometrias do complexo acetonitrila:água com as de seus monômeros componentes.

Analisando a tabela 4.74 verificamos que as geometrias das moléculas de acetonitrila e água sofrem pequenas modificações quando se ligam para formar o complexo. A água tem uma de suas ligações (O8–H7) aumentada e outra (O8–H9) que praticamente não se altera. Este aumento decorre da interação eletrostática entre a água e a acetonitrila. O ângulo H7–O8–H9 sofre uma pequena diminuição. A acetonitrila tem suas ligações $\text{N1}\equiv\text{C2}$, $\text{C2}-\text{C3}$ e $\text{C3}-\text{H4(5,6)}$ levemente encurtadas, os ângulos $\text{C2}-\text{C3}-\text{H4(5)}$ e $\text{C2}-\text{C3}-\text{H6}$ também sofrem pequena diminuição. A distância da ligação de hidrogênio (N1–H7) é de apro-

	NC(CH ₃)	H ₂ O	NC(CH ₃):H ₂ O
N1≡C2	1.174		1.172
C2-C3	1.463		1.462
C3-H4(5,6)	1.092		1.091
C2-C3-H4(5)	109.88		109.75
C2-C3-H6	109.90		109.82
N1-H7			2.106
C2-N1-H7			162.86
O8-H7		0.960	0.965
O8-H9		0.960	0.959
H7-O8-H9		103.37	103.04

Tabela 4.74: Distâncias interatômicas das moléculas de acetonitrila NC(CH₃), água H₂O e do dímero acetonitrila:água NC(CH₃):H₂O, obtidas em nível de cálculo MP2/6-311++G**. Valores em Å e graus.

	NC(CH ₃)	H ₂ O	NC(CH ₃):H ₂ O
I _A	158.670	797.400	90.516
I _B	9.081	442.167	1.747
I _C	9.081	284.441	1.733

Tabela 4.75: Constantes rotacionais para as moléculas de acetonitrila NC(CH₃), água H₂O e para o dímero acetonitrila:água NC(CH₃):H₂O, obtidas em nível de cálculo MP2/6-311++G**. Valores em GHz.

ximadamente 2.1 Å e o ângulo relativo entre os monômeros (C2-N1-H7) é da ordem de 163°. A orientação relativa entre os monômeros fica estabelecida por apenas um ângulo pois as retas definidas por O8-H7 e N1-C2 são praticamente coplanares e os átomos O8, H7 e N1 praticamente colineares. O fato dos átomos O8, H7 e N1 estarem praticamente alinhados evidencia a interação eletrostática como preponderante na formação da ligação de hidrogênio entre acetonitrila e água.

Como consequência do resultado para a geometria obtivemos as constantes rotacionais. Na tabela 4.75 apresentamos os valores das constantes rotacionais. Analisando a tabela 4.75 vemos que o complexo apresenta uma característica semelhante à acetonitrila, ou seja, a de possuir um elipsóide de inércia tipicamente prolato. Na realidade esta é uma característica típica de sistemas formados via ligação de hidrogênio. Vale aqui salientar o fato de que estas constantes rotacionais serão de grande importância na caracterização experimental deste complexo.

NC(CH ₃)	H ₂ O	NC(CH ₃):H ₂ O	$\Delta\nu$
		12 [†]	-
		26 [†]	-
		47 [†]	-
		129 [†]	-
		253 [†]	-
354 [✓]		356	+2
		360	+6
		467 [†]	-
933		937	+4
		1069	-1
1070 [✓]		1070	0
1424		1424	0
1450 [✓]		1497	+47
		1498	+48
	1630	1662	+32
2211		2223	+12
3100		3101	+1
3194 [✓]		3197 [✓]	+3
	3882	3829	-53
	3999	3974	-25

Tabela 4.76: Frequências vibracionais para as moléculas acetonitrila NC(CH₃), água H₂O e para o dímero acetonitrila:água NC(CH₃):H₂O, obtidas em nível de cálculo MP2/6-311++G**. Valores em cm⁻¹. ✓ Modos vibracionais duplamente degenerados. † Modos vibracionais intermoleculares.

Espectro Infravermelho

Os espectros vibracionais para os monômeros e para o complexo são comparados na tabela 4.76.

Na formação do complexo acetonitrila:água aparecem 6 modos vibracionais intermoleculares que não estão presentes nem na acetonitrila nem na água. Como são modos intermoleculares associados a uma ligação fraca, eles têm duas características: são de baixa frequência e são anarmônicos. Estas 6 frequências são explicitadas na tabela 4.76. A frequência mais baixa da acetonitrila é calculada em 354 cm⁻¹. Após a ligação com a água, este modo originalmente degenerado se desdobra. O desdobramento é acompanhado de deslocamentos (*shifts*) de 2 e 6 cm⁻¹. O maior deslocamento ocorre na frequência de 1450 cm⁻¹ que caracteriza o modo vibracional 3e da acetonitrila. Após a ligação este modo se desdobra com deslocamentos de 47 e 48 cm⁻¹.

	(-)NC(CH ₃): :H ₂ O (au)	(-)NC(CH ₃) (au)	(-)H ₂ O (au)	(-)NC(CH ₃) BSSE (au)	(-)H ₂ O BSSE (au)	ΔE	ΔE CC
SCF	208.0167918	131.9578055	76.0525709	131.9582895	76.0526611	4.03	3.67
MP2	208.6940739	132.4111137	76.2749202	132.4115603	76.2756155	5.05	4.33
MP3	208.7037801	132.4185693	76.2775444	132.4191729	76.2781596	4.81	4.05
DQ-MP4	208.7102675	132.4232139	76.2795558	132.4237588	76.2801766	4.71	3.97
SDQ-MP4	208.7186940	132.4296740	76.2814158	132.4301879	76.2820817	4.77	4.03
MP4	208.7477898	132.4526110	76.2872528	132.4530892	76.2880232	4.97	4.19
CCSD	208.7170319	132.4282295	76.2812654	132.4287615	76.2819148	4.73	3.99
CCSD(T)	208.7430591	132.4486119	76.2866127	132.4491326	76.2873486	4.92	4.13

Tabela 4.77: Energia de ligação do dímero acetonitrila:água NC(CH₃):H₂O. Geometrias obtidas no nível MP2/6-311++G**. Energias de ligação ΔE e ΔE - CC em kcal/mol. ΔE - CC indica energia de ligação com correção de counterpoise. Diferença de energias de ponto zero igual a 1.31 kcal/mol.

Os modos vibracionais da água sofrem deslocamentos um pouco mais pronunciados. A frequência do modo a_1 da água se desloca por 32 cm^{-1} . Já as frequências mais altas associadas aos modos a_1 e b_2 se deslocam para a região de menor frequência por 53 cm^{-1} e 25 cm^{-1} , respectivamente.

Assim, a formação do complexo afeta mais a água que a acetonitrila, do ponto de vista do espectro vibracional.

Estabilidade

Nesta parte estudamos a estabilidade do complexo acetonitrila:água e fazemos uma análise dos efeitos de correlação eletrônica na energia de ligação. Analisamos também os efeitos de superposição de bases. Utilizando a geometria otimizada no nível MP2/6-311++G** discutida na seção anterior, fazemos cálculos nos níveis SCF, MP2, MP3, MP4, CCSD e CCSD(T).

Os resultados são mostrados na tabela 4.77. A coluna da direita fornece a energia de ligação do complexo após a correção de BSSE (conforme discutido na seção 3.5). Como pode ser visto, a energia de ligação no nível SCF é a mais baixa, porém seu resultado é ainda bastante razoável. Comparado ao melhor cálculo, CCSD(T), o resultado SCF erra por apenas 0.46 kcal/mol. Isto reflete o caráter eletrostático da ligação de hidrogênio. De um modo geral os efeitos de correlação eletrônica são pequenos. Se comparamos as duas últimas colunas da direita na tabela 4.77, verificamos que a correção de *counterpoise* para

erro de superposição de conjuntos de funções base é da ordem de 0.7 kcal/mol na maioria dos métodos. Ou seja, a correção para BSSE é maior que a correção de correlação eletrônica. Além disso, embora as energias obtidas com correção para BSSE tenham contribuição da mudança estrutural (a molécula é mantida fixa na geometria em que se encontra quando pertencendo ao complexo), ainda obtemos energias totais mais baixas.

Analisando os resultados para a energia de ligação já corrigidos para BSSE, podemos extrair várias informações, como por exemplo avaliar as contribuições provenientes de substituições simples, duplas, triplas e quádruplas em diferentes ordens. Primeiramente, como acima citado, verificamos que no mais alto nível considerado a contribuição da energia de correlação eletrônica para a ligação de hidrogênio é da ordem de 0.5 kcal/mol. A contribuição das substituições duplas em segunda ordem em teoria de perturbação é de 0.66 kcal/mol, as duplas em terceira ordem contribuem com -0.28 kcal/mol, as duplas e quádruplas em quarta ordem contribuem com -0.08 kcal/mol, as simples em quarta ordem com 0.06 kcal/mol e as triplas em quarta ordem contribuem para a energia de ligação com 0.16 kcal/mol. Além disso, a contribuição dos termos de mais alta ordem é de apenas 0.06 kcal/mol.

Assim, no mais alto nível, a energia de ligação prevista é de 4.1 kcal/mol. Entretanto este número não é final. A energia de ponto zero vibracional no complexo é maior que nos monômeros separados. Então, é preciso introduzir nesse resultado as diferenças de energia de ponto zero. Estas diferenças estão fortemente associadas aos modos vibracionais intermoleculares. Como estes modos são anarmônicos, é difícil incorporá-los com precisão. Para se obter uma idéia desta ordem de grandeza utilizamos a aproximação harmônica, que deve servir como um limite. Nesta aproximação harmônica a diferença de energia de ponto zero vibracional é 1.31 kcal/mol. Incorporando este resultado obtivemos nossa melhor previsão que é de 2.8 kcal/mol para a ligação acetoneitrila:água.

4.5.2 Trimetilacetoneitrila:::Água

Nesta seção apresentamos os resultados do estudo da ligação de hidrogênio entre as moléculas de TMA ($\text{NCC}(\text{CH}_3)_3$) e água (H_2O). A identificação das estruturas moleculares pode ser feita através das figuras 4.27 e 4.28.

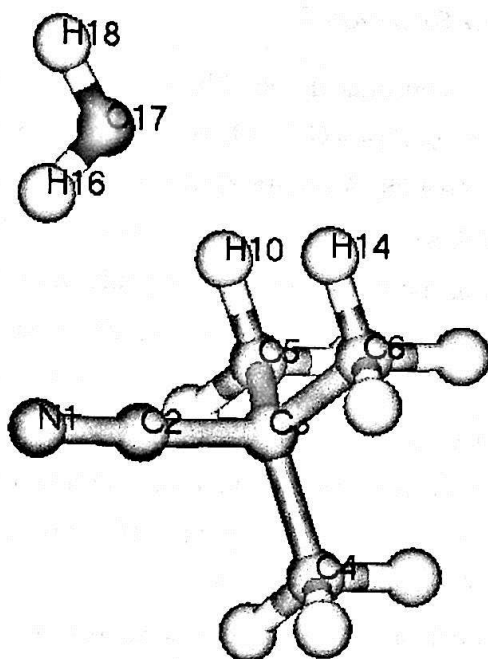


Figura 4.27: Estrutura do dímero TMA:água, $\text{NCC}(\text{CH}_3)_3\cdot\text{H}_2\text{O}$.

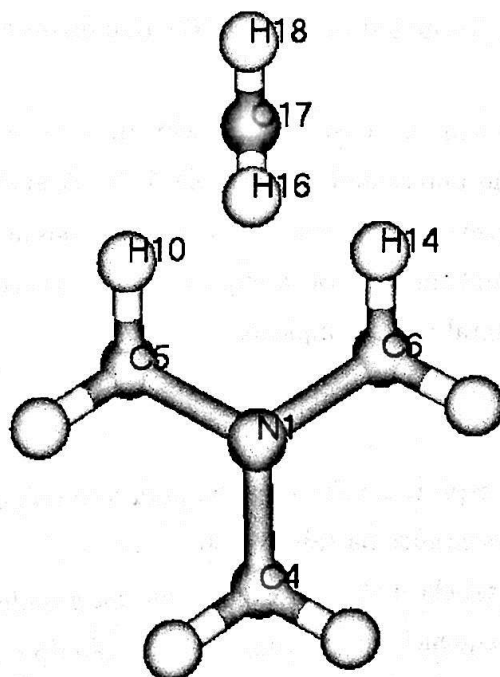


Figura 4.28: Estrutura do dímero TMA:água, $\text{NCC}(\text{CH}_3)_3\cdot\text{H}_2\text{O}$, vista pela direção N1-C2.

Geometria e Espectro Rotacional

Calculamos as estruturas de equilíbrio tanto para o complexo quanto para os monômeros no nível MP2/6-311++G**. Os resultados se encontram na tabela 4.78 e são ilustrados nas figuras 4.27 e 4.28. Ao contrário do que ocorre na acetonitrila os momentos de dipolo da água e da TMA se alinham antiparalelamente. Pode-se notar na figura 4.28 que além da ligação de hidrogênio envolvendo o nitrogênio como aceitador de prótons, parece existir outra ligação de hidrogênio envolvendo o oxigênio da água. Neste caso, o oxigênio da água se torna um aceitador de prótons, fazendo uma ligação de hidrogênio adicional com dois hidrogênios do grupo metil (CH_3). Para ser mais específico, utilizando os índices das figuras 4.27 e 4.28, podemos observar uma ligação de hidrogênio entre N_1 e H_{16} (convencional) e outra entre O_{17} e H_{10} e H_{14} (compartilhada). Estruturas dessa natureza são previstas ocorrerem em formaldeído:água [58].

Analisando a tabela 4.78 verificamos que na formação do complexo, na molécula de TMA, a distância da ligação C3–C5(6) sofre um pequeno aumento, o ângulo C2–C3–C4 também aumenta um pouco enquanto os ângulos C2–C3–C5(6), C3–C5(6)–H10(14) e C3–C5(6)–H12(15) têm suas amplitudes diminuídas. Na molécula de água a ligação O17–H16 sofre um pequeno aumento, assim como o ângulo H16–O17–H18. As distâncias que caracterizam as ligações de hidrogênio são N1–H16 da ordem de 2.3 Å e H10(14)–O17 de 2.6 Å.

Obtivemos também as constantes rotacionais para os monômeros e para o complexo. Os resultados são apresentados na tabela 4.79. A análise destas constantes rotacionais indica que o elipsóide de inércia do complexo mantém o aspecto prolato, a semelhança da TMA. Vale também salientar a importância dessas constantes rotacionais para a caracterização experimental desse complexo.

Espectro Infravermelho

Calculamos os espectros infravermelho para o complexo e para os monômeros. Os valores obtidos são apresentados na tabela 4.80.

Analisando a tabela 4.80, verificamos que na grande maioria dos modos vibracionais a variação da frequência em virtude da formação do complexo é pequena, exceção feita aos dois modos de maior frequência da água, que sofreram uma diminuição em suas frequências de 38 e 24 cm^{-1} , respectivamente. Além disso, podemos observar também que

	NCC(CH ₃) ₃	H ₂ O	NCC(CH ₃) ₃ :H ₂ O
N1≡C2	1.177		1.177
C2-C3	1.473		1.472
C3-C4	1.536		1.536
C3-C5(6)	1.536		1.538
C2-C3-C4	108.76		108.95
C2-C3-C5(6)	108.76		108.36
C4-H7(8)	1.094		1.094
C4-H9	1.095		1.095
C5(6)-H10(14)	1.094		1.093
C5(6)-H11(13)	1.094		1.094
C5(6)-H12(15)	1.095		1.095
C3-C4-H7(8)	110.92		111.00
C3-C4-H9	109.18		108.95
C3-C5(6)-H10(14)	110.92		110.36
C3-C5(6)-H11(13)	110.92		110.86
C3-C5(6)-H12(15)	109.18		108.85
H10(14)-H16			2.967
H10(14)-O17			2.643
H10(14)-H18			3.453
N1-H16			2.346
N1-O17			3.132
N1-H18			3.862
O17-H16		0.960	0.963
O17-H18		0.960	0.960
H16-O17-H18		103.37	104.27

Tabela 4.78: Distâncias interatômicas das moléculas de TMA, NCC(CH₃)₃, água, H₂O e do dímero TMA:água, NCC(CH₃)₃:H₂O, obtidas em nível de cálculo MP2/6-311++G**. Valores em Å e graus.

	NCC(CH ₃) ₃	H ₂ O	NCC(CH ₃) ₃ :H ₂ O
I _A	4.540	797.400	3.091
I _B	2.736	442.167	1.655
I _C	2.736	284.441	1.412

Tabela 4.79: Constantes rotacionais para as moléculas de TMA, NCC(CH₃)₃, água, H₂O e para o dímero TMA:água, NCC(CH₃)₃:H₂O, obtidas em nível de cálculo MP2/6-311++G**. Valores em GHz.

TMA	H ₂ O	TMA:H ₂ O	Δv	TMA	H ₂ O	TMA:H ₂ O	Δv
		46 [†]	-			1258	-3
		81 [†]	-	1261 [✓]		1263	+2
		121 [†]	-	1292		1292	0
		135 [†]	-	1412 [✓]		1410 [✓]	-2
182 [✓]		183	+1	1444		1442	-2
		189	+7	1492		1491	-1
214		219	+5	1501 [✓]		1503	+2
		253 [†]	-			1506	+5
288 [✓]		287	-1	1518 [✓]		1519	+1
		298	+10			1520	+2
		337 [†]	-	1535		1540	+5
362 [✓]		361	-1		1630	1639	+9
		364	+2	2172		2170	-2
379		379	0	3065 [✓]		3065 [✓]	0
572 [✓]		575	+3	3068		3068	0
		583	+11			3156	-1
703		703	0	3157 [✓]		3157	0
911		910	-1	3162		3161	-1
968 [✓]		968	0	3165		3165	0
		972	+4	3167 [✓]		3175	+8
983		988	+5			3177	+10
1070 [✓]		1070	0		3882	3844	-38
		1074	+4		3999	3975	-24

Tabela 4.80: Frequências vibracionais para as moléculas TMA, NCC(CH₃)₃, água, H₂O e para o dímero TMA:água, NCC(CH₃)₃:H₂O, obtidas em nível de cálculo MP2/6-311++G**. Valores em cm⁻¹. ✓ Modos vibracionais duplamente degenerados. † Modos vibracionais intermoleculares.

	(-)TMA:H ₂ O (au)	(-)TMA (au)	(-)H ₂ O (au)	(-)TMA BSSE (au)	(-)H ₂ O BSSE (au)	ΔE	ΔE CC
SCF	325.1488278	249.0907927	76.0525709	249.0907066	76.0530301	3.43	3.19
MP2	326.2905949	250.0059454	76.2749202	250.0069622	76.2764359	6.11	4.52
MP3	326.3282202	250.0416039	76.2775444	250.0425787	76.2789096	5.69	4.22
DQ-MP4	326.3364432	250.0482162	76.2795558	250.0491056	76.2809133	5.44	4.03
SDQ-MP4	326.3482817	250.0580044	76.2814158	250.0588484	76.2828643	5.56	4.12
MP4	326.3970164	250.1000735	76.2872528	250.1010960	76.2889180	6.08	4.39
CCSD	326.3460735	250.056061	76.2812654	250.0569092	76.2826769	5.49	4.07
CCSD(T)	326.3913299	250.0952437	76.2866127	250.0962481	76.2881990	5.95	4.32

Tabela 4.81: Energia de ligação do dímero TMA:água, $NCC(CH_3)_3 \cdot H_2O$. Geometrias obtidas no nível MP2/6-311++G**. Energias de ligação ΔE e $\Delta E - CC$ em kcal/mol. $\Delta E - CC$ indica energia de ligação com correção de counterpoise. Diferença de energias de ponto zero igual a 1.06 kcal/mol.

a maioria dos modos vibracionais degenerados na TMA têm sua degenerescência quebrada com a formação do complexo, exceto dois modos (1412 e 3065 cm^{-1}) que permanecem duplamente degenerados mesmo no complexo.

Estabilidade

Nesta seção fazemos uma análise da estabilidade da ligação TMA:água à semelhança do que fizemos no caso acetona:água. A tabela 4.81 apresenta os resultados obtidos para a energia de ligação do complexo utilizando diversos métodos.

Analisando a coluna da direita, que apresenta a energia de ligação já corrigida para BSSE, verificamos que a contribuição do efeito de correlação eletrônica é de 1.13 kcal/mol. Já o efeito de correção do erro de superposição de conjuntos de funções base é, em média, de 1.4 kcal/mol. Também aqui, como em acetona:água, temos uma correção de *counterpoise* maior que o efeito de correlação eletrônica. Embora aqui os efeitos de correlação eletrônica não sejam tão pequenos.

Na tabela 4.81, embora a mudança estrutural contribua em sentido oposto, as energias calculadas com correção para BSSE são ainda menores (exceto para TMA no método SCF). Na análise dos resultados já corrigidos para BSSE, obtemos as seguintes informações: A energia de correlação eletrônica, como acima citado, é da ordem de 1.1 kcal/mol, a contribuição das substituições duplas em segunda ordem é de 1.33 kcal/mol, as duplas em terceira ordem contribuem com -0.30 kcal/mol, as duplas e quádruplas em quarta

ordem dão uma contribuição de -0.19 kcal/mol, as simples em quarta ordem acrescentam 0.09 kcal/mol e as triplas em quarta ordem de perturbação dão uma contribuição de 0.27 kcal/mol. Aqui também verificamos uma pequena contribuição dos termos em mais altas ordens, de apenas 0.07 kcal/mol.

Assim, no mais alto nível considerado, a energia de ligação prevista é de 4.3 kcal/mol. Entretanto este número deve ser corrigido pela energia de ponto zero vibracional do complexo. A energia de ponto zero vibracional do complexo é maior que nos monômeros separados. Então, é preciso introduzir nesse resultado as diferenças de energia de ponto zero. Esta diferença está fortemente associada aos modos vibracionais intermoleculares e, como antes, é difícil incorporá-los com precisão. Para se obter uma idéia desta ordem de grandeza utilizamos novamente a aproximação harmônica como um limite. Nesta aproximação harmônica a diferença de energia de ponto zero vibracional é 1.06 kcal/mol. Incorporando este resultado obtivemos nossa melhor previsão que é de 3.2 kcal/mol para a ligação TMA:água.

Capítulo 5

Conclusões

As moléculas de acetonitrila, TMA, fosfina ($PC(CH_3)$), TMF e os dímeros acetonitrila:água e TMA:água foram estudados utilizando aplicações computacionais de métodos quânticos. Para as moléculas isoladas resolvemos a equação de Schrödinger tanto no nível Hartree-Fock quanto em teoria de perturbação de Møller-Plesset de segunda ordem (MP2). Nesses cálculos pudemos analisar a evolução dos resultados a medida que melhoramos o conjunto de funções base. Verificamos também que não é desprezível a contribuição das funções difusas e de polarização para a determinação da geometria de equilíbrio e de propriedades de estrutura eletrônica desses sistemas.

Para a molécula de acetonitrila obtivemos em geral resultados muito bons. Na geometria, a maior diferença em relação aos valores experimentais foi de 1,4 %. Para as constantes rotacionais o erro em I_A foi de 3,4 % e em I_B e I_C de 0,5 %. No espectro infravermelho medido experimentalmente estão presentes picos nas imediações de todas as frequências calculadas e, além disso, todas as intensidades seguem uma hierarquia concordante com a obtida teoricamente. Para o momento de dipolo, nossos resultados superam o valor experimental em menos de 10 %, o que já era esperado, pois sabe-se que o método de Hartree-Fock tem um caráter iônico acentuado.

Para os demais sistemas não encontramos referências experimentais das características abordadas nessa dissertação, exceto para alguns valores de geometria e para o espectro infravermelho da molécula trimetilacetona. Nesse espectro podemos identificar nove picos de absorção, sendo que todos se encontram em posições relativamente próximas às aquelas calculadas.

Para as moléculas de fosfina ($PC(CH_3)$) e TMF, realizamos suas caracterizações

estruturais e espectroscópicas em fase gasosa, disponibilizando informações que ainda não haviam na literatura. Estes sistemas isolados são prolatos e as energias rotacionais são de fácil acesso experimental. A transição $J = 1 \rightarrow J = 0$ varia num intervalo de 3000 MHz a 18500 MHz. A acetonitrila calculada tem uma transição $J = 1 \rightarrow J = 0$ de 18164 MHz e a TMF em torno de 3300 MHz. No espectro infravermelho nota-se que a substituição do nitrogênio pelo fósforo acarreta num deslocamento de cerca de 600 cm^{-1} no modo de estiramento vibracional.

Para os dímeros acetonitrila:água e TMA:água, verificamos pequenas mudanças estruturais em seus componentes, fazendo sua caracterização espectroscópica e uma análise detalhada de suas energias de ligação. Observamos que no caso TMA:água, a molécula de água se comporta tanto como doadora quanto como receptora de prótons e a estrutura final do dímero corresponde àquela onde os dipolos do monômeros estão antiparalelos. Realizamos também uma análise detalhada das mudanças no espectro vibracional. A maior mudança na acetonitrila ocorre para o modo vibracional $3e$, enquanto na TMA as mudanças são relativamente pequenas. Já na água as mudanças dão um *shift* para menor energia nos modos $2a_1$ e b_2 .

A detecção destes sistemas pode ser caracterizada na região de 3500 MHz onde ocorre a transição $J = 1 \rightarrow J = 0$.

Dessa análise, podemos concluir que ambos os sistemas são ligados, tendo o dímero acetonitrila:água uma energia de ligação da ordem de 4.1 kcal/mol e o dímero TMA:água 4.3 kcal/mol. Correções de ponto zero vibracional reduzem estes números por cerca de 1 kcal/mol.

Notamos através dos cálculos, usando diferentes modelos teóricos (de HF a CCSD(T)) e diferentes conjuntos de funções base (de STO-3G a 6-311++G**), que os efeitos de correlação eletrônica na energia de ligação são menos importantes que os erros de superposição de conjuntos de funções base (BSSE). De fato, isto também foi notado em estudos anteriores envolvendo acetona:água [60].

Finalmente, este estudo fornece uma caracterização sistemática destes importantes sistemas de nitrilas e fosfinas.

Apêndice A

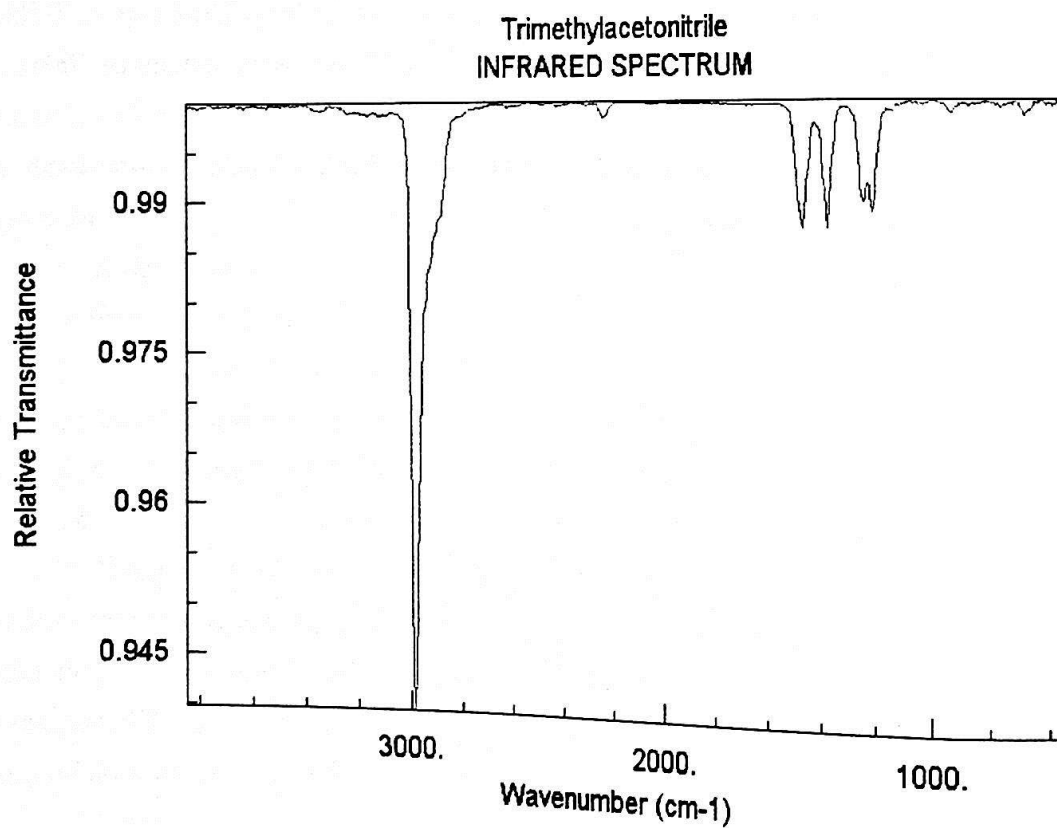
Espectro Experimental TMA

Nesse apêndice apresentamos o espectro experimental da molécula TMA ($NCC(CH_3)_3$) em fase gasosa. O gráfico aqui apresentado foi obtido de NIST *Standard Reference Data Program* [54].

Podemos identificar 9 picos no gráfico A1. Os valores das frequências e respectivas intensidades são mostrados na tabela A.1.

Frequência (cm^{-1})	Transmitância (%)
682	0.998
766	0.999
929	0.998
1208	0.989
1240	0.990
1377	0.988
1466	0.988
2240	0.998
2986	0.940

Tabela A.1: Frequências vibracionais e transmitância relativa da molécula de TMA $\text{NCC}(\text{CH}_3)_3$, expressas no gráfico A1. Frequências em cm^{-1} e intensidades em porcentagem.



NIST Chemistry WebBook (<http://webbook.nist.gov/chemistry>)

Gráfico A1: Espectro experimental da molécula TMA em fase gasosa.

Bibliografia

- [1] Gier, T.E.,
J. Am. Chem. Soc. **83**, 1769 (1961).
- [2] Caires, A.C.F., E.T. Almeida, A.E. Mauro, J.P. Hemerly e S.R. Valentini,
Química Nova, **22** (3) (1999).
- [3] Millar, T.J.,
Astron. Astrophys. **242**, 241 (1991).
- [4] Edwards, H.H., Y. Yeh, B.I. Tarnowsky e G.R. Schonbaum,
Microsc. Res. Tech., Vol. **21**, 39-50 (1992).
- [5] Notesco, G. e A. Barnun,
Icarus **126**, 336 (1997).
- [6] Irvine, W.M., et al.,
Nature **383**, 418 (1996).
- [7] Liebman, S.A., R.A.P. Rodriguez e C.N. Matthews,
Adv. Space Res. **15**, 71 (1994).
- [8] Mathews, C.N.,
Origin Life Evol. **B 21**, 421 (1992).
- [9] Meotner, M. e C.V. Speller,
J. Phys. Chem. **93**, 3663 (1989).
- 130
JPEE

- [10] Märkl, G.,
Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **5**, 846 (1966).
- [11] Becker, G.,
Z. Anorg. Allg. Chem. **423**, 242 (1976).
- [12] Regitz, M. e P. Binger,
Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **27**, 1484 (1988).
- [13] Ahmad, I.K., H. Ozeki e S. Saito,
J. Chem. Phys. **107**, 1301 (1997).
- [14] Shao, G-Q. e W-F. Fang,
Chem. Phys. Lett. **290**, 193 (1998).
- [15] Tinkham, M.,
Group Theory and Quantum Mechanics, McGraw-Hill, New York (1964).
- [16] Cotton, F.A.,
Chemical Applications of Group Theory, John Wiley & Sons, New York (1990).
- [17] Fazzio, A. e K. Watari,
Introdução à Teoria de Grupos, Editora UFSM, Santa Maria (1998).
- [18] Harris, Daniel C. e M.D. Bertolucci,
Symetry and Spectroscopy: An Introduction to Vibrational and Electronic Spectroscopy, Dover Publ., New York (1989).
- [19] Herzberg, G.,
Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules, Van Nostrand Reinhold, New York (1945).
- [20] Szymanski, H.A.;
Raman Spectroscopy, Plenum Press, New York (1967).



- [21] Canuto, S. e M.A. Castro,
Physics Letters A, **187** (1994), 243-246.
- [22] Serrano, A. e S. Canuto,
Journal of Molecular Structure (Theochem), **432** (1998), 69-74.
- [23] Serrano, A., S. Canuto e M.A. Castro,
Journal of Molecular Structure (Theochem), **489** (1999), 29-34.
- [24] Abreu, E.P., M.A. Castro, M.F. Costa e S. Canuto,
Journal of Molecular Spectroscopy **202**, 281 (2000).
- [25] Levine, I.N.,
Molecular Spectroscopy, John Wiley & Sons, New York, (1975).
- [26] Atkins, P.W.,
Molecular Quantum Mechanics, Oxford University Press, Oxford (1983).
- [27] Szabo, A. e N.S. Ostlund,
Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory,
Dover Publ., New York (1996).
- [28] Bersuker, I.B.,
The Jahn-Teller Effect and Vibronic Interactions in Modern Chemistry, Plenum Press,
New York (1984).
- [29] Roothaan, C.C.J.,
Rev. Mod. Phys. **26**, 69 (1951).
- [30] Löwdin, P.O.,
Adv. Chem. Phys. **2**, 207 (1959).
- [31] Canuto, S.,
Resumos da VII Escola Brasileira de Estrutura Eletrônica (EBEE), Goiânia - GO,
(2000).

- [32] Møller, C. e M.S. Plesset,
Phys. Rev. **46**, 618 (1934).
- [33] Brandow, B.H.,
Rev. Mod. Phys. **39**, 771 (1967).
- [34] Brueckner, K.A.,
Phys. Rev. **100**, 36 (1955).
- [35] Goldstone, J.,
Proc. Roy. Soc. (London) A **239**, 267 (1957).
- [36] Bartlett, R.J.,
Ann. Rev. Phys. Chem. **32**, 359 (1981).
- [37] Jorgensen, P. e J. Simons,
Second-Quantization-Based Methods in Quantum Chemistry, Academic Press, New York (1981).
- [38] Harris, F., H.J. Monkhorst e D.L. Freeman,
Algebraic and Diagrammatic Methods in Many-Fermion Theory, Oxford Univ. Press (1992).
- [39] March, N.H., W.H. Young e S. Sampanthar,
The Many-Body Problem in Quantum Mechanics, Cambridge Univ. Press, Londres, (1967).
- [40] McWeeny, R.,
Methods of Molecular Quantum Mechanics, Academic Press, New York (1992).
- [41] Coster, F.,
Nuclear Phys., **7**, 421 (1958).
- [42] Kümmel, H., K.H. Lührmann e J.G. Zabolitzki,
Phys. Rep., **36**, 1 (1978).

- [43] Cizek, J.,
J. Chem. Phys., **45**, 4256 (1966); Adv. Chem. Phys., **14**, 35 (1969).
- [44] Boys, S.F. e F. Bernardi,
Mol. Phys., **19**, 553 (1970).
- [45] Gutowski, M. e G. Chalasinski,
Journal of Chemical Physics, **98** (7), 5540-5554, (1993).
- [46] van Duijneveldt, F.B., J.G.C.M.D. van de Rijdt e J.H. van Lenthe,
Chemical Review, **1994** (94), 1873-1885.
- [47] Halkier, A., W. Klopper, T. Helgaker, P. Jørgensen e P.R. Taylor,
Journal of Chemical Physics, **111** (20), 9157-9167 (1999).
- [48] Gaussian 98, Revision A.7, M. J. Frisch et al.,
Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.
- [49] Lide, D.R., Editor-in-Chief,
Handbook of Chemistry and Physics, 73rd. ed., CRC Press, Boca Raton (1993).
- [50] Wong, M.W.,
Chem. Phys. Lett. **256**, 391 (1996).
- [51] Pople, J.A., A.P. Scott, M.W. Wong e L. Radom,
Israel J. Chem. **33**, 345 (1993).
- [52] Pople, J.A., R. Krishnan, H.B. Schlegel, D. DeFrees, J.S. Binkley, M.J. Frisch, R.F. Whiteside, R.F. Hout e W.J. Hehre,
Int. J. Quantum Chem. Symp. **15**, 269 (1981).
- [53] Applequist, J., et al
J. Am. Chem. Soc. **94**, 2952 (1972) (teórico e experimental em 5893Å)
- [54] NIST (*National Institute of Standards and Technology*) *Standard Reference Data Program*,
NIST Mass Spectrometry Data Center, no. 118712 (NIST/EPA/NIH MS Database).

- [55] Duchamp, J.C., et al.,
J. Am. Chem. Soc. **112**, 6803 (1990).
- [56] Solouki, B., H. Bock, R. Appel, A. Westerhaus, G. Becker e G. Uhl,
Chem. Ber. **115**, 3747 (1982).
- [57] Jeffrey, G.A.,
An Introduction to Hydrogen Bonding, Oxford University Press, Oxford (1997).
- [58] Scheiner, S.
Hydrogen Bonding: A Quantum Chemical Perspective, Oxford University Press, Oxford (1997).
- [59] Stone, A.J.,
The Theory of Intermolecular Forces, Clarendon Press, Oxford (1996).
- [60] Coutinho, K., N. Saavedra e S. Canuto,
Journal of Molecular Structure (Theochem) **446**, 69 (1999).