

INSTITUTO DE FÍSICA

Serviço de Biblioteca e Informação

Tombo: 4058 Ex 1

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE FÍSICA

# Estudo de Ligações de Hidrogênio via Métodos de Química Quântica e via Teoria do Funcional da Densidade

Eduardo Augusto Rissi

SBI-IFUSP



305M810T4058

---

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

---

**Orientador:** Prof. Dr. Sylvio R. A. Canuto

**Banca examinadora:**

Prof. Dr. Sylvio R. A. Canuto (IF-USP)  
Prof. Dr. José Rachid Mohallen (ICEx-UFMG)  
Prof. Dr. Klaus W. Kapelle (IF-SC-USP)  
Prof. Dr. Fernando R. Ornellas (IQ-USP)  
Prof. Dr. Lucy Vitória Credidio Assali (IF-USP)

*Sylvio Canuto*

São Paulo

2004

Prof. Armando Corbani Ferraz  
residente da Comissão de Pós Graduação

*Armando Corbani Ferraz*

544.28  
R596e  
D  
ex.1

### **FICHA CATALOGRÁFICA**

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

Rissi, Eduardo Augusto

Estudo de Ligações de Hidrogênio via Métodos de  
Química Quântica e via Teoria do Funcional da  
Densidade. São Paulo, 2004.

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

Orientador: Prof. Dr. Sylvio R. A. Canuto

Área de Concentração: Física

Unitermos:

1. Ligações Químicas - Hidrogênio; 2. Estrutura  
Molecular (Química Teórica) – Líquidos ; 3. Estrutura  
Molecular (Química Teórica) Teoria do Funcional da  
Densidade

USP/IF/SBI-033/2004

## Agradecimentos

Certamente são inúmeras as pessoas a quem sou grato por contribuírem com este trabalho e com mais esta etapa de minha vida. Então, agradeço a todos que de forma direta ou indireta me influenciaram e me influenciam em meu dia-a-dia.

Começo agradecendo ao professor Sylvio Canuto, pela orientação deste trabalho e pela convivência agradável a mim oferecida neste período.

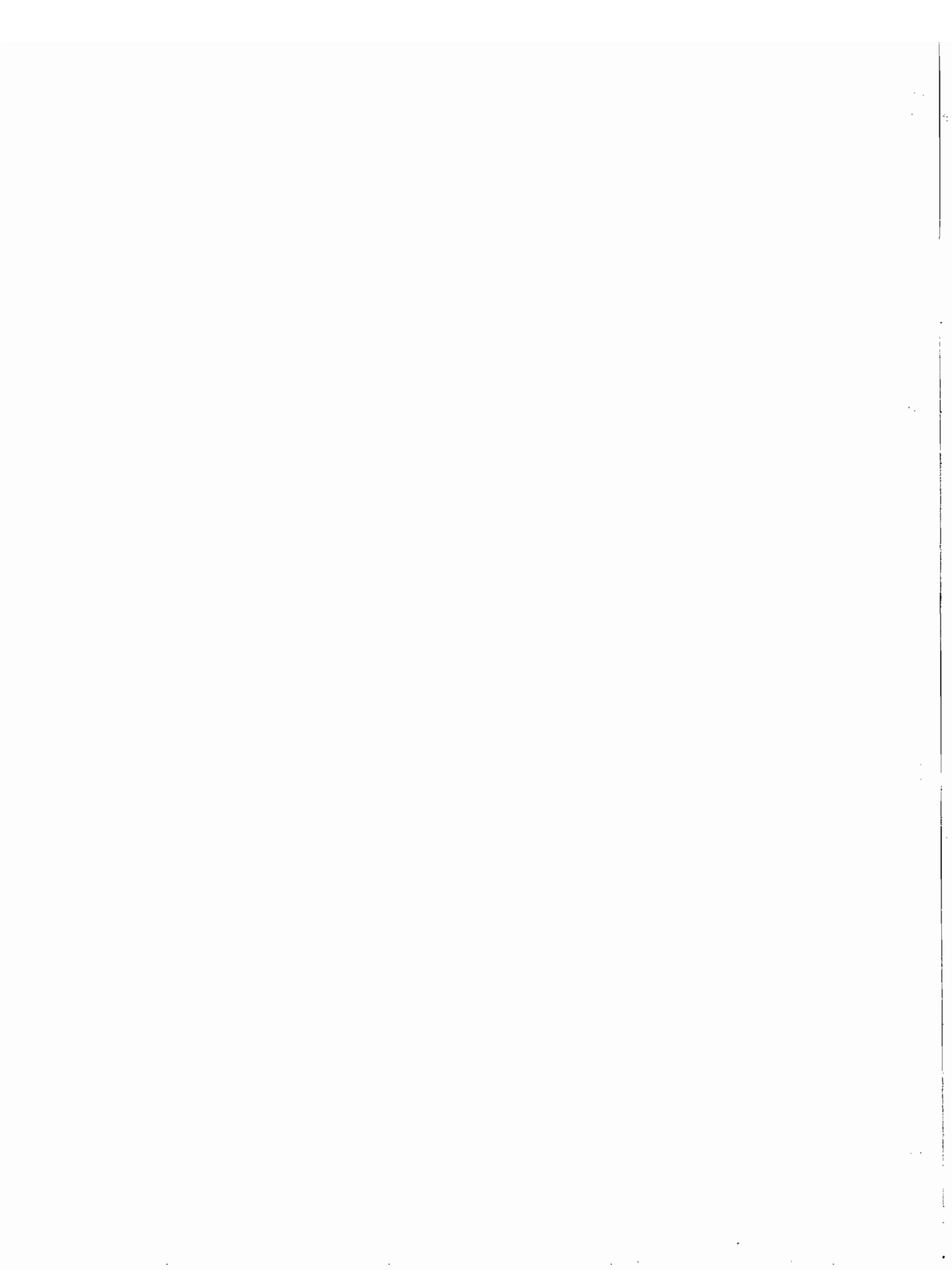
A todos os companheiros do nosso grupo de pesquisa (Kaline, Rivelino, Thaciana, Eudes, Valdemir e Herbert).

Aos colegas de sala (Angela, Jeverson e Henady). A todos os demais colegas de departamento, pela convivência amigável.

À minha família materna, por tudo o que vivemos juntos.

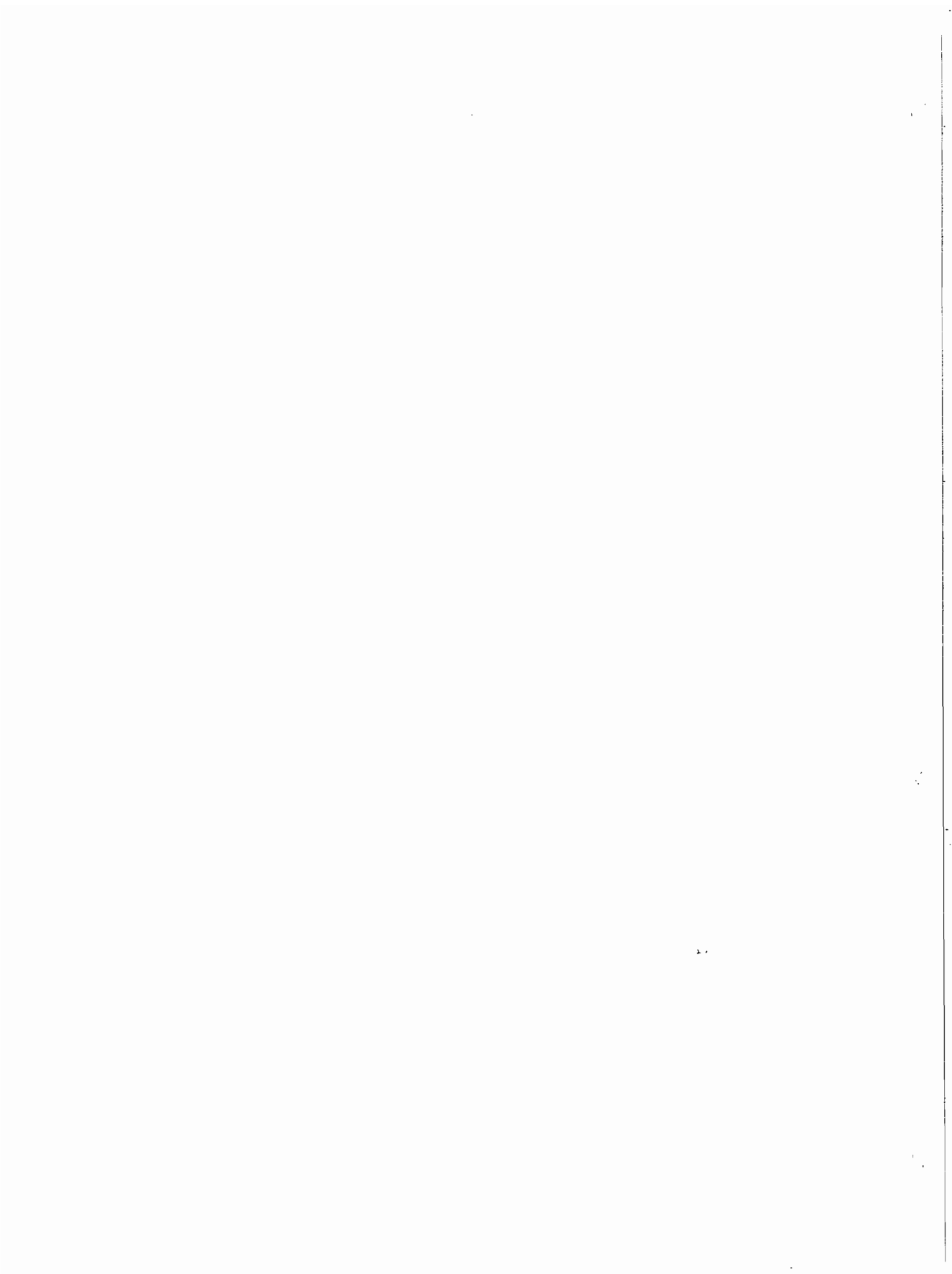
À Neli, minha companheira maravilhosa, luz da minha vida, parceira nos projetos desta vida. À Ana Clara, filha amada, bênção divina em minha vida. Ao Pequeninho, meu filho mais velho, que me ensinou a ser pai. À Neguinha, filhinha dengosa e muito amada. E aos próximos filhinhos, que certamente virão em breve.

Ao suporte financeiro da FAPESP, sem o qual este trabalho seria praticamente inviável.



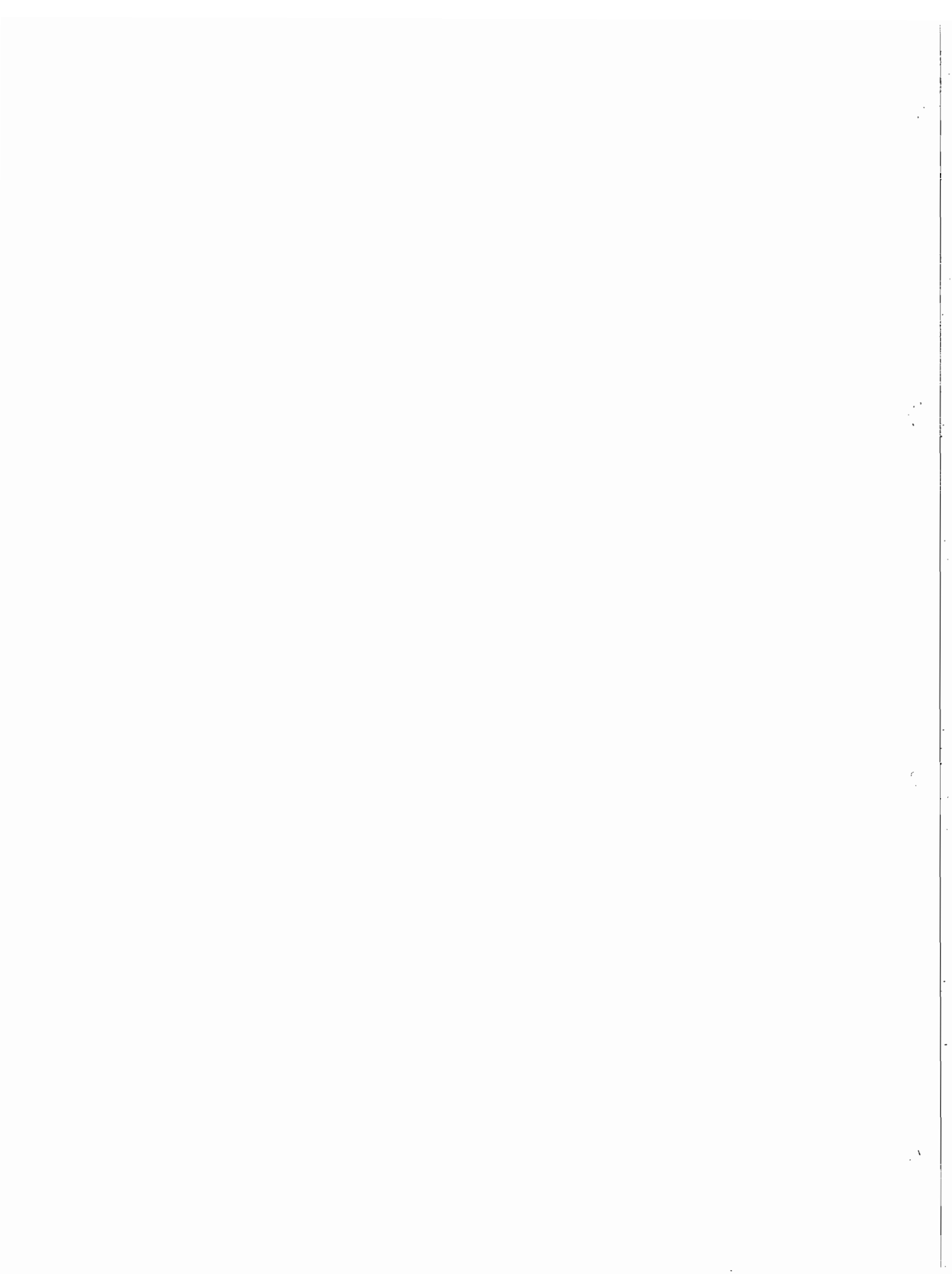
## Abstract

Hydrogen bonding is a topic of interest in the scientific community since the end of the XIX century. Its importance is enormous in processes related to life as, for example, the stabilization of DNA structures and the maintenance of water in its liquid state. Several theoretical methodologies were developed to study molecular systems and hydrogen bonds, among them is the use of many-body perturbation theory (MBPT). An alternative to MBPT, that has gained confidence, is the employment of the density functional theory (DFT). In the present thesis we calculate properties of hydrogen-bonded systems in clusters and liquids using both methodologies, DFT and MBPT. Among the properties considered are rotational constants, dipole moments, binding energies, spectroscopic shifts upon complex formation and light scattering. Part of this thesis is dedicated also to point out the differences between the properties of an optimized cluster and a liquid structure generated by Monte Carlo simulation. We compare the results obtained for the urea-water complex in these two situations and reinforce the fact that liquid and cluster are different physical situations, whose properties are also different. The systems studied were  $HCN$ ,  $CH_3CN$ ,  $HC_3N$ ,  $HC_2NC$ ,  $HCN \cdots H_2O$ ,  $CH_3CN \cdots H_2O$ ,  $(CH_3)_3CCN \cdots H_2O$  and  $(NH_2)_2CO \cdots H_2O$ . From the results obtained in this thesis, we verify that DFT is indeed feasible to obtain properties of hydrogen bonded molecules and biomolecules.



## Resumo

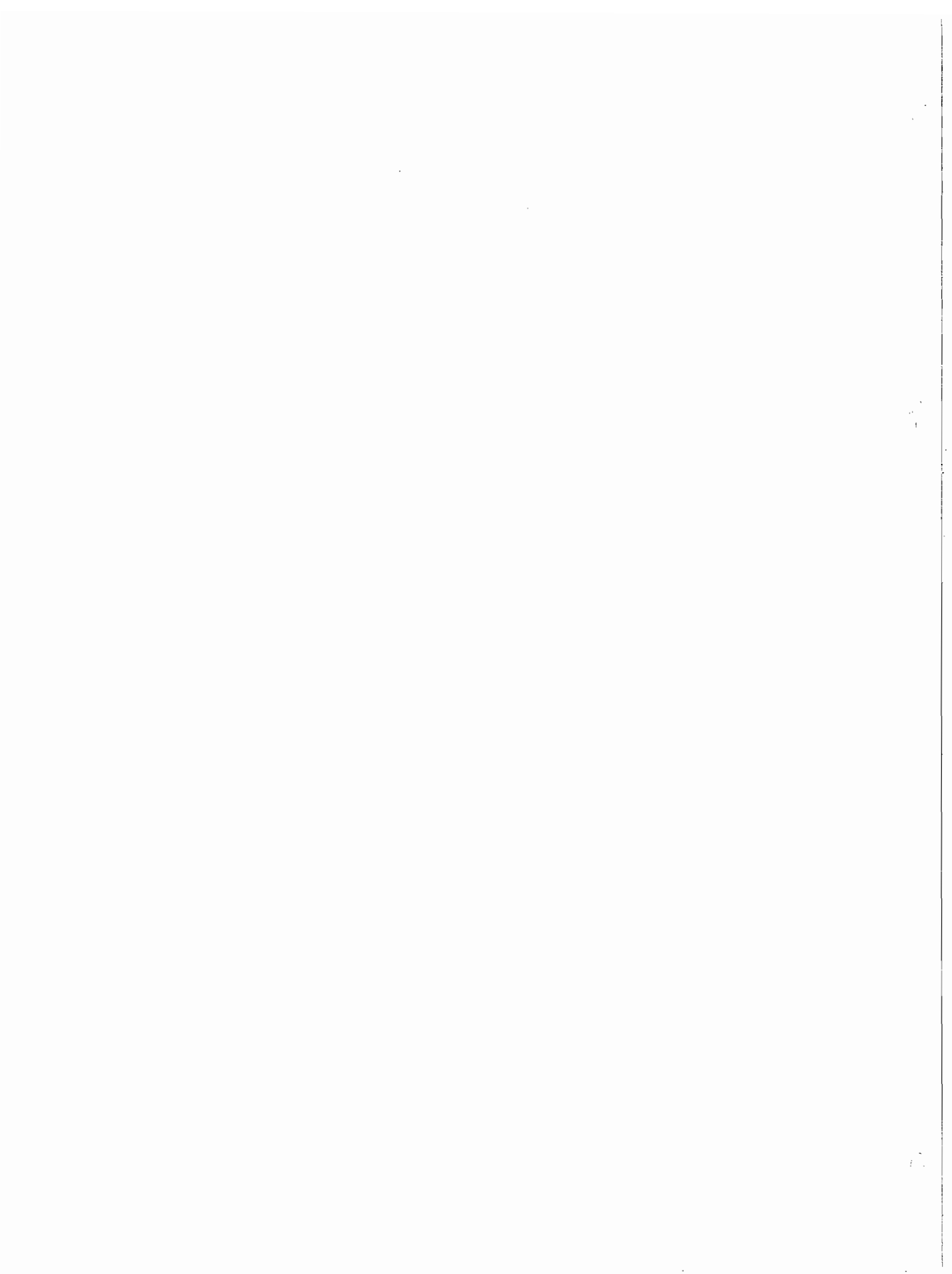
Ligações de hidrogênio é um tema que tem despertado o interesse da comunidade científica desde o final do século XIX. Sua importância é enorme nos processos ligados à vida, como por exemplo na estabilização das estruturas de DNA e na manutenção da água em seu estado líquido. Várias metodologias teóricas foram desenvolvidas para o estudo de sistemas moleculares e das ligações de hidrogênio, entre elas está o emprego de cálculos de teoria de perturbação de muitos corpos (MBPT). Uma alternativa aos cálculos moleculares com MBPT, que tem crescido em termos de aplicação e confiança, é o emprego da teoria do funcional da densidade (DFT). Nesta tese, calculamos propriedades de sistemas hidrogênio-ligados em clusters e líquidos, usando ambas as metodologias DFT e MBPT. Entre as propriedades consideradas estão constantes rotacionais, momentos de dipolo, energias de ligação, deslocamentos espectroscópicos quando da formação do complexo e espalhamento de luz. Parte desta tese é dedicada a salientar as diferenças entre as propriedades de um cluster otimizado e a estrutura de um líquido gerada por simulação de Monte Carlo. Comparamos os resultados obtidos para o complexo uréia-água nestas duas situações e reforçamos o fato de que líquido e cluster são situações físicas distintas, cujas propriedades também são diferentes. Os sistemas estudados foram  $HCN$ ,  $CH_3CN$ ,  $HC_3N$ ,  $HC_2NC$ ,  $HCN \cdots H_2O$ ,  $CH_3CN \cdots H_2O$ ,  $(CH_3)_3CCN \cdots H_2O$  e  $(NH_2)_2CO \cdots H_2O$ . Dos resultados obtidos nesta tese, verificamos que DFT é de fato uma alternativa completamente viável para a obtenção de propriedades de moléculas e biomoléculas hidrogênio-ligadas.





Esta tese é baseada nos seguintes trabalhos:

- 1) "Applications of density functional theory methods in millimeter-wave spectroscopy";  
Int. J. Quantum Chem. 91, 575 (2003).
- 2) "Theoretical studies of hydrogen bonding in water-cyanides and in the base pair Gu-Cy";  
J. Mol. Struct. 615, 257 (2002).
- 3) "Rayleigh and Raman light scattering in hydrogen-bonded acetonitrile-water".  
Theor. Chem. Acc. 110, 360 (2003).
- 4) "A combined Monte Carlo and quantum mechanics study of the hydrogen bonds of urea in water".  
Manuscrito em preparação.



# Índice

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Métodos Teóricos em Físico-Química Molecular</b>	<b>6</b>
2.1	Simulação Computacional de Líquidos . . . . .	6
2.1.1	Monte Carlo Metropolis . . . . .	10
2.2	Métodos Quânticos . . . . .	12
2.2.1	Aproximação de Born-Oppenheimer . . . . .	13
2.2.2	Método de Hartree-Fock . . . . .	15
2.2.3	Correlação Eletrônica . . . . .	20
2.2.4	Teoria de Perturbação de Muitos Corpos ( <i>MBPT</i> ) . . . . .	21
2.2.5	<i>Coupled Cluster (CC)</i> . . . . .	27
2.3	Teoria do Funcional da Densidade ( <i>DFT</i> ) . . . . .	30
2.4	Momento de Dipolo e Polarizabilidade . . . . .	36
2.5	Energia de Interação, <i>BSSE</i> e <i>Counterpoise</i> . . . . .	39
2.6	Ligações de Hidrogênio ( <i>HB</i> ) . . . . .	41
2.7	Espectroscopia Rayleigh e Raman . . . . .	44
<b>3</b>	<b>Resultados</b>	<b>47</b>
3.1	<i>DFT</i> em Espectroscopia Rotacional . . . . .	47
3.1.1	Métodos . . . . .	50
3.1.2	HCN . . . . .	52
3.1.3	CH <sub>3</sub> CN e CH <sub>3</sub> CNH <sup>+</sup> . . . . .	53
3.1.4	HC <sub>3</sub> N e HC <sub>2</sub> NC . . . . .	56
3.1.5	Resumo e Conclusões . . . . .	61
3.2	Ligações de Hidrogênio entre Água e Cianetos . . . . .	62
3.2.1	Detalhes Computacionais . . . . .	63
3.2.2	Resultados e Discussão . . . . .	64
3.2.3	Resumo . . . . .	70
3.3	Espalhamento Raman e Rayleigh em Acetonitrila-Água . . . . .	71
3.3.1	Métodos . . . . .	73
3.3.2	Geometrias, Constantes Rotacionais e Momentos de Dipolo . . . . .	74

3.3.3	Deslocamentos na Freqüência Vibracional . . . . .	76
3.3.4	Energias de Ligação . . . . .	77
3.3.5	Atividades de Espalhamento Rayleigh e Raman . . . . .	79
3.3.6	Resumo e Conclusões . . . . .	83
3.4	Estudo do Sistema Uréia-Água . . . . .	84
3.4.1	Clusters Uréia-Água . . . . .	84
3.4.2	Líquido Uréia-Água . . . . .	88
3.4.3	Líquido x Cluster . . . . .	93
<b>4</b>	<b>Considerações Finais</b>	<b>100</b>
	<b>Bibliografia</b>	<b>104</b>
	<b>A Publicações</b>	<b>123</b>

# Capítulo 1

## Introdução

O avanço computacional ocorrido nas duas últimas décadas trouxe muitas e variadas possibilidades para as mais diversas áreas. Em particular, cálculos sofisticados de sistemas moleculares se tornaram viáveis, possibilitando a investigação teórica de sistemas ainda não estudados experimentalmente. Como decorrência natural do aumento de capacidade computacional, sistemas cada vez maiores vão sendo estudados e novas limitações vão sendo descobertas. Basicamente são dois os tipos de limitação que se colocam nos dias atuais. O primeiro se refere à capacidade computacional disponível que, naturalmente, é finita, impondo assim um limite ao tamanho dos sistemas estudados. O segundo se refere à própria metodologia e às teorias utilizadas para o estudo de sistemas grandes, onde pode-se questionar a validade de aplicação de métodos desenvolvidos para o estudo de sistemas com no máximo alguns átomos para sistemas contendo milhares de átomos. Ainda que estas limitações existam, todo um universo de possibilidades de estudo se apresenta para sistemas de tamanho intermediário, com alguns ou talvez algumas dezenas de átomos. Nesse sentido, vários métodos de cálculo baseados em função de onda foram implementados, partindo do método Hartree-Fock até métodos que levam em conta os efeitos de correlação eletrônica. Diversos métodos sofisticados foram desenvolvidos e à medida que vamos aumentando o grau de sofisticação desses métodos, vamos obtendo resultados que parecem considerar os efeitos de correlação eletrônica de forma cada vez mais apropriada. Todavia, esses resultados de alto nível são obtidos às expensas de um elevado

custo computacional, tanto em termos de capacidade de *hardware* quanto em termos de tempo de computação. Então, à medida em que vamos aumentando o tamanho dos sistemas sob estudo, vamos nos deparando com a inviabilidade de aplicação de métodos de alto nível. Assim, a utilização da teoria do funcional da densidade (DFT) em cálculos de sistemas moleculares surgiu como uma alternativa aos métodos Hartree-Fock e pós-Hartree-Fock, também chamados de métodos baseados em função de onda. A grande vantagem da utilização de DFT reside na considerável economia que se obtêm em termos de tempo de computação, quando comparada com os métodos convencionais de química quântica. Foi com esse fato em mente que norteamos o trabalho desta tese, ou seja, objetivamos realizar um estudo tanto com os métodos já amplamente utilizados em química quântica, quanto com teoria do funcional da densidade, a fim de investigar o desempenho e a viabilidade de aplicação de DFT para os sistemas sob análise. Desta forma, todos os resultados aqui obtidos têm sua comparação com aqueles provenientes da utilização de DFT.

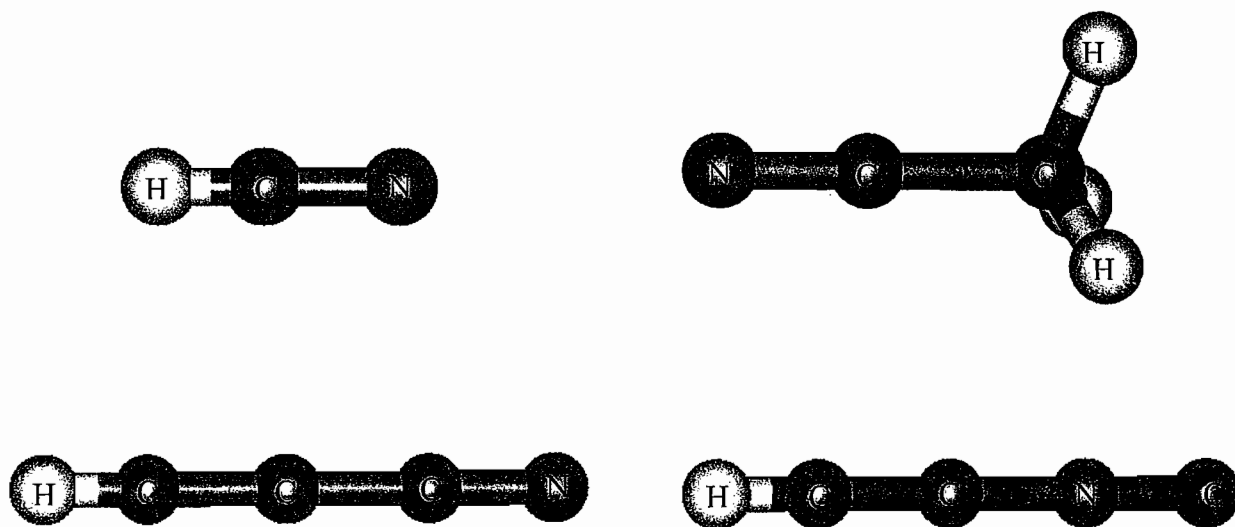


Figura 1.1: Moléculas estudadas no primeiro trabalho,  $HCN$ ,  $CH_3CN$ ,  $HC_3N$  e  $HC_2NC$ , respectivamente.

Um outro ponto central, que permeia todo o trabalho, é o estudo de sistemas

contendo ligações de hidrogênio. É bastante reconhecida a importância das ligações de hidrogênio (sem as quais não teríamos, por exemplo, os oceanos ou a estabilidade da estrutura de DNA) e seu estudo tem sido de enorme interesse desde há muito tempo [1], [2]. Os primeiros estudos das ligações de hidrogênio datam do início do século passado [3] a [9], a princípio com métodos experimentais e mais tarde também com investigação de cunho teórico. O interesse pelo estudo das ligações de hidrogênio perdurou ao longo do tempo e, mais recentemente, a aplicação de DFT para o cálculo de sistemas contendo ligações de hidrogênio também foi objeto de interesse da comunidade científica, sendo que num trabalho comparativo entre MP2, MP3, MP4 e DFT, Novoa e Sosa [10] obtêm resultados com DFT em sistemas hidrogênio-ligados em boa concordância com valores experimentais. Neste nosso trabalho, investigamos diversos sistemas contendo ligações de hidrogênio, os quais passamos a descrever resumidamente a seguir.

O primeiro trabalho que apresentamos na tese se refere à aplicação de DFT em sistemas que são de interesse em espectroscopia rotacional. Como a disponibilização de constantes rotacionais tem auxiliado muito a detecção de espécies no meio interestelar [11], [12], [13], realizamos cálculos de algumas propriedades, como constantes rotacionais, momentos de dipolo e energias de ligação. Como o objetivo deste primeiro trabalho é investigar o desempenho de métodos DFT, utilizamos diversos funcionais e avaliamos seus resultados em comparação com os obtidos com métodos baseados em função de onda. Os sistemas estudados foram  $HCN$ ,  $CH_3CN$ ,  $CH_3CNH^+$ ,  $HCCCN$  e  $HCCNC$  (figura 1.1).

O segundo trabalho aqui apresentado é referente ao estudo de ligações de hidrogênio entre água e cianetos. As ligações de hidrogênio são importantes em sólidos, líquidos e também em grandes clusters moleculares [14], [15], todavia os estudos se restringem a sistemas relativamente pequenos, que permitem alto nível de cálculo. Então, a aplicação de DFT surge como uma alternativa para abordar não só sistemas relativamente pequenos mas também sistemas maiores. Assim, estudamos as geometrias, momentos de dipolo, espectro vibracional e energias de ligação dos sistemas  $HCN \cdots H_2O$ ,  $CH_3CN \cdots H_2O$  e  $(CH_3)_3CCN \cdots H_2O$  (figura 1.2).

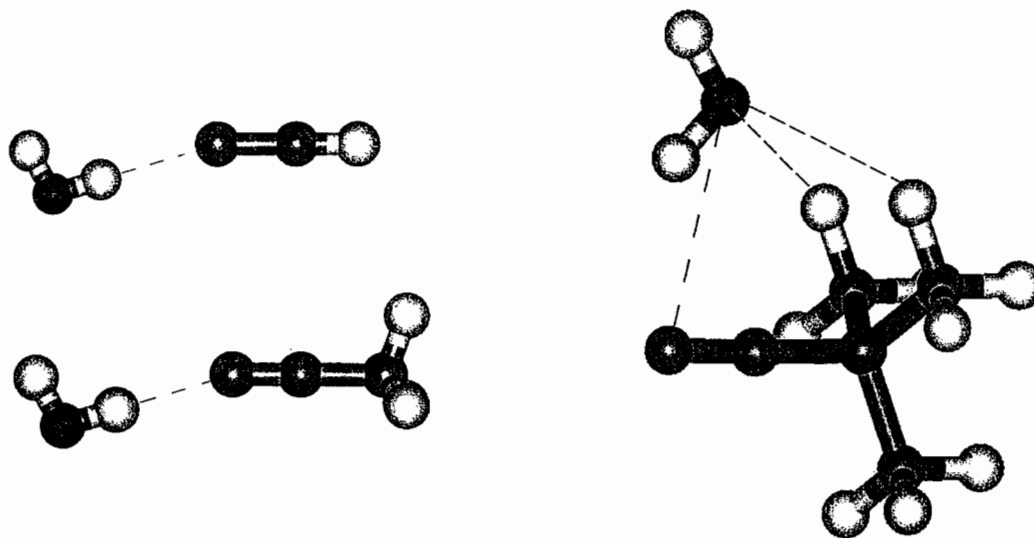


Figura 1.2: Ligações de hidrogênio entre cianetos e água,  $HCN \cdots H_2O$ ,  
 $CH_3CN \cdots H_2O$ ,  $(CH_3)_3CCN \cdots H_2O$ .

O terceiro trabalho trata dos espalhamentos Rayleigh e Raman no sistema acetonitrila-água (figura 1.3). O estudo desse sistema é muito importante para o entendimento de misturas binárias [16], levando a solventes com aplicações em química e em estudos ambientais [17]. Além disso, clusters iônicos de acetonitrila-água desempenham um papel importante na atmosfera terrestre [18] e  $CH_3CN$  é de grande interesse em astrofísica [19], [20], [21], [22]. Então, realizamos otimização completa de geometria, calculamos os momentos de dipolo e constantes rotacionais nas geometrias de equilíbrio, os deslocamentos no espectro vibracional quando da formação do complexo acetonitrila-água, a energia de ligação do complexo, as polarizabilidades média e anisotrópica e as taxas de despolarização do sistema.

O último trabalho apresentado é um estudo do sistema uréia-água (figura 1.4). A molécula de uréia é um sistema com os mais variados interesses e aplicações, indo desde insumos agrícolas até sua aplicação como desnaturadora de proteínas em ambiente aquoso [23], [24], [25], ou quebrando ligações de hidrogênio em fibras de colágeno em rabos de rato [26], além de existirem estudos experimentais sobre a dinâmica do complexo uréia-água [27] e uréia-lisosima [28] com espectroscopia Raman. Assim, estudamos as moléculas de uréia e água isoladamente, os clusters formados por uma molécula de cada espécie e também realizamos simulação computacional de líquidos.



Estudamos o dímero retirado das estruturas do líquido a fim de comparar as diferenças entre estruturas provenientes da otimização de clusters e de estruturas do líquido uréia em água.

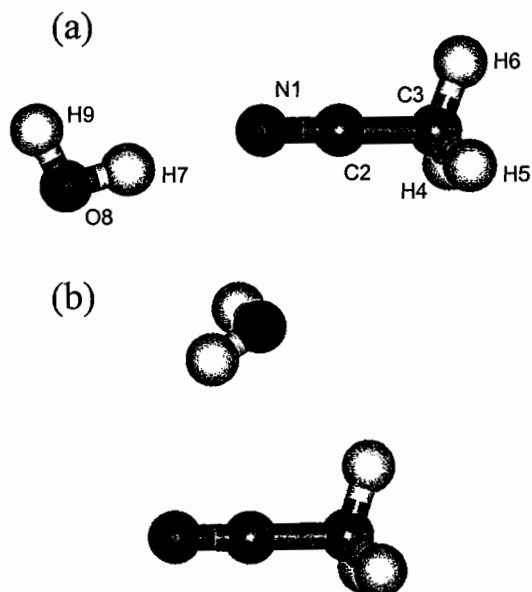


Figura 1.3: Geometria mais estável do sistema acetonitrila-água (a) e geometria considerada em medidas experimentais (b).

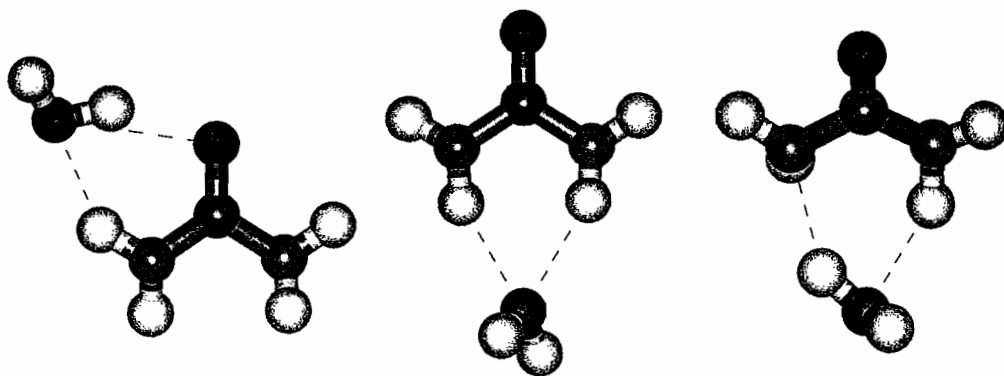


Figura 1.4: Estruturas dos três dímeros, uréia-água, de menor energia.

No capítulo dois apresentamos uma explanação resumida das teorias e metodologias aplicadas nesta tese. No capítulo três, apresentamos os resultados dos quatro trabalhos contidos nesta tese e no quarto capítulo fazemos as considerações finais relativas a este trabalho.

## Capítulo 2

# Métodos Teóricos em Físico-Química Molecular

Neste capítulo apresentamos de forma resumida diversos aspectos teóricos envolvidos neste trabalho. Começamos apresentando um pouco da teoria de simulação computacional de líquidos, passando para a descrição um pouco mais detalhada dos métodos quânticos utilizados nos cálculos de estrutura eletrônica molecular. Em seguida mostramos os pontos centrais da teoria do funcional da densidade e também como se calculam os momentos de dipolo e polarizabilidades de átomos e moléculas. Na seção 2.5 discutimos a energia de ligação de dois sistemas quaisquer, o erro de superposição de conjuntos de funções base, inerente ao cálculo dessas energias de ligação, e o método de correção de *counterpoise*, que visa minimizar esse erro. Por fim, damos algumas noções sobre ligações de hidrogênio, com enfoque nos primeiros estudos feitos a respeito das mesmas e sua evolução histórica e também apresentamos as bases das espectroscopias Rayleigh e Raman.

### 2.1 Simulação Computacional de Líquidos

O avanço da computação no último quarto do século XX trouxe novas possibilidades para as mais diversas áreas do conhecimento. Dentre os vários setores benefi-

ados por esse avanço está o da computação científica<sup>1</sup>. Com o advento de máquinas capazes de realizar uma enorme quantidade de cálculos em intervalos de tempo curtos, a área de simulação computacional passou a ser uma realidade, onde diversos métodos que já haviam sido desenvolvidos anteriormente puderam ser mais amplamente aplicados. Dentro desse panorama, vários métodos de cálculo de estrutura eletrônica de materiais foram desenvolvidos, tanto para sólidos quanto para gases. Todavia, o cálculo de estrutura eletrônica de líquidos se apresenta como um problema diferenciado, pois envolve um número muito grande de estruturas possíveis de existirem num líquido.

As primeiras idéias de como abordar um sistema em fase líquida datam da década de 1930, em que Onsager [31] e Kirkwood [32] propõem um modelo de cavidade. Baseados nesse modelo, Tapia e Goscinski (1975) [33] e Rivail e Rinaldi (1976) [34] desenvolvem o primeiro método que visa incluir os efeitos do solvente em cálculos quânticos, chamado campo de reação auto-consistente (*SCRF*). Nesse método obtém-se as propriedades eletrônicas de uma molécula em solução de maneira análoga à que se obtém com a molécula isolada. Coloca-se a molécula isolada em uma cavidade envolta por um meio dielétrico contínuo polarizável, cuja constante dielétrica é conhecida, e inclui-se no hamiltoniano um termo que descreve a interação dipolar da molécula com o meio contínuo. Embora o *SCRF* seja um modelo bastante simplificado, ele desempenhou um papel muito relevante, pois foi a primeira maneira sistemática de se incluir o solvente nos cálculos quânticos. Além disso, ele ainda é um modelo amplamente utilizado nos estudos de efeitos de solvente [35] a [43]. Todavia, este modelo apresenta alguns pontos vulneráveis, por exemplo: sua dependência com a forma e o tamanho da cavidade em que a molécula é colocada e o fato de não descrever interações específicas, tipo pontes de hidrogênio e transferência de carga entre soluto e solvente.

Um modelo alternativo ao *SCRF* consiste em considerar as moléculas do solvente explicitamente no cálculo quântico. Este modelo, chamado de aproximação supermolecular, consiste em considerar a molécula de soluto e um conjunto de moléculas

---

<sup>1</sup>Esta seção é baseada no livro *Computer Simulation of Liquids*, de Allen e Tildesley [29] e na tese de doutoramento de Kaline Coutinho [30].

do solvente, formando a supermolécula. A supermolécula é tratada inteiramente com mecânica quântica. Este modelo evita a maioria das restrições do *SCRF* mas, naturalmente, tem suas dificuldades. Uma delas consiste em definir quantas moléculas do solvente são necessárias para formar a supermolécula. Outra, intimamente relacionada à primeira, se refere à disposição espacial das moléculas do solvente, ou seja, qual a estrutura geométrica das moléculas do solvente ao redor do soluto.

Uma maneira freqüentemente utilizada para se obter a estrutura da supermolécula consiste em realizar a otimização de geometria do conjunto soluto mais moléculas de solvente. Todavia, esta abordagem é interessante para a análise e cálculo de propriedades de aglomerados moleculares, que se encontram isolados de um meio solvente. Quando se deseja abordar um sistema em meio líquido, deve-se levar em conta o efeito de temperatura, inerente aos sistemas em fase líquida. Então, é natural pensar que um líquido não se encontra em sua configuração de mínima energia, mas sim com inúmeras estruturas coexistentes. Tal fato nos leva a uma abordagem estatística do cálculo de propriedades em meio líquido, ou seja, as propriedades de sistemas em fase líquida devem ser obtidas como médias sobre diversas estruturas supermoleculares.

A simulação computacional gera estruturas do líquido a partir de sua descrição microscópica (posições e velocidades atômicas) e para a obtenção de propriedades macroscópicas como energia interna, pressão, capacidade térmica etc., faz-se uso da Mecânica Estatística.

A implementação da simulação se dá através do confinamento do sistema de  $N$  átomos ou moléculas numa caixa, normalmente cúbica, de lado determinado. A interação dos elementos do sistema é feita através de um potencial de interação  $U$ . Dessa forma, o conjunto de posições atômicas  $r = (\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$  define uma configuração  $i$  do líquido, denotada por  $\Gamma_i(r)$ . De acordo com o método de simulação utilizado, estabelece-se uma maneira de movimentar os elementos do sistema, de forma a se obter uma nova configuração. A evolução da simulação se dá através da seqüência de configurações geradas e todas as configurações pertencem ao espaço de configurações  $\{\Gamma_i\}$ . Como o líquido simulado encontra-se em equilíbrio térmico, as configurações geradas devem estar de acordo com a distribuição de probabilidades de Gibbs, proporcional a  $\varrho_{NVT}(\Gamma_i) = e^{-U(\Gamma_i)/kT}$ , em que  $k$  é a constante de Boltzmann e  $T$  é a

temperatura.

Existem basicamente dois métodos de se gerar as configurações  $\Gamma_i$ , a Dinâmica Molecular (método determinístico) e o método de Monte Carlo (método estocástico). Em Dinâmica Molecular, calculam-se as forças que atuam em cada átomo a partir do potencial de interação,  $F = -dU/dr$ , e resolvem-se as equações de movimento do sistema, via mecânica clássica, para um intervalo de tempo  $\delta t$ . Assim, novas posições atômicas são obtidas e, portanto, novas configurações são geradas. Nesse processo, os átomos vão se movendo em trajetórias geradas a partir da integração das equações de movimento e as propriedades são obtidas como médias temporais sobre as trajetórias dos átomos. Já no método de Monte Carlo, as posições atômicas são geradas de forma aleatória (daí a origem do nome Monte Carlo), e as configurações são geradas de tal forma a obedecerem a distribuição de probabilidades de Gibbs<sup>2</sup>.

A sustentabilidade da simulação computacional se baseia na ergodicidade tanto do processo determinístico quanto do processo estocástico [44], ou seja, na certeza de que para simulações infinitamente longas todo o espaço de configurações é visitado. Isso quer dizer que, para simulações infinitamente grandes, todas as configurações possíveis são geradas, tanto em Dinâmica Molecular quanto em Monte Carlo, ou seja, que ambos os métodos são equivalentes. Todavia, esta consideração de equivalência não tem garantias para simulações finitas. Embora, para simulações suficientemente longas, espere-se que exista semelhança na distribuição de configurações geradas pelos dois métodos.

Uma característica da Dinâmica Molecular é permitir o cálculo de propriedades que apresentam dependência temporal. Todavia é um processo muito mais custoso em tempo de computação, pois envolve a resolução das equações de movimento. Como não estamos interessados em processos dinâmicos, utilizamos simulação de Monte Carlo, conforme implementada no programa DICE [45], que apresenta significativa vantagem em termos de tempo de simulação. A seguir iremos apresentar os pontos centrais do método de Monte Carlo, utilizado nas simulações apresentadas neste trabalho.

---

<sup>2</sup>O método de Monte Carlo será apresentado na subseção 2.1.1.

### 2.1.1 Monte Carlo Metropolis

O método de Monte Carlo pode ser implementado de diversas maneiras, variando conforme o problema que se esteja estudando. Aqui descrevo a maneira pela qual ele é implementado no programa DICE [45], utilizado nesta tese.

A simulação é iniciada com uma configuração aleatória de  $N$  moléculas numa caixa cúbica de volume  $V$  a uma temperatura  $T$ . A evolução da simulação se dá através dos passos de Monte Carlo. Aqui define-se um passo da simulação quando  $N$  moléculas do sistema ( $N$  representando o número total de moléculas na caixa) são visitadas e movimentadas. Então, uma dada molécula é sorteada e submetida a uma translação e uma rotação em torno de um eixo ( $x$ ,  $y$  ou  $z$ ). Para isso, cinco números aleatórios são gerados: três que definem a translação da molécula,  $\delta x$ ,  $\delta y$ ,  $\delta z$ , num intervalo de  $\pm \delta r_{máx}$ , um que define o eixo de rotação ( $x$ ,  $y$ ,  $z$ ) e um que define a rotação  $\delta \theta$  num intervalo de  $\pm 15^\circ$ . Após cada molécula sorteada ser movimentada, ela é submetida a um critério, estabelecido pela técnica de amostragem, que define se o movimento efetuado será aceito ou rejeitado. Existem várias técnicas de amostragem, cada uma gerando configurações de acordo com a distribuição de equilíbrio de um dado *ensemble*. Em todas as simulações deste trabalho utilizamos o ensemble  $NVT$ , cuja distribuição de probabilidades de equilíbrio é a distribuição de Gibbs. A técnica de amostragem empregada é a técnica de Metropolis<sup>3</sup>, que utiliza a diferença de energia entre duas configurações consecutivas como fator decisivo para aceitação ou rejeição da nova configuração. Devido à utilização desta técnica de amostragem na simulação de Monte Carlo, normalmente se utiliza o termo composto Monte Carlo / Metropolis para designar este tipo de simulação.

Para evitar a interação das moléculas do sistema com as paredes da caixa, utiliza-se o chamado método das imagens. Nele, replica-se a caixa com o sistema original em todas as direções, de forma que as moléculas não interajam com as paredes da caixa, mas sim com outras moléculas que são réplicas das moléculas contidas na caixa original. Desta forma, o efeito de superfície é eliminado e as moléculas do sistema percebem apenas o ambiente interno ao volume da caixa. Todavia, este procedimento

---

<sup>3</sup>A técnica de amostragem de Metropolis é descrita em [46].

insere uma periodicidade artificial no sistema, o que requer a introdução de um raio de corte ( $r_c$ ). Este raio de corte faz com que cada molécula interaja apenas com outras que se encontrem a distâncias menores que o valor estabelecido para o  $r_c$ . Assim, se  $r_c$  for igual a metade do lado da caixa ( $r_c = L/2$ ), nenhuma molécula irá interagir simultaneamente com uma molécula da caixa original e sua réplica.

Outro ponto fundamental para a simulação é o potencial de interação molecular, pois é ele quem governa a simulação computacional através da probabilidade de aceitação de uma nova configuração:

$$\rho_{NVT} = e^{-(\Delta U)/kT} \quad (2.1)$$

em que  $\Delta U$  representa a variação de energia entre a configuração que se está testando e a anterior. O potencial utilizado em nossas simulações é composto por três termos. Dois deles compõem o potencial conhecido como Lennard-Jones, com um termo repulsivo e um termo atrativo. O terceiro termo é um potencial Coulombiano, que leva em conta a carga de cada átomo do sistema:

$$U(r_{ij}) = 4\epsilon_{ij} \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (2.2)$$

em que  $\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_i \epsilon_j}$ ,  $\sigma_{ij} = \sqrt{\sigma_i \sigma_j}$ , ou  $\sigma_{ij} = (\sigma_i + \sigma_j)/2$  e  $\epsilon_i$ ,  $\sigma_i$  e  $q_i$  são parâmetros do sítio  $i$ . Em virtude da utilização do raio de corte, também calculam-se termos de correção de longo alcance para interações com moléculas mais distantes que  $r_c$ .

Então, resumindo, inicia-se a simulação com uma configuração qualquer, porém com todas as moléculas numeradas, isto é, a cada molécula é atribuído um número de identificação. Sorteamos uma molécula e a movimentamos (translação e rotação) de maneira aleatória. Aplicamos o teste de aceitação e, caso o movimento seja aprovado, a nova posição é aceita. Em caso negativo, o movimento é ignorado e passamos para o sorteio de uma nova molécula. Esse procedimento é repetido tantas vezes quantas forem o número de moléculas da caixa ( $N$ ). Conforme dito anteriormente, convencionamos chamar esses  $N$  passos de Monte Carlo de um passo de simulação. Então, ao final de cada passo de simulação, salvamos uma configuração e reiniciamos o processo de sorteio, movimentação e teste de  $N$  moléculas, assim sucessivamente. Ao

final da simulação, temos uma cadeia de configurações que descrevem como evoluiu a simulação.

Normalmente as simulações são divididas em duas etapas distintas, a de termalização e a de equilíbrio. A etapa de termalização tem basicamente a finalidade de baixar a energia do sistema para valores próximos daqueles em que ele se encontra quando em equilíbrio. A energia inicial do sistema geralmente é muito elevada se comparada à energia média do sistema em equilíbrio, e isto ocorre em virtude da configuração inicial ser gerada aleatoriamente. Então, utiliza-se um critério diferente da técnica de amostragem de Metropolis nesta etapa, onde somente são aceitas configurações com energias menores que as energias das configurações anteriores. Dessa forma, rapidamente se obtém configurações cujas energias são próximas aos valores médios da energia obtidos na etapa de equilíbrio. Assim, ao final da etapa de termalização se obtém uma configuração dita já termalizada, que serve de configuração inicial para a etapa de equilíbrio, de onde se extrai as propriedades médias de interesse.

Ao final da etapa de equilíbrio, temos um conjunto de configurações representativas da evolução da simulação. A partir daí, inicia-se uma análise com relação à eficiência na seleção de quais estruturas serão escolhidas como representativas da simulação, para fazerem parte dos cálculos quânticos subseqüentes. Para isto analisamos a autofunção de correlação da energia. Dela obtemos o equivalente ao tempo de correlação da simulação (que podemos chamar de passo de correlação) e a ineficiência estatística. Com base na ineficiência estatística, selecionamos estruturas que estejam correlacionadas menos de 15%, reduzindo drasticamente o número de configurações destinadas aos cálculos quânticos.

De posse das estruturas já decorrelacionadas, procedemos os cálculos quânticos das propriedades de interesse e obtemos as propriedades médias características dos sistemas estudados.

## **2.2 Métodos Quânticos**

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 métodos chamados semi-empíricos. Nos métodos semi-empíricos utilizam-se parametrizações de algumas propriedades do sistema, obtidas de resultados experimentais ou de cálculos *ab initio*. Nos métodos *ab initio* utilizam-se apenas constantes fundamentais, como a velocidade da luz  $c$ , constante de Planck  $\hbar$ , massa e carga do elétron etc.

Nesta seção pretendemos apenas explicar resumidamente alguns dos métodos *ab initio*, partindo de suas bases fundamentais.

### 2.2.1 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:

$$H(r, R) \Psi(r, R) = E \Psi(r, R) \quad (2.3)$$

onde  $r$  representa a coordenada coletiva para os elétrons,  $R$  a coordenada coletiva para os núcleos,  $H$  o operador hamiltoniano do sistema e  $\Psi$  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:

$$H(r, R) = T_r + T_R + V_{rR} \quad (2.4)$$

Sendo  $T_r$  o operador energia cinética dos elétrons:

$$T_r = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{\mu} \nabla_{\mu}^2 \quad (2.5)$$

onde  $\mu$  varia sobre todos os elétrons da molécula,  $T_R$  o operador energia cinética dos núcleos:

$$T_R = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_A \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 \quad (2.6)$$

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:

$$V_{rR} = \sum_{\mu < \nu} \frac{e^2}{r_{\mu\nu}} + \sum_{A < B} \frac{Z_A Z_B e^2}{R_{AB}} - \sum_{\mu, A} \frac{Z_A e^2}{r_{\mu A}} \quad (2.7)$$

onde os índices  $\mu$  e  $\nu$  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 (2.3), 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 [47]. Críticas a esta aproximação, assim como discussão de sua aplicabilidade, são encontradas por exemplo em Bersuker [48].

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:

$$(T_r + V_{rR}) \psi_e(r; R) = E_e(R) \psi_e(r; R) \quad (2.8)$$

$$(T_R + E_e(R)) \chi_N(R) = E_N \chi_N(R) \quad (2.9)$$

Em (2.8), obtemos uma equação estacionária de Schrödinger para os elétrons:

$$H_e(r; R) \psi_e(r; R) = E_e(R) \psi_e(r; R) \quad (2.10)$$

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 (2.10) 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 (2.9) verificamos que a energia eletrônica atua como um potencial para o movimento nuclear.

## 2.2.2 Método de Hartree-Fock

Com a aproximação de Born-Oppenheimer obtivemos as equações separadas (2.8) e (2.9). O método de Hartree-Fock visa resolver a equação de Schrödinger para a parte eletrônica. Todavia como a equação (2.10) 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:

$$\psi_e(r) = \sum_i C_i \psi_i(r) \quad (2.11)$$

onde  $\psi_i(r)$  são funções antissimétricas e são combinações de 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,  $\psi_e$  é dada por:

$$\psi_e = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \varphi_1(2) & \cdots & \varphi_1(n) \\ \varphi_2(1) & \varphi_2(2) & \cdots & \varphi_2(n) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_n(1) & \varphi_n(2) & \cdots & \varphi_n(n) \end{vmatrix} \quad (2.12)$$

onde  $n$  é o número total de elétrons e as funções  $\varphi_i$  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  $\psi$  representa uma função de onda arbitrária e  $\psi_0$  a função de onda exata do sistema.

Assim, fazendo uso de (2.12), efetua-se a minimização da energia do sistema, porém leva-se em conta o fato de que os spin-orbitais  $\phi_i$  devem ser ortonormais, ou seja,

utilizam-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:

$$E = \sum_i \langle \phi_i | h | \phi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \langle \phi_i \phi_j | \phi_i \phi_j \rangle \quad (2.13)$$

onde, para simplificar, utilizamos a seguinte notação:

$$\langle \phi_i | h | \phi_j \rangle = \int \phi_i^*(1) h(1) \phi_j(1) dv(1) \quad (2.14)$$

$$\langle \phi_i \phi_j | \phi_k \phi_l \rangle = \int \phi_i^*(1) \phi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_k(1) \phi_l(2) dv(1) dv(2) \quad (2.15)$$

$$\langle \phi_i \phi_j | \phi_k \phi_l \rangle = \langle \phi_i \phi_j | \phi_k \phi_l \rangle - \langle \phi_i \phi_j | \phi_l \phi_k \rangle \quad (2.16)$$

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:

$$J_j(1) \phi_i(1) = \left[ \int \phi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_j(2) d\vec{r}_2 \right] \phi_i(1) \quad (2.17)$$

$$K_j(1) \phi_i(1) = \left[ \int \phi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_i(2) d\vec{r}_2 \right] \phi_j(1) \quad (2.18)$$

$$F(1) = h(1) + \sum_j [J_j(1) - K_j(1)] \quad (2.19)$$

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 aos orbitais, nos fornece a equação canônica de Hartree-Fock [49]:

$$F(1) \phi_i(1) = \epsilon_i \phi_i(1) \quad (2.20)$$

que é uma equação de auto-valores que determina  $\phi_i$  e onde  $\epsilon_i$  é a energia do orbital  $\phi_i$ .

Como o operador de Fock possui dependência nos orbitais  $\phi_i$ , 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 (2.20) podemos obter a expressão para as energias orbitais:

$$\epsilon_i = \langle \phi_i | F | \phi_i \rangle = \langle \phi_i | h | \phi_i \rangle + \sum_j \langle \phi_i \phi_j | | \phi_i \phi_j \rangle \quad (2.21)$$

Assim, podemos escrever a energia total (2.13) em termos das energias orbitais (2.21):

$$E_{SCF} = \sum_i \epsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{i,j} \langle \phi_i \phi_j | | \phi_i \phi_j \rangle \quad (2.22)$$

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 (2.22).

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  $\phi_i$  e a auto-interação eletrônica é excluída devido à presença do operador de troca  $K$ .

Uma maneira de resolver (2.20) é expandir os orbitais  $\phi_i$  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:

$$\phi_i = \sum_{\mu=1}^m c_{i\mu} \chi_{\mu} \quad (2.23)$$

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

Conforme (2.23), 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 auto-consistente (*SCF*). Este método é validado pelo fato de que a solução *SCF* pode se aproximar rapidamente da solução de Hartree-Fock quando o número de funções base  $\chi_\mu$  cresce, de forma que atinge-se o limite Hartree-Fock muito antes do conjunto  $\{\chi_\mu\}$  ser completo. Como decorrência desse fato, a utilização de um número excessivamente pequeno de funções base pode introduzir erros devidos a não se atingir o limite Hartree-Fock. Os conjuntos de funções base normalmente utilizados em cálculos moleculares são compostos por orbitais tipo Slater (STO), que são funções exponenciais, e por orbitais tipo gaussiano (GTO), que são funções gaussianas. A escolha por um tipo ou outro de orbitais depende da natureza do problema que se esteja tratando, assim como da abordagem aplicada. Para o cálculo de moléculas poliatômicas, normalmente são utilizados conjuntos de funções base do tipo gaussiano para cálculos de primeiros princípios (*ab initio*) e conjuntos de funções base do tipo Slater para cálculos semi-empíricos [50].

Uma vez escolhido o conjunto de funções base, parte-se para a determinação dos coeficientes  $c_{i\mu}$  e de  $\epsilon_i$ . Substituindo (2.23) em (2.20), temos:

$$F_i \sum_{\mu} c_{i\mu} \chi_{\mu} = \epsilon_i \sum_{\mu} c_{i\mu} \chi_{\mu} \quad (2.24)$$

multiplicando pela esquerda por uma determinada função base e integrando, obtemos as equações de Hartree-Fock-Roothaan [49]:

$$\sum_{\mu} c_{i\mu} \langle \chi_{\nu} | \mathbf{F}_i | \chi_{\mu} \rangle = \epsilon_i \sum_{\mu} c_{i\mu} \langle \chi_{\nu} | \chi_{\mu} \rangle \quad (2.25)$$

$$\sum_{\mu} c_{i\mu} F_{\nu\mu} = \epsilon_i \sum_{\mu} c_{i\mu} S_{\nu\mu} \quad (2.26)$$

que pode ser escrita em sua forma matricial:

$$\mathbf{FC} = \epsilon \mathbf{SC} \quad (2.27)$$

em que  $F$  é a matriz de Fock,  $C$  a matriz de coeficientes,  $S$  a matriz de recobrimento e  $\epsilon$  a energia dos orbitais (matriz diagonal).

### 2.2.3 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 [51]:

$$E_{corr} = E_{exata} - E_{HF} \quad (2.28)$$

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*.



### 2.2.4 Teoria de Perturbação de Muitos Corpos (MBPT)

A teoria de perturbação de muitos corpos<sup>4</sup> tem sua origem na teoria de perturbação de Rayleigh-Schrödinger (RSPT), onde sabemos a solução exata da equação estacionária 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:

$$H\psi_0 = E_0\psi_0 \quad (2.29)$$

onde

$$H = H_0 + V$$

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

$$\psi_0 = \psi_0^{(0)} + \psi_0^{(1)} + \psi_0^{(2)} + \dots \quad (2.30)$$

e

$$E_0 = E_0^{(0)} + E_0^{(1)} + E_0^{(2)} + \dots \quad (2.31)$$

Substituindo (2.30) e (2.31) em (2.29), 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 (2.29). Então, para fixar uma solução, utilizamos a normalização intermediária:

$$\langle \psi_0^{(0)} | \psi_0^{(i)} \rangle = \delta_{i0} \quad (2.32)$$

<sup>4</sup>O assunto desta seção é bem explanado nas notas estendidas do minicurso ministrado por Sylvio Canuto na VII EBEE [52], assim como em Szabo e Ostlund [47].

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

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

$$E_0^{(2)} = \langle \psi_0^{(0)} | V | \psi_0^{(1)} \rangle \quad (2.33)$$

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

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  $\psi_0^{(1)}$ :

$$\psi_0^{(1)} = \sum_n C_n \psi_n^{(0)} \quad (2.34)$$

Para isso, vamos usar uma das equações que se obtém quando se substitue (2.30) e (2.31) em (2.29):

$$[H - E_0^{(0)}] |\psi_0^{(1)}\rangle = [E_0^{(1)} - V] |\psi_0^{(0)}\rangle \quad (2.35)$$

Substituindo (2.34) em (2.35) e multiplicando à esquerda por  $\langle \psi_m^{(0)} |$ , obtemos os coeficientes  $C_n$  da expansão:

$$C_n = \frac{\langle \psi_n^{(0)} | V | \psi_0^{(0)} \rangle}{E_0^{(0)} - E_n^{(0)}} \quad (2.36)$$

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:

$$\psi_0^{(1)} = \sum_{n \neq 0} \frac{\langle \psi_n^{(0)} | V | \psi_0^{(0)} \rangle}{E_0^{(0)} - E_n^{(0)}} \psi_n^{(0)} \quad (2.37)$$

e

$$E_0^{(2)} = \sum_{n \neq 0} \frac{|\langle \psi_n^{(0)} | V | \psi_0^{(0)} \rangle|^2}{E_0^{(0)} - E_n^{(0)}} \quad (2.38)$$

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:

$$H_0 = \sum_i F(i) \quad (2.39)$$

onde as autofunções não perturbadas são  $\Phi_0$ ,  $\Phi_i^a$ ,  $\Phi_{ij}^{ab}$ , ..., 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 [53]. 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

$$V = \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_i v^{HF}(i) \quad (2.40)$$

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

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

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

e, como  $\Phi_0$  é o determinante de Hartree-Fock, temos:

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

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

$$E_0^{(1)} = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} \langle ij | ij \rangle \quad (2.41)$$

Então, até primeira ordem:

$$E = \sum_i \epsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{i,j} \langle ij | ij \rangle = E_{SCF} \quad (2.42)$$

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

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

Para segunda ordem, temos:

$$E_0^{(2)} = \sum_{n \neq 0} \frac{\left| \langle \Phi_n^{(0)} | V | \Phi_0^{(0)} \rangle \right|^2}{E_0^{(0)} - E_n^{(0)}} \quad (2.43)$$

onde  $\Phi_n$  são as autofunções não perturbadas  $\Phi_i^a, \Phi_{ij}^{ab}, \Phi_{ijk}^{abc}, \dots$

Em (2.43) apenas as configurações duplamente excitadas contribuem para a soma pois, conforme o teorema de Brillouin<sup>5</sup>, as configurações monoexcitadas não interagem com a configuração do estado de referência. As substituições triplas e superiores

<sup>5</sup>Veja Szabo e Ostlund, por exemplo [47].

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:

$$E_0^{(2)} = \sum_{i<j, a<b} \frac{|\langle \Phi_0 | V | \Phi_{ij}^{ab} \rangle|^2}{E_0^{(0)} - E_{ij}^{ab(0)}} \quad (2.44)$$

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 [54].

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 [55] e Goldstone [56] demonstraram que o cancelamento destes termos não-físicos ocorre em todas as ordens. Foi Goldstone, inspirado nos diagramas de Feynman para a eletrodinâmica quântica, que propôs uma representação diagramática para os termos da série perturbativa<sup>6</sup>. 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*, levando à extensividade.

Desenvolvendo a teoria de perturbação de Møller-Plesset, a partir de (2.39) e (2.40) 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  $\Phi_n$  dado por  $\Phi_i^a$ ,  $\Phi_{ij}^{ab}$ ,  $\Phi_{ijk}^{abc}$ , ...

<sup>6</sup>Teoria de perturbação diagramática pode ser encontrada em [47], [57], [58] e [59].

Fazendo o cancelamento explícito dos termos *unlinked* de RSPT obtemos MBPT [47], [56], [60], [61]:

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

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:

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.

### 2.2.5 Coupled Cluster (CC)

Nesta seção iremos fazer uma breve descrição das idéias centrais do método *coupled cluster*. Este método, que tem sua origem em física nuclear, foi inicialmente formulado por Coster [62] e Kümmel [63] e desenvolvido por Cizek [64] 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:

$$|\psi\rangle = e^T |\Phi_0\rangle \quad (2.45)$$

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

$$T = T_1 + T_2 + \dots + T_p \quad (2.46)$$

com seus componentes dados por:

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

$$T_2 = \sum_{i,j,a,b} c_{ij}^{ab} a^+ b^+ ij \quad (2.47)$$

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

$$U_1 = T_1$$

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

$$U_3 = T_3 + \frac{1}{3!} T_1^3 + T_1 T_2$$



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 (2.46), se  $p$  for igual ao número de orbitais ocupados,  $|\psi\rangle$  conterà 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. 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:

$$e^{-T}He^T |\Phi_0\rangle = E |\Phi_0\rangle \quad (2.48)$$

Utilizando a expansão de Campbell-Hausdorff, (2.48) pode ser reescrita como:

$$\left\{ H + [H, T] + \frac{1}{2!} [[H, T], T] + \frac{1}{3!} [[[H, T], T], T] + \frac{1}{4!} [[[[H, T], T], T], T] \right\} |\Phi_0\rangle = E |\Phi_0\rangle \quad (2.49)$$

onde mostra-se [58] 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 (2.49) 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.

## 2.3 Teoria do Funcional da Densidade (*DFT*)

Todos os métodos quânticos apresentados anteriormente se baseiam na obtenção de propriedades a partir da função de onda do sistema. Então, a informação que se deseja extrair do sistema está de alguma forma contida em sua função de onda. Como citado em seções anteriores, embora os métodos *ab initio* sejam amplamente utilizados atualmente, existem dificuldades de custo computacional para se tratar sistemas com grandes conjuntos de funções base e com número grande de átomos. Uma alternativa aos métodos baseados em funções de onda, que é amplamente aplicada em física do estado sólido e que tem sido muito bem aceita para cálculos moleculares, é a chamada Teoria do Funcional da Densidade (*DFT*). Em *DFT* trabalha-se com o conceito de densidade de probabilidade eletrônica, onde todas as propriedades do sistema são obtidas a partir da sua densidade de probabilidade eletrônica  $\rho(x, y, z)$  e não mais da função de onda  $\Psi$ . *DFT* tem duas vantagens básicas em relação aos métodos baseados em função de onda. A primeira é que *DFT* já leva em consideração a correlação eletrônica, e a segunda é que o tempo de cálculo em *DFT* é significativamente menor que por exemplo em *CI* ou *MP2*. Como o tempo de computação depende do número de coordenadas de integração envolvidas, enquanto a função de onda de  $n$  elétrons depende de  $4n$  coordenadas ( $x, y, z$  e *spin* de cada elétron), a densidade eletrônica  $\rho(x, y, z)$  depende apenas de suas três coordenadas. A idéia de um funcional para a energia já era conhecida desde o método de Thomas-Fermi, todavia foi apenas em 1964 que Hohenberg e Kohn provaram um teorema onde mostram que a energia e as propriedades eletrônicas do estado fundamental de um sistema são univocamente determinadas a partir de sua densidade eletrônica [65], [66], [67]. A prova desse teorema é a base de toda a Teoria do Funcional da Densidade, em que a informação sobre o sistema não é mais depositada na função de onda mas sim na densidade eletrônica do sistema. O nome "funcional" vem do fato de que a energia depende de uma função (a densidade eletrônica  $E[\rho(r)]$ ) e, embora não sejam chamados dessa mesma forma, nos métodos baseados em função de onda a energia também é um funcional, mas da função de onda ( $E[\Psi(r)]$ ). O teorema provado por Hohenberg e Kohn prova apenas a existência de um funcional que relaciona a densidade eletrônica e a energia do estado

fundamental, mas não fornece este funcional. A prova desse teorema é relativamente simples e pode ser encontrada em [68]. Então, o passo seguinte foi desenvolver uma maneira de se determinar o funcional da energia. Hohenberg e Kohn provaram outro teorema, onde mostram que o funcional da energia é variacional, ou seja, que a energia exata do estado fundamental é um limite inferior para a energia que se obtém a partir de uma densidade eletrônica tentativa:

$$E_0 \leq E[\rho_t(\mathbf{r})] \quad (2.50)$$

e que as energias só serão iguais quando a densidade eletrônica tentativa  $\rho_t(\mathbf{r})$  for igual à densidade eletrônica real do estado fundamental do sistema  $\rho_0(\mathbf{r})$ .

Então, assim como o Hamiltoniano eletrônico é composto por diversas contribuições, (2.5) e (2.7), também a energia funcional é escrita com as seguintes contribuições:

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] + V_{Ne}[\rho] \implies \quad (2.51)$$

$$E[\rho] = F_{HK}[\rho] + V_{ext}[\rho] \quad (2.52)$$

em que  $F_{HK}[\rho]$  é o funcional de Hohenberg e Kohn, que engloba as contribuições da energia cinética e da repulsão intereletrônica, e  $V_{ext}[\rho]$  é um potencial externo qualquer, que inclui a interação com os núcleos:

$$V_{ext}[\rho] = \int \nu(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (2.53)$$

O termo da energia cinética eletrônica é dado por:

$$T = \sum_{i=1}^N n_i \langle \phi_i^{NO} | -\frac{1}{2}\nabla^2 | \phi_i^{NO} \rangle \quad \text{para } 0 \leq n_i \leq 1 \quad (2.54)$$

em que  $\phi_i^{NO}$  são autofunções da matriz densidade reduzida e são conhecidos como orbitais naturais[69] e  $n_i$  representa o número de ocupação efetivo, que pode ser fracionário. A densidade eletrônica exata é obtida pela seguinte relação:

$$\rho_{exata}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{\infty} n_i |\phi_i^{NO}(\mathbf{r})|^2 \quad (2.55)$$

Baseados na proposta de Kohn e Sham, de considerarmos um sistema fictício de referência, composto por elétrons não interagentes submetidos a um potencial externo tal que a densidade de probabilidade eletrônica do estado fundamental do sistema de referência seja igual à densidade de probabilidade eletrônica exata do estado fundamental da molécula que se esteja interessado, podemos reescrever a expressão da energia cinética (2.54) como:

$$T_S = \sum_{i=1}^N \langle \phi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \phi_i \rangle \quad (2.56)$$

em que  $\phi_i$  são orbitais de uma partícula de um determinante de Slater (2.12). Nesse caso, o número de ocupação  $n_i$  só pode assumir os valores 0 ou 1. Como consequência, a soma é feita até o número total de elétrons  $N$ . Assim, a densidade eletrônica é obtida por:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.57)$$

Então, podemos escrever  $F_{HK}$  como:

$$F_{HK}[\rho] = T_S[\rho] + J[\rho] + E_{XC}[\rho] \quad (2.58)$$

que pode ser obtida com o auxílio de (2.13), (2.14) e (2.16). Em (2.58),  $J[\rho]$  é chamado termo de Coulomb e  $E_{XC}[\rho]$  é o termo de troca-correlação, que envolve correções para a energia cinética:

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \quad (2.59)$$

$$E_{XC}[\rho] = T[\rho] - T_S[\rho] + V_{ee}[\rho] - J[\rho] \quad (2.60)$$

e a expressão da energia se obtém substituindo (2.58) em (2.52):

$$E[\rho] = T_S[\rho] + J[\rho] + E_{XC}[\rho] + V_{ext}[\rho] \quad (2.61)$$

Aplicando o princípio variacional a (2.61) podemos minimizar a energia de forma análoga ao que foi feito no método de Hartree-Fock (seção 2.2.2). Assim, obtemos a chamada equação de Kohn-Sham:

$$\mathbf{h}_{KS}\phi_i = \varepsilon_i\phi_i \quad (2.62)$$

em que  $\mathbf{h}_{KS}$  é a hamiltoniana de Kohn-Sham de um elétron:

$$\mathbf{h}_{KS} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + \nu(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{XC}(\mathbf{r}) \quad (2.63)$$

e  $V_{XC}$  é o potencial de troca-correlação, que é obtido como a derivada funcional da energia de troca-correlação:

$$V_{XC}(\mathbf{r}) \equiv \frac{\delta E_{XC}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (2.64)$$

As autofunções do hamiltoniano de Kohn-Sham ( $\phi_i$ ) são chamadas funções orbitais de Kohn-Sham e possuem energia  $\varepsilon_i$ . Através desses orbitais em (2.57) obtemos a densidade eletrônica  $\rho(\mathbf{r})$ . Analogamente ao que se faz em Hartree-Fock, a equação de Kohn-Sham é resolvida numericamente, de forma autoconsistente, fazendo-se a expansão dos orbitais  $\phi_i$  em um conjunto de funções base <sup>7</sup>.

O único problema no método de Kohn-Sham é que não se sabe qual o funcional correto para o termo de troca-correlação  $E_{XC}[\rho(r)]$ . Exceção feita a esse termo, todos os demais têm uma expressão analítica (2.53), (2.56) e (2.59). Então, várias aproximações são feitas para o termo de troca-correlação, na tentativa de se obter uma descrição mais acurada do sistema em estudo. As falhas na descrição de sistemas moleculares utilizando *DFT* são normalmente atribuídas a essas aproximações realizadas no termo de troca-correlação.

A aproximação mais simples para o termo de troca-correlação é conhecida como Aproximação de Densidade Local (*LDA*) e consiste em considerar que localmente a densidade eletrônica varia muito pouco e pode ser considerada como um gás uniforme de elétrons com densidade constante:

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \varepsilon_{XC}[\rho(\mathbf{r})]\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (2.65)$$

em que  $\varepsilon_{XC}[\rho(\mathbf{r})]$  representa a energia de troca-correlação por partícula do gás uniforme de elétrons. Normalmente, separa-se a energia de troca-correlação em duas partes, a energia de troca  $\varepsilon_X$  e a energia de correlação  $\varepsilon_C$ :

$$\varepsilon_{XC}(\rho) = \varepsilon_X(\rho) + \varepsilon_C(\rho) \quad (2.66)$$

<sup>7</sup>Uma revisão sucinta é apresentada na referência [70].

em que o termo de troca é dado por [66]:

$$\varepsilon_X(\rho) = -\frac{3}{4} \left( \frac{3\rho(\mathbf{r})}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (2.67)$$

O termo de correlação foi parametrizado e expresso como uma função bastante complexa por Vosko, Wilk e Nusair (VWN) e pode ser encontrado em [69] ou [71]. Então:

$$\varepsilon_C(\rho) = \varepsilon_C^{VWN}(\rho) \quad (2.68)$$

em que  $\varepsilon_C^{VWN}$  é uma função conhecida.

Uma variação da *LDA*, que fornece melhores resultados para moléculas de camada aberta e geometrias próximas da dissociação, é a chamada Aproximação de Densidade Local de Spin (*LSDA*). Enquanto em *LDA* os elétrons com spins opostos enparelhados têm um mesmo orbital espacial de Kohn-Sham, *LSDA* permite que os elétrons tenham diferentes orbitais espaciais de Kohn-Sham conforme seus spins  $\phi_{i\alpha}^{KS}$  e  $\phi_{i\beta}^{KS}$ . A generalização da *DFT* que permite diferentes orbitais para elétrons com diferentes spins é chamada de *spin-DFT* [69]. Nela, trata-se separadamente com a densidade eletrônica  $\rho^\alpha(\mathbf{r})$  devida aos elétrons de spin  $\alpha$  e com a densidade  $\rho^\beta(\mathbf{r})$  devida aos elétrons de spin  $\beta$ . Consecutivamente, os funcionais passam a depender dessas duas densidades, por exemplo o funcional de troca-correlação passa a ser:

$$E_{XC}^{LSDA} = E_{XC}[\rho^\alpha, \rho^\beta] \quad (2.69)$$

Tanto *LDA* quanto *LSDA* são baseadas na aproximação de gás uniforme de elétrons e, portanto, são apropriadas para sistemas em que a densidade eletrônica varia muito lentamente com a posição. No intuito de levar em consideração a variação da densidade eletrônica com a posição, surgiram as chamadas Aproximações Generalizadas de Gradiente (*GGA*). Nelas, além da dependência funcional com a densidade eletrônica, também se inclui a dependência com o gradiente da densidade eletrônica:

$$E_{XC}^{GGA}[\rho^\alpha, \rho^\beta] = \int f(\rho^\alpha(\mathbf{r}), \rho^\beta(\mathbf{r}), \nabla\rho^\alpha(\mathbf{r}), \nabla\rho^\beta(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (2.70)$$

em que  $f$  é uma função das densidades de spin e de seus gradientes. O funcional de troca-correlação em  $GGA$  também costuma ser separado em suas contribuições de troca e de correlação:

$$E_{XC}^{GGA} = E_X^{GGA} + E_C^{GGA} \quad (2.71)$$

Alguns funcionais de troca ( $E_X^{GGA}$ ) muito comumente utilizados são o funcional de Perdew e Wang de 1986 (PW86), o funcional de Becke de 1988 (B88) e o funcional de Perdew e Wang de 1991 (PW91). Analogamente, os mais utilizados funcionais de correlação ( $E_C^{GGA}$ ) são o funcional de correlação de Lee-Yang-Parr (LYP), o funcional de Perdew de 1986 (P86), o de Perdew-Wang de 1991 (PW91) e o funcional de correlação de Becke (B96). A princípio, qualquer funcional de troca pode ser combinado com qualquer funcional de correlação, muito embora não se deva combiná-los sem que se saiba muito bem o que se está fazendo. Assim, a notação BLYP/6-311++G(d,p) significa que foi realizado um cálculo com  $DFT$  onde se utilizou o funcional de troca de Becke de 1988 e o funcional de correlação de Lee-Yang-Parr, com os orbitais de Kohn-Sham expandidos em um conjunto de funções base 6-311++G(d,p). A letra S, que se refere a Slater, denota o funcional de troca de  $LSDA$ . VWN denota o funcional de correlação de Vosko-Wilk-Nusair para  $LSDA$ . Então, um cálculo que se utiliza da aproximação  $LSDA$  tanto pode ser denotado por  $LSDA$  quanto por SVWN. Funcionais de troca-correlação híbridos são largamente utilizados. Por exemplo o amplamente utilizado B3LYP (onde o 3 significa um funcional com três parâmetros) é definido por:

$$E_{XC}^{B3LYP} = (1 - a_0 - a_x)E_X^{LSDA} + a_0E_X^{exato} + a_xE_X^{B88} + (1 - a_c)E_C^{VWN} + a_cE_C^{LYP} \quad (2.72)$$

em que  $E_X^{exato}$ , que as vezes é denotado por  $E_X^{HF}$ , é idêntico ao termo de troca das equações de Hartree-Fock, porém com os orbitais de Kohn-Sham, e os parâmetros  $a_0 = 0.20$ ,  $a_x = 0.72$  e  $a_c = 0.81$  foram escolhidos de forma a darem o melhor ajuste a valores experimentais para a energia de atomização molecular. O funcional híbrido, também muito utilizado, B3PW91 apenas troca o termo  $E_C^{LYP}$  em (2.72) por  $E_C^{PW91}$  e utiliza os mesmos valores dos parâmetros  $a$ .

De maneira geral, os funcionais tipo *GGA* e os funcionais híbridos dão bons resultados não apenas para geometrias de equilíbrio, frequências vibracionais e momentos de dipolo, mas também acurados valores para a energia de atomização molecular [66]. Vale salientar que a maioria dos funcionais de troca-correlação não descrevem satisfatoriamente interações de van der Waals, não prevendo ligação nas moléculas de  $\text{He}_2$  e  $\text{Ne}_2$  por exemplo. Todavia alguns funcionais, como o desenvolvido por Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [72], o K2-BVWN e o PW1PW tentam reproduzir resultados também para as moléculas de  $\text{He}_2$  e  $\text{Ne}_2$  [73].

## 2.4 Momento de Dipolo e Polarizabilidade

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

$$\boldsymbol{\mu}_{cl} = \sum_{i=1}^n q_i \mathbf{r}_i \quad (2.73)$$

onde as cargas  $q_i$  possuem vetores posição  $r_i$ . Quando submetidas a um campo externo uniforme  $E$ , estas cargas possuem energia potencial dada por:

$$V = -\mathbf{E} \cdot \boldsymbol{\mu}_{cl} \quad (2.74)$$

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

$$\boldsymbol{\mu} = - \sum_{i=1}^n \langle 0 | \mathbf{r}_i | 0 \rangle + \sum_{A=1}^N Z_A \mathbf{R}_A \quad (2.75)$$

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 (2.74), considera-se o potencial gerado pelo campo  $E$  como uma perturbação no sistema molecular:

$$\mathbf{H}^{(1)} = -\mathbf{E} \cdot \boldsymbol{\mu} \quad (2.76)$$



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

$$E^{(1)} = -\mathbf{E} \cdot \langle 0 | \boldsymbol{\mu} | 0 \rangle \quad (2.77)$$

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

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 [65], podemos relacionar a variação da energia  $\mathcal{E}$  da molécula com respeito ao campo elétrico  $E$ , com o momento de dipolo:

$$\frac{d\mathcal{E}}{dE} = -\langle \mu_z \rangle \quad (2.78)$$

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:

$$\mathcal{E}(E) = \mathcal{E}_0 + \left. \frac{d\mathcal{E}}{dE} \right|_{E=0} E + \frac{1}{2} \left. \frac{d^2\mathcal{E}}{dE^2} \right|_{E=0} E^2 + \frac{1}{3!} \left. \frac{d^3\mathcal{E}}{dE^3} \right|_{E=0} E^3 + \dots \quad (2.79)$$

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

$$\langle \mu_z \rangle = - \left. \frac{d\mathcal{E}}{dE} \right|_{E=0} - \left. \frac{d^2\mathcal{E}}{dE^2} \right|_{E=0} E - \frac{1}{2} \left. \frac{d^3\mathcal{E}}{dE^3} \right|_{E=0} E^2 + \dots \quad (2.80)$$

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

$$\langle \mu_z \rangle = \mu_{0z} + \alpha_{zz} E + \frac{1}{2} \beta_{zzz} E^2 + \dots \quad (2.81)$$

onde  $\beta_{zzz}$  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 (2.79) como:

$$\mathcal{E}(E) = \mathcal{E}_0 - \mu_{0z}E - \frac{1}{2}\alpha_{zz}E^2 - \frac{1}{3!}\beta_{zzz}E^3 - \dots \quad (2.82)$$

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  $E$ :

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}^{(0)} + \langle 0 | \mathbf{H}^{(1)} | 0 \rangle + \sum_{n \neq 0} \frac{\langle 0 | \mathbf{H}^{(1)} | n \rangle \langle n | \mathbf{H}^{(1)} | 0 \rangle}{\mathcal{E}_0 - \mathcal{E}_n} + \dots \quad (2.83)$$

Mas, conforme (2.76),  $H^{(1)} = -\mu_z E$ , então (2.83) fica:

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}^{(0)} - \langle 0 | \mu_z | 0 \rangle E - \sum_{n \neq 0} \frac{\langle 0 | \mu_z | n \rangle \langle n | \mu_z | 0 \rangle}{\mathcal{E}_n - \mathcal{E}_0} E^2 + \dots \quad (2.84)$$

Portanto, comparando (2.82) e (2.84), temos:

$$\mu_{0z} = \langle 0 | \mu_z | 0 \rangle \quad (2.85)$$

que concorda com (2.75).

Para a polarizabilidade, temos:  $\alpha_{zz} = 2 \sum_{n \neq 0} \frac{|\langle 0 | \mu_z | n \rangle|^2}{\Delta_{n0}}$  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.

## 2.5 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. 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:

$$E_{int} = E(A \cdots B) - [E(A) + E(B)] \quad (2.86)$$

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 complexo 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 complexo), 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 não criem erros artificiais.

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 complexo 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 complexo 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* [74]. 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 complexo. Cada

molécula separada terá, além de sua função base, também aquela relativa à outra molécula, centrada na posição que ela ocupa no complexo, embora os átomos aos quais ela se refira não estejam presentes. Esse método, denominado de correção de *counterpoise* [74], 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 complexo, calculada com correção de *counterpoise* é dada por:

$$E_{int}^d = E(A \cdots B)_{A \cdots B} - [E(A)_{A \cdots B} + E(B)_{A \cdots B}] \quad (2.87)$$

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

Por outro lado, sem esta correção, temos:

$$E_{int}^m = E(A \cdots B)_{A \cdots B} - [E(A)_A + E(B)_B] \quad (2.88)$$

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

Então, se quisermos obter o erro associado com a superposição de conjuntos de funções base (*BSSE*) basta subtrairmos (2.88) de (2.87):

$$BSSE = E_{int}^d - E_{int}^m \quad (2.89)$$

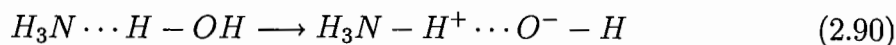
Portanto, podemos calcular a energia de ligação entre duas moléculas, assim como ter uma estimativa do *BSSE*.

A análise de métodos que procuram eliminar *a priori* o erro de superposição de bases, assim como a avaliação quanto à correção e eficiência dos métodos computacionais mais utilizados para tratar *BSSE* é realizada em Gutowski e Chalasinski [75]. No artigo [76] 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 [77] encontramos análises de convergência da energia de interação à medida que se melhoram os conjuntos de funções base, tanto para o método de campo autoconsistente (*SCF*) quanto para teoria de perturbação de Møller-Plesset.

## 2.6 Ligações de Hidrogênio (HB)

”As ligações de hidrogênio abrangem um intervalo que vai desde ligações muito fortes, comparáveis às ligações covalentes, até ligações muito fracas, comparáveis às forças de van der Waals. A maioria das ligações de hidrogênio são atrações fracas com uma intensidade de ligação de cerca de um décimo da intensidade de uma ligação covalente normal. Ainda assim, elas são muito importantes. Sem elas, todas as estruturas de madeira colapsariam, as sementes se esfacelariam, os oceanos vaporizariam e todos os seres vivos se desintegrariam em matéria inanimada.” Esse trecho, extraído da contra capa do livro de Jeffrey [1], dá uma boa noção da abrangência das ligações de hidrogênio e de como elas são essenciais nos processos relacionados à vida. Nesta seção, iremos apenas dar uma pequena noção sobre a evolução histórica dos estudos relativos às ligações de hidrogênio, assim como exemplificar sua abrangência e conseqüente importância de seu estudo. Farto material pode ser encontrado nos livros de Scheiner [2] e Jeffrey [1].

Os efeitos das ligações de hidrogênio já eram percebidos muito antes de se atribuir este nome a elas. Vários pesquisadores do final do século XIX e início do século XX se referem a determinadas observações que, se analisadas em retrospecto, podem ser consideradas como evidências das ligações de hidrogênio. Diferentes nomes eram utilizados para descrever tais fenômenos. Os químicos alemães Werner (1902) [3], Hantzsch (1910) [4] e Pfeiffer (1914) [5] utilizavam os termos *nebervalenz* e *innere kompleksalzbildung* para descrever ligações de hidrogênio intra e intermoleculares. Já os britânicos Moore e Winmill (1912) [6] utilizaram o termo *weak union* para descrever propriedades de aminas em solução aquosa. Segundo Linus Pauling, o conceito de ligação de hidrogênio deve ser atribuído a M. L. Huggins [8] e independentemente a W. M. Latimer e W. H. Rodebush [7]. Mas, tanto o artigo de Huggins quanto o de Latimer e Rodebush, citam o mesmo exemplo, da reação de água com amônia, contido no trabalho de Moore e Winmill [6]:



Todavia o termo ”ligação de hidrogênio” só apareceu depois de 1930, tendo um artigo

de Linus Pauling de 1931 [9] sido, possivelmente, o primeiro a utilizar este termo. O termo "pontes de hidrogênio" muitas vezes utilizado ainda hoje, foi introduzido por M. L. Huggins e foi ele quem salientou o papel das "pontes de hidrogênio" nos modelos de enovelamento de cadeias de queratina, propostos por Astbury, Street e Woods em 1931 [78] e 1933 [79]. Com uma enorme visão de futuro, em seu artigo sobre pontes de hidrogênio em compostos orgânicos, de 1936 [80], Huggins afirmou: "a teoria das pontes de hidrogênio levará a um melhor entendimento da natureza e comportamento de complicadas estruturas orgânicas, tais como proteínas, amido, celulose, açúcar e outros carboidratos, clorofila, hemoglobina e substâncias relacionadas". Entretanto, foi só em 1939, com um capítulo sobre ligações de hidrogênio do livro *Nature of the Chemical Bond*, de Linus Pauling [81] que o conceito de ligação de hidrogênio foi realmente introduzido no mundo da química.

Antes de 1936, propriedades físicas anômalas e medidas termodinâmicas forneciam evidências para o que hoje chamamos de ligações de hidrogênio. Em 1936, percebeu-se que o método de espectroscopia de infravermelho era uma ferramenta notavelmente acurada para a identificação da formação de ligações de hidrogênio, através das mudanças nas frequências de estiramento das ligações X-H. Este foi o ponto de partida para que a espectroscopia de infravermelho se tornasse o principal método para o estudo de ligações de hidrogênio, tanto em líquidos quanto em sólidos.

Somente em 1960 é que foi escrito o primeiro livro especificamente sobre ligações de hidrogênio, de Pimental e McClellan [82]. Nele os autores dão a seguinte definição de ligação de hidrogênio:

"Uma ligação de hidrogênio existe entre o grupo funcional,  $A - H$ , e um átomo ou um grupo de átomos,  $B$ , na mesma molécula ou em outra molécula, quando (a) há evidência de formação de ligação (associação ou quelação), (b) há evidência que esta nova ligação unindo  $A - H$  e  $B$  envolve especificamente um átomo de hidrogênio já ligado a  $A$ ."

Esta definição, bastante abrangente, não só é válida ainda hoje como é a principal definição de uma ligação de hidrogênio. Mais recentemente, outros tipos de ligação também têm sido consideradas como ligações de hidrogênio [83]. Entre essas novas ligações, podemos citar aquelas envolvendo nuvens  $\pi$  em anéis benzênicos [1], ligações

do tipo  $C^\alpha - H$  na interação de aminoácidos com água [2], [84] e ligações do tipo  $C - H \cdots O$  em complexos de aldeídos e  $CO_2$  [85].

Fora a definição principal descrita acima, há também algumas outras definições de ligação de hidrogênio. O modelo de valência de Coulson (1952), por exemplo, considera que a função de estado  $\Psi_{HB}$  é composta pela combinação linear de cinco contribuições de valência distintas:

$$\Psi_{HB} = a\Psi_1 + b\Psi_2 + c\Psi_3 + d\Psi_4 + e\Psi_5 \quad (2.91)$$

em que cada contribuição representa um estado específico do sistema próton-ligado:

$$\begin{aligned} \Psi_1 & : A - H \cdots B && \text{(ligação covalente } A - H) \\ \Psi_2 & : A^- - H^+ \cdots B && \text{(ligação iônica } A - H) \\ \Psi_3 & : A^- - H \cdots B^+ && \text{(transferência de carga } A \leftarrow B) \\ \Psi_4 & : A^+ - H^- \cdots B && \text{(ligação iônica } A - H) \\ \Psi_5 & : A - H^- \cdots B^+ && \text{(transferência de carga } H \leftarrow B) \end{aligned}$$

sendo que os termos  $\Psi_2$  e  $\Psi_4$  contribuem com aproximadamente 65% da energia da ligação de hidrogênio.

Posteriormente, com a evolução computacional, várias propriedades puderam ser calculadas e cálculos *ab initio* usando a teoria do orbital molecular deram suporte ao conceito químico geral de Coulson. Um outro modelo, bastante simples, sobre ligação de hidrogênio, baseado em ligações por momentos de dipolo e potenciais de ionização foi proposto em 1975 por L. C. Allen [86].

Entre as várias propostas para se definir uma ligação de hidrogênio, há aquelas baseadas em critérios geométricos e energéticos. Nesse trabalho utilizamos esse tipo de critério para definir uma ligação de hidrogênio. Nele estabelecemos uma distância máxima entre doador e aceitador de prótons, por exemplo de 4 Å, um ângulo máximo entre  $A - H \cdots B$ , por exemplo de  $40^\circ$ , e uma energia de ligação máxima, por exemplo  $\leq 0.00$  kcal/mol, ou seja, energia negativa.

As propriedades estruturais das ligações de hidrogênio podem ser obtidas experimentalmente através das técnicas de difração de raios X e de difração de nêutrons [87],

[88], sendo que, recentemente, foram revisadas num trabalho envolvendo a estrutura da água [89].

Vários outros aspectos estão relacionados às ligações de hidrogênio e não é nosso objetivo explaná-los aqui. Apenas citar que os cálculos computacionais têm auxiliado muito na análise de sistemas envolvendo ligações de hidrogênio e a abordagem de obter propriedades dessas ligações utilizando a teoria do funcional da densidade tem dado resultados bastante interessantes [10], [90].

## 2.7 Espectroscopia Rayleigh e Raman

Diferentemente de espectroscopia no infra-vermelho, onde se mede a absorção/emissão de luz por uma amostra em que se incide um feixe de luz, na espectroscopia Rayleigh e Raman a medida de interesse é a luz que é espalhada pela amostra. Um experimento Raman consiste de uma fonte de luz monocromática (laser na faixa do visível) da qual se emite radiação em direção à amostra. Da amostra, que geralmente é uma solução em um tubo capilar de vidro, e de um detetor (contador de fótons) que mede a luz espalhada numa dada direção. Ainda que a maioria dos fótons espalhados não altere sua frequência e energia (o que define o espalhamento Rayleigh), uma pequena fração dos fótons espalhados troca energia com a molécula durante a colisão. O conseqüente aumento ou diminuição da energia dos fótons espalhados é o chamado efeito Raman, primeiramente observado por C. V. Raman em 1928 [91].

Uma pequena fração da luz que é espalhada (cerca de um milésimo dela) tem frequência  $\nu_i \neq \nu_0$ . A diferença  $\Delta E = h |\nu_0 - \nu_i|$  corresponde às energias que são absorvidas pela amostra. A frequência  $\nu_0$  pode estar em qualquer região do espectro eletromagnético (normalmente na região do visível ou ultra-violeta próximo), mas a diferença  $|\nu_0 - \nu_i|$  tem frequência no infra-vermelho. A frequência  $\nu_i$  pode ser maior ou menor que a frequência  $\nu_0$ . Se  $\nu_i < \nu_0$  dizemos que a radiação espalhada é uma radiação do tipo Stokes, por outro lado, se  $\nu_i > \nu_0$  dizemos que a radiação espalhada é uma radiação do tipo anti-Stokes. O que se observa é que a quantidade de radiação Stokes é muito maior que a quantidade de radiação anti-Stokes.

A explicação clássica em nível molecular para o espalhamento Raman é a que



apresentamos a seguir. Conforme já discutido na seção (2.4), o momento de dipolo induzido em uma molécula submetida a um campo elétrico  $\varepsilon$  é dado por:

$$\mu_{ind} = \alpha\varepsilon \quad (2.92)$$

em que  $\alpha$  é a polarizabilidade da molécula e  $\varepsilon$  é a intensidade do campo elétrico. As dimensões de  $\alpha$  são  $\mu/\varepsilon = \text{carga} \cdot \text{comprimento} / (\text{carga}/\text{comprimento}^2) \Rightarrow \mu/\varepsilon = \text{comprimento}^3$ . Ou seja, a polarizabilidade é expressa em unidades de volume, normalmente em  $\text{Å}^3$ . Toda molécula submetida a um campo externo terá uma polarizabilidade diferente de zero, mesmo que ela não possua um dipolo permanente.

Consideremos uma onda eletromagnética cujo campo elétrico oscila de acordo com a seguinte equação:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \cos 2\pi\nu_0 t \quad (2.93)$$

em que  $\varepsilon_0$  é o valor máximo do campo,  $\nu_0$  é a frequência e  $t$  o tempo. Substituindo (2.93) em (2.92), temos:

$$\mu_{ind} = \alpha\varepsilon_0 \cos 2\pi\nu_0 t \quad (2.94)$$

Mas a polarizabilidade  $\alpha$  é uma propriedade que também varia à medida que a molécula oscila. Então  $\alpha$  irá variar conforme a frequência natural de vibração ou rotação molecular:

$$\alpha = \alpha_0 + (\Delta\alpha) \cos 2\pi\nu t \quad (2.95)$$

em que  $\alpha_0$  é a polarizabilidade de equilíbrio,  $\Delta\alpha$  é a variação máxima e  $\nu$  é a frequência natural de vibração molecular. Substituindo (2.95) em (2.94), temos:

$$\mu_{ind} = [\alpha_0 + (\Delta\alpha) \cos 2\pi\nu t][\varepsilon_0 \cos 2\pi\nu_0 t] \quad (2.96)$$

que pode ser reescrita como:

$$\mu_{ind} = \alpha_0\varepsilon_0 \cos 2\pi\nu_0 t + \Delta\alpha\varepsilon_0 \cos 2\pi\nu t \cos 2\pi\nu_0 t \quad (2.97)$$

mas,  $\cos a \cos b = \frac{1}{2}[\cos(a+b) + \cos(a-b)]$ , então:

$$\mu_{ind} = \alpha_0\varepsilon_0 \cos 2\pi\nu_0 t + \frac{1}{2}\Delta\alpha\varepsilon_0[\cos 2\pi(\nu_0 + \nu)t + \cos 2\pi(\nu_0 - \nu)t] \quad (2.98)$$

De (2.98), vemos que o dipolo induzido irá oscilar com componentes de frequência  $\nu_0$ ,  $\nu_0 - \nu$  e  $\nu_0 + \nu$ . O dipolo induzido irá então irradiar ondas eletromagnéticas com a frequência original do campo elétrico externo  $\nu_0$  (espalhamento Rayleigh), com frequência  $\nu_0 - \nu$  (radiação Stokes) e com frequência  $\nu_0 + \nu$  (radiação anti-Stokes). Todavia, para que frequências distintas de  $\nu_0$  apareçam é necessário que  $\Delta\alpha \neq 0$ . Portanto, para que hajam transições Raman rotacionais é necessário que a molécula tenha uma polarizabilidade anisotrópica, e para que ocorram transições Raman vibracionais é necessário que a polarizabilidade varie com a vibração molecular. Além desse tratamento clássico, existem as regras de seleção, que determinam se uma dada transição (rotacional, vibracional ou eletrônica) é proibida ou permitida. Espectroscopia é um assunto bastante vasto e é muito bem apresentado no livros [92], [93] e [94].

## Capítulo 3

# Resultados

Neste capítulo apresentamos os diversos resultados obtidos nesta tese. Realizamos um estudo sobre o desempenho de cálculos com *DFT* para avaliar propriedades de moléculas e escolhemos moléculas de interesse astrofísico, onde resultados de fase gasosa são relevantes. Os resultados deste estudo foram publicados na revista *International Journal of Quantum Chemistry* [95]. Outro trabalho, empreendido em colaboração, foi o estudo das ligações de hidrogênio entre cianetos e água. Os resultados deste trabalho fazem parte de um artigo [96] publicado na revista *Journal of Molecular Structure*. Estudamos também o espalhamento Raman e Rayleigh, sendo que o artigo contendo os resultados e discussões foi publicado na revista *Theoretical Chemistry Accounts* [97]. Na última parte deste capítulo, apresentamos os resultados obtidos no estudo do sistema uréia-água, cujo manuscrito se encontra em fase de preparação. Todos os cálculos quânticos *ab initio* foram realizados com o programa Gaussian 98 [98] e as simulações Monte Carlo com o programa DICE [45].

### 3.1 *DFT* em Espectroscopia Rotacional

A detecção de moléculas em meio interestelar tem sido muito auxiliada pela disponibilidade de suas constantes espectroscópicas. Espectroscopia de microondas é uma ferramenta importante na identificação de novas espécies moleculares tanto em laboratório quanto no espaço.  $\text{HCO}^+$  é um exemplo bem conhecido em que a

teoria auxiliou grandemente sua detecção em meio interestelar [11]. Analogamente, a identificação de *HCCNC* [99] se beneficiou da existência prévia de suas constantes rotacionais teóricas [12].

Nos últimos anos, as possibilidades computacionais para o cálculo de constantes rotacionais de moléculas pequenas cresceram consideravelmente. O aumento da potência computacional tem permitido o uso de teorias de muitos corpos mais sofisticadas, como teoria de perturbação de ordens superiores e *coupled cluster*, por exemplo [100], [101]. Por outro lado, também tem havido um aumento nas possibilidades metodológicas. Mais especificamente, o uso de métodos de teoria do funcional da densidade (*DFT*) está em clara expansão [68], [102], [103]. Ainda que a *DFT* tenha sido usada extensivamente em física do estado sólido e da matéria condensada, o aumento de sua confiança para ser usada em química quântica teórica é recente. A sua possibilidade de uso em astrofísica e, em particular, em radioastronomia é relevante [104]. Como não há um funcional da densidade exato conhecido, inclusive para a mais simples das moléculas, as aplicações em propriedades moleculares fazem uso de alguma aproximação do termo de troca-correlação. De fato, há uma enorme variedade de possíveis funcionais disponível, inclusive de funcionais híbridos [105]. Com isso temos uma ampla gama de possibilidades para ser utilizada e então surge a necessidade de se fazer uma avaliação de capacidade e possível acurácias desses métodos para interesses específicos. Assim, em campos relacionados, estes métodos têm sido confrontados para se entender sua habilidade em descrever ligações de hidrogênio [10], [106] a [109] e interações de van der Waals [109] a [112]. Nesse trabalho fazemos uma análise sistemática similar, porém em espectroscopia de micro-ondas. Vários métodos *DFT* diferentes foram utilizados para obter as constantes rotacionais e propriedades vibracionais de sistemas relacionados a *HCN*. Estes métodos diferem na mudança sistemática dos funcionais e dos conjuntos de funções base. Para ter uma indicação de seu desempenho, realizamos cálculos de química quântica tradicional. Então, usamos a maioria dos métodos e funcionais mais comumente utilizados. Um dos objetivos desse trabalho é avaliar resultados típicos que poderiam ser esperados dessas metodologias teoricamente exatas mas, na prática, apenas aproximadas. Nesse sentido, *HCN* é um importante e primeiro exemplo

em que os resultados teóricos têm sido muito importantes para a adequada caracterização das observações de radio-astronomia. Assim, confrontamos os resultados obtidos usando metodologias atuais com aqueles que foram considerados acurados o suficiente para caracterizar as observações de *HCN* obtidos anteriormente [11]. Ao todo, trinta e nove (39) métodos foram utilizados para confrontar os presentes resultados para as constantes rotacionais do *HCN*. Outras moléculas importantes estudadas são *CH<sub>3</sub>CN* e *CH<sub>3</sub>CNH<sup>+</sup>*. Escolhemos estes sistemas pelo fato de que *CH<sub>3</sub>CN* é bem conhecido tanto teoricamente quanto experimentalmente [113] a [116], enquanto *CH<sub>3</sub>CNH<sup>+</sup>* é conhecido teoricamente [117] e foi detectado em laboratório [118], [119], mas não de forma conclusiva em meio interestelar [116]. Então, elas não são apenas moléculas relacionadas por protonação mas também de enorme interesse astrofísico. Como *H<sub>3</sub><sup>+</sup>*, *CH<sub>3</sub><sup>+</sup>*, *CH<sub>3</sub>CN* e *HCN* foram detectadas no meio interestelar, *CH<sub>3</sub>CNH<sup>+</sup>* pode ser formada tanto por uma reação de associação radiativa [120] do tipo  $CH_3^+ + HCN \rightarrow CH_3CNH^+ + h\nu$ , quanto por uma transferência de próton exotérmica [18]  $CH_3CN + H_3^+ \rightarrow CH_3CNH^+ + H_2$ . Utilizamos *DFT* e métodos baseados em função de onda de química quântica para obter as constantes rotacionais e momentos de dipolo para as moléculas *CH<sub>3</sub>CN* e *CH<sub>3</sub>CNH<sup>+</sup>*. Vinte e três (23) cálculos representativos (incluindo catorze *DFT*) são apresentados e comparados com o resultado alvo de Botschwina [117]. Estas duas moléculas pertencem ao grupo pontual de simetria *C<sub>3v</sub>*, portanto se comportam como espécies rotacionais prolatas. A constante rotacional *B* da *CH<sub>3</sub>CNH<sup>+</sup>* foi medida em laboratório [119] e calculada com efeitos de correlação de alta ordem incluídos [117]. Estes resultados serviram como meta de comparação para nossos resultados.

Analogamente, os isômeros *HCCCN* e *HCCNC* são moléculas importantes, ambas detectadas em laboratório e no meio interestelar [13], [99], [121] a [130]. Estas duas moléculas são lineares com constantes rotacionais e momentos de dipolo bem conhecidos. Sabe-se que *HCCCN* é mais estável que *HCCNC* [12]. As diferenças nas energias totais calculadas são usadas como um teste adicional para os métodos *DFT* na predição da estabilidade relativa de isômeros.

### 3.1.1 Métodos

Utilizamos sete funcionais, que podem ser considerados representativos entre as abordagens mais comuns em *DFT*. Primeiro usamos o termo de troca com a aproximação da densidade local de spin e o termo de correlação ajustado ao gás uniforme de elétrons, melhor conhecido como Slater combinado com o funcional de correlação de Vosko, Wilk e Nusair, SVWN ou o levemente modificado SVWN5 [71]. Depois, empregamos funcionais de troca-correlação corrigidos para o gradiente do gás de elétrons: funcionais híbridos com um e três parâmetros de Becke combinados com o termo de correlação de Lee-Yang-Parr, conhecidos como BLYP e B3LYP, respectivamente [131], [132]; e funcionais híbridos com um e três parâmetros de Becke combinados com os termos de correlação de Perdew [133], BP86 e B3P86, respectivamente, e Perdew-Wang, B3PW91 [134], [135]. Por outro lado, como um estudo comparativo, também realizamos cálculos com alguns métodos baseados em função de onda. Esses métodos foram a aproximação de Hartree-Fock, teoria de perturbação de Møller-Plesset de segunda ordem, *MP2*, o método de *coupled cluster* com excitações duplas, *CCD* [100], [101], e interação de configurações quadrática com substituições simples e duplas, *QCISD* [101], [136], [137]. Estes métodos foram utilizados com os conjuntos de funções base gaussianas mais comuns [138] e com *correlated-consistent* (cc) aumentado ou não com funções difusas (aug-cc), conforme proposto por Dunning [139], [140]. Realizamos otimização completa de geometria em todos os casos e calculamos as constantes rotacionais e momentos de dipolo nas geometrias de equilíbrio. Além disso, as análises energéticas de dois processos foram consideradas:  $CH_3CN + H^+ \rightarrow CH_3CNH^+$  e  $H_3^+ + CH_3CN \rightarrow CH_3CNH^+ + H_2$ . As energias de ligação nesses casos foram adequadamente corrigidas para a diferença na energia vibracional de ponto zero. Os efeitos de correlação eletrônica na estabilidade relativa do isômero *HCCCN* em relação ao *HCCNC* são sistematicamente analisados usando o método *coupled cluster* com excitações simples, duplas e triplas parcialmente incluídas, *CCSD(T)* [101], e os resultados comparados com os obtidos com *DFT*. Importante salientar que aqui não incluímos a correção para a interação roto-vibracional.

Método	Geometria (Å)		Constante Rotacional (GHz)
	HC	CN	
HF/6-31G(d)	1.059	1.133	45.98
HF/6-31G(d,p)	1.059	1.133	45.97
MP2/6-31G(d)	1.069	1.178	42.92
MP2/6-311++G(d)	1.068	1.171	43.32
MP2/cc-pVDZ	1.079	1.182	42.53
MP2/aug-cc-pVDZ	1.078	1.183	42.49
MP2/cc-pVTZ	1.064	1.167	43.65
BLYP/6-311++G(d)	1.067	1.148	44.85 (*)
BLYP/6-31G(d)	1.078	1.169	43.34
B3LYP/6-31G(d)	1.070	1.157	44.20 (*)
B3LYP/6-31+G(d)	1.071	1.158	44.16 (*)
B3LYP/6-31++G(d,p)	1.070	1.158	44.16 (*)
B3LYP/6-311++G(d)	1.069	1.149	44.73 (*)
B3LYP/6-311++G(d,p)	1.067	1.149	44.76 (*)
B3LYP/cc-pVDZ	1.077	1.158	44.06 (*)
BP86/6-31G(d)	1.080	1.170	43.29
BP86/6-31+G(d)	1.081	1.170	43.27
B3P86/6-31+G(d)	1.072	1.156	44.23 (*)
BP86/6-311++G(d,p)	1.076	1.162	43.85
B3P86/6-31G(d)	1.071	1.156	44.25 (*)
B3P86/6-311++G(d)	1.069	1.149	44.76 (*)
B3P86/6-311+G(d,p)	1.069	1.149	44.76 (*)
B3P86/6-311++G(d,p)	1.068	1.149	44.79 (*)
B3PW91/6-31G(d,p)	1.070	1.157	44.21 (*)
B3PW91/6-311++G(d)	1.069	1.150	44.70 (*)
SVWN/6-31G(d)	1.081	1.162	43.74
CISD/6-31G(d)	1.068	1.157	44.25 (*)
CISD/6-311++G(d)	1.066	1.150	44.71 (*)
CISD/cc-pVDZ	1.077	1.161	43.89
SDQMP4/6-31G(d)	1.071	1.167	43.57
SDQMP4/cc-pVDZ	1.081	1.171	43.19
QCISD/6-31G(d)	1.072	1.166	43.62
QCISD/6-311++G(d)	1.072	1.160	44.03
QCISD/cc-pVDZ	1.081	1.170	43.24
CCD/6-31G(d)	1.071	1.162	43.85
CCD/6-31G(d,p)	1.065	1.163	43.91
CCD/6-311++G(d)	1.071	1.156	44.27 (*)
CCD/cc-pVDZ	1.080	1.167	43.47
CCD/aug-cc-pVDZ	1.080	1.167	43.48
CI (Ref. <sup>a</sup> )	1.064	1.150	44.74 (*)
Experimental (Ref. <sup>b</sup> )	1.065	1.153	44.51

Tabela 3.1: Comparação de resultados obtidos com diferentes métodos para calcular a geometria e constantes rotacionais de HCN. (\*) indica resultados que diferem em menos de 1% do valor experimental dado. <sup>a</sup> [11], <sup>b</sup> [141].

### 3.1.2 HCN

Na tabela 3.1 apresentamos os resultados para a geometria e correspondentes constantes rotacionais do *HCN*. Ao todo foram realizados 39 cálculos com diferentes métodos e comparados com dois valores prévios, um calculado [11] e outro medido experimentalmente [141], de 44.51 GHz. Todos os resultados teóricos estão dentro de 5% de acurácia, se comparados com o resultado experimental. Este fato confirma a utilidade destes métodos quânticos. Para comparar a acurácia relativa destes métodos, testamos aqueles que estavam dentro de 1% de acurácia. Vários métodos são notavelmente acurados, em particular os métodos *DFT* com os funcionais B3LYP e B3P86. Aqui, para o *HCN*, não verificamos a tendência de se considerar que os métodos *DFT* são menos acurados que os *MP2* e, contrariamente, nenhum dos cálculos *MP2* está dentro da janela de 1% de acurácia. É interessante notar que todos os cálculos com B3P86 e B3LYP são suficientemente acurados, mas o modelo *MP2*, inclusive com os conjuntos de funções base cc-pVTZ ou aug-cc-pVDZ dá constantes rotacionais que são muito pequenas. Como podemos observar, isto se deve a comprimentos de ligação calculados muito longos. O método *MP2* superestima os comprimentos de ligação muito curtos obtidos pelo método Hartree-Fock.

Na tabela 3.2 mostramos que os métodos *DFT* também dão bons resultados para os momentos de dipolo. Quase todos os resultados estão dentro de uma janela de acurácia de 3%. As exceções são BLYP e BP86 com a base 6-31G(d) e B3LYP/cc-pVDZ. Também é interessante notar que os resultados para o momento de dipolo com B3LYP são estáveis com conjuntos de funções base comuns, todavia se deterioram com o conjunto de funções base *correlated-consistent* cc-pVDZ. Já o BP86/6-311++G(d,p) tem um desempenho pobre para a constante rotacional mas dá um momento de dipolo muito bom, com significativa melhora em relação ao mesmo funcional sem funções difusas, BP86/6-31G(d). Esta melhora não se verifica com outros sistemas. Como veremos adiante, o momento de dipolo obtido para *HCCNC* com BP86/6-31G(d) é muito bom, enquanto que o obtido com BP86/6-311++G(d,p) é muito alto. Todos os resultados *MP2* para os momentos de dipolo podem ser considerados muito bons.



Método	Momento de Dipolo (Debye)
HF/6-31G(d)	3.21
HF/6-31G(d,p)	3.20
MP2/6-31G(d)	2.95 (+)
MP2/6-311++G(d)	3.07 (+)
BLYP/6-311++G(d)	3.10 (+)
BLYP/6-31G(d)	2.80
B3LYP/6-31G(d)	2.90 (+)
B3LYP/6-31+G(d)	3.08 (+)
B3LYP/6-31++G(d,p)	3.08 (+)
B3LYP/6-311++G(d)	3.08 (+)
B3LYP/6-311++G(d,p)	3.05 (+)
B3LYP/cc-pVDZ	2.80
BP86/6-31G(d)	2.84
BP86/6-31+G(d)	3.01 (+)
B3P86/6-31+G(d)	3.08 (+)
BP86/6-311++G(d,p)	2.98 (+)
B3P86/6-31G(d)	2.94 (+)
B3P86/6-311++G(d)	3.08 (+)
B3P86/6-311+G(d,p)	3.08 (+)
B3P86/6-311++G(d,p)	3.06 (+)
B3PW91/6-31G(d,p)	2.92 (+)
B3PW91/6-311++G(d)	3.07 (+)
SVWN/6-31G(d)	2.88
QCISD/6-311++G(d)	3.09 (+)
CCD/6-31G(d)	2.98 (+)
CCD/6-31G(d,p)	2.93 (+)
CCD/6-311++G(d)	3.08 (+)
Experimental	2.99 <sup>c</sup> , 3.02 <sup>d</sup>

Tabela 3.2: Momento de dipolo calculado do HCN. (+) indica resultados que diferem em menos de 3% dos resultados experimentais dados. <sup>c</sup> [142] e <sup>d</sup> [143].

### 3.1.3 CH<sub>3</sub>CN e CH<sub>3</sub>CNH<sup>+</sup>

Aqui analisamos os resultados para os sistemas CH<sub>3</sub>CN e CH<sub>3</sub>CNH<sup>+</sup>. A constante rotacional do CH<sub>3</sub>CN é conhecida experimentalmente como sendo 9199 MHz [144], [118], enquanto que a constante rotacional do CH<sub>3</sub>CNH<sup>+</sup> foi medida como 8591 MHz [119]. Na tabela 3.3 apresentamos os resultados para as constantes rotacionais e momentos de dipolo para os dois sistemas. Tem havido uma tendência geral de se considerar o cálculo B3LYP/6-31+G(d) como um dos melhores compromissos entre os

funcionais disponíveis para cálculos moleculares. Os resultados da tabela 3.3 mostram que para  $\text{CH}_3\text{CN}$  ele de fato dá um bom valor para a constante rotacional. O aumento do conjunto de funções base para B3LYP/6-31++G(d,p) causa apenas uma pequena mudança na constante rotacional. Entretanto, o B3LYP/6-311++G(d,p) apresenta uma repentina mudança apenas pela modificação na flexibilidade da base contraída (de 6-31 para 6-311). O resultado de 9247 MHz pode ser considerado apenas razoável, mas ele dá uma melhor descrição para o momento de dipolo. Nesse nível ele é razoavelmente bem calculado como 4.05 D, se comparado com 3.92 D, obtido experimentalmente.

A sensibilidade ao aumento do conjunto de funções base é grande também em teorias de muitos corpos, como em MP2. No mais alto nível considerado aqui, CCD/cc-pVDZ, a constante rotacional ainda fica 178 MHz aquém do valor experimental. Uma análise similar pode ser feita para o  $\text{CH}_3\text{CNH}^+$ , chegando-se também a uma conclusão análoga. É digna de nota, entretanto, o desempenho dos métodos *DFT* para as constantes rotacionais de ambos  $\text{CH}_3\text{CN}$  e  $\text{CH}_3\text{CNH}^+$ . Todos os resultados satisfazem o critério de acurácia de 1%. Note que o melhor resultado *DFT* é obtido com B3PW91/6-31G(d,p) para ambos, constante rotacional e momento de dipolo. Na mais alta ordem CCSD(T)/cc-pVQZ [117] os resultados obtidos para  $\text{CH}_3\text{CNH}^+$  são muito bons. O B3LYP/6-31+G(d) dá uma constante rotacional de 8548 MHz e um momento de dipolo de 1.06 D, comparado com o resultado experimental de 8591 MHz e o melhor resultado teórico disponível de 1.01 D [117]. O funcional SVWN tem um desempenho pior, com constantes rotacionais levemente altas e momentos de dipolo que são ou muito baixos ou muito altos. Todavia o desempenho dos funcionais de Becke-Perdew ou Becke-Perdew-Wang são muito bons. De fato, B3PW91/6-31+G(d) e B3PW91/6-31G(d,p) (ou B3P86/6-31+G(d)) dão as melhores constantes rotacionais de 8586 MHz e 8604 MHz, respectivamente, comparáveis ao cálculo mais sofisticado computacionalmente CCSD(T)/cc-pCVQZ [117] que dá 8600 MHz. É bastante claro (veja tabela 3.3) que, nestes níveis de cálculo e sistemas, os métodos *DFT* se saem muito melhor que qualquer cálculo MP2, particularmente para  $\text{CH}_3\text{CNH}^+$ .

Método	CH <sub>3</sub> CN		CH <sub>3</sub> CNH <sup>+</sup>	
	Constante Rotacional (MHz)	Momento de Dipolo (D)	Constante Rotacional (MHz)	Momento de Dipolo (D)
BLYP/6-31+G(d)	9158 (*)	4.07	8549 (*)	1.08
B3LYP/6-31+G(d)	9151 (*)	4.07	8548 (*)	1.06
B3LYP/6-31G(d,p)	9168 (*)	3.83 (+)	8562 (*)	1.06
B3LYP/6-31++G(d,p)	9161 (*)	4.08	8561 (*)	1.00 (+)
B3LYP/6-311++G(d)	9239 (*)	4.04 (+)	8629 (*)	1.07
B3LYP/6-311++G(d,p)	9247 (*)	4.05	8639 (*)	1.00 (+)
B3PW91/6-311++G(d,p)	9279 (*)	4.05	8674 (*)	0.98 (+)
B3P86/6-31+G(d)	9203(*)	4.07	8604 (*)	1.03 (+)
B3PW91/6-31+G(d)	9185 (*)	4.06	8586 (*)	1.04 (+)
B3P86/6-31G(d,p)	9218 (*)	3.88 (+)	8617 (*)	1.00 (+)
B3PW91/6-31G(d,p)	9199 (*)	3.87 (+)	8604 (*)	1.01 (+)
B3P86/6-31++G(d,p)	9215(*)	4.08	8614 (*)	0.97
SVWN/6-31+G(d)	9240 (*)	4.14	8657 (*)	0.83
SVWN5/6-31+G(d)	9215 (*)	4.14	8636 (*)	0.84
HF/6-31G	9283 (*)	4.13	8569 (*)	1.09
HF/6-31+G(d)	9292 (*)	4.20	8588 (*)	1.22
HF/6-311++G(d)	9352	4.18	8647 (*)	1.20
MP2/6-31+G(d)	9028	4.30	8451	1.09
MP2/6-31G(d,p)	9052	4.15	8460	1.04 (+)
MP2/6-311++G(d)	9083	4.28	8503	1.07
MP2/cc-pVDZ	8965	4.11	8396	1.00 (+)
CCD/cc-pVDZ	9021	4.08	8402	1.06
QCISD/ cc-pVDZ	8988	4.09	8370	1.04 (+)
CCSD(T)/cc-pCVQZ <sup>a</sup>	-	-	8600 (*)	-
CCSD(T)/cc-pVQZ <sup>a</sup>	-	-	8564 (*)	1.01
Experimental	9199 <sup>b</sup>	3.92 <sup>c</sup>	8591 <sup>d</sup>	-

Tabela 3.3: Constantes rotacionais e momentos de dipolo de CH<sub>3</sub>CN e CH<sub>3</sub>CNH<sup>+</sup>. (\*) indica resultados que diferem em menos de 1% do resultado experimental dado para a constante rotacional. (+) indica resultados que diferem em menos de 3% do valor experimental dado (ou o melhor valor calculado, para CH<sub>3</sub>CNH<sup>+</sup>) para o momento de dipolo. <sup>a</sup> [117], <sup>b</sup> [144], <sup>c</sup> [112] e <sup>d</sup> [118] e [119].

Como a molécula CH<sub>3</sub>CNH<sup>+</sup> ainda não foi observada no meio interestelar, sua formação não é conhecida. Em condições interestelares acredita-se que ela possa ser formada pela reação radiativa incomumente rápida CH<sub>3</sub><sup>+</sup> + HCN → CH<sub>3</sub>CNH<sup>+</sup> + hν. Dois outros processos que não podem ser descartados são CH<sub>3</sub>CN + H<sup>+</sup> →

$CH_3CNH^+$  e  $H_3^+ + CH_3CN \rightarrow CH_3CNH^+ + H_2$ . Na tabela 3.4 encontramos a energética de formação desses dois últimos processos. Os valores para a energia de ligação apresentados nesta tabela foram adequadamente corrigidos para diferenças nas energias de ponto zero dos canais reativos de entrada e saída. Protonação direta leva a uma energia de ligação de aproximadamente 8 eV. A reação envolvendo  $H_3^+$  leva a uma energia de ligação mais baixa, de aproximadamente 4 eV. Os números mudam a depender do modelo teórico empregado, mas o resultado obtido usando CCD/cc-pVDZ ou QCISD/cc-pVDZ devem estar entre os resultados mais acurados. Interessantemente, o B3LYP/6-31++G(d,p) dá um resultado que é muito próximo dos resultados obtidos com esses dois modelos.

### 3.1.4 $HC_3N$ e $HC_2NC$

Tanto  $HCCCN$  quanto  $HCCNC$  já foram detectadas em laboratório e no espaço ([13], [121] a [130]) e têm sido objeto de intensa investigação experimental e teórica. Recentes estudos espectroscópicos na faixa das micro-ondas de  $HCCCN$  foram realizados por Mbosei et al. [127] e Thorwirth et al. [129]; e para  $HCCNC$  por Vigouroux e al. [126]. Ainda que tenha sido sintetizada pela primeira vez em 1991 [99], a existência de  $HCCNC$  foi antecipada por um trabalho de Wilson [12] e, posteriormente, detectada pela primeira vez em uma nuvem interestelar por Kawaguchi et al. [121]. Moléculas de cadeias de carbono no meio interestelar têm atraído considerável interesse em astroquímica. Em particular,  $HCCCN$  e  $HCCNC$  são isômeros que foram ambos identificados no espaço e outras espécies semelhantes certamente serão descobertas. Métodos teóricos serão de grande valia no auxílio à detecção dessas novas espécies. Então, testamos os métodos *DFT* também para estes sistemas. Usamos os funcionais BP86, B3P86, B3LYP e B3PW91 com diferentes conjuntos de funções base, como 6-31G(d), 6-31G(d,p), 6-31+G(d), 6-31++G(d,p) e cc-pVDZ e comparamos com alguns dos mais comuns métodos de química quântica e resultados experimentais. Aqui discutimos os resultados de 24 modelos teóricos distintos. Os resultados teóricos e experimentais para as constantes rotacionais e momentos de dipolo são apresentados na tabela 3.5.

Método	$\text{CH}_3\text{CN} + \text{H}^+ \rightarrow \text{CH}_3\text{CNH}^+$		$\text{H}_3^+ + \text{CH}_3\text{CN} \rightarrow \text{CH}_3\text{CNH}^+ + \text{H}_2$	
	$\Delta E$	$\Delta E_{\text{ZPE}}$	$\Delta E$	$\Delta E_{\text{ZPE}}$
BLYP/6-31+G(d)	-190.38	-184.30	-94.92	-94.79
B3LYP/6-31+G(d)	-190.61	-184.58	-94.69	-94.59
B3LYP/6-31G(d,p)	-196.69	-190.72	-93.21	-93.05
B3LYP/6-31++G(d,p)	-193.23	-187.23	-89.64	-89.44
B3LYP/6-311++G(d)	-190.54	-184.55	-94.84	-93.85
B3LYP/6-311++G(d,p)	-193.21	-187.20	-88.64	-88.17
B3PW91/6-311++G(d,p)	-195.06	-189.03	-88.05	-87.66
B3P86/6-31+G(d)	-191.80	-185.76	-94.33	-94.46
B3PW91/6-31+G(d)	-192.25	-186.21	-94.37	-94.48
B3P86/6-31G(d,p)	-196.98	-191.00	-92.03	-92.03
B3PW91/6-31G(d,p)	-197.54	-191.54	-92.12	-92.10
B3P86/6-31++G(d,p)	-194.41	-188.40	-89.10	-89.05
SVWN/6-31+G(d)	-188.73	-182.96	-93.53	-93.55
SVWN5/6-31+G(d)	-188.18	-182.42	-93.23	-93.23
HF/6-31G	-197.77	-190.91	-105.20	-104.81
HF/6-31+G(d)	-192.07	-185.45	-99.55	-99.40
HF/6-311++G(d)	-192.33	-185.68	-98.99	-97.63
MP2/6-31+G(d)	-192.94	-186.77	-97.39	-97.69
MP2/6-31G(d,p)	-197.90	-191.75	-93.36	-93.48
MP2/6-311++G(d)	-193.19	-187.04	-96.96	-96.15
MP2/cc-pVDZ	-196.24	-190.10	-90.79	-90.44
CCD/cc-pVDZ	-195.52	-189.31	-89.78	-89.31
QCISD/cc-pVDZ	-195.53	-189.39	-89.81	-89.44

Tabela 3.4: Energia de ligação calculada (kcal/mol) para dois processos de formação distintos de  $\text{CH}_3\text{CNH}^+$  usando diferentes métodos teóricos. Em cada caso, a primeira coluna apresenta a diferença nas energias totais e a coluna da direita inclui correções para as energias térmica e vibracional de ponto zero.

Conversão de unidades:  $1 \text{ eV} = 8.067 \text{ cm}^{-1} = 23,065 \text{ kcal/mol}$ .

Apenas três métodos teóricos satisfazem o critério de acurácia para as constantes rotacionais e momentos de dipolo para ambas as moléculas *HCCCN* e *HCCNC*. Estes são B3LYP/6-31G(d), B3LYP/cc-pVDZ e B3PW91/6-31G(d,p). Há três aspectos importantes de notarmos. Primeiro que nenhum dos resultados MP2 satisfaz

o critério de acurácia de 1%, inclusive com os maiores conjuntos de funções base. Efeitos de correlação eletrônica de ordens superiores se mostram necessários. Entretanto, MP2 dá bons resultados para os momentos de dipolo. De forma geral, o desempenho de B3LYP é melhor que MP2, inclusive para conjuntos de funções base correlacionados (*correlated-consistent*). Segundo, o desempenho do funcional B3LYP é, de fato, muito bom, mas o aumento do conjunto de funções base não melhora os resultados sistematicamente. Este é um aspecto dos métodos *DFT*, de que não há uma melhoria sistemática clara e nem uma hierarquia de aproximações. Nesse ponto fica claro que uma melhoria do conjunto de funções base não leva necessariamente a melhores densidades nesses funcionais parametrizados. Terceiro, o método B3PW91/6-31G(d,p) satisfaz novamente os testes de acurácia e é o único método que satisfaz esta acurácia para todos os sistemas aqui considerados.

Outra análise de teste para os métodos *DFT* é a energia de estabilidade relativa de *HCCCN* com respeito a *HCCNC* (tabela 3.6). Uma estimativa prévia no nível HF [12] dá 0.8 eV. Nossos cálculos HF também dão menos de 1.0 eV com todos os conjuntos de funções base utilizados. Uma estimativa melhor para esta energia relativa é 1.1 eV-1.2 eV, conforme obtido de dois trabalhos de Botschwina et al. [124], [125]. Corrigindo o valor HF com MP2 obtemos uma energia relativa de 1.4 eV, que parece ser muito alta. Para analisar sistematicamente os efeitos de correlação eletrônica, fazemos cálculos SDTQ-MP4 completos (incluindo todas as excitações simples, duplas, triplas e quádruplas) e CCSD e CCSD(T), usando a geometria otimizada no nível MP2/6-31++G(d,p). Para esses cálculos usamos a notação CCSD(T)//MP2/6-31++G(d,p), que pode ser vista na parte inferior da tabela 3.6.

Os resultados mostram que os efeitos de correlação eletrônica de ordem superior diminuem a estimativa MP2. Excitações simples e duplas de alta ordem são muito importantes e CCSD diminui o resultado MP2 em 0.246 eV. De fato, o resultado CCD mostra que a contribuição das excitações simples de alta ordem é pequena (-0.003 eV) e as excitações duplas são as mais importantes (-0.243 eV). Uma comparação entre SDTQ-MP4 e SDQ-MP4 mostra que as excitações triplas em quarta ordem contribuem com 0.075 eV para a energia relativa. Já a inclusão das excitações triplas de ordens superiores de forma perturbativa [101], CCSD(T), diminui a contribuição

para 0.030 eV.

Método	HCCNC		HCCCN	
	Constante Rotacional (MHz)	Momento de Dipolo (D)	Constante Rotacional (MHz)	Momento de Dipolo (D)
HF/6-31G(d)	5038	2.51	4605	4.09
MP2/6-31G(d)	4862	3.19	4455	3.78 (+)
BP86/6-31G(d)	4876	2.94 (+)	4481	3.79 (+)
B3P86/6-31G(d)	4957 (*)	2.85 (+)	4548 (*)	3.87
B3LYP/6-31G(d)	4942 (*)	2.84 (+)	4539 (*)	3.83 (+)
HF/6-31+G(d)	5040	2.61	4600	4.15
MP2/6-31+G(d)	4862	3.38	4449	3.90
BP86/6-31+G(d)	4879	3.10	4477	3.93
B3P86/6-31+G(d)	4959 (*)	3.00 (+)	4545 (*)	3.98
BLYP/6-31+G(d)	4873	3.09	4476	3.92
B3LYP/6-31+G(d)	4943 (*)	2.99 (+)	4534 (*)	3.98
B3PW91/6-31G(d,p)	4949 (*)	2.84 (+)	4540 (*)	3.84 (+)
B3PW91/6-31+G(d)	4952 (*)	2.99 (+)	4539 (*)	3.97
HF/6-31++G(d,p)	5039	2.60	4600	4.14
MP2/6-31++G(d,p)	4862	3.31	4448	3.83 (+)
BP86/6-31++G(d,p)	4879	3.08	4477	3.91
B3P86/6-31++G(d,p)	4959 (*)	2.97 (+)	4544 (*)	3.97
B3LYP/6-31++G(d,p)	4944 (*)	2.97 (+)	4534 (*)	3.96
B3PW91/6-31++G(d,p)	4952 (*)	2.97 (+)	4538 (*)	3.95
MP2/cc-pVDZ	4812	3.19	4394	3.54
BP86/cc-pVDZ	4857	2.97 (+)	4460	3.60
B3LYP/cc-pVDZ	4922 (*)	2.88 (+)	4514 (*)	3.65 (+)
MP2/aug-cc-pVDZ	4815	3.27	4391	3.79 (+)
B3LYP/aug-cc-pVDZ	4937 (*)	2.96 (+)	4521 (*)	3.91
Experimental	4968 <sup>a</sup>	2.93 <sup>b</sup>	4549 <sup>c</sup>	3.73 <sup>d</sup>

Tabela 3.5: Constantes rotacionais e momentos de dipolo de HCCNC e HCCCN. (\*) indica resultados que diferem em menos de 1% do valor experimental apresentado para a constante rotacional. (+) indica resultados que diferem em menos de 3% do valor experimental apresentado para o momento de dipolo. <sup>a</sup> [99] e [13], <sup>b</sup> [99], <sup>c</sup> [127] e <sup>d</sup> [130].

Então a análise sistemática de química quântica mostra que as excitações sim-

ples de alta ordem contribuem com apenas  $-0.003$  eV, mas as excitações duplas e triplas são importantes e contribuem respectivamente com  $-0.243$  eV e  $0.030$  eV para a estabilidade relativa de *HCCCN* sobre *HCCNC*.

Método	Energia (eV)
HF/6-31G(d)	0.951
MP2/6-31G(d)	1.441
BP86/6-31G(d)	1.156
B3P86/6-31G(d)	1.116
B3LYP/6-31G(d)	1.128
HF/6-31+G(d)	0.903
MP2/6-31+G(d)	1.373
BP86/6-31+G(d)	1.104
B3P86/6-31+G(d)	1.066
BLYP/6-31+G(d)	1.109
B3LYP/6-31+G(d)	1.068
B3PW91/6-31+G(d)	1.073
HF/6-31++G(d,p)	0.903
MP2/6-31++G(d,p)	1.372
BP86/6-31++G(d,p)	1.103
B3P86/6-31++G(d,p)	1.065
B3LYP/6-31++G(d,p)	1.067
B3PW91/6-31G(d,p)	1.122
B3PW91/6-31++G(d,p)	1.072
MP2/cc-pVDZ	1.409
BP86/cc-pVDZ	1.131
B3LYP/cc-pVDZ	1.101
B3LYP/aug-cc-pVDZ	1.087
SDQ-MP4//MP2/6-31++G(d,p)	1.131
SDTQ- MP4//MP2/6-31++G(d,p)	1.206
CCD//MP2/6-31++G(d,p)	1.129
CCSD//MP2/6-31++G(d,p)	1.126
CCSD(T)//MP2/6-31++G(d,p)	1.156

Tabela 3.6: Energia de estabilidade relativa calculada para *HCCCN* com relação a *HCCNC*.

Então, podemos considerar que nossa melhor estimativa teórica para o quão mais estável é *HCCCN* em relação a *HCCNC* é  $1.16$  eV, o que está em muito bom acordo com o resultado de  $1.15$  eV, que pode ser inferido dos trabalhos de Botschwina et al. [124], [125]. As energias totais de quaisquer dos dois isômeros, usando *DFT*, são exageradas, com contribuição de correlação eletrônica muito grande, mas a energia relativa é apenas levemente baixa e, em alguns casos, surpreendentemente boa. Vale



salientar o resultado de 1.12 eV obtido com B3PW91/6-31G(d,p).

### 3.1.5 Resumo e Conclusões

Um de nossos objetivos aqui é fazer um teste direto entre os métodos *DFT* mais comumente utilizados e tentar avaliar sua acurácia relativa para astrofísica molecular e, em particular, para espectroscopia de micro-ondas. Com relação às constantes rotacionais, os métodos *DFT* tiveram desempenho surpreendentemente bom com a maioria dos funcionais, dando resultados dentro de  $\pm 1\%$  dos resultados experimentais para as constantes rotacionais e  $\pm 3\%$  para os momentos de dipolo. Com as usuais aproximações não-relativística e de Born-Oppenheimer, não poderíamos esperar mais acurácia que estas. Interações roto-vibracionais são importantes, mas não foram incluídas num estudo de larga escala como este aqui apresentado. Em geral, o desempenho dos métodos *DFT* considerados aqui é comparável ou até melhor do que se poderia esperar de cálculos limitados de química quântica, como MP2 e em alguns casos CCD. No entanto, temos exceções, em particular o uso de bases correlacionadas com os métodos *DFT* deram resultados inconsistentes para os momentos de dipolo de *HCN*. Para *HCCCN*, entretanto, obtivemos resultados muito bons com B3LYP/aug-cc-pVDZ. Para os sistemas tipo *HCN* considerados aqui, tais como *HCN*, *CH<sub>3</sub>CN*, *CH<sub>3</sub>CNH<sup>+</sup>*, *HC<sub>2</sub>NC* e *HC<sub>3</sub>N*, o método B3LYP/6-31+G(d) se saiu bem para ambos constantes rotacionais e momentos de dipolo. O funcional B3P86 apresentou melhores valores para os momentos de dipolo, mas o melhor desempenho geral foi obtido com B3PW91/6-31G(d,p). Fica evidente que métodos *DFT* com esses funcionais e conjuntos de funções base são, de fato, de enorme interesse na rápida avaliação de parâmetros espectroscópicos de interesse astrofísico. Entretanto, a melhoria na acurácia dos resultados calculados com *DFT* não é clara e, para resultados de alta precisão, o uso de métodos sofisticados e hierarquicamente estruturados de química quântica, ainda que computacionalmente custosos, deve ser favorecido. Do ponto de vista preditivo, encontramos que a reação de transferência de próton direta  $CH_3CN + H^+ \rightarrow CH_3CNH^+$  é muito mais favorável energeticamente do que a transferência de próton exotérmica  $H_3^+ + CH_3CN \rightarrow CH_3CNH^+ + H_2$  por 4.3 eV,

com a transferência de próton tendo uma energia de estabilização em torno de 8.2 eV. Além disso, também obtivemos que  $HC_3N$ , o isômero mais estável, tem uma energia relativa de -1.16 eV comparado com  $HC_2NC$ . Este valor é obtido com uma análise cuidadosa dos efeitos de correlação eletrônica calculados no nível *coupled-cluster*.

Finalizando esta parte, este trabalho apresenta uma extensa análise do desempenho dos métodos *DFT* para  $HCN$ ,  $CH_3CN$ ,  $CH_3CNH^+$ ,  $HC_2NC$  e  $HC_3N$ . Desconsiderando dificuldades ocasionais, os métodos *DFT* são uma alternativa completamente viável para a rápida obtenção de resultados teóricos de constantes rotacionais e momentos de dipolo, úteis em espectroscopia de micro-ondas.

### 3.2 Ligações de Hidrogênio entre Água e Cianetos

Nos últimos anos, cálculos quânticos de ligações de hidrogênio têm atraído a atenção de pesquisadores teóricos da química, física e biologia [145], [14], [2]. A importância de sistemas hidrogênio-ligados é conhecida há muito tempo, ainda que o entendimento de sua natureza ainda não seja completo. Já foi evidenciado que ligações de hidrogênio não convencionais podem ser formadas pelos grupos  $C^{\alpha}H$  em peptídeos [84]. Sabe-se também que estas ligações não convencionais são importantes no enovelamento de polissacarídeos [146] e ácidos nucleicos [147], [148]. De fato, ligações de hidrogênio são um tipo importante de interação intermolecular, responsáveis por mudanças notáveis nas propriedades de diversos complexos. Estes podem ser sólidos, líquidos ou grandes clusters moleculares [14], [15]. Entretanto, a maioria dos estudos teóricos se concentrou em clusters hidrogênio-ligados relativamente pequenos, pois eles permitem uma investigação com cálculos quânticos de alto nível. Existe uma ampla gama de fenômenos envolvendo sistemas hidrogênio-ligados que podem ser tratados por meio de cálculos quânticos. Por exemplo, quiralidade nas interações moleculares [149], o fenômeno de cooperatividade e não-aditividade [150] a [153] e o deslocamento solvatocrômico em transições de absorção [154] a [162] têm sido investigados consistentemente no âmbito das ligações de hidrogênio.

O nível de teoria apropriado para fornecer resultados confiáveis sobre complexos hidrogênio-ligados tem sido outro tema interessante [163]. A utilização de teoria do

funcional da densidade em cálculos estruturais e energéticos de sistemas hidrogênio-ligados tem crescido enormemente [106], [111], [163] a [168], sendo que a principal vantagem de se utilizar *DFT* está no baixo esforço computacional, quando comparado com cálculos quânticos *ab initio* de alto nível. Por esse motivo, métodos de *DFT* têm sido implementados de maneira consistente [106], [165], [169], [170]. Por outro lado, para sistemas pequenos, teoria de perturbação de muitos corpos (*MBPT*) [101] oferece a possibilidade de analisar separadamente as contribuições de muitos corpos para a energia e as polarizações envolvidas nas interações de ligação de clusters moleculares [2], [171]. O entendimento dos efeitos de muitos corpos também é útil para a descrição de campos de força parametrizados para utilização em simulações computacionais de processos de mais larga escala [165], [169].

Neste trabalho estudamos a influência das ligações de hidrogênio nas estruturas, espectros vibracionais, momentos de dipolo e energias de ligação de pequenos complexos moleculares, baseados na teoria de perturbação de muitos corpos (*MBPT*) [101] e na teoria do funcional da densidade (*DFT*) [172]. O presente estudo se foca nos aspectos estruturais e energéticos de clusters hidrogênio-ligados. A influência dos efeitos de correlação eletrônica e erro de superposição de conjuntos de funções base (*BSSE*) nas energias de ligação são sistematicamente analisados. Particularmente interessante para a caracterização experimental de clusters moleculares hidrogênio-ligados é a mudança nas frequências vibracionais devido à complexação. Então, realizamos cálculos de frequência para os três complexos água-cianeto hidrogênio-ligados  $H-C \equiv N \cdots H_2O$ ,  $H_3C-C \equiv N \cdots H_2O$  e  $(CH_3)_3C-C \equiv N \cdots H_2O$ . Tem especial interesse o deslocamento das frequências vibracionais do  $H_3C-C \equiv N \cdots H_2O$  comparado com o  $H_3C-C \equiv N$  isolado [173], [174].

### 3.2.1 Detalhes Computacionais

Empregamos *MBPT*, *coupled cluster* (*CC*) e *DFT* para calcular as estruturas otimizadas, energias de ligação e momentos de dipolo dos sistemas  $H-C \equiv N \cdots H_2O$ ,  $H_3C-C \equiv N \cdots H_2O$  e  $(CH_3)_3C-C \equiv N \cdots H_2O$ . As otimizações de geometria foram realizadas com Møller-Plesset de segunda ordem (MP2) e com *DFT*, com a base

6-311++G(d,p), que inclui funções difusas e especialmente de polarização, conhecidas como sendo necessárias para o tratamento adequado de complexos hidrogênio-ligados em níveis correlacionados de teoria [153], [175], [176]. No nível *DFT*, usamos os funcionais B3LYP, PW91 e B3PW91 com o conjunto de funções base 6-311++G(d,p). Das estruturas otimizadas calculamos os espectros vibracionais para todos os sistemas. Após obtermos as estruturas otimizadas e o modos normais de vibração no nível MP2, realizamos cálculos *single-point* com as teorias *MBPT/CC*, que incluem MP3, MP4 e os modelos de *coupled cluster* mais sofisticados como CCSD e CCSD(T). Os cálculos de mais alto nível que realizamos são CCSD(T) a partir da geometria otimizada em nível MP2. Esses cálculos são normalmente denotados por CCSD(T)//MP2/6-311++G(d,p). Todas as energias de ligação e momentos de dipolo dos complexos, obtidos com todos os métodos aqui apresentados, foram corrigidos para *BSSE* [76] com o método de *counterpoise* (*CP*) [74] e energia vibracional de ponto zero (*ZPE*) obtida da análise harmônica de frequências.

### 3.2.2 Resultados e Discussão

Água e cianetos orgânicos são conhecidos por formarem complexos hidrogênio-ligados de grande interesse em físico-química do espaço interestelar [177]. Complexos água-cianeto também são de grande importância no estudo de ligações de hidrogênio de moléculas polares. O complexo  $H_3C - C \equiv N \cdots H_2O$  em particular, foi detectado experimentalmente em experimentos de expansão de feixes supersônicos [173] e seu momento de dipolo tem sido utilizado na possível caracterização de sua forma isomérica. Os resultados das geometrias otimizadas para os complexos são apresentados na tabela 3.7. Note-se que para o complexo  $H_3C - C \equiv N \cdots H_2O$ , a geometria em questão é aquela apresentada na figura 1.3(a), uma vez que não encontramos a geometria da figura 1.3(b) como uma estrutura estável.

É interessante notar que enquanto a distância *OH* aumenta com a complexação, as distâncias *CN* calculadas diminuem levemente nos complexos, se comparadas com as espécies isoladas, exceto no caso do  $(CH_3)_3C - C \equiv N \cdots H_2O$ . Isto terá conseqüências no deslocamento das frequências vibracionais calculadas, conforme discutimos

mais adiante.

	H-C≡N···H <sub>2</sub> O				H <sub>3</sub> C-C≡N···H <sub>2</sub> O				(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C-C≡N···H <sub>2</sub> O			
	MP2	B3LYP	PW91	B3PW91	MP2	B3LYP	PW91	B3PW91	MP2	B3LYP	PW91	B3PW91
N-H	2.167	2.138	2.081	2.156	2.108	2.080	2.021	2.088	2.346	2.283	2.241	2.204
C≡N	1.170 (1.171)	1.147 (1.149)	1.158 (1.160)	1.148 (1.154)	1.172 (1.174)	1.151 (1.153)	1.162 (1.164)	1.152 (1.153)	1.177 (1.176)	1.155 (1.154)	1.166 (1.165)	1.155 (1.154)
H-C	1.068 (1.066)	1.067 (1.067)	1.074 (1.074)	1.068 (1.084)	-	-	-	-	-	-	-	-
C-C	-	-	-	-	1.463 (1.463)	1.455 (1.457)	1.452 (1.454)	1.450 (1.452)	1.473 (1.473)	1.473 (1.474)	1.470 (1.472)	1.468 (1.470)
B	3.046	3.238	3.306	3.210	1.747	1.762	1.790	1.755	1.655	1.553	1.604	1.473
A	3.026	3.218	3.285	3.191	1.733	1.752	1.779	1.747	1.412	1.354	1.388	1.308
μ <sub>comp.</sub>	5.36	5.10	5.07	5.13	6.26	6.15	6.18	6.22	2.47	2.31	2.29	2.52
μ <sub>cian.</sub>	3.32	3.06	2.98	3.07	4.30	4.05	4.02	4.05	4.48	4.19	4.14	4.19

Tabela 3.7: Comprimentos de ligação (em Å), constantes rotacionais (em GHz) e momentos de dipolo (em D) para diferentes complexos água-cianeto. Veja figuras 1.2 e 1.3(a). Comprimentos de ligação para os cianetos isolados são apresentados entre parênteses. Valores calculados com o conjunto 6-311++G(d,p) de funções base.

Todas as distâncias calculadas com *DFT* são menores que quando calculadas com MP2. Para auxiliar na possível identificação dessas espécies por espectroscopia rotacional, nós também apresentamos as constantes rotacionais calculadas. Os momentos de dipolo calculados dos três complexos também são apresentados. O vetor soma dos momentos de dipolo dá mais de 90% do momento de dipolo total calculado para os complexos  $H-C \equiv N \cdots H_2O$  e  $H_3C-C \equiv N \cdots H_2O$ . A inclusão de correção de *counterpoise* leva apenas a pequenas mudanças nos momentos de dipolo dos cianetos. A ordem de magnitude dessas mudanças é tipicamente de 0.01 D. No caso do  $(CH_3)_3C-C \equiv N \cdots H_2O$  os momentos de dipolo têm uma grande componente anti-paralela. As geometrias otimizadas, descritas na tabela 3.7, foram utilizadas para calcular as energias de ligação de todos os três complexos usando diferentes modelos teóricos. A tabela 3.8 mostra as energias de ligação calculadas. Como podemos observar, todos os compostos são estáveis, sendo que o complexo  $(CH_3)_3C-C \equiv N \cdots H_2O$  é mais fortemente ligado. No nível CCSD(T) ele é mais ligado que  $H-C \equiv N \cdots H_2O$  por 0.98 kcal/mol e mais ligado que  $H_3C-C \equiv N \cdots H_2O$  por 0.19 kcal/mol, após

correção de *CP* para *BSSE*. Essas diferenças de energia aumentam após considerarmos as contribuições de *ZPE*. Como a figura 3.1 sugere, neste isômero nós não estamos considerando a água apenas como doadora de prótons, mas também como aceitadora, com o oxigênio da água se conectando com o  $CH_3$  do  $(CH_3)_3C - C \equiv N \cdots H_2O$ . No caso do metil-cianeto  $H_3C - C \equiv N \cdots H_2O$ , sugeriu-se a existência de um isômero similar, baseados em cálculos HF. Todavia, nossos cálculos mostraram que esta configuração sugerida não apresenta ligação, mesmo em níveis superiores de teoria tão simples quanto MP2. Os cálculos CCSD(T) foram feitos nas geometrias otimizadas no nível MP2. Então, nós primeiro analisamos os resultados neste nível. Eles mostram que os efeitos de correlação eletrônica aumentam a energia de ligação e *BSSE* afeta em menos de 1 kcal/mol os sistemas  $H - C \equiv N \cdots H_2O$  e  $H_3C - C \equiv N \cdots H_2O$ . Para o sistema  $(CH_3)_3C - C \equiv N \cdots H_2O$  este erro é um pouco superior, igual a 1.6 kcal/mol, no nível MP2. Contribuições de correlação de ordem superior, como as obtidas com CCSD(T), diminuem sistematicamente as energias de ligação obtidas no nível MP2 em 0.2 kcal/mol (com correção *CP*). Vale salientar que as excitações triplas de alta ordem, obtidas como a diferença entre os resultados de CCSD(T) e CCSD, levam a um aumento nas energias de ligação de 0.12 kcal/mol ( $H - C \equiv N \cdots H_2O$ ), 0.14 kcal/mol ( $H_3C - C \equiv N \cdots H_2O$ ) e 0.25 kcal/mol ( $(CH_3)_3C - C \equiv N \cdots H_2O$ ). Esses valores são equivalentes àqueles obtidos com excitações triplas de quarta ordem, isto é, 0.13, 0.16 e 0.27 kcal/mol, respectivamente. Então, a contribuição das excitações triplas para a energia de ligação já é satisfatoriamente obtida com teoria de perturbação de quarta ordem. Já as excitações simples e duplas de ordem superior, por sua vez, podem ser obtidas como a diferença entre os resultados de CCSD e MP2. Essas diferenças dão valores negativos e mais significativos para o sistema maior, isto é, -0.32, -0.34 e -0.54 kcal/mol, respectivamente. Como podemos observar, a diferença entre MP2 e CCSD(T) resulta em um valor constante de 0.2 kcal/mol. Como conclusão, verificamos que os efeitos de correlação eletrônica de alta ordem são parcialmente cancelados, e isto explica porque cálculos MP2 [84], [171] são uma alternativa viável para análises teóricas de sistemas contendo ligações de hidrogênio.

Método	HCN ··· H <sub>2</sub> O		H <sub>3</sub> CCN ··· H <sub>2</sub> O		(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CCN ··· H <sub>2</sub> O	
	EL	EL + CP	EL	EL + CP	EL	EL + CP
HF	3.23	2.88	4.03	3.67	3.43	3.19
MP2 <sup>a</sup>	4.06	3.54	5.05	4.33	6.11	4.52
MP3	3.84	3.23	4.81	4.05	5.69	4.22
DQ-MP4	3.79	3.22	4.71	3.97	5.44	4.03
SDQ-MP4	3.84	3.26	4.77	4.03	5.56	4.12
MP4	3.99	3.39	4.97	4.19	6.08	4.39
CCSD	3.81	3.22	4.73	3.99	5.49	4.07
CCSD(T)	3.94	3.34	4.92	4.13	5.95	4.32
B3LYP <sup>b</sup>	3.79	3.62	4.82	4.56	4.42	4.08
PW91 <sup>c</sup>	4.52	4.28	5.68	5.37	5.73	5.40
B3PW91 <sup>d</sup>	3.46	3.10	4.34	4.09	3.77	3.57

Tabela 3.8: Influência da correção de counterpoise (CP) e correlação eletrônica nas energias de ligação (EL em kcal/mol) em três complexos água-cianeto. Valores calculados com MBPT/CC e DFT empregando o conjunto 6-311++G(d,p) de funções base. <sup>a</sup> ZPE = 1.23 kcal/mol, 1.31 kcal/mol, 1.06 kcal/mol, respectivamente; <sup>b</sup> ZPE = 1.29 kcal/mol, 1.39 kcal/mol, 1.33 kcal/mol, respectivamente; <sup>c</sup> ZPE = 1.29 kcal/mol, 1.38 kcal/mol, 1.32 kcal/mol respectivamente; <sup>d</sup> ZPE = 2.55 kcal/mol, 1.34 kcal/mol, 1.21 kcal/mol respectivamente.

Dos resultados DFT, percebemos na tabela 3.8, que o método B3LYP dá valores semelhantes ao MP2 para os dois primeiros sistemas. Os resultados obtidos com PW91 são levemente mais altos, de aproximadamente 20%. Já os resultados obtidos com B3PW91 são bem melhores, ficando bem próximos aos obtidos com CCSD(T) para os dois primeiros sistemas. Verificamos para o sistema  $(CH_3)_3C - C \equiv N \cdots H_2O$ , que a otimização de geometria levou a um outro ponto de mínimo na curva de potencial, acarretando em valores menores para a energia de ligação do sistema, obtidos com B3PW91. Tsuzuki e Lüthi [109] argumentaram, ba-

seados em cálculos sistemáticos, que o funcional PW91 tem um desempenho melhor que a maioria dos funcionais correntemente utilizados, por obter energias de ligação de van der Waals em complexos que possuem ligações de hidrogênio. Eles encontraram uma diferença média de aproximadamente 30% nas energias de ligação entre MP2 e PW91, em razoável acordo com dados experimentais [109]. Nossos resultados teóricos predizem que  $H_3C-C \equiv N \cdots H_2O$  é estável, com uma energia de ligação de aproximadamente 3.0 kcal/mol (após correção para *ZPE*) e um momento de dipolo de aproximadamente 6.0 D, que é apenas levemente (10%) mais alto que o valor inferido experimentalmente de 5.5 D [173]. Encontramos conclusões semelhantes para os demais sistemas.

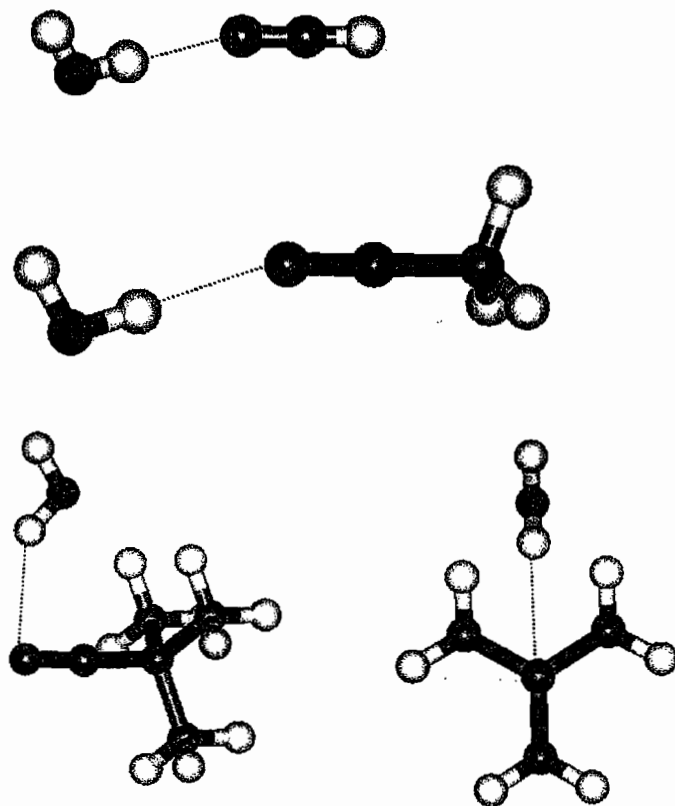


Figura 3.1: Estruturas dos complexos água-cianeto.

As mudanças nas frequências vibracionais devidas à complexação são uma ferramenta útil para a caracterização de espécies [173]. Espécies não lineares hidrogênio-ligadas possuem seis modos vibracionais que não correspondem a nenhum modo vi-



bracional das moléculas isoladas. Esses modos vibracionais intermoleculares são anarmônicos e se localizam na parte mais baixa do espectro infra-vermelho. De fato, a maioria dessas transições cai abaixo do limite usual de  $400\text{ cm}^{-1}$  da maioria dos espectrômetros. O estiramento  $CN$  é de grande interesse, pois cai na região de  $2000\text{ cm}^{-1}$ , tem intensidade e é comum às três espécies aqui consideradas.

Modos Vibracionais	$H-C\equiv N \cdots H_2O$				$H_3C-C\equiv N \cdots H_2O$				$(CH_3)_3C-C\equiv N \cdots H_2O$			
	MP2	B3LYP	PW91	B3PW91	MP2	B3LYP	PW91	B3PW91	MP2	B3LYP	PW91	B3PW91
HOH-bending	1654 (25)	1625 (22)	1589 (20)	1628 (23)	1662 (33)	1632 (29)	1598 (29)	1636 (31)	1639 (10)	1615 (12)	1578 (9)	1619 (14)
Estiramento simétrico OH	3851 (-34)	3769 (-48)	3648 (-75)	3796 (-54)	3829 (-56)	3739 (-78)	3610 (-113)	3765 (-85)	3844 (-41)	3765 (-52)	3647 (-76)	3781 (-69)
Estiramento assimétrico OH	3979 (-24)	3898 (-24)	3803 (-29)	3932 (-26)	3974 (-29)	3894 (-28)	3800 (-32)	3928 (-30)	3975 (-28)	3900 (-22)	3805 (-27)	3933 (-25)
Estiramento $C\equiv N$	2031 (15)	2209 (15)	2138 (17)	2215 (51)	2223 (12)	2373 (11)	2298 (14)	2384 (12)	2170 (-2)	2328 (-8)	2247 (-10)	2340 (-6)

Tabela 3.9: Frequências harmônicas (em  $\text{cm}^{-1}$ ) dos modos vibracionais intramoleculares dos complexos água-cianeto. Valores calculados com o conjunto 6-311++G(d,p) de funções base. Valores entre parênteses referem-se à variação de frequência com relação às espécies isoladas.

A tabela 3.9 mostra que com a complexação, as frequências do estiramento  $CN$  se deslocam para o azul em aproximadamente  $15\text{ cm}^{-1}$  em  $H-C\equiv N \cdots H_2O$  e aproximadamente  $12\text{ cm}^{-1}$  em  $H_3C-C\equiv N \cdots H_2O$ . Resultados semelhantes são obtidos tanto com MP2 quanto com DFT. Para  $(CH_3)_3C-C\equiv N \cdots H_2O$  os resultados indicam que a frequência do estiramento  $CN$  se desloca para o vermelho. Normalmente, espera-se que as frequências de estiramento se desloquem para o vermelho quando submetidas a uma ligação de hidrogênio. Como salientamos anteriormente, na tabela 3.7, as distâncias  $CN$  calculadas são levemente menores nos complexos que nas espécies isoladas nos casos do  $H-C\equiv N \cdots H_2O$  e  $H_3C-C\equiv N \cdots H_2O$ . Então, os deslocamentos de frequência são compatíveis com as mudanças nos comprimentos das ligações e com o deslocamento impróprio para o azul salientado por

Hobza e Havlas [178]. Todas as frequências vibracionais calculadas para a molécula de água apresentam maiores deslocamentos, conforme podemos observar na tabela 3.9. O maior deslocamento calculado ocorre para a frequência de estiramento simétrico e tem seu maior valor para  $H_3C - C \equiv N \cdots H_2O$ .

### 3.2.3 Resumo

Estudamos os sistemas água-cianetos hidrogênio-ligados  $H - C \equiv N \cdots H_2O$ ,  $H_3C - C \equiv N \cdots H_2O$  e  $(CH_3)_3C - C \equiv N \cdots H_2O$ , usando *MBPT* e *DFT*. Realizamos otimização completa de geometria usando os métodos MP2, B3LYP, PW91 e B3PW91. Além disso, fizemos cálculos *single-point* no nível CCSD(T) para analisar o papel dos efeitos de correlação eletrônica nas energias de ligação. Encontramos que efeitos de ordem superior se cancelam parcialmente, levando a uma boa descrição no nível MP2. Examinamos também as mudanças nas frequências vibracionais devidas à complexação. Encontramos que o modo de estiramento *CN* desloca para o azul em aproximadamente  $12\text{-}15\text{ cm}^{-1}$  no caso de  $H - C \equiv N \cdots H_2O$  e  $H_3C - C \equiv N \cdots H_2O$ .

Este tipo de deslocamento para o azul, oposto ao comumente esperado deslocamento para o vermelho, foi analisado por Hobza e Havlas [178]. Nossos resultados mostram que todos os sistemas analisados são ligados e as estruturas aqui consideradas realmente representam mínimos de energia. A melhor estimativa obtida para a energia de ligação no nível CCSD(T), após ser corrigida para *BSSE* e diferença de *ZPE*, é 2.1, 2.8 e 3.3 kcal/mol para  $H - C \equiv N \cdots H_2O$ ,  $H_3C - C \equiv N \cdots H_2O$  e  $(CH_3)_3C - C \equiv N \cdots H_2O$ , respectivamente. Os resultados de teoria do funcional da densidade são semelhantes aos obtidos com MP2, todavia os resultados obtidos com PW91 levam a energias de ligação levemente mais altas. Salientamos também, que a utilização de *DFT* com conjuntos de funções base pequenos pode levar a resultados espúrios. Aqui, testamos o funcional B3PW91 com o conjunto de funções base 6-31G(d,p) e obtivemos um aumento da energia de ligação ao efetuarmos a correção de counterpoise. Isto se deve ao fato de que a correção de *BSSE*, com uma base pequena, se mostra insuficiente para compensar a relaxação geométrica da molécula na estrutura do complexo.

### 3.3 Espalhamento Raman e Rayleigh em Acetonitrila-Água

O estudo do sistema acetonitrila-água ( $CH_3CN \cdots H_2O$ ) é muito importante para o entendimento de misturas binárias [16], levando a solventes com aplicações em química e estudos ambientais [17]. *Clusters* iônicos de acetonitrila-água desempenham um papel importante na atmosfera terrestre [18] e a molécula  $CH_3CN$  é de grande interesse em astrofísica [19] a [22]. Um entendimento mais detalhado da interação acetonitrila-água deve considerar a importante componente que é a ligação de hidrogênio. Com o desenvolvimento da vaporização a *laser* e técnicas de *jet cooling*, o campo da físico-química de clusters tem visto um grande avanço [179], [180], [181] e clusters hidrogênio-ligados têm sido produzidos em laboratório [2], [182], [183]. De fato, *clusters* de acetonitrila-água têm sido produzidos em experimentos com feixes supersônicos [184], [173]. O sistema  $CH_3CN \cdots H_2O$  tem despertado interesse há bastante tempo, e já foi estudado teoricamente (no nível Hartree-Fock) [174], experimentalmente [184], [173] e seu espectro vibracional já foi estudado em matrizes inertes [185]. Num trabalho teórico e experimental, Scherman e colaboradores [184] sugeriram duas estruturas estáveis (figura 3.2), embora eles tenham observado apenas a configuração mais estável (figura 3.2a), com um momento de dipolo total calculado em 5.5 D. Eles sugerem um isômero com um momento de dipolo total de 2.6 D, como sendo uma possível segunda geometria estável (figura 3.2b). A identificação das estruturas de clusters é de difícil obtenção direta e as abordagens usuais são baseadas na comparação entre os deslocamentos espectrais teóricos e experimentais. Para moléculas polares de camada fechada, um procedimento adequado compara os momentos de dipolo teóricos e experimentais [184], [173]. As ligações de hidrogênio, entretanto, podem ser estudadas com uma grande variedade de técnicas, e os deslocamentos espectrais na região do infravermelho talvez sejam a técnica mais amplamente utilizada. Mesmo sendo um sistema bastante importante, ainda faltam cálculos teóricos acurados para  $CH_3CN \cdots H_2O$ . Neste trabalho, utilizamos cálculos *ab initio* para obter a estrutura e espectro vibracional do complexo acetonitrila-água.

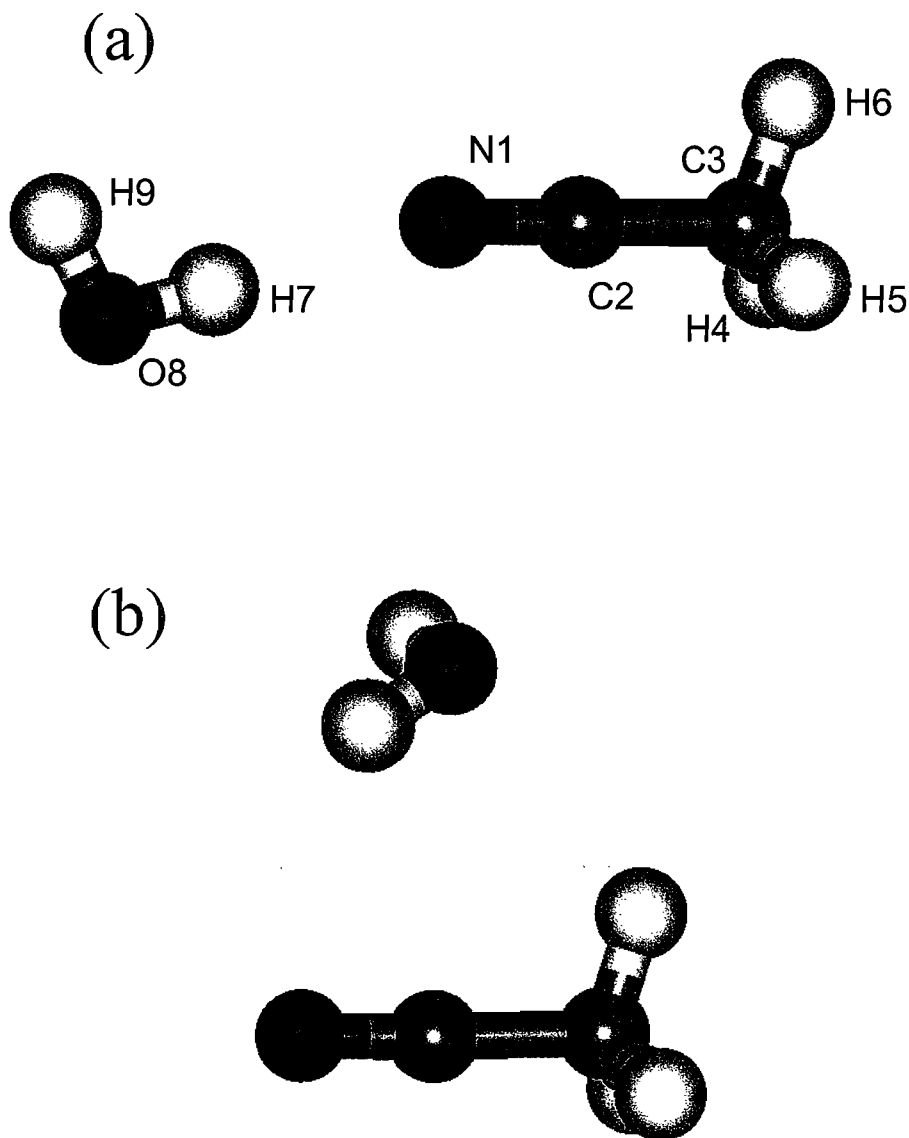


Figura 3.2: Estruturas geométricas do complexo acetoneitrila-água.

Para contribuir com o entendimento das mudanças no espectro experimental, calculamos os deslocamentos no infravermelho quando da complexação e os momentos de dipolo do complexo e das moléculas separadas. As mudanças na taxa de despolarização também são de grande interesse, tanto para o espalhamento de luz elástico (Rayleigh) quanto para o inelástico (Raman). Então, calculamos o tensor das polarizabilidades, as derivadas da polarizabilidade com relação aos modos vibracionais, as atividades de espalhamento Rayleigh e Raman e as despolarizações do

$CH_3CN \cdots H_2O$  e comparamos estes resultados com os obtidos para as duas espécies isoladas. Nós apresentamos também uma estimativa acurada para a energia de ligação, usando cálculos *ab initio* de alto nível, obtidos com *coupled cluster* com um grande conjunto de funções base e incluindo correções para *BSSE* e *ZPE*.

### 3.3.1 Métodos

Realizamos otimização completa de geometria com os seguintes modelos: MP2/6-311++G(d,p), MP2/aug-cc-pVDZ, B3LYP/6-311++G(d,p) e B3P86/6-311++G(d,p). Em todos os casos, calculamos os momentos de dipolo e constantes rotacionais nas geometrias de equilíbrio. Estes parâmetros são relevantes para a caracterização de estruturas geométricas usando espectroscopia rotacional. Realizamos também o cálculo do espectro infravermelho para as espécies  $H_2O$ ,  $CH_3CN$  e  $CH_3CN \cdots H_2O$ . Os deslocamentos nas frequências vibracionais com a complexação também são apresentados. Dedicamos particular atenção para as transições mais intensas e para as vibrações de estiramento *CN* e *OH*. Adicionalmente, calculamos a energia da ligação de hidrogênio do complexo e analisamos sistematicamente a contribuição dos efeitos de correlação eletrônica para esta energia. Nestas geometrias realizamos cálculos *single-point* com *MBPT* de segunda, terceira e quarta ordens e com a teoria de *coupled cluster* de química quântica, com excitações simples e duplas (CCSD) e excitações simples, duplas e triplas parcialmente incluídas, CCSD(T) [101]. Levamos em conta a correção de *counterpoise* completa para o erro de superposição de conjuntos de funções base (*BSSE*), conforme proposta por Boys e Bernardi [74], para todas as energias de ligação calculadas. Calculamos a taxa de despolarização para os espalhamentos Rayleigh e Raman após obtermos as polarizabilidades (média e anisotrópica) e seus derivados, em nível correlacionado, usando MP2/aug-cc-pVDZ.

### 3.3.2 Geometrias, Constantes Rotacionais e Momentos de Dipolo

A figura 3.2 mostra as estruturas obtidas neste trabalho. A estrutura da figura 3.2b foi obtida anteriormente no nível HF [174] e considerada em medidas experimentais [173]. Entretanto, nossos resultados mostram que esta estrutura não é estável em cálculos de nível superior. Realmente, se utilizamos uma base pequena (6-31G(d,p)) é possível encontrarmos um mínimo estável tanto no nível não correlacionado HF, quanto nos níveis que levam correlação em conta, como MP2, B3LYP e B3P86. Todavia, a melhoria do modelo teórico leva, invariavelmente, a uma estrutura não ligada. Utilizando MP2/6-31G(d,p) encontramos que o complexo é ligado, com uma distância  $O - C(N)$  de 3.056 Å e energia de ligação de apenas 2 kcal/mol (após correções para *BSSE* e *ZPE*). O momento de dipolo total calculado para o complexo é 2.43 D. O mesmo momento de dipolo, obtido com B3LYP/6-31G(d,p) e com B3P86/6-31G(d,p) é 2.58 D e 2.62 D, respectivamente. Esses resultados estão em bom acordo com o valor 2.6 D, inferido usando desenvolvimento multipolar teórico [184]. Entretanto, como encontramos ser esta uma estrutura instável à medida em que melhoramos o modelo teórico, não faremos mais considerações a seu respeito. Usando todos os níveis teóricos aqui considerados, encontramos a estrutura da figura 3.2a como um mínimo estável real. Na tabela 3.10 apresentamos os resultados, com quatro diferentes modelos, para as geometrias, constantes rotacionais e momentos de dipolo do complexo acetonitrila-água (figura 3.2a) e de seus componentes isolados. Valores experimentais para a geometria do  $CH_3CN$  gasoso dão a distância  $NC$  como 1.159 Å [186]. Os resultados *DFT* dão distâncias  $NC$  em bom acordo com o experimento. Esses valores são menores que os obtidos com MP2, o que é consistente com sua natureza de ligação tripla. Entretanto, todos os métodos teóricos concordam que esta distância  $NC$  diminui em 0.002 Å após formar a ligação de hidrogênio com a água. Na água, a distância  $OH$  envolvida na ligação aumenta em 0.005 Å - 0.008 Å dependendo do modelo teórico. O menor aumento é obtido com MP2/6-311++G(d,p) e o maior aumento com B3P86/6-311++G(d,p). Como consequência do encurtamento da distância  $NC$ , teremos um deslocamento para o azul na frequência do estiramento vibracional  $NC$ ,

como veremos adiante. Após a complexação, o sistema  $CH_3CN \cdots H_2O$  ainda se comporta como um rotor quase prolato e as constantes rotacionais correspondentes são apresentadas na tabela 3.10. Em *clusters* polares, preparados em experimentos de feixes supersônicos, os momentos de dipolo são necessários para se deduzir informação estrutural [173]. Então, a tabela 3.10 também apresenta os momentos de dipolo calculados.

Geometria	MP2/6-311++G(d,p)			MP2/aug-cc-pVDZ			B3LYP/6-311++G(d,p)			B3P86/6-311++G(d,p)		
	CH <sub>3</sub> CN	H <sub>2</sub> O	dímero	CH <sub>3</sub> CN	H <sub>2</sub> O	dímero	CH <sub>3</sub> CN	H <sub>2</sub> O	dímero	CH <sub>3</sub> CN	H <sub>2</sub> O	dímero
N1=C2	1.174		1.172	1.185		1.183	1.153		1.151	1.152		1.15
C2-C3	1.463		1.462	1.471		1.470	1.457		1.455	1.450		1.44
C3-H4(5,6)	1.092		1.091	1.099		1.099	1.092		1.092	1.091		1.09
C2-C3-H4(5)	109.9		109.8	109.9		109.7	110.2		110.0	110.1		110.0
C2-C3-H6	109.9		109.8	109.9		109.8	110.2		110.1	110.2		110.0
N1-H7			2.106			2.060			2.079			2.03
C2-N1-H7			162.9			169.7			167.3			167.4
O8-H7		0.960	0.965		0.966	0.972		0.962	0.968		0.960	0.968
O8-H9		0.960	0.959		0.966	0.965		0.962	0.961		0.960	0.955
H7-O8-H9		103.4	103.0		103.9	103.8		105.1	104.7		104.9	104.5
I <sub>A</sub>	158.670		94.248	156.407		105.039	159.158		105.720	159.229		106.32
I <sub>B</sub>	9.081		1.742	8.950		1.743	9.245		1.762	9.295		1.795
I <sub>C</sub>	9.081		1.729	8.950		1.734	9.245		1.752	9.295		1.785
μ	3.880	2.187	5.853	3.936	1.879	5.773	4.053	2.159	6.147	4.065	2.168	6.202

Tabela 3.10: Geometria otimizada do complexo  $CH_3CN \cdots H_2O$  em comparação com as moléculas isoladas. Veja a figura 3.2a para as definições dos índices atômicos. Dímero se refere ao complexo  $CH_3CN \cdots H_2O$ . Distâncias em Å, ângulos em graus, constantes rotacionais em GHz e momentos de dipolo em debye.

O resultado experimental de 1.86 D [187] para o momento de dipolo da água em fase gasosa é bem reproduzido apenas pelo modelo MP2/aug-cc-pVDZ. Analogamente, o valor experimental de 3.96 D [188] para a acetonitrila gasosa é obtido como 3.94 D, em muito bom acordo. Todos os resultados *DFT* para os momentos de dipolo da água e da acetonitrila são muito elevados. O momento de dipolo calculado para o complexo em 5.77 D, obtido com MP2/aug-cc-pVDZ, está em bom acordo com o valor 5.5 D inferido anteriormente [184]. A acurácia aqui apresentada pode ser útil na possível detecção desse complexo hidrogênio-ligado.

### 3.3.3 Deslocamentos na Freqüência Vibracional

Na tabela 3.11 apresentamos as freqüências vibracionais calculadas para as moléculas separadas e para o complexo. A acetonitrila tem 12 modos vibracionais, sendo, de fato, 8 fundamentais ativos. Quatro (4) modos não degenerados (de simetria  $a_1$ ) e 4 modos duplamente degenerados (de simetria  $e$ ). Após a complexação, os modos degenerados (de simetria  $e$ ) devem se desdobrar e todas as freqüências devem se deslocar. A magnitude do deslocamento pode ser utilizada para a caracterização da estrutura do complexo. Como se sabe, após a formação da ligação de hidrogênio, as freqüências vibracionais simétricas ( $a_1$ ) e anti-simétricas ( $b_2$ ) da água se deslocam para o vermelho, enquanto que o modo tesoura ( $a_1$ ), na região de  $1600\text{ cm}^{-1}$ , se desloca para o azul.

Modo Vibracional	Experimental		MP2/6-311++G(d,p)				MP2/aug-cc-pVDZ				B3P86/6-311++G(d,p)				B3LYP/6-311++G(d,p)				
	Acet. <sup>a</sup>	H <sub>2</sub> O <sup>b</sup>	Acet.	H <sub>2</sub> O	dím.	$\Delta v$	Acet.	H <sub>2</sub> O	dím.	$\Delta v$	Acet.	H <sub>2</sub> O	dím.	$\Delta v$	Acet.	H <sub>2</sub> O	dím.	$\Delta v$	
v (e)	362		354	356	+2	351		356	+5	384		387	+3	382		385	+3		
				360	+6			360	+9			391	+7			389	+7		
v (a <sub>1</sub> )	920		933	937	+4	931		936	+5	946		951	+5	929		933	+4		
v (e)	1042		1070	1069	-1	1048		1048	0	1053		1053	0	1061		1061	0		
				1070	0			1049	+1			-	-			1062	1062		
v (a <sub>1</sub> )	1382		1424	1424	0	1391		1391	0	1401		1401	0	1411		1411	0		
v (e)	1448		1500	1497	-3	1467		1467	-2	1467		1464	-3	1475		1472	-3		
				1498	-2			-	-			-	-			1465	-2		
v (a <sub>1</sub> ) tesoura	1590		1630	1662	+32	1622		1647	+25	1603		1633	+30	1603		1632	+29		
v (a <sub>1</sub> ) estiram. NC	2267		2211	2223	+12	2180		2197	+17	2378		2389	+11	2363		2373	+10		
v (a <sub>1</sub> )	2954		3100	3101	+1	3088		3090	+2	3062		3064	+2	3047		3049	+2		
v (e)	3009		3194	3197	+3	3189		3192	+3	3142		3145	+3	3117		3121	+4		
v (a <sub>1</sub> ) estiram. sim.	3638		3882	3829	-53	3804		3730	-74	3853		3752	-101	3818		3739	-79		
v (b <sub>2</sub> ) estiram. asim.	3733		3999	3974	-25	3938		3906	-32	3962		3931	-31	3923		3894	-29		

Tabela 3.11: Freqüências vibracionais calculadas para o complexo  $\text{CH}_3\text{CN}\cdots\text{H}_2\text{O}$  e correspondência com as freqüências calculadas para os monômeros. Acet. se refere à acetonitrila,  $\text{CH}_3\text{CN}$ , e dím. se refere ao complexo  $\text{CH}_3\text{CN}\cdots\text{H}_2\text{O}$ . Todas as freqüências em  $\text{cm}^{-1}$ . Valores experimentais de <sup>a</sup>Ref. [189] e <sup>b</sup>Ref. [190].

Os resultados calculados estão em acordo com este comportamento qualitativo,



como podemos observar na tabela 3.11. O deslocamento para o vermelho calculado para o estiramento  $OH$  varia entre  $-53\text{ cm}^{-1}$  e  $-101\text{ cm}^{-1}$ . Este deslocamento calculado com MP2/aug-cc-pVDZ é  $-74\text{ cm}^{-1}$ . Para a acetonitrila, o maior deslocamento é obtido para o modo de estiramento intenso  $NC$ . Todos os modelos teóricos predizem que este é um deslocamento para o azul e sua magnitude varia de  $10\text{ cm}^{-1}$  a  $17\text{ cm}^{-1}$ . Este deslocamento para o azul está de acordo com a diminuição da distância  $NC$ , após a complexação, obtida teoricamente e discutida na seção anterior. Em geral, as frequências vibracionais de estiramento de átomos envolvidos nas ligações de hidrogênio se deslocam para valores menores (*red shift*). Deslocamentos para o azul de modos de estiramento, devidos a ligações de hidrogênio, têm atraído considerável atenção após os estudos de Hobza e colaboradores [178].

### 3.3.4 Energias de Ligação

Os resultados calculados para as energias de ligação são apresentados na tabela 3.12. Realizamos dois conjuntos de cálculos *single-point* para a energia. Um deles é CCSD(T)/6-311++G(d,p) usando a geometria obtida com MP2/6-311++G(d,p) e o outro é CCSD(T)/aug-cc-pVDZ usando a geometria obtida com MP2/aug-cc-pVDZ. Resultados intermediários, como os MP4 completos e incompletos, são úteis para analisar os efeitos de correlação eletrônica na energia de ligação. Podemos notar que os efeitos de correlação eletrônica são importantes, aumentando as energias de ligação com respeito ao resultado HF. Com o modelo MP2/aug-cc-pVDZ a energia de ligação é obtida como 4.45 kcal/mol. Este valor apenas diminui levemente após incluirmos os efeitos de correlação eletrônica de altas ordens. No nível mais alto, CCSD(T), este valor é diminuído para 4.23 kcal/mol. Os resultados MP2 confirmam que este é um bom modelo teórico para calcular energias de ligação de sistemas hidrogênio-ligados [171], [84]. De particular importância é a contribuição das excitações triplas de altas ordens. Em quarta ordem a contribuição das excitações triplas, obtida como a diferença entre MP4 e SDQ-MP4, chega a +0.25 kcal/mol na energia de ligação. Incluindo todas as excitações triplas, obtidas como a diferença entre CCSD(T) e CCSD, chegamos a um resultado parecido de 0.21 kcal/mol. Então, a maioria da contribuição

das excitações triplas para a energia de ligação é obtida já em quarta ordem e o efeito total das excitações triplas é aumentar a energia de ligação em aproximadamente 5%. A tabela 3.12 também mostra que as excitações simples contribuem menos ainda para a energia de ligação. Por exemplo, as excitações simples em quarta ordem, obtidas como a diferença entre SDQ-MP4 e DQ-MP4, contribuem com apenas 0.09 kcal/mol, usando a base aug-cc-pVDZ nas geometrias otimizadas com MP2/aug-cc-pVDZ.

Método	MP2/6-311++G(d,p)	MP2/aug-cc-pVDZ
HF	3.67	3.23
MP2	4.33	4.45
MP3	4.05	4.08
DQ-MP4	3.97	3.99
SDQ-MP4	4.03	4.08
MP4	4.19	4.33
CCSD	3.99	4.02
CCSD(T)	4.13	4.23

Tabela 3.12: Energias de ligação calculadas (kcal/mol) e efeitos de correlação eletrônica no complexo  $\text{CH}_3\text{CN} \cdots \text{H}_2\text{O}$ . Todos os resultados foram obtidos com as geometrias MP2 indicadas e incluem correção de *counterpoise* para erro de superposição de conjuntos de funções base.

Excitações simples de mais alta ordem são ainda menores, como podemos ver fazendo a diferença entre os resultados de CCSD e DQ-MP4. Novamente, usando a geometria MP2/aug-cc-pVDZ e a base aug-cc-pVDZ, esta diferença é apenas 0.03 kcal/mol. Isto explica porque MP2 é um bom modelo para calcular energias de ligação de sistemas hidrogênio-ligados. Resultados semelhantes são obtidos com os outros modelos teóricos. Os resultados obtidos com *DFT* são levemente maiores que

os obtidos com MP2 ou *CC*. O resultado para a energia de ligação usando exclusivamente B3LYP/6-311++G(d,p), tanto para a geometria quanto para as energias, é 4.81 kcal/mol. O resultado de 4.23 kcal/mol obtido com MP2/aug-cc-pVDZ está em bom acordo com o resultado de 4.18 kcal/mol obtido na referência [184]. De forma geral, *BSSE* leva a uma correção de menos de 1.0 kcal/mol na energia de ligação com os modelos correlacionados, de MP2 a CCSD(T).

Antes de apresentarmos nossa melhor estimativa para a energia de ligação, vamos levar em conta as diferenças nas energias vibracionais de ponto-zero. Usando a aproximação harmônica, obtivemos as frequências calculadas e as apresentamos na tabela 3.11. Utilizando estes valores, obtivemos a diferença nas energias vibracionais de ponto-zero em 1.31 kcal/mol. Entretanto, ainda que as vibrações intramoleculares possam ser razoavelmente bem descritas com a aproximação harmônica, as vibrações intermoleculares são altamente anarmônicas. Levando isto em consideração, estimamos a diferença nas energias vibracionais de ponto-zero como 0.70 kcal/mol. Usando este resultado, damos nossa melhor estimativa para a energia de ligação do complexo acetonitrila-água como 3.53 kcal/mol. Este resultado é obtido com o cálculo *single-point* CCSD(T)/aug-cc-pVDZ realizado com a geometria MP2/aug-cc-pVDZ e as frequências calculadas.

### 3.3.5 Atividades de Espalhamento Rayleigh e Raman

Despolarização e seção de choque de espalhamento de luz estão relacionadas à anisotropia da polarização eletrônica de um dado sistema molecular. Como a formação de uma ligação de hidrogênio leva a mudanças na anisotropia, ela deve também levar a uma mudança correspondente na despolarização da luz. No caso do espalhamento elástico Rayleigh, os graus de despolarização da luz espalhada em ângulos à direita em relação à direção de incidência, para luz natural e plano-polarizada, são dados por [93], [191], [192], [193]:

$$\sigma_n = 6(\Delta\alpha)^2 / [45(\alpha)^2 + 7(\Delta\alpha)^2] \quad (3.1)$$

e

$$\sigma_p = 3 (\Delta\alpha)^2 / [45 (\alpha)^2 + 4 (\Delta\alpha)^2] \quad (3.2)$$

As polarizabilidades média,  $\alpha$ , e anisotrópica,  $\Delta\alpha$ , são invariantes do tensor polarizabilidade e são obtidas de:

$$\alpha = [\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}] / 3 \quad (3.3)$$

e

$$(\Delta\alpha)^2 = 1/2 [(\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^2 + (\alpha_{zz} - \alpha_{xx})^2] + 3 [\alpha_{xy}^2 + \alpha_{xz}^2 + \alpha_{yz}^2] \quad (3.4)$$

O valor máximo de  $\sigma$  no espalhamento Rayleigh corresponde ao caso mais anisotrópico, que equivale ao caso extremo onde  $\Delta\alpha = 3\alpha$ . Nesse caso,  $\sigma_n^{máx} = 1/2$  e  $\sigma_p^{máx} = 1/3$ . Também é interessante obtermos a despolarização para luz circularmente polarizada. Luz circularmente polarizada retroespalhada pode ter uma componente de polarização circular. O grau de reversão é dado por [93]:

$$\sigma_c = \sigma_n / (1 - \sigma_n) \quad (3.5)$$

É fácil vermos que nesse caso  $\sigma_c^{máx}$  é igual a 1.

No caso do espalhamento inelástico Raman, na mesma configuração experimental, o grau de despolarização é dado pelas mesmas expressões, porém devemos tomar as derivadas com relação aos modos vibracionais. Então, para o caso de luz plano-polarizada, temos:

$$\sigma_p^{(\nu)} = 3 (\Delta\alpha)^2 / [45 (\alpha)^2 + 4 (\Delta\alpha)^2],$$

em que os  $\nu$  indicam as derivadas com relação ao modo vibracional  $\nu$ . Calculamos as despolarizações para todos os modos fundamentais tanto da acetonitrila isolada quanto para o complexo hidrogênio-ligado acetonitrila-água. Nesse caso, o valor de  $\sigma_p^{máx}$  é 3/4. A seção de choque para o espalhamento Raman é completamente determinada pela atividade de espalhamento, dada por:

$$A_p = 45 (\alpha)^2 + 7 (\Delta\alpha)^2$$

Reportamos, então, a mudança na despolarização de  $CH_3CN$  tanto isolada quanto em ligação de hidrogênio com água. Na tabela 3.13 apresentamos os resultados das despolarizações para o espalhamento Rayleigh e também as polarizabilidades.

Molécula	$\alpha^a$	$\Delta\alpha$	$\sigma_n$	$\sigma_p$	$\sigma_c$
$H_2O$	9.30	1.04	0.0017	0.0008	0.0017
$CH_3CN$	29.43	15.65	0.0361	0.0184	0.0375
$CH_3CN \cdots H_2O$	39.67	21.78	0.0384	0.0196	0.0399

Tabela 3.13: Polarizabilidades média ( $\alpha$ ) e anisotrópica ( $\Delta\alpha$ ), em u.a., e taxa de despolarização Rayleigh, calculadas para  $CH_3CN$  e para o complexo  $CH_3CN \cdots H_2O$ . Todos os cálculos foram realizados com MP2/aug-cc-pVDZ e suas geometrias otimizadas correspondentes. <sup>a)</sup> O valor experimental [186] para a polarizabilidade da água é 9.80 u.a. e, para a acetonitrila, dois valores são reportados, 29.72 u.a. e 30.27 u.a..

As polarizabilidades de ambos,  $CH_3CN$  e  $H_2O$  são obtidas em boa concordância com os resultados experimentais. A polarizabilidade média de  $CH_3CN \cdots H_2O$ , como esperado, é apenas ligeiramente maior que a soma das polarizabilidades das moléculas separadas. As mudanças nas polarizabilidades anisotrópicas de  $CH_3CN$  e  $CH_3CN \cdots H_2O$  e o aumento nas polarizabilidades médias levam a uma variação nas taxas de despolarização, conforme dado na tabela 3.13. Em todos os casos, as despolarizações aumentam após a complexação. Na tabela 3.14 apresentamos as atividades calculadas para o espalhamento Raman. Todos os oito modos fundamentais ativos do  $CH_3CN$  são considerados. Todavia, no caso dos modos degenerados, as despolarizações assumem seus valores máximos (3/4), pois a derivada da polarizabilidade calculada no centro de vibração molecular é zero. Obtemos a maior seção de choque para luz espalhada de forma inelástica para o modo de estiramento simétrico  $CH$ , na região de  $3090 \text{ cm}^{-1}$ . Entretanto, para esta vibração, a despolarização para luz plano-polarizada é nula e não muda após a formação do complexo. Nesse sentido,

o modo vibracional mais importante associado ao  $CH_3CN$  é o modo de estiramento  $NC$ . Suas taxas de despolarização mudam de 0.17 para 0.20 após a formação da ligação de hidrogênio. Outra mudança pronunciada na despolarização é obtida para o estiramento  $CC$ , menos intenso, calculado em  $930\text{ cm}^{-1}$ . Nesse caso a despolarização muda em 45%, de 0.07 para 0.10, mas a despolarização absoluta é menor que a despolarização para o estiramento  $NC$  e a atividade  $A_p$  também é menor. Estes efeitos são mais pronunciados nos modos vibracionais da água. Já foi observado anteriormente para o dímero de água [194], no nível Hartree-Fock, que a vibração  $OH$  simétrica aumenta para aproximadamente o dobro. Aqui encontramos um resultado análogo, onde a atividade de espalhamento da vibração de estiramento simétrico da água sofre uma grande intensificação (tabela 3.14). Para fazermos uma comparação com o caso do dímero de água  $(H_2O)_2$ , também calculamos sua atividade de espalhamento no nível MP2/aug-cc-pVDZ. Começando pela água, a atividade de espalhamento para o estiramento  $OH$  ( $104.1\text{ a}_0^4/\text{u.m.a.}$ ) aumenta em 55% no dímero de água  $H_2O \cdots H_2O$  ( $161.6\text{ a}_0^4/\text{u.m.a.}$ ) e aumenta em 99% ( $206.8\text{ a}_0^4/\text{u.m.a.}$ ) no caso de  $CH_3CN \cdots H_2O$ . Isto é um indicativo de uma ligação mais forte e corrobora o resultado para o deslocamento de frequências de  $-74\text{ cm}^{-1}$ , calculado para o estiramento  $OH$  simétrico no espectro vibracional. Observamos também que a taxa de despolarização aumenta por um fator de aproximadamente quatro (4), da água isolada (0.042) para o complexo  $CH_3CN \cdots H_2O$  (0.153).

Modo Vibracional	$CH_3CN$		$H_2O$		$CH_3CN \cdots H_2O$	
	$A_p$	$\sigma_p$	$A_p$	$\sigma_p$	$A_p$	$\sigma_p$
v ( $1a_1$ )	7.07	0.071	-	-	7.92	0.101
v ( $2a_1$ )	3.48	0.432	-	-	3.90	0.418
v ( $3a_1$ ) estiram. NC	49.37	0.169	-	-	64.02	0.202
v ( $4a_1$ )	188.21	0.002	-	-	196.37	0.005
v ( $1a_1$ ) tesoura	-	-	1.95	0.633	0.58	0.644
v ( $2a_1$ ) estiram. sim.	-	-	104.10	0.042	206.78	0.153
v ( $1b_2$ ) estiram. asim.	-	-	24.17	0.750	40.94	0.484

Tabela 3.14: Atividades Raman  $A_p$  (em  $\text{a}_0^4/\text{u.m.a.}$ ) e despolarização de luz linearmente polarizada para  $CH_3CN$  e  $CH_3CN \cdots H_2O$ . Todos os cálculos foram realizados com MP2/aug-cc-pVDZ e suas geometrias otimizadas correspondentes.

### 3.3.6 Resumo e Conclusões

Analisamos com métodos *ab initio* a ligação de hidrogênio entre acetonitrila e água,  $CH_3CN \cdots H_2O$ . Consideramos otimização de geometrias, frequências vibracionais, atividades Raman e Rayleigh, incluindo despolarização de luz espalhada e energias de ligação. Calculamos as geometrias do complexo e das partes isoladas com diferentes modelos teóricos. Em todos os modelos encontramos uma redução na distância  $NC$ , levando a um deslocamento para o azul de aproximadamente  $15\text{ cm}^{-1}$  no espectro infravermelho. A distância N-H da ligação de hidrogênio é calculada no nível MP2/aug-cc-pVDZ como sendo  $2.06\text{ \AA}$ , com pequenas variações nos resultados obtidos com métodos teóricos diferentes. O momento de dipolo do complexo é obtido como  $5.77\text{ D}$ , em bom acordo com a sugestão de Desfrancois et al. [184]. A energia de ligação também é obtida com diferentes modelos teóricos e o papel dos efeitos de correlação eletrônica é analisado. Levando em conta o erro de superposição dos conjuntos de funções base e a diferença nas energias vibracionais anarmônicas de ponto-zero, nossa melhor estimativa para a energia de ligação é  $3.53\text{ kcal/mol}$ . Esse valor é obtido com um cálculo *single-point* do tipo CCSD(T)/aug-cc-pVDZ realizado numa geometria obtida com MP2/aug-cc-pVDZ e as correções são feitas a partir das frequências calculadas. De especial interesse são as taxas de despolarização para espalhamento Raman e Rayleigh. Analisamos o espalhamento de luz para ambos os casos, elástico (Rayleigh) e inelástico (Raman), após calcularmos as polarizabilidades e suas respectivas derivadas com relação aos modos vibracionais intramoleculares no nível MP2/aug-cc-pVDZ. A polarizabilidade média calculada é  $39.67\text{ a.u.}$  e a anisotropia é consideravelmente grande, calculada em  $21.78\text{ a.u.}$ . Reportamos, então, as despolarizações da luz espalhada para o complexo  $CH_3CN \cdots H_2O$  e comparamos estes resultados com os obtidos para as moléculas separadas. Notamos que no caso Raman a despolarização devida à intensa vibração de estiramento  $NC$  é elevada em  $20\%$ . Para o estiramento simétrico  $OH$  da água, encontramos um grande deslocamento para o vermelho, de  $75\text{ cm}^{-1}$ , na frequência vibracional e uma grande intensificação na atividade de espalhamento Raman: a seção de choque aumenta por um fator dois e a despolarização por um fator de aproximadamente quatro.

### 3.4 Estudo do Sistema Uréia-Água

Outro estudo que realizamos foi o do sistema uréia-água. A uréia é um sistema com as mais diversas aplicações e interesses, indo desde insumos agrícolas, até sua aplicação como desnaturadora de proteínas [23] em ambiente aquoso [24] e [25], ou quebrando ligações de hidrogênio em fibras de colágeno em rabos de rato [26], além de estudos experimentais sobre a dinâmica do complexo uréia-água [27] e uréia-lisosima [28] com espectroscopia Raman. Além disso, muito comumente encontramos na literatura trabalhos comparando resultados teóricos de clusters moleculares com medidas experimentais realizadas em líquidos. Tal fato nos motivou a empreender um estudo do sistema uréia-água nas duas situações distintas, ou seja, como um cluster molecular e como um líquido formado por moléculas de uréia em água. Esse estudo evidencia as diferenças existentes entre as duas situações. Nele salientamos que resultados obtidos para um cluster molecular, isto é, duas ou mais moléculas otimizadas separadamente, não são equivalentes aos resultados obtidos para líquidos à temperatura ambiente, onde um soluto está envolvido por moléculas de solvente. Nesse sentido, estudamos as moléculas de uréia e água isoladamente, os clusters formados por uma molécula de cada espécie e também o complexo retirado da estrutura de um líquido molecular, simulado computacionalmente. Assim, comparamos as propriedades desse sistema nas duas diferentes condições, cluster molecular e líquido de uréia em água. A seguir apresentamos os resultados obtidos no estudo desse sistema.

#### 3.4.1 Clusters Uréia-Água

Realizamos inicialmente uma otimização completa de geometria para o dímero uréia-água (MP2/6-311++G(d,p)). Dentre as várias possibilidades de formação de ligações de hidrogênio entre a molécula de uréia e a molécula de água, encontramos três configurações mais estáveis: a primeira delas em que ocorrem duas ligações de hidrogênio (uma entre o oxigênio da uréia e o hidrogênio da água e a outra entre o oxigênio da água e o hidrogênio da uréia), a segunda em que o oxigênio da água se liga a dois átomos de hidrogênio da uréia e a terceira em que o oxigênio da água se liga ao



hidrogênio da uréia e o hidrogênio da água se liga ao nitrogênio da uréia, conforme mostram as figuras 3.3 (cluster 1) e 3.4 (clusters 2 e 3) a seguir. Estas estruturas também foram obtidas anteriormente [195].

As geometrias dos três clusters, das moléculas de água e de uréia isoladas, assim como as variações ocorridas nessas geometrias devidas à formação do complexo, são apresentadas na tabela 3.15. Analisando primeiramente a formação do cluster 1 (o mais estável), verificamos que as maiores variações ocorrem nas distâncias envolvidas nas ligações de hidrogênio. A distância  $O_8C_1$  da uréia aumenta em 0.011 Å,  $N_2H_5$  aumenta 0.005 Å, enquanto a distância  $C_1N_2$  diminui em 0.014 Å. Além dessas variações nas distâncias, verificamos diversas pequenas mudanças na angulação da molécula de uréia. Na molécula de água temos um aumento da distância  $O_9H_{11}$  de 0.012 Å e um aumento de 1.4 graus no ângulo  $H_{10}O_9H_{11}$ . As ligações de hidrogênio são caracterizadas pelas distâncias intermoleculares  $O_8H_{11}$ , 1.908 Å e  $H_5O_9$ , 2.068 Å. Na formação do cluster 2, verificamos apenas pequenas variações, como por exemplo nas distâncias  $C_1N_2$  e  $C_1N_3$  que diminuíram 0.004 Å e 0.005 Å, respectivamente, no ângulo  $H_5N_2H_4$ , que aumentou 2.4 graus e no ângulo  $H_{10}O_9H_{11}$  da molécula de água, que aumentou em 0.8 graus. A ligação de hidrogênio no cluster 2 é caracterizada pelas distâncias  $O_9H_4=2.228$  Å e  $O_9H_6=2.225$  Å e pelos ângulos  $O_9N_2H_4=11.9$  graus e  $O_9N_3H_6=10.5$  graus. Na formação do cluster 3, verificamos que a distância  $C_1N_2$  diminui em 0.010 Å e a distância  $C_1N_3$  aumenta em 0.019 Å. Além disso, a distância  $O_9H_{11}$  da molécula de água, aumenta por 0.007 Å. As distâncias das ligações de hidrogênio são  $O_9H_4$ , 2.220 Å e  $N_3H_{11}$ , 2.148 Å.

Calculamos também as constantes rotacionais dos clusters e de seus componentes isolados, tais resultados são apresentados na tabela 3.16. Utilizamos três metodologias para efeito de comparação. Um cálculo com teoria de perturbação de muitos corpos (MP2) e dois com teoria do funcional da densidade (B3LYP e B3PW91). Todos os resultados obtidos com DFT diferem em menos de 4% dos resultados obtidos com MP2.

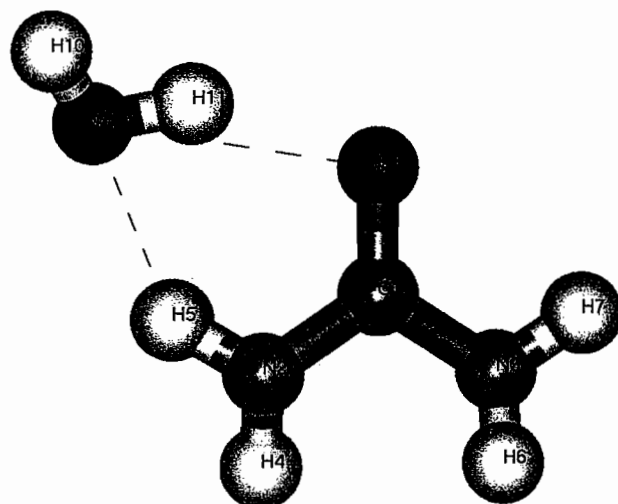


Figura 3.3: Cluster mais estável formado por uréia e água. Note que, sob otimização completa de geometria (MP2/6-311++G(d,p)), encontramos duas ligações de hidrogênio na estrutura mais estável.

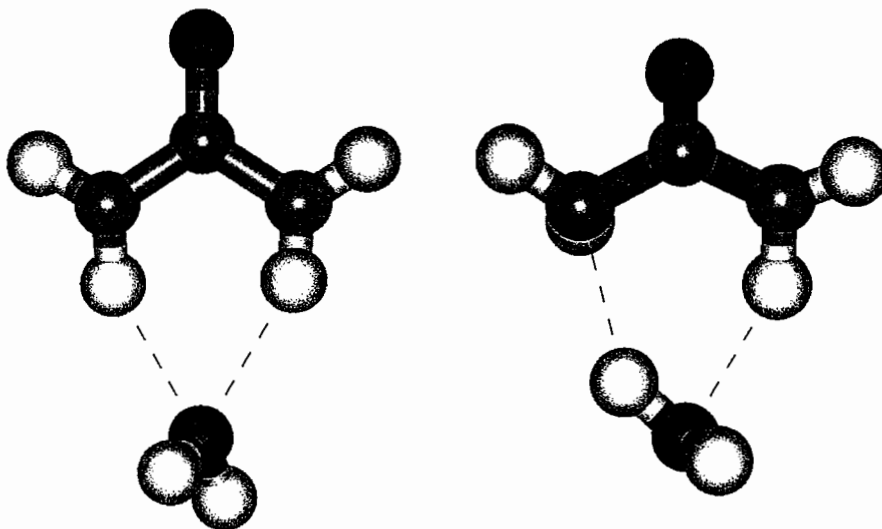


Figura 3.4: Segunda (esquerda) e terceira (direita) geometrias mais estáveis encontradas para o cluster uréia-água (MP2/6-311++G(d,p)).

	Uréia	Água	Cluster 1	$\Delta 1$	Cluster 2	$\Delta 2$	Cluster 3	$\Delta 3$
<b>O<sub>8</sub>C<sub>1</sub></b>	<b>1.218</b>	-	<b>1.229</b>	<b>0.011</b>	1.221	0.003	1.218	0.000
<b>C<sub>1</sub>N<sub>2</sub></b>	<b>1.391</b>	-	<b>1.377</b>	<b>-0.014</b>	<b>1.387</b>	<b>-0.004</b>	<b>1.381</b>	<b>-0.010</b>
<b>C<sub>1</sub>N<sub>3</sub></b>	<b>1.391</b>	-	<b>1.386</b>	<b>-0.005</b>	<b>1.386</b>	<b>-0.005</b>	<b>1.410</b>	<b>0.019</b>
O <sub>8</sub> C <sub>1</sub> N <sub>2</sub>	123.5	-	123.6	0.1	123.2	-0.3	124.9	1.4
O <sub>8</sub> C <sub>1</sub> N <sub>3</sub>	123.5	-	122.0	-1.5	123.2	-0.3	122.6	-0.9
C <sub>1</sub> N <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	112.4	-	113.9	1.5	113.3	0.9	112.5	0.1
N <sub>2</sub> C <sub>1</sub> N <sub>3</sub>	113.1	-	114.4	1.3	113.6	0.5	112.5	-0.6
<b>H<sub>5</sub>N<sub>2</sub>H<sub>4</sub></b>	<b>113.8</b>	-	<b>115.5</b>	<b>1.7</b>	<b>116.2</b>	<b>2.4</b>	<b>114.1</b>	<b>0.3</b>
N <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	1.010	-	1.009	-0.001	1.011	0.001	1.014	0.004
<b>N<sub>2</sub>H<sub>5</sub></b>	<b>1.010</b>	-	<b>1.015</b>	<b>0.005</b>	1.008	-0.002	1.010	0.000
N <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	1.010	-	1.010	0.000	1.011	0.001	1.014	0.004
N <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	1.010	-	1.010	0.000	1.008	-0.002	1.012	0.002
<b>O<sub>8</sub>H<sub>11</sub></b>	-	-	<b>1.908</b>	-	-	-	-	-
<b>H<sub>5</sub>O<sub>9</sub></b>	-	-	<b>2.068</b>	-	-	-	-	-
<b>O<sub>8</sub>O<sub>9</sub></b>	-	-	<b>2.790</b>	-	-	-	-	-
<b>O<sub>9</sub>N<sub>2</sub></b>	-	-	<b>2.941</b>	-	-	-	-	-
<b>O<sub>8</sub>O<sub>9</sub>H<sub>11</sub></b>	-	-	<b>20.2</b>	-	-	-	-	-
<b>O<sub>9</sub>H<sub>4</sub></b>	-	-	-	-	<b>2.228</b>	-	<b>2.220</b>	-
<b>O<sub>9</sub>H<sub>6</sub></b>	-	-	-	-	<b>2.225</b>	-	-	-
<b>O<sub>9</sub>N<sub>2</sub></b>	-	-	-	-	<b>3.081</b>	-	<b>3.066</b>	-
<b>O<sub>9</sub>N<sub>3</sub></b>	-	-	-	-	<b>3.114</b>	-	-	-
<b>O<sub>9</sub>N<sub>2</sub>H<sub>4</sub></b>	-	-	-	-	<b>11.9</b>	-	<b>12.3</b>	-
<b>O<sub>9</sub>N<sub>3</sub>H<sub>6</sub></b>	-	-	-	-	<b>10.5</b>	-	-	-
<b>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub></b>	-	-	-	-	-	-	<b>2.148</b>	-
<b>N<sub>3</sub>O<sub>9</sub></b>	-	-	-	-	-	-	<b>2.929</b>	-
<b>N<sub>3</sub>O<sub>9</sub>H<sub>11</sub></b>	-	-	-	-	-	-	<b>13.0</b>	-
O <sub>9</sub> H <sub>10</sub>	-	0.960	0.959	-0.001	0.961	0.001	0.960	0.000
<b>O<sub>9</sub>H<sub>11</sub></b>	-	<b>0.960</b>	<b>0.972</b>	<b>0.012</b>	0.961	0.001	<b>0.967</b>	<b>0.007</b>
H <sub>10</sub> O <sub>9</sub> H <sub>11</sub>	-	103.4	104.8	1.4	104.2	0.8	104.4	1.0

Tabela 3.15: Geometrias dos clusters uréia-água e de seus componentes isolados obtidos com otimização completa de geometria (MP2/6-311++G(d,p)). Distâncias em Å, ângulos em graus.

	MP2/ 6-311++G**			B3LYP/ 6-311++G**			B3PW91/ 6-311++G**		
Const.	A	B	C	A	B	C	A	B	C
Rot. (GHz)									
Uréia	11.05	10.37	5.41	11.19	10.32	5.41	11.23	10.38	5.44
Água	797.40	442.17	284.44	823.69	430.06	282.54	823.64	432.99	283.80
Cluster 1	10.46	2.57	2.09	10.50	2.59	2.10	10.56	2.61	2.12
Cluster 2	10.20	2.23	1.85	10.16	2.22	1.84	10.23	2.22	1.84
Cluster 3	7.64	2.62	2.25	7.62	2.58	2.22	7.74	2.60	2.24

Tabela 3.16: Constantes Rotacionais dos clusters uréia-água e de seus componentes isolados, calculados com MP2, B3LYP e B3PW91, todos com a base 6-311++G(d,p).

### 3.4.2 Líquido Uréia-Água

Para estudar as ligações de hidrogênio formadas entre uréia e água líquida, realizamos simulação computacional de Monte Carlo e geramos as estruturas do líquido, conforme detalhado na seção 2.1.1. Os parâmetros utilizados na simulação foram, no caso da água, o potencial SPC, desenvolvido por van Gunsteren *et al.* [196], e no caso da uréia, desenvolvido por Jorgensen *et al.* [197]. Tais parâmetros são apresentados na tabela 3.17. A simulação foi composta por uma molécula de uréia e 500 moléculas de água. Utilizamos o ensemble *NVT*, à temperatura de 298.15 K e densidade de  $0.9966 \text{ g/cm}^3$ , igual à da água.

Para termalização do sistema geramos  $40 \times 10^6$  configurações e, em seguida, mais  $45 \times 10^6$  estruturas para a obtenção das médias. Utilizamos um passo de correlação de  $0,4 \times 10^6$ , isto é, selecionamos estruturas para os cálculos quânticos separadas por  $0,4 \times 10^6$  configurações intermediárias. Com isso, obtivemos 112 estruturas ( $(45 \times 10^6)/(0,4 \times 10^6)$ ) que entraram nos cálculos quânticos aqui apresentados.

Sistema	$q$	$\epsilon$	$\sigma$
Uréia			
C	0.142	0.105	3.750
N	-0.542	0.170	3.250
H	0.333	0.000	0.000
O	-0.390	0.210	2.960
Água SPC			
O	-0.820	0.155	3.165
H	0.410	0.000	0.000

Tabela 3.17: Parâmetros para o potencial utilizado nas simulações de Monte Carlo ( $q$  em unidades elementares de carga,  $\epsilon$  em kcal/mol e  $\sigma$  em Å). Parâmetros para a uréia obtidos de [197] e para a água de [196].

A seguir apresentamos, na figura 3.5, a função de distribuição radial entre o oxigênio da uréia e o oxigênio das moléculas de água.

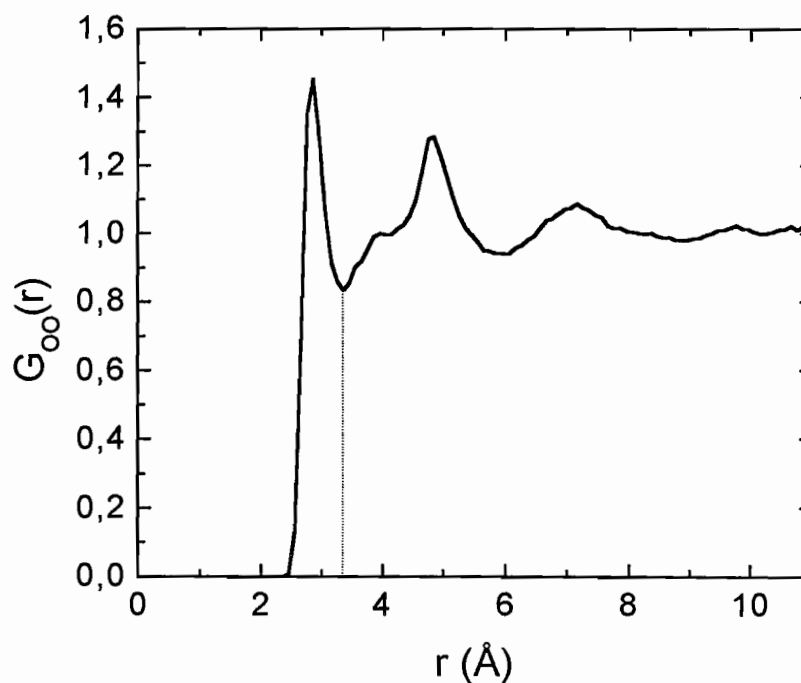


Figura 3.5: Função de distribuição radial entre doador e aceitador de prótons.

Uma vez de posse das estruturas geradas na simulação, selecionamos de cada estrutura as moléculas de água que formavam ligações de hidrogênio com a uréia. Todavia a definição de uma ligação de hidrogênio nas estruturas do líquido não é trivial. Então, os critérios que melhor definem uma ligação de hidrogênio num líquido são critérios que levam em conta tanto características geométricas quanto energéticas da ligação. Os critérios que utilizamos para selecionar de cada estrutura as moléculas de água que formavam ligações de hidrogênio com a uréia foram os seguintes: Distância entre o oxigênio da uréia e o oxigênio da água menor ou igual a 4.0 Å ( $d_{OO} \leq 4.0\text{Å}$ ); Ângulo entre o oxigênio da uréia, oxigênio da água e hidrogênio da água menor ou igual a 40 graus ( $\alpha_{O-OH} \leq 40.0^\circ$ ) e que a energia obtida na simulação seja negativa, isto é, que o sistema seja ligado ( $E \leq 0.00$  kcal/mol). Submetendo todas as 112 configurações a estes critérios, obtivemos estruturas com 1, 2, 3, 4 e 5 ligações de hidrogênio, em torno da posição equivalente ao cluster 1, ao que chamamos de Líquido 1. Assim, temos um número médio de 2.6 ligações de hidrogênio por configuração (295 ligações em 112 configurações) e 3.19 a partir da integração do primeiro pico da função de distribuição radial. Na tabela 3.18 apresentamos a estatística das ligações de hidrogênio em torno da posição 1, nas 112 estruturas.

Número de ligações	Número de configurações	%
1	6	5
2	39	35
3	58	52
4	8	7
5	1	1
Todas	112	100

Tabela 3.18: Estatística da ocorrência de ligações de hidrogênio em torno da posição 1, nas 112 estruturas selecionadas para cálculos quânticos.

Ao investigarmos a energia de ligação entre a molécula de uréia e uma molécula de água, como função da distância entre oxigênios (figura 3.6), verificamos a existência de outras ligações de hidrogênio, equivalentes à segunda e terceira configurações mais estáveis encontradas na otimização dos clusters.

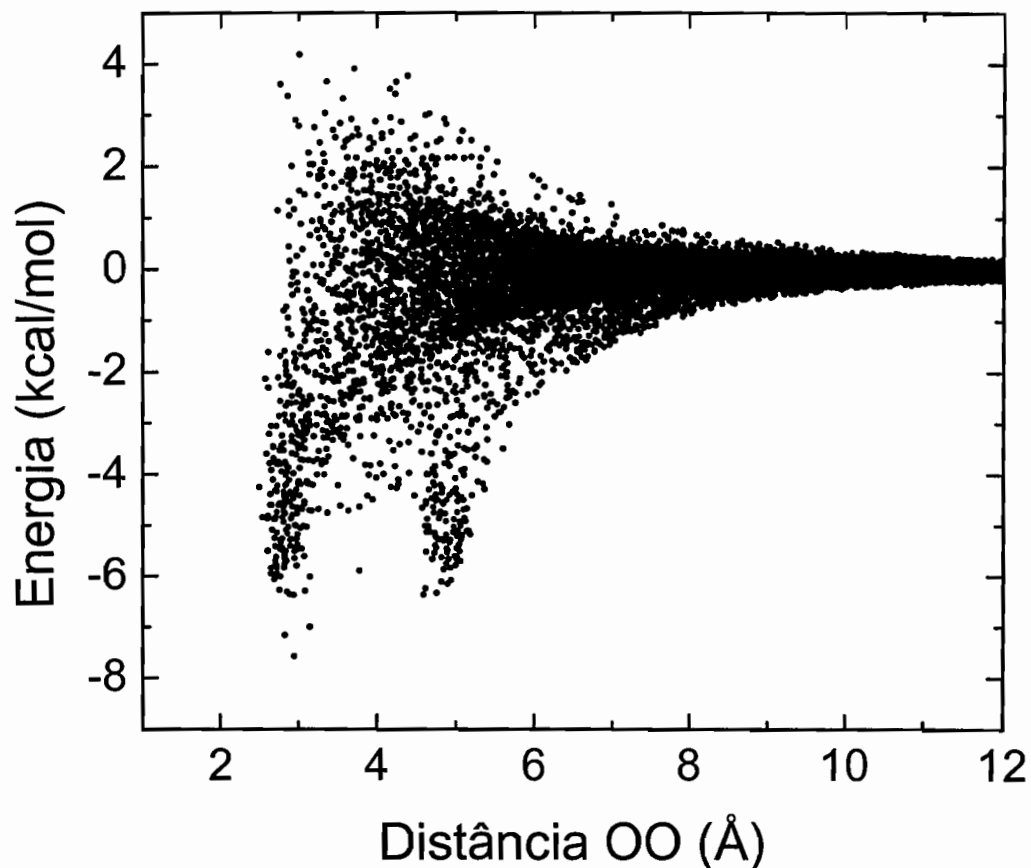


Figura 3.6: Energia em função da distância entre oxigênios das moléculas de uréia e água.

Às estruturas que formaram ligações de hidrogênio na segunda e terceira posições, nas estruturas do líquido, chamamos de Líquido 2. A seguir apresentamos na tabela 3.19 a estatística das ocorrências de ligações de hidrogênio na segunda e terceira posições na molécula de uréia. No líquido 2 obtemos um número médio de 1.6 ligações de hidrogênio por configuração (178 ligações em 112 configurações).

Número de ligações	Número de configurações	%
0	5	4
1	40	36
2	63	56
3	4	4
Todas	112	100

Tabela 3.19: Estatística do número de ligações de hidrogênio no Líquido 2.

Para termos uma idéia do espaço de configurações ocupado pela molécula de água na ligação de hidrogênio, superpusemos todas as 112 configurações com a molécula de uréia na mesma posição, de forma a visualizar a distribuição das moléculas de água (figuras 3.7 e 3.8).

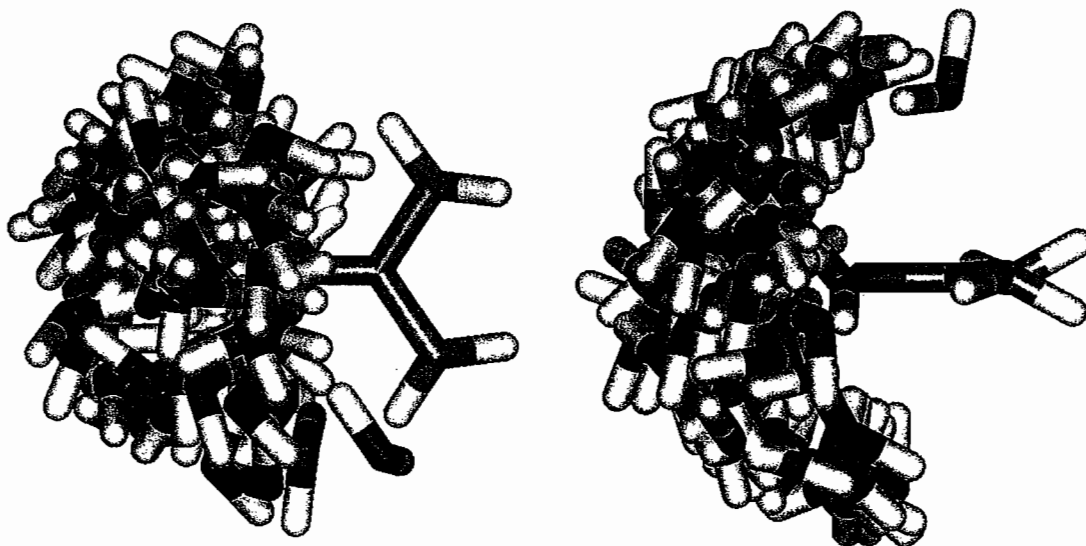


Figura 3.7: Superposição de todas as estruturas de uréia mais uma ligação de hidrogênio, na posição equivalente à do cluster 1, vista por dois ângulos distintos.



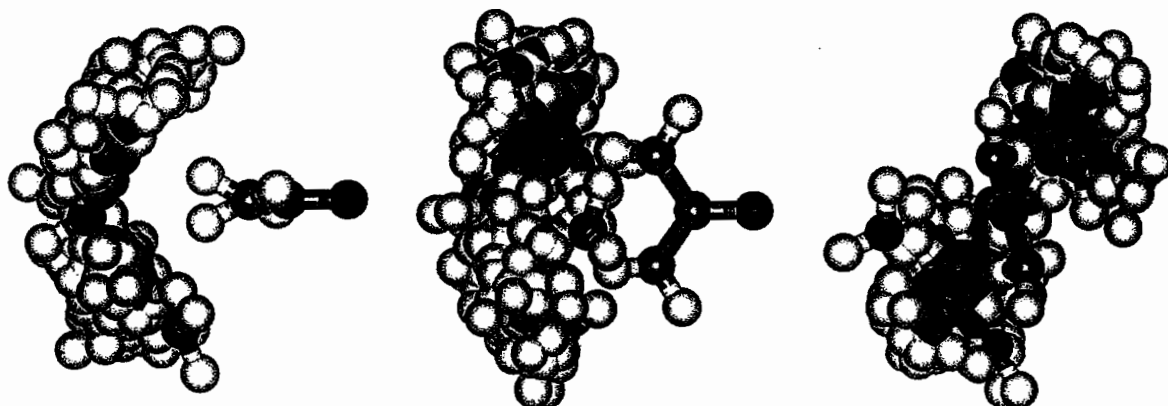


Figura 3.8: Superposição de todas as estruturas de uréia mais uma ligação de hidrogênio, na posição equivalente à do cluster 2 ou 3, vista por três ângulos distintos.

### 3.4.3 Líquido x Cluster

Nesta seção comparamos e salientamos as diferenças entre os valores obtidos para propriedades das estruturas provenientes de um cluster e de um líquido molecular. Fazemos também uma comparação entre essas mesmas propriedades obtidas por meio de um método de teoria de perturbação de muitos corpos (MP2) e utilizando teoria do funcional da densidade (DFT) com dois funcionais distintos (B3LYP e B3PW91).

Os valores obtidos para as geometrias, momentos de dipolo, energias de ligação e polarizabilidades das três estruturas obtidas para os clusters e das duas estruturas obtidas para os líquidos, são apresentados nas tabelas 3.20 (resultados MP2), 3.21 (resultados B3LYP) e 3.22 (resultados B3PW91). Analisando as geometrias dos clusters formados entre uréia e água, vemos que a distância  $OO$  da ligação de hidrogênio do cluster 1 é 2.79 Å. No cluster 2, as distâncias  $ON$  da ligação de hidrogênio são 3.08 Å e 3.11 Å, respectivamente. E no cluster 3, as distâncias são  $O_9H_4$ , 2.22 Å e  $N_3H_{11}$ , 2.15 Å.

MP2	Dist. OO/ON/OH/HN (Å)	Ângulo OOH/ONH (graus)	Dipolo (D)	Energia (kcal/mol)	$\alpha_{anis}$ (Å <sup>3</sup> )	$\alpha_{avg}$ (Å <sup>3</sup> )
Água	-	-	2.19	-	1.27	7.15
Uréia	-	-	3.47	-	14.03	33.73
Água * <sup>1</sup>	-	-	2.09	-	1.39	8.26
Uréia * <sup>1</sup>	-	-	3.73	-	14.29	34.38
Água * <sup>2</sup>	-	-	2.03	-	0.56	8.24
Uréia * <sup>2</sup>	-	-	3.90	-	14.16	33.88
Cluster 1	2.79	20.2	2.82	8.16	17.98	42.34
Cluster 2	3.08 / 3.11	27.0 / 23.6	6.70	5.95	16.93	42.31
Cluster 3	3.07 / 2.93	12.3 / 13.0	2.35	5.90	12.73	41.91
Gás	2.89 ± 0.20	15.2 ± 9.5	3.21 ± 0.97	4.83 ± 1.69	16.84 ± 2.11	42.57 ± 0.25
Líquido 1	2.96 ± 0.21	19.8 ± 9.1	5.09 ± 1.19	3.42 ± 1.26	15.46 ± 2.66	42.58 ± 0.20
Líquido 2	3.04 ± 0.19	17.2 ± 9.3	4.95 ± 0.95	2.76 ± 0.93	15.49 ± 1.42	42.44 ± 0.21

Tabela 3.20: Propriedades das moléculas uréia e água e dos complexos formados por uma molécula de cada espécie, obtidos de clusters moleculares e de simulação de líquido molecular, no nível MP2/6-311++G(d,p).

\*<sup>1(2)</sup> Indica molécula isolada, porém com geometria obtida na otimização do cluster 1(2). Todos os erros apresentados são os desvios padrão da média.

B3LYP	Dist. OO/ON/OH/HN (Å)	Ângulo OOH/ONH (graus)	Dipolo (D)	Energia (kcal/mol)	$\alpha_{\text{anis}}$ (Å <sup>3</sup> )	$\alpha_{\text{avg}}$ (Å <sup>3</sup> )
Água	-	-	2.16	-	1.41	7.38
Uréia	-	-	3.88	-	14.22	34.06
Água * <sup>1</sup>	-	-	2.06	-	1.49	8.57
Uréia * <sup>1</sup>	-	-	4.15	-	14.58	34.69
Água * <sup>2</sup>	-	-	2.00	-	0.60	8.52
Uréia * <sup>2</sup>	-	-	4.27	-	14.40	34.09
Cluster 1	2.77	19.5	3.38	9.50	19.36	43.12
Cluster 2	3.08 / 3.14	24.1 / 23.0	7.11	6.08	17.14	42.90
Cluster 3	3.11 / 2.95	13.0 / 12.5	2.37	5.79	12.68	42.76
Líquido 1	2.96 ± 0.21	19.8 ± 9.1	5.55 ± 0.90	3.63 ± 1.20	16.34 ± 2.69	43.38 ± 0.26
Líquido 2	3.04 ± 0.19	17.2 ± 9.3	5.63 ± 0.80	2.76 ± 0.92	16.41 ± 1.44	43.35 ± 0.24

Tabela 3.21: Propriedades das moléculas uréia e água e dos complexos formados por uma molécula de cada espécie, obtidos de clusters moleculares e de simulação de líquido molecular, no nível B3LYP/6-311++G(d,p).

\*<sup>1(2)</sup> Indica molécula isolada, porém com geometria obtida na otimização do cluster 1(2). Todos os erros apresentados são os desvios padrão da média.

B3PW91	Dist.	Ângulo	Dipolo (D)	Energia (kcal/mol)	$\alpha_{anis}$ (Å <sup>3</sup> )	$\alpha_{avg}$ (Å <sup>3</sup> )
	OO/ON/OH/HN (Å)	OOH/ONH (graus)				
Água	-	-	2.16	-	1.44	7.20
Uréia	-	-	3.87	-	14.15	33.40
Água * <sup>1</sup>	-	-	2.07	-	1.53	8.36
Uréia * <sup>1</sup>	-	-	4.14	-	14.49	33.99
Água * <sup>2</sup>	-	-	1.96	-	0.62	8.60
Uréia * <sup>2</sup>	-	-	5.28	-	11.41	31.01
Cluster 1	2.76	19.0	3.38	8.94	19.26	42.27
Cluster 2	3.09 / 3.15	24.0 / 22.9	7.11	5.06	16.95	41.98
Cluster 3	3.10 / 2.93	13.0 / 12.2	2.27	5.27	12.68	41.92
Líquido 1	2.96 ± 0.21	19.8 ± 9.1	5.55 ± 0.90	3.09 ± 1.17	16.25 ± 2.68	42.62 ± 0.26
Líquido 2	3.04 ± 0.19	17.2 ± 9.3	5.63 ± 0.80	2.27 ± 0.88	16.33 ± 1.42	42.55 ± 0.24

Tabela 3.22: Propriedades das moléculas uréia e água e dos complexos formados por uma molécula de cada espécie, obtidos de clusters moleculares e de simulação de líquido molecular, no nível B3PW91/6-311++G(d,p).

\*<sup>1(2)</sup> Indica molécula isolada, porém com geometria obtida na otimização do cluster 1(2). Todos os erros apresentados são os desvios padrão da média.

O fato da distância da ligação de hidrogênio no cluster 1 ser menor que as distâncias das ligações de hidrogênio nos clusters 2 e 3, corrobora os valores obtidos para as energias de ligação, onde o cluster 1 tem 8.16 kcal/mol enquanto os clusters 2 e 3

são ligados por 5.95 kcal/mol e 5.90 kcal/mol, respectivamente. Se comparamos os valores de geometria entre os diferentes métodos, verificamos que os valores obtidos com DFT estão em muito bom acordo com os valores obtidos com MP2. A maior diferença na distância da ligação de hidrogênio, para o cluster 1, é igual a 0.03 Å, ou seja, menos de 1.1%, para o cluster 2 é 0.04 Å, 1.3% e para o cluster 3 também obtemos 0.04 Å, 1.3%. Esses resultados são um indicativo de que a utilização de DFT para cálculos de geometria é bastante razoável. Se comparamos as mesmas distâncias obtidas das estruturas retiradas do líquido, verificamos um leve aumento da distância *OO* no líquido 1. Tal resultado pode evidenciar uma característica das estruturas provenientes de um líquido, onde as interações não são exclusivas com o soluto, mas compartilhadas com o restante do solvente, ou seja, com as outras moléculas de água circundantes. Todavia este comportamento não se repete no líquido 2, onde obtemos um resultado praticamente igual ao dos clusters 2 e 3, porém com um intervalo de variação característico de uma propriedade média.

A análise energética nos fornece resultados diferentes daqueles obtidos para geometria, onde as energias obtidas com DFT para o cluster 1 são ligeiramente maiores que as obtidas com MP2, 16 % com o funcional B3LYP e 9.6% com B3PW91. No cluster 2, obtemos o resultado com o funcional B3LYP maior (2.2 %) e o resultado com B3PW91 menor (15.0 %) que o resultado MP2. Para o cluster 3, o resultado da energia de ligação calculado com o funcional B3LYP fica 1.9% abaixo do resultado MP2 e o funcional B3PW91 dá um resultado 10.7% inferior ao resultado MP2. Este tipo de comportamento não nos permite inferir nenhum tipo de tendência ou hierarquia para os resultados DFT para a energia obtidos neste trabalho. Para os líquidos, verificamos que os resultados se confundem, devido ao grande desvio padrão de cada valor obtido, tanto para o líquido 1 quanto para o líquido 2. Na antepenúltima linha da tabela 3.20 apresentamos os resultados para o que chamamos de gás. Esses resultados são obtidos da simulação computacional de apenas uma molécula de cada espécie. O que queremos salientar com esse cálculo é o fato de que ele inclui o efeito de temperatura, não levado em conta nas otimizações de clusters moleculares. Assim, parece natural esperar que a energia de ligação do gás seja menor que a dos clusters moleculares, pois possui o efeito de temperatura, ao mesmo tempo que

deve ser maior que as energias de ligação nas estruturas provenientes do líquido, pois não possui as interações com as demais moléculas do solvente, apenas interagindo com a molécula do soluto. Nossos resultados corroboram este raciocínio, onde obtemos a energia do gás como 4.83 kcal/mol, com valor intermediário entre as energias de ligação dos clusters e dos líquidos. Antes de analisarmos o momento de dipolo, cabe uma explicação mais detalhada das seis primeiras linhas das três tabelas sob análise. As duas primeiras linhas se referem às geometrias das moléculas de água e de uréia otimizadas separadamente. A terceira e quarta linhas se referem às geometrias otimizadas para o complexo uréia-água (cluster 1), apenas retirando os átomos da molécula que não se deseja analisar, ou seja, deixando apenas os átomos da molécula de água na linha três e da molécula de uréia na linha quatro. As linhas cinco e seis seguem o mesmo princípio, apenas para a otimização do cluster 2. Então, verificamos que o momento de dipolo da água diminui relativamente pouco (no máximo 7.3%) nas duas estruturas em que é retirada da otimização do dímero, em relação à estrutura otimizada sozinha. Já a molécula de uréia tem seu momento de dipolo aumentado em 12.4 %, de 3.47 D isolada, para 3.90 D na geometria existente no cluster 2. No cluster 1 obtemos um momento de dipolo igual a 2.82 D, valor intermediário entre os valores da água e da uréia separadamente, indicando uma posição relativa no sentido de subtrair seus momentos de dipolo. No cluster 2 obtemos um momento de dipolo de 6.70 D, valor superior à soma dos momentos de dipolo das moléculas separadas, mas na geometria do cluster 2. Esse valor de dipolo é esperado se pensarmos que a posição relativa das moléculas é tal que seus dipolos estão alinhados, favorecendo uma maior separação de cargas no complexo como um todo. Os resultados DFT são análogos, apenas com valores absolutos ligeiramente maiores. No caso dos líquidos, temos valores semelhantes tanto para o líquido 1 quanto para o líquido 2. Este fato se deve às diversas posições relativas assumidas pelos componentes do complexo quando num ambiente líquido, levando a valores médios aproximados entre si. Analisando as duas últimas colunas das tabelas 3.20, 3.21 e 3.22, relativas às polarizabilidades, verificamos que a molécula de água tem suas polarizabilidades aumentadas na geometria do cluster 1, assim como a polarizabilidade média no cluster 2. Todavia a polarizabilidade anisotrópica é reduzida a menos da metade na geometria do cluster 2. Na

molécula de uréia, verificamos um comportamento similar, onde as polarizabilidades aumentam mais na geometria do cluster1 que na geometria do cluster 2. Como consequência, verificamos um valor maior para a polarizabilidade anisotrópica do cluster 1 em relação ao cluster 2, enquanto que as polarizabilidades médias são praticamente iguais. No caso do cluster 3, a polarizabilidade anisotrópica é a menor dentre os três clusters e a polarizabilidade média é praticamente igual às dos clusters 1 e 2. Nos líquidos, assim como no caso do momento de dipolo, também as polarizabilidades são praticamente iguais entre si, em função do caráter médio, típico de medidas realizadas num ambiente líquido. Os resultados obtidos com DFT são completamente análogos, apenas com pequenas variações nos valores absolutos.

Outra análise que realizamos foi com relação às taxas de despolarização. Calculamos as taxas de despolarização para luz natural e plano polarizada, tanto para os clusters quanto para as estruturas provenientes do líquido e com os mesmos três métodos distintos (MP2, B3LYP e B3PW91). Os resultados obtidos são apresentados na tabela 3.23. Verificamos que o cluster 1 possui a maior taxa de despolarização, tanto para luz natural quanto para luz plano polarizada. A segunda maior taxa de despolarização é encontrada para o cluster 2 e ambas as estruturas do líquido apresentam valores muito próximos entre si, embora inferiores aos valores encontrados para os dois primeiros clusters. Aqui, mais uma vez, os resultados obtidos com B3LYP e com B3PW91 são muito razoáveis, variando no máximo 14.9 % em relação aos valores MP2.

		Cluster 1	Cluster 2	Cluster 3	Líquido 1	Líquido 2
		( $\times 10^{-2}$ )	( $\times 10^{-2}$ )	( $\times 10^{-2}$ )	( $\times 10^{-2}$ )	( $\times 10^{-2}$ )
MP2	$\rho_n$	2.340	2.084	1.212	$1.766 \pm 0.544$	$1.753 \pm 0.292$
	$\rho_p$	1.184	1.053	0.610	$0.891 \pm 0.277$	$0.884 \pm 0.148$
B3LYP	$\rho_n$	2.604	2.077	1.157	$1.892 \pm 0.550$	$1.882 \pm 0.298$
	$\rho_p$	1.319	1.049	0.582	$0.956 \pm 0.280$	$0.950 \pm 0.152$
B3PW91	$\rho_n$	2.683	2.120	1.202	$1.938 \pm 0.565$	$1.931 \pm 0.305$
	$\rho_p$	1.360	1.071	0.605	$0.979 \pm 0.288$	$0.975 \pm 0.155$

Tabela 3.23: Taxas de despolarização para luz natural e plano polarizada, obtidas com três tipos de cálculos distintos.

## Capítulo 4

### Considerações Finais

Aqui fazemos um breve resumo dos resultados e conclusões obtidas nesta tese. Para tanto, vamos tecendo considerações a respeito de cada um dos quatro trabalhos apresentados, na mesma seqüência em que eles aparecem no texto. No trabalho referente à aplicação de DFT em espectroscopia rotacional, objetivamos realizar uma comparação direta entre alguns dos métodos DFT mais comumente utilizados e avaliar sua acurácia relativa para espectroscopia de micro-ondas. Os métodos DFT tiveram um desempenho surpreendentemente bom para as constantes rotacionais com a maioria dos funcionais, dando resultados dentro de  $\pm 1\%$  dos resultados experimentais. Os momentos de dipolo tiveram um desempenho levemente pior, embora ainda muito bom, com a maioria deles ficando dentro de um intervalo de  $\pm 3\%$  dos valores experimentais. Não poderíamos esperar resultados mais acurados que estes, uma vez que trabalhamos com as usuais aproximações não-relativística e de Born-Oppenheimer. Além disso, não levamos em conta as interações roto-vibracionais que, embora importantes, não foram incluídas num trabalho de larga escala como este. De forma geral, o desempenho dos métodos DFT aqui considerados é igual ou melhor do que se poderia esperar de cálculos limitados de química quântica, como MP2 e em alguns casos CCD. Como exceção verificamos que o uso de bases correlacionadas com os métodos DFT deram resultados inconsistentes para o momento de dipolo do HCN. O melhor desempenho geral foi obtido com B3PW91/6-31G(d,p), que satisfiz todos os critérios de acurácia simultaneamente. Dos resultados obtidos e aqui



apresentados, fica evidente que métodos de DFT com esses funcionais e conjuntos de funções base são, de fato, de enorme interesse na rápida avaliação de parâmetros espectroscópicos de interesse astrofísico. Todavia, como não há uma maneira hierarquicamente estruturada para se melhorar a acurácia dos resultados obtidos, para resultados de alta precisão, deve-se dar preferência aos sofisticados métodos de química quântica, ainda que computacionalmente custosos. Nossos resultados prevêm também que a reação de transferência de próton direta  $CH_3CN + H^+ \rightarrow CH_3CNH^+$  é muito mais favorável energeticamente que a transferência de próton exotérmica  $H_3^+ + CH_3CN \rightarrow CH_3CNH^+ + H_2$  por 4.3 eV, em que a transferência de próton tem uma energia de estabilização em torno de 8.2 eV. Outro resultado que obtivemos é que o isômero mais estável  $HC_3N$  tem energia relativa de -1.16 eV comparado com  $HC_2NC$ , valor este obtido com uma análise cuidadosa dos efeitos de correlação eletrônica calculados no nível *coupled-cluster*. Finalizando esta parte, concluímos que os métodos DFT aqui aplicados, à parte dificuldades ocasionais, são uma alternativa completamente viável para a rápida obtenção de resultados teóricos de constantes rotacionais e momentos de dipolo, muito úteis em espectroscopia de micro-ondas.

No segundo trabalho, estudamos os sistemas formados por ligação de hidrogênio entre água e cianetos  $HCN \cdots H_2O$ ,  $CH_3CN \cdots H_2O$  e  $(CH_3)_3CCN \cdots H_2O$ , tanto com teoria de perturbação de muitos corpos como com teoria do funcional da densidade. Utilizamos os métodos MP2, B3LYP e PW91, ambos com o conjunto de funções base 6-311++G(d,p) e também o método B3PW91/6-31G(d,p). Da análise dos efeitos de correlação eletrônica na energia de ligação, verificamos que os efeitos de ordem superior se cancelam parcialmente, levando a uma boa descrição no nível MP2. A análise das mudanças nas frequências vibracionais, na formação dos complexos, nos mostrou que o modo de estiramento  $CN$  se desloca para o azul nos dois sistemas menores. Este tipo de deslocamento, chamado de *improper blue shift* [178], pode ser entendido pela diminuição das distâncias  $CN$  após a formação dos complexos  $HCN \cdots H_2O$  e  $CH_3CN \cdots H_2O$ . Nossa melhor estimativa para as energias de ligação, no nível CCSD(T), com correção de *counterpoise* para erro de superposição de conjuntos de funções base e diferença de energia de ponto zero, é 2.1 kcal/mol para  $HCN \cdots H_2O$ , 2.8 kcal/mol para  $CH_3CN \cdots H_2O$  e 3.3 kcal/mol para  $(CH_3)_3CCN \cdots H_2O$ . Os

resultados obtidos com teoria do funcional da densidade são semelhantes aos obtidos com MP2, embora os valores fornecidos pelo método PW91 conduzam a energias de ligação levemente mais altas. Já o método B3PW91 dá resultados muito bons, inclusive para as energias de ligação dos sistemas. Vale aqui salientar, que o uso de DFT com conjuntos de funções base pobres pode levar a resultados inconsistentes. Como exemplo, citamos o cálculo das energias de ligação desses sistemas água-cianeto. Utilizamos o método B3PW91, com o conjunto de funções base 6-31G(d,p), e obtivemos resultados incongruentes, em que a correção de *counterpoise* levou a energias de ligação maiores que as calculadas sem a correção.

No terceiro trabalho, espalhamentos Raman e Rayleigh em acetonitrila-água, analisamos a ligação de hidrogênio do complexo acetonitrila-água,  $CH_3CN \cdots H_2O$ . Realizamos otimização de geometria, calculamos as constantes rotacionais, momentos de dipolo, frequências vibracionais, energias de ligação, atividades Raman e Rayleigh e taxas de despolarização de luz espalhada. Aqui também todas as otimizações de geometria levaram a um encurtamento da distância de ligação  $CN$  após a formação do complexo. Isso, conforme discutimos anteriormente, leva a um deslocamento do espectro vibracional para o azul, e todos nossos resultados deram um *blue shift* que variou de  $10 \text{ cm}^{-1}$  a  $17 \text{ cm}^{-1}$ . O valor da distância da ligação de hidrogênio  $N - H$  é obtido como  $2.06 \text{ \AA}$ , com o método MP2/aug-cc-pVDZ, com pequenas variações nos resultados obtidos com outros métodos. Encontramos um momento de dipolo de  $5.77 \text{ D}$ , em boa concordância com o valor sugerido anteriormente [184]. Nossa melhor estimativa para a energia de ligação do complexo é  $3.53 \text{ kcal/mol}$ . O cálculo das polarizabilidades nos forneceu um valor de polarizabilidade média de  $39.67 \text{ a.u.}$  e uma polarizabilidade anisotrópica relativamente grande,  $21.78 \text{ a.u.}$ . Verificamos que a taxa de despolarização devida à intensa vibração de estiramento  $CN$  é elevada em aproximadamente 20%. Para o estiramento simétrico  $OH$  da água, encontramos um *red shift* de  $75 \text{ cm}^{-1}$  na frequência vibracional e um grande aumento da atividade de espalhamento Raman (a seção de choque aumenta por um fator dois e a taxa de despolarização por um fator quatro).

No quarto e último trabalho que apresentamos, estudamos o complexo uréia-água. O estudo desse sistema compreendeu uma análise da formação de clusters molecu-

lares, onde encontramos três geometrias estáveis através de ligações de hidrogênio. Realizamos simulação computacional para gerar as estruturas do líquido, formado por uma molécula de uréia em meio a 500 moléculas de água. Utilizamos simulação de Monte Carlo também para produzir estruturas que chamamos de gás, onde apenas uma molécula de cada espécie participou da simulação. Com este tipo de cálculo, levamos em conta os efeitos de temperatura nas estruturas geradas pela simulação, efeito que não é considerado na otimização de clusters. Assim, realizamos um estudo comparativo das propriedades do sistema uréia-água quando obtido de clusters moleculares e de estruturas de um líquido simulado computacionalmente. Além disso, comparamos todos os resultados obtidos com teoria de perturbação de muitos corpos com resultados obtidos com teoria do funcional da densidade. Nossos resultados nos mostram que DFT se apresenta como uma alternativa completamente viável tanto para cálculos de geometria quanto de energias de ligação e momentos de dipolo. Outro aspecto evidenciado por nossos resultados, é que clusters e líquido são situações físicas bastante distintas e que os valores das propriedades do sistema também sofrem variações significativas quando calculados nas diferentes situações.

Analisando nosso trabalho como um todo, verificamos, para os sistemas aqui estudados, que a aplicação da teoria do funcional da densidade (DFT) se mostra uma boa alternativa, com resultados para as geometrias e momentos de dipolo muitas vezes melhores que aqueles obtidos com MP2. Os resultados obtidos com o funcional B3PW91 foram bastante satisfatórios e se assemelharam em muitas ocasiões aos obtidos com o funcional B3LYP. Assim, a menos que se necessite de resultados altamente acurados, DFT se afirma como uma boa alternativa de cálculo a custos computacionais significativamente mais baixos.

Os estudos mostram que a interação intermolecular na ligação de hidrogênio em líquidos é menor que aquela obtida em complexos otimizados. A situação obtida em *jet cooling* é distinta da situação em um líquido a uma dada temperatura. Na presente tese, estas diferenças são explicitadas numericamente, não somente na intensidade da interação mas também em efeitos indiretos, como por exemplo em espalhamento de luz.

## Bibliografia

- [1] Jeffrey, G. A.,  
*An Introduction to Hydrogen Bonding*, Oxford University Press, Oxford (1997).
- [2] Scheiner, S.  
*Hydrogen Bonding: A Quantum Chemical Perspective*, Oxford University Press, Oxford (1997).
- [3] Werner, A.,  
*Liebigs Ann* **322**, 261 (1902).
- [4] Hantzsch, A.,  
*Berichte* **43**, 3049 (1910).
- [5] Pfeiffer, P.,  
*Berichte* **47**, 1580 (1914).
- [6] Moore, T. S. e T. F. Winmill,  
*J. Chem. Soc.* **101**, 1635 (1912).
- [7] Latimer, W. M. e W. H. Rodebush,  
*J. Am. Chem. Soc.* **42**, 1419 (1920).
- [8] Huggins, M. L.,  
*Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **10**, 147 (1971).

- [9] Pauling, L.,  
*J. Am. Chem. Soc.* **53**, 1367 (1931).
- [10] Novoa, J. J. e C. Sosa,  
*J. Phys. Chem.* **99**, 15837 (1995).
- [11] Kramers, W. P. e G. H. F. Diercksen,  
*Astrophys. J. Lett.* **205**, 97 (1976).
- [12] Wilson, S.,  
*Astrophys. J. Lett.* **220**, 363 (1978).
- [13] Guarnieri, A., R. Hinze, M. Krüger, H. Zerbe-Foese, D. Lentz e D. Preugschat,  
*J. Mol. Spectr.* **156**, 39 (1992).
- [14] Jeffrey, G. A. e W. Saenger,  
*Hydrogen Bonding in Biological Structures*, Springer, Berlin, 1991.
- [15] Bong, D. T., T. D. Clark, J. R. Granja e M. R. Ghadiri,  
*Angew. Chem. Int. Ed.* **40**, 988 (2001).
- [16] Shin, D. N., J. W. Wijnen, J. B. F. N. Engberts e A. Wakisaka,  
*J. Phys. Chem. B* **106**, 6014 (2002).
- [17] Engberts, J. B. F. N. e M. J. Blandamer,  
*J. Chem. Commun.* **1701** (2001).
- [18] Plasil, R., J. Glosík e P. Zakouril,  
*J. Phys. B* **32**, 3575 (1999).
- [19] Pratap, P., S. T. Megeath e E. A. Bergin,  
*Astrophysical Journal* **517**, 799 (1999).

- [20] Kalenskii, S. V., V. G. Promislov, A. V. Alakoz, A. Winnberg e L. E. B. Johansson,  
*Astronomy and Astrophysics* **354**, 1036 (2000).
- [21] Kalenskii, S. V., V. G. Promislov, A. V. Alakoz, A. Winnberg e L. E. B. Johansson,  
*Astronomy Reports* **44**, 725 (2000).
- [22] Kim, H. D., S. H. Cho, H. S. Chung, H. R. Kim, D. G. Roh, H. G. Kim, Y. C. Minh e Y. K. Minn,  
*Astrophysical Journal Supplement Series* **131**, 483 (2000).
- [23] Pertinhez, T. A., D. Hamada, L. J. Smith, F. Chiti, N. Taddei, M. Stefani e C. M. Dobson,  
*Protein Science* **9**, 1466 (2000).
- [24] Vanzi, F., B. Madan e K. Sharp,  
*J. Am. Chem Soc.* **120**, 10748 (1998).
- [25] Pranata, J.,  
*J. Phys. Chem.* **99**, 4855 (1995).
- [26] Usha, R. e T. Ramasami,  
*J. App. Pol. Sci.* **84**, 975 (2002).
- [27] Hoccart, X. e G. Turrell,  
*J. Chem. Phys.* **99**, 8498 (1993).
- [28] Arêas, E. P. G., M. C. C. Ribeiro e P. S. Santos,  
*J. Mol. Struct.* **378**, 111 (1996).
- [29] Allen, M. P. e D. J. Tildesley,  
*Computer Simulation of Liquids*, Clarendon Press (1987).

- [30] Coutinho, K.,  
Modelo Discreto de Solvente. Solvatocromismo no Espectro de Absorção Molecular, Tese de Doutorado, IF-USP (1997).
- [31] Onsager, L.,  
*J. Am. Chem. Soc.* **58**, 1486 (1936).
- [32] Kirkwood, J. G.,  
*J. Chem. Phys.* **2**, 351 (1934).
- [33] Tapia, O. e O. Goscinski,  
*Mol. Phys.* **29**, 1653 (1975).
- [34] Rivail, J. L e D. Rinaldi,  
*Chem. Phys.* **18**, 233 (1976).
- [35] Itskovitch, E. M., J. Ulstrup e M. A. Vorotyntsev,  
*The Chemical Physics of Solvation*, Part B, Ed. by R. R. Dogonagze, E. Kalman, A. A. Kornyshev e J. Ulstrup, Elsevier, Amsterdam (1986).
- [36] Kjaer, A. M. e J. Ulstrup,  
*J. Am. Chem. Soc.* **110**, 3874 (1988).
- [37] Mikkelsen, K. V., H. Ågren e H. J. A. Jensen,  
*J. Chem. Phys.* **89**, 3086 (1988).
- [38] Karelson, M. M. e M. C. Zerner,  
*J. Phys. Chem.* **96**, 6949 (1992).
- [39] Wu, J. e M. C. Zerner,  
*J. Chem. Phys.* **100**, 7487 (1994).
- [40] Ågren, H., C. M. Llanos e K. V. Mikkelsen,  
*Chem. Phys.* **115**, 43 (1987).

- [41] Cramer, C. J. e D. G. Thrular,  
*Chem. Rev.* **99**, 2161 (1999).
- [42] Tomasi, J. e M. Persico,  
*Chem. Rev.* **94**, 2027 (1994).
- [43] Miertus, S., E. Scrocco e J. Tomasi,  
*J. Chem. Phys.* **55**, 117 (1981).
- [44] Ehrenfest, P. e T. Ehrenfest,  
*The Conceptual Foundations of the Statistical Approach in Mechanics*, Trad. por M. J. Moravicsik, Cornell U. P. (1959).
- [45] Coutinho, K. e S. Canuto,  
*DICE: A Monte Carlo program for molecular liquid simulation*, University of São Paulo, Brazil.
- [46] Metropolis, N., A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller e E. Teller,  
*J. Chem. Phys.* **21**, 1087 (1953).
- [47] Szabo, A. e N.S. Ostlund,  
*Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, Dover Publ., New York (1996).
- [48] Bersuker, I.B.,  
*The Jahn-Teller Effect and Vibronic Interactions in Modern Chemistry*, Plenum Press, New York (1984).
- [49] Roothaan, C.C.J.,  
*Rev. Mod. Phys.* **26**, 69 (1951).
- [50] Müller-Plathe, F.,  
*Practical Quantum Chemistry*, Notas de Aula, MPI-Mainz (1999).



- [51] Löwdin, P.O.,  
*Adv. Chem. Phys.* **2**, 207 (1959).
- [52] Canuto, S.,  
Resumos da VII Escola Brasileira de Estrutura Eletrônica (EBEE), Goiânia - GO, (2000).
- [53] Møller, C. e M.S. Plesset,  
*Phys. Rev.* **46**, 618 (1934).
- [54] Brandow, B.H.,  
*Rev. Mod. Phys.* **39**, 771 (1967).
- [55] Brueckner, K.A.,  
*Phys. Rev.* **100**, 36 (1955).
- [56] Goldstone, J.,  
*Proc. Roy. Soc. (London)* **A 239**, 267 (1957).
- [57] Bartlett, R.J.,  
*Ann. Rev. Phys. Chem.* **32**, 359 (1981).
- [58] Jorgensen, P. e J. Simons,  
*Second-Quantization-Based Methods in Quantum Chemistry*, Academic Press, New York (1981).
- [59] Harris, F., H.J. Monkhorst e D.L. Freeman,  
*Algebraic and Diagrammatic Methods in Many-Fermion Theory*, Oxford Univ. Press (1992).
- [60] March, N.H., W.H. Young e S. Sampanthar,  
*The Many-Body Problem in Quantum Mechanics*, Cambridge Univ. Press, Londres, (1967).

- [61] McWeeny, R.,  
*Methods of Molecular Quantum Mechanics*, Academic Press, New York (1992).
- [62] Coster, F.,  
*Nuclear Phys.* **7**, 421 (1958).
- [63] Kümmel, H., K.H. Lührmann e J.G. Zabolitzki,  
*Phys. Rep.* **36**, 1 (1978).
- [64] Cizek, J.,  
*J. Chem. Phys.* **45**, 4256 (1966); *Adv. Chem. Phys.* **14**, 35 (1969).
- [65] Atkins, P.W. e R. S. Friedman,  
*Molecular Quantum Mechanics*, Oxford University Press, Oxford (1997).
- [66] Levine, I.N.,  
Quantum Chemistry, Prentice Hall, New Jersey (2000).
- [67] Hohenberg, P. e W. Kohn,  
*Phys. Rev.* **864**, **B136** (1964).
- [68] Kohn, W.,  
*Rev. Mod. Phys.* **71**: 1253 (1998).
- [69] Parr, R. G. e W. Yang,  
*Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press (1989).
- [70] Capelle, K. W.,  
Resumos da VIII Escola Brasileira de Estrutura Eletrônica (EBEE), Juiz de Fora - MG (2002).
- [71] Vosko, S. H., L. Wilk e M. Nusair,  
*Can. J. Phys.* **58**, 1200 (1980).

- [72] Perdew, J. P., K. Burke e M. Ernzerhof,  
*Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [73] Adamo, C. e V. Barone,  
*J. Chem. Phys.* **108**, 664 (1998).
- [74] Boys, S.F. e F. Bernardi,  
*Mol. Phys.* **19**, 553 (1970).
- [75] Gutowski, M. e G. Chalasinski,  
*J. Chem. Phys.* **98**, 5540 (1993).
- [76] van Duijneveldt, F.B., J.G.C.M.D. van de Rijdt e J.H. van Lenthe,  
*Chem. Rev.* **94**, 1873 (1994).
- [77] Halkier, A., W. Klopper, T. Helgaker, P. Jørgensen e P.R. Taylor,  
*J. Chem. Phys.* **111**, 9157 (1999).
- [78] Astbury, W. T. e H. Street,  
*Phil. Trans. Roy. Soc.* **230**, 75 (1931).
- [79] Astbury, W. T. e H. J. Woods,  
*Phil. Trans. Roy. Soc.* **232**, 333 (1933).
- [80] Huggins, M. L.,  
*J. Org. Chem.* **1**, 405-56 (1936).
- [81] Pauling, L.,  
*The Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press, Ithaca, New York  
(1939).
- [82] Pimental, G. C. e A. L. McClellan,  
*The Hydrogen Bond*, Freeman, San Francisco (1960).

- [83] Moreno, R. R. M.,  
Efeitos de Ligações de Hidrogênio em Propriedades de Aglomerados e de Líquidos Moleculares, Tese de Doutorado, IF-USP (2003).
- [84] Scheiner, S., T. Kar e Y. Gu,  
*J. Biol. Chem.* **276**, 9832 (2001).
- [85] Blatchford, M. A., P. Raveendran e S. L. Wallen,  
*J. Am Chem. Soc.* **124**, 14818 (2002).
- [86] Allen, L. C.,  
*J. Am. Chem. Soc.* **97**, 6921-40 (1975).
- [87] Schuster, P., G. Zundel e C. Sandorfy, eds.,  
*The Hydrogen Bond: Recent Developments in Theory and Experiments*, North-Holland, Amsterdam, vol. II (1976).
- [88] Ramanadham, M. e R. Chidambaram,  
*Advances in Crystallography*, R. Srinivasan, ed., Oxford & IBH, New Delhi (1978).
- [89] Head-Gordon, T. e G. Hura,  
*Chem. Rev.* **102**, 2651 (2002).
- [90] Wilson, C. C. e C. A. Morrison,  
*Chem Phys. Lett.* **362**, 85-89 (2002).
- [91] Levine, I. N.,  
*Physical Chemistry*, McGraw-Hill, Inc., New York (1995).
- [92] Harris, D. C. e M.D. Bertolucci,  
*Symmetry and Spectroscopy: An Introduction to Vibrational and Electronic Spectroscopy*, Dover Publ., New York (1989).

- [93] Herzberg, G.,  
*Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*, Van Nostrand Reinhold,  
New York (1945).
- [94] Szymanski, H.A.;  
*Raman Spectroscopy*, Plenum Press, New York (1967).
- [95] Rissi, E., R. Rivelino e S. Canuto,  
*Int. J. Quantum Chem.* **91**, 575 (2003).
- [96] Rivelino, R., V. Ludwig, E. Rissi e S. Canuto,  
*J. Mol. Struct.* **615**, 257 (2002).
- [97] Rissi, E., E. E. Fileti e S. Canuto,  
*Theor. Chem. Acc.* **110**, 360 (2003).
- [98] Gaussian 98, Revision A.7, M. J. Frisch et al.,  
Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.
- [99] Krüger, M., H. Dreizler, D. Preugschat e D. Lentz,  
*Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **30**, 1644 (1991).
- [100] Bartlett, R. J.,  
*J. Phys. Chem.* **93**, 1697 (1989).
- [101] Raghavachari, K.,  
*Ann. Rev. Phys. Chem.* **42**, 615 (1991).
- [102] Kohn, W., A. D. Becke e R. G. Parr,  
*J. Phys. Chem.* **100**, 12974 (1996).
- [103] Jones, R. O. e O. Gunnarsson,  
*Rev. Mod. Phys.* **61**, 689 (1989).

- [104] Moliner, V., J. Andrés, A. Arnau, E. Silla e I. Tuñón,  
*Chem. Phys.* **206**, 57 (1996).
- [105] Becke, A. D.,  
*J. Chem. Phys.* **104**, 1040 (1996).
- [106] Suhai, S.,  
*J. Phys. Chem.* **99**, 1172 (1995).
- [107] Chandra, A. K. e M. T. Nguyen,  
*Chem. Phys.* **232**, 299 (1998).
- [108] Del Bene, J. E., W. B. Person e K. Szczepaniak,  
*J. Phys. Chem.* **99**, 10705 (1995).
- [109] Tsuzuki, S. e H. P. Lüthi,  
*J. Chem. Phys.* **114**, 3949 (2001).
- [110] Pérez-Jordá, J. M., E. San-Fabián e A. Pérez-Jiménez,  
*J. Chem. Phys.* **110**, 1916 (1999).
- [111] Elstner, M., P. Hobza, T. Frauenheim, S. Suhai e E. Kaxiras,  
*J. Chem. Phys.* **114**, 5149 (2001).
- [112] Salazar, M. C., J. L. Paz, A. J. Hernandez, C. I. Manzanares e E. V. Ludena,  
*Theor. Chem. Acc.* **106**, 218 (2001).
- [113] Pearson, J. C. e H. S. P. Muller,  
*Astrophys. J.* **471**, 1067 (1996).
- [114] Sarkkinen, H., R. Paso e R. Antilla,  
*Infrared Phys. and Techn.* **37**, 643 (1996).

- [115] Olmi, L., R. Cesaroni e C. M. Walmsley,  
*Astron. and Astrophys.* **307**, 599 (1996).
- [116] Turner, B. E., T. Amano e P. A. Feldman,  
*Astrophys. J.* **349**, 376 (1990).
- [117] Botschwina, P,  
*J. Mol. Spectr.* **203**, 203 (2000).
- [118] Amano, T.,  
*Astrophys. J. Lett.* **330**, 137 (1988).
- [119] Gottlieb, C. A., A. J. Apponi, M. C. McCarthy e P. Thaddeus,  
*J. Chem. Phys.* **113**, 1910 (2000).
- [120] Dopfer, O., D. Roth, R. V. Olkhov e J. P. Maier,  
*J. Chem. Phys.* **110**, 11911 (1999).
- [121] Kawaguchi, K., M. Ohishi, S. Ishikawa e N. Kaifu,  
*Astrophys. J. Lett.* **386**, 51 (1992).
- [122] Gensheimer, P. D.,  
*Astrophys. J. Lett.* **479**, 75 (1997).
- [123] Botschwina, P., M. Horn, S. Seeger e J. Flügge,  
*Chem. Phys. Lett.* **195**, 427 (1992).
- [124] Botschwina, P., M. Horn, S. Seeger e J. Flügge,  
*Mol. Phys.* **78**, 191 (1993).
- [125] Botschwina, P., M. Horn, J. Flügge e S. Seeger,  
*J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **89**, 2219 (1993).

- [126] Vigouroux, C., A. Fayt, A. Guarnieri, A. Huckauf, H. Bürger, D. Lentz e D. Preugschat,  
*J. Mol. Spectr.* **202**, 1 (2000).
- [127] Mbosei, L., A. Fayt, P. Dréan e J. Cosléou,  
*J. Mol. Struct.* **517**, 271 (2000).
- [128] Huang, L. C. L., O. Asvany, A. H. H. Chang, N. Balucani, S. H. Lin, Y. T. Lee e R. I. Kaiser,  
*J. Chem. Phys.* **113**, 8656 (2000).
- [129] Thorwirth, S., H. S. P. Muller e G. Winnewisser,  
*Phys. Chem. Chem. Phys.* **3**, 1236 (2001).
- [130] DeLeon, R. L. e J. S. Muentner,  
*J. Chem. Phys.* **82**, 1702 (1985).
- [131] Lee, C., W. Yang e R. G. Parr,  
*Phys. Rev. B* **37**, 785 (1988).
- [132] Becke, A. D.,  
*Phys. Rev. A* **38**, 3098 (1988).
- [133] Perdew, J. P.,  
*Phys. Rev. B* **33**, 8822 (1986).
- [134] Perdew, J. P. e Y. Wang,  
*Phys. Rev. B* **45**, 13244 (1992).
- [135] Perdew, J. P., K. Burke e Y. Wang,  
*Phys. Rev. B* **54**, 16533 (1996).
- [136] Paldus, J., J. Cizek e B. Jeziorski,  
*J. Chem. Phys.* **90**, 4346 (1989).



- [137] Pople, J. A., M. Head-Gordon e K. Raghavachari,  
*J. Chem. Phys.* **87**, 5968 (1987).
- [138] Hehre, W. J., L. Radom, P. R. Schleyer e J. A. Pople,  
*Ab initio Molecular Orbital Theory*, J. Wiley: New York (1986).
- [139] Woon, D. E. e T. H. Dunning Jr.,  
*J. Chem. Phys.* **98**, 1358 (1993).
- [140] Wilson, A., T. van Mourik e T. H. Dunning Jr.,  
*J. Mol. Struct. (Theochem)* **388**, 339 (1997).
- [141] Strey, G. e I. M. Mills,  
*Mol. Phys.* **26**, 129 (1973).
- [142] Bhattacharya, B. N. e W. Gordy,  
*Phys. Rev.* **119**, 144 (1960).
- [143] DeLeon, R. L. e J. S. Muentner,  
*J. Chem. Phys.* **80**, 3992, (1984).
- [144] Boucher, B., J. Burie, J. Demaison, A. Dubrulle, J. Legrand e B. Segard,  
*J. Mol. Spectr.* **64**, 290 (1977).
- [145] Pimental, G. C. e A. L. McClellan,  
*Annu. Rev. Phys. Chem.* **22**, 347 (1971).
- [146] Steiner, T. e W. Saenger,  
*J. Am. Chem. Soc.* **114**, 10146 (1992).
- [147] Biswas, R. e M. Sundaralingam,  
*J. Mol. Biol.* **270**, 511 (1997).

- [148] Brandl, M., K. Lindauer, M. Meyer e J. Sühnel,  
*Theor. Chem. Acc.* **101**, 103 (1999).
- [149] Portmann, S., A. Inauen, H. P. Lüthi e S. Leutwyler,  
*J. Chem. Phys.* **113**, 9577 (2000).
- [150] Cruzan, J. D., L. B. Braly, K. Liu, M. G. Brown, J. G. Loeser e R. J. Saykally,  
*Science* **271**, 59 (1996).
- [151] Xantheas, S. S.,  
*J. Chem. Phys.* **100**, 7523 (1994).
- [152] Rincón, L., R. Almeida, D. García-Aldea e H. D. Riega,  
*J. Chem. Phys.* **114**, 5552 (2001).
- [153] Rivelino, R. e S. Canuto,  
*J. Phys. Chem. A* **105**, 11260 (2001).
- [154] Coutinho, K. e S. Canuto,  
*J. Chem. Phys.* **113**, 9132 (2000).
- [155] Coutinho, K., N. Saavedra e S. Canuto,  
*J. Mol. Struct. (Theochem)* **466**, 69 (1999).
- [156] Fox, T. e N. Rösch,  
*Chem. Phys. Lett.* **191**, 33 (1992).
- [157] Pappalardo, R. R., M. Reguero, M. A. Robb e M. Frish,  
*Chem. Phys. Lett.* **212**, 12 (1993).
- [158] Luque, F. J., M. Bachs, C. Aleman e M. Orozco,  
*J. Comput. Chem.* **17**, 806 (1996).

- [159] Gao, J.,  
*J. Am. Chem. Soc.* **116**, 9324 (1994).
- [160] De Vries, A. H. e P. T. van Duijnen,  
*Int. J. Quantum Chem.* **57**, 1067 (1996).
- [161] De Vries, A. H.,  
*Modelling condensed-phase systems, PhD Thesis, University Groningen*, 1995.
- [162] Thompson, M. A.,  
*J. Phys. Chem.* **100**, 14492 (1995).
- [163] Del Bene, J. E. e I. Shavitt,  
*in: S. Scheiner (Ed.), Intermolecular Interactions: From van der Waals to Strongly-Bound Complexes*, Wiley, Chichester, 1997.
- [164] Laasonen, K., M. Sprik, M. Parrinello e R. Car,  
*J. Chem. Phys.* **99**, 9081 (1993).
- [165] van der Vaart, A., V. Gogonea, S. L. Dixon e K. M. Merz,  
*J. Comput. Chem.* **21**, 1494 (2000).
- [166] Gogonea, V. e K. M. Merz,  
*J. Phys. Chem. A* **103**, 5171 (1999).
- [167] Meyer, M., T. Steinke, M. Brandl e J. Sühnel,  
*J. Comput. Chem.* **22**, 109 (2001).
- [168] Ye, Y. J. e L. L. Shen,  
*J. Comput. Chem.* **21**, 1109 (2000).
- [169] van der Vaart, A., B. D. Bursulaya, C. L. Brooks III e K. M. Merz Jr.,  
*J. Phys. Chem. B* **104**, 9554 (2000).

- [170] Sánchez-Portal, D., P. Ordejón, E. Artacho e J. M. Soler,  
*Int. J. Quantum Chem.* **65**, 453 (1997).
- [171] Rivelino, R. e S. Canuto,  
*Chem. Phys. Lett.* **322**, 207 (2000).
- [172] Parr, R. G.,  
*Annu. Rev. Phys. Chem.* **34**, 631 (1983).
- [173] Desfrancois, C., H. Abdoul-Carime, C. P. Schulz e J. P. Schermann,  
*Science* **269**, 1707 (1995).
- [174] Damewood, J. R. e R. A. Kumpf,  
*J. Phys. Chem.* **91**, 3449 (1987).
- [175] Heikkilä, A., M. Pettersson, J. Lundell, L. Khriachtchev e M. Räsänen,  
*J. Phys. Chem. A* **103**, 2945 (1999).
- [176] Heikkilä, A. T. e J. Lundell,  
*J. Phys. Chem. A* **104**, 6637 (2000).
- [177] Gutowski, H. S., T. C. Germann, J. D. Augspurger e C. E. Dykstra,  
*J. Chem. Phys.* **96**, 5808 (1992).
- [178] Hobza, P. e Z. Havlas,  
*Chem. Rev.* **100**, 4253 (2000).
- [179] Scoles, G. (Ed.),  
*The Chemical Physics of Atomic and Molecular Clusters*, North-Holland, Amsterdam, 1990.
- [180] Bernstein, E. R. (Ed.),  
*Atomic and Molecular Clusters*, Elsevier, Amsterdam, 1990.

- [181] Buckingham, A. D., P. W. Fowler e J. M. Hutson,  
*Chem. Rev.* **88**, 963 (1988).
- [182] Zwier, T. S.,  
*Annu. Rev. Phys. Chem.* **47**, 205 (1996).
- [183] Caminati, W., P. Moreschini e P. G. Favero,  
*J. Phys. Chem. A* **102**, 8097 (1998).
- [184] Desfrancois, C., H. Abdoul-Carime, N. Khelifa, J. P. Schermann, V. Brenner e  
P. Millie,  
*J. Chem. Phys.* **102**, 4952 (1995).
- [185] Burneau, A., L. Schriver, L. Manceron e J. P. Perchard,  
*J. Chem. Phys.* **82**, 19 (1985).
- [186] Lide, D. R. (Ed.),  
*Handbook of Chemistry and Physics*, 73<sup>rd</sup> edition, 1992-1993, CRC-Press, Boca  
Raton, 1992.
- [187] Lovas, F. J.,  
*J. Phys. Chem. Ref. Data* **7**, 1445 (1978).
- [188] Christophorou, L. G. e A. A. Christodoulides,  
*J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **2**, 71 (1969).
- [189] Koga, Y, S. Kondo, S. Saeki e W. B. Person,  
*J. Phys. Chem.* **88**, 3152 (1984).
- [190] Bentwood, R. M., A. Bernes e W. Orville-Thomas,  
*J. Mol. Spectr.* **84**, 391 (1980).
- [191] Suzuki, H.,  
*Prog. Theor. Phys.* **62**, 936 (1979).

- [192] Castro, M. A. e S. Canuto,  
*J. Phys. B* **26**, 4301 (1993).
- [193] Serrano, A., S. Canuto e M. Castro,  
*J. Mol. Struct., Theochem* **489**, 29 (1999).
- [194] Swanton, D. J., G. B. Bacskay e N. S. Hush,  
*Chem. Phys.* **83**, 69 (1984).
- [195] Kallies, B.,  
*Phys. Chem. Chem. Phys.* **4**, 86 (2002).
- [196] Berendsen, H. J. C. et al.,  
*Intermolecular Forces*, Reidel, Dordrecht, 331 (1981).
- [197] Duffy, E. M., D. L. Severance e W. L. Jorgensen,  
*Israel J. Chem.* **33**, 323 (1993).

# Apêndice A

## Publicações

Nesse apêndice apresentamos as publicações geradas ao longo do período em que o trabalho de doutoramento se desenvolveu.

Essas publicações são apresentadas na seguinte ordem:

1) *Applications of density functional theory methods in millimeter-wave spectroscopy;*

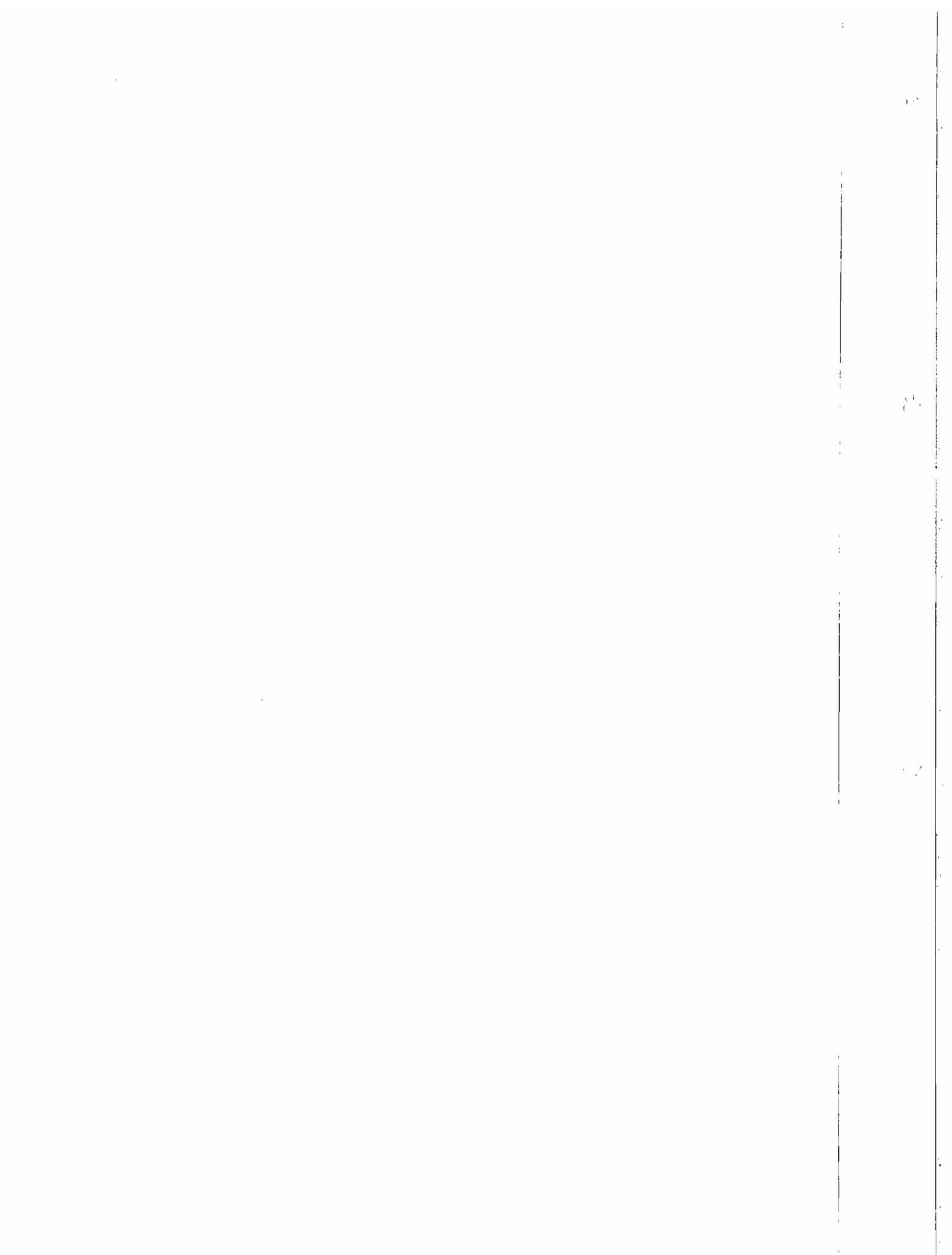
*Int. J. Quantum Chem.* **91**, 575 (2003).

2) *Theoretical studies of hydrogen bonding in water-cyanides and in the base pair Gu-Cy;*

*J. Mol. Struct.* **615**, 257 (2002).

3) *Rayleigh and Raman light scattering in hydrogen-bonded acetonitrile-water.*

*Theor. Chem. Acc.* **110**, 360 (2003).





---

# Applications of Density Functional Theory Methods in Millimeter-Wave Spectroscopy

---

EDUARDO RISSI, ROBERTO RIVELINO, SYLVIO CANUTO

*Instituto de Física, Universidade de São Paulo, CP 66318, 05315-970 São Paulo, SP, Brazil*

*Received 1 February 2002; accepted 25 July 2002*

DOI 10.1002/qua.10476

---

**ABSTRACT:** Density functional theory (DFT), using the most common functionals, and ab initio quantum chemistry methods are used to calculate the rotational constants and dipole moments of the astrophysically important molecules HCN, CH<sub>3</sub>CN, CH<sub>3</sub>CNH<sup>+</sup>, HCCCN, and HCCNC. As far as millimeter-wave spectroscopy is of interest the DFT methods performed well with most functionals, giving results within  $\pm 1\%$  of experiments for rotational constants and  $\pm 3\%$  for dipole moments. Analyzing the results obtained with all theoretical models, it may be concluded that the Becke's three-parameter exchange functional and the gradient-corrected functional of Lee, Yang, and Paar (B3LYP) and Becke's three-parameter functional with Perdew-Wang correlational functional [B3PW91/6-31G(*d*, *p*)] give the best performances. A detailed analysis of the electron correlation effects shows that HCCCN is more stable than is HCCNC, by 1.16 eV, with important contribution arising from triple excitations. This result is also compared with those obtained with DFT methods. Despite occasional difficulties, DFT with the currently available functionals are of great utility in quickly assessing spectroscopic parameters of astrophysical interest. © 2002 Wiley Periodicals, Inc. *Int J Quantum Chem* 91: 575–585, 2003

**Key words:** astrophysics; B3LYP; B3PW; density functional theory; millimeter-wave; spectroscopy

---

## Introduction

Ab initio molecular quantum mechanics is an important tool in calculating spectroscopic constants of astrophysically interesting molecules [1]. Indeed, the detection of interstellar molecules has been very much aided by the availability of

their spectroscopic constants. Microwave spectroscopy is an important tool in the identification of new molecular species in both laboratory and space. One well-known example where theory [2] has greatly aided the identification in the interstellar medium is HCO<sup>+</sup> [3]. The accurate calculations on HCO<sup>+</sup> [2–4] for the X-oxygen line have been used in the experimental identification of the millimeter-wave observations [3–5]. Similarly, the identification [6] of HCCNC has benefited from the previous

*Correspondence to:* S. Canuto; e-mail: canuto@if.usp.br  
Contract grant sponsors: CNPq; FAPESP, Brazil.

existence of theoretical rotational constants [7]. More recently, SiC, the first metal carbide, was detected [8] both in laboratory and in space and this observation relied on previous calculations [9]. Theoretical calculations of other metal carbides aimed at helping possible identification of CaC [10], MgC [11, 12], and AlC [13] have appeared. In the last few years the computational possibilities for calculating spectroscopic constants of small molecules have considerably expanded. On one side, the increase in computer power allowed the use of more sophisticated many-body theories, such as higher-order perturbation and coupled-cluster theory [14, 15]. On the other side, there has been an increase in the methodological possibilities also. More specifically, the use of density functional theory (DFT) methods [16–18] is in clear expansion. Although DFT has been extensively used in solid-state and condensed-matter physics [18, 19], only recently has its reputation sufficiently improved to be used in theoretical quantum chemistry. The possibility of use in astrophysics and, in particular, radioastronomy, is of relevance [20]. As there is no exact density functional known, even for the simplest of the molecules, most applications in molecular properties make use of some approximation of the exchange-correlation term. There is indeed an enormous variety of possible functionals available, including hybrid functionals [21]. With this there appears a wide range of possibilities to be used and the necessity of assessing the capability and possible accuracy of these methods for specific interests. Thus, in related fields these methods have been confronted to understand their ability to describe hydrogen bonds [22–26] and van der Waals [26–29] interactions, for instance. Similar systematic attempt in millimeter-wave spectroscopy is the aim of this article. Several different DFT methods have been used to obtain the rotational and vibrational properties of HCN-related systems. These methods differ in the systematic change of functional and basis sets. To have an indication of their performance traditional quantum chemical calculations are also made. Thus, most of the more commonly used functionals and methods have been used. One of the aims of this contribution is to assess typical results that could be expected from these theoretically exact but in practice only approximate methodologies. In this direction, HCN is an important and first example where theoretical results have been very important for proper characterization of the radioastronomy observations. Hence, we confront the results obtained using present-day methodologies with those found

before [2] to be accurate enough for characterizing observations of HCN. In total, as many as 39 methods have been used for the confrontation of the current results for the rotational constants of HCN. This is perhaps the most thorough study of the performance of DFT methods in molecular systems. Other important molecules are  $\text{CH}_3\text{CN}$  and  $\text{CH}_3\text{CNH}^+$ . Our selection for  $\text{CH}_3\text{CN}$  and  $\text{CH}_3\text{CNH}^+$  stems from the fact that  $\text{CH}_3\text{CN}$  is well known both theoretically and experimentally [30–33], whereas  $\text{CH}_3\text{CNH}^+$  is known theoretically [34] and has been detected in laboratory [35, 36] but not conclusively in the interstellar medium [33]. Thus, they are not only molecules related by protonation but also molecules of enormous astrophysical interest. As  $\text{H}_3^+$ ,  $\text{CH}_3^+$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$ , and HCN have been detected in the interstellar medium,  $\text{CH}_3\text{CNH}^+$  may be formed by either radiative association reaction [37] such as  $\text{CH}_3^+ + \text{HCN} \rightarrow \text{CH}_3\text{CNH}^+ + h\nu$  or exothermic proton transfer [38]  $\text{CH}_3\text{CN} + \text{H}_3^+ \rightarrow \text{CH}_3\text{CNH}^+ + \text{H}_2$ . Quantum chemical wavefunction-based and DFT methods are considered to obtain the rotational constants, and the dipole moment for both  $\text{CH}_3\text{CN}$  and  $\text{CH}_3\text{CNH}^+$ . As many as 23 representative calculations (with 14 DFT) will be reported and compared with the benchmark result of Botschwina [34]. These two molecules belong to the  $C_{3v}$  point group symmetry and thus behave as a prolate rotational species. The B rotational constant of  $\text{CH}_3\text{CNH}^+$  has been measured [36] in laboratory and calculated [34] with high-order electron correlation effects included. These results will serve as a benchmark for a comparison of our results. Similarly, the isomers HCCCN and HCCNC are important molecules, detected in both laboratory and interstellar media [6, 39–49]. These are two linear molecules with well-known rotational constants and dipole moments. It is known that the HCCCN species is more stable than the HCCNC isomer [7]. The differences in calculated total energies will then be used as an additional test of DFT methods in predicting relative stability of isomers. As an additional test we discuss the hydrogen-bonded system  $\text{H}_2\text{O}:\text{HCN}$ . As HCN may be trapped in water ice of comets, this hydrogen-bonded system is of importance in prebiotic and extraterrestrial chemistry [50–52].

---

## Methods

Seven functionals, which can be seen as representative among the most common approaches in

density functional theory, have been applied. First, we used the local spin density exchange with correlation functional fitted to the uniform electron gas, best known as Slater exchange combined with Vosko, Wilk, and Nusair correlation functional, SVWN, or the slightly modified SVWN5 [53]. Second, we employed gradient-corrected exchange-correlation functionals: Becke's one- and three-parameter hybrid functionals combining Lee-Yang-Parr correlation term, namely BLYP and B3LYP, respectively [54, 55]; and Becke's one- and three-parameter hybrid functionals with Perdew [56], BP86 and B3P86, respectively, and Perdew-Wang, B3PW91 [57, 58] correlation terms. On the other side, as a comparative study, we also performed the calculations with some wavefunction methods. These were the Hartree-Fock approximation, second-order Møller-Plesset perturbation theory (MP2), double-excitation coupled-cluster method (CCD) [14, 15], and quadratic configuration interaction with single and double substitutions (QCISD) [15, 59, 60]. These methods were used with the most common Gaussian basis sets [61] and with correlated-consistent (cc) augmented or not with diffuse functions (aug-cc), as proposed by Dunning [62, 63]. Full geometry optimization was performed in all cases and the rotational constants and dipole moments were calculated in the equilibrium geometries. In addition, the energetics of two reactive processes were considered:  $\text{CH}_3\text{CN} + \text{H}^+ \rightarrow \text{CH}_3\text{CNH}^+$  and  $\text{H}_3^+ + \text{CH}_3\text{CN} \rightarrow \text{CH}_3\text{CNH}^+ + \text{H}_2$ . The binding energies in these cases were properly corrected for the difference in zero-point energy vibrations. The electron correlation effects on the relative stability of the HCCCN isomer over the HCCNC form was systematically analyzed using quantum-chemical coupled-cluster single-, double-, and partial triple-excitation theory, CCSD(T) [15], and the results were compared with DFT results. All calculations were performed with the Gaussian 98 program [64]. The theoretical calculations were not corrected here to include vibrational-rotational interaction [65].

## Results

### HCN

Table I shows the results for the geometry and corresponding rotational constants of HCN. In total 39 different methods are reported and compared with two previous benchmark calculations [2] and

**TABLE I**  
Comparison of the results from different methods to calculate the geometry and rotational constant of HCN.

Method	Geometry (Å)		Rotational constant (GHz)
	HC	CN	B
HF/6-31G(d)	1.059	1.133	45.98
HF/6-31G(d, p)	1.059	1.133	45.97
MP2/6-31G(d)	1.069	1.178	42.92
MP2/6-311++G(d)	1.068	1.171	43.32
MP2/cc-pVDZ	1.079	1.182	42.53
MP2/aug-cc-pVDZ	1.078	1.183	42.49
MP2/cc-pVTZ	1.064	1.167	43.65
BLYP/6-311++G(d)	1.067	1.148	44.85 <sup>a</sup>
BLYP/6-31G(d)	1.078	1.169	43.34
B3LYP/6-31G(d)	1.070	1.157	44.20 <sup>a</sup>
B3LYP/6-31+G(d)	1.071	1.158	44.16 <sup>a</sup>
B3LYP/6-31++G(d, p)	1.070	1.158	44.16 <sup>a</sup>
B3LYP/6-311++G(d)	1.069	1.149	44.73 <sup>a</sup>
B3LYP/6-311++G(d, p)	1.067	1.149	44.76 <sup>a</sup>
B3LYP/cc-pVDZ	1.077	1.158	44.06 <sup>a</sup>
BP86/6-31G(d)	1.080	1.170	43.29
BP86/6-31+G(d)	1.081	1.170	43.27
B3P86/6-31+G(d)	1.072	1.156	44.23 <sup>a</sup>
BP86/6-311++G(d, p)	1.076	1.162	43.85
B3P86/6-31G(d)	1.071	1.156	44.25 <sup>a</sup>
B3P86/6-311++G(d)	1.069	1.149	44.76 <sup>a</sup>
B3P86/6-311+G(d, p)	1.069	1.149	44.76 <sup>a</sup>
B3P86/6-311++G(d, p)	1.068	1.149	44.79 <sup>a</sup>
B3PW91/6-31G(d, p)	1.070	1.157	44.21 <sup>a</sup>
B3PW91/6-311++G(d)	1.069	1.150	44.70 <sup>a</sup>
SVWN/6-31G(d)	1.081	1.162	43.74
CISD/6-31G(d)	1.068	1.157	44.25 <sup>a</sup>
CISD/6-311++G(d)	1.066	1.150	44.71 <sup>a</sup>
CISD/cc-pVDZ	1.077	1.161	43.89
SDQMP4/6-31G(d)	1.071	1.167	43.57
SDQMP4/cc-pVDZ	1.081	1.171	43.19
QCISD/6-31G(d)	1.072	1.166	43.62
QCISD/6-311++G(d)	1.072	1.160	44.03
QCISD/cc-pVDZ	1.081	1.170	43.24
CCD/6-31G(d)	1.071	1.162	43.85
CCD/6-31G(d, p)	1.065	1.163	43.91
CCD/6-311++G(d)	1.071	1.156	44.27 <sup>a</sup>
CCD/cc-pVDZ	1.080	1.167	43.47
CCD/aug-cc-pVDZ	1.080	1.167	43.48
CI (Ref. [2])	1.064	1.150	44.74 <sup>a</sup>
Experiment (Ref. [66])	1.065	1.153	44.51

<sup>a</sup> Results within 1% of the given experimental value.

the experimental [66] result of 44.51 GHz. All theoretical results are within 5% accuracy compared with the experimental result. This testifies the util-

**TABLE II**  
Calculated dipole moment of HCN.

Method	Dipole moment (D)
HF/6-31G( <i>d</i> )	3.21
HF/6-31G( <i>d, p</i> )	3.20
MP2/6-31G( <i>d</i> )	2.95 <sup>a</sup>
MP2/6-311++G( <i>d</i> )	3.07 <sup>a</sup>
BLYP/6-311++G( <i>d</i> )	3.10 <sup>a</sup>
BLYP/6-31G( <i>d</i> )	2.80
B3LYP/6-31G( <i>d</i> )	2.90 <sup>a</sup>
B3LYP/6-31+G( <i>d</i> )	3.08 <sup>a</sup>
B3LYP/6-311++G( <i>d, p</i> )	3.08 <sup>a</sup>
B3LYP/6-311++G( <i>d</i> )	3.08 <sup>a</sup>
B3LYP/6-311++G( <i>d, p</i> )	3.05 <sup>a</sup>
B3LYP/cc-pVDZ	2.80
BP86/6-31G( <i>d</i> )	2.84
BP86/6-31+G( <i>d</i> )	3.01 <sup>a</sup>
B3P86/6-31+G( <i>d</i> )	3.08 <sup>a</sup>
BP86/6-311++G( <i>d, p</i> )	2.98 <sup>a</sup>
B3P86/6-31G( <i>d</i> )	2.94 <sup>a</sup>
B3P86/6-311++G( <i>d</i> )	3.08 <sup>a</sup>
B3P86/6-311+G( <i>d, p</i> )	3.08 <sup>a</sup>
B3P86/6-311++G( <i>d, p</i> )	3.06 <sup>a</sup>
B3PW91/6-31G( <i>d, p</i> )	2.92 <sup>a</sup>
B3PW91/6-311++G( <i>d</i> )	3.07 <sup>a</sup>
SVWN/6-31G( <i>d</i> )	2.88
QCISD/6-311++G( <i>d</i> )	3.09 <sup>a</sup>
CCD/6-31G( <i>d</i> )	2.98 <sup>a</sup>
CCD/6-31G( <i>d, p</i> )	2.93 <sup>a</sup>
CCD/6-311++G( <i>d</i> )	3.08 <sup>a</sup>
Experiment	2.99 <sup>b</sup> ; 3.02 <sup>c</sup>

<sup>a</sup> Results within 3% of the given experimental values.<sup>b</sup> Ref. [67].<sup>c</sup> Ref. [68].

ity of these quantum methods. To compare the relative accuracy of these methods we test the results within an accuracy of 1%. Several methods are remarkably accurate, in particular, the DFT methods with the B3LYP and B3P86 functionals. The tendency of considering that DFT methods perform within the MP2 accuracy is not reproduced here for HCN and, in fact, none of the MP2 methods employed here are within this  $\pm 1\%$  window of accuracy. Interesting enough, all B3P86 and B3LYP results are sufficiently accurate, but the MP2 model, even with the cc-pVTZ or aug-cc-pVDZ basis, gives rotational constants that are too small. As can be seen, this can be traced to very long calculated bond lengths. The MP2 method overcorrects the very short bond lengths obtained by the HF method. In Table II we show that the DFT methods also give good results for the dipole moments of HCN [67,

68]. Almost all results are within 3% accuracy. The exceptions are the BLYP and BP86 with the 6-31G(*d*) basis and B3LYP/cc-pVDZ. It is interesting to note how the dipole moment results with B3LYP are stable with regular basis sets but deteriorate with the correlated-consistent cc-pVDZ basis set. The BP86/6-311++G(*d, p*) performs poorly for the rotational constant but gives a very good dipole moment, in considerable improvement over the same functional without diffuse functions, BP86/6-31G(*d*). This improvement will not occur in other systems. As we shall see later, the dipole moment obtained for HCCNC with the BP86/6-31G(*d*) is very good, whereas that obtained with BP86/6-31+G(*d*) is too high. The MP2 results for the dipole moments may be considered very good.

### CH<sub>3</sub>CN AND CH<sub>3</sub>CNH<sup>+</sup>

Next we consider the CH<sub>3</sub>CN and CH<sub>3</sub>CNH<sup>+</sup> systems. The rotational constant of CH<sub>3</sub>CN is known experimentally [35, 69] to be 9199 MHz, whereas for CH<sub>3</sub>CNH<sup>+</sup> it has been measured [36] as 8591 MHz. Table III gives the calculated rotational constants and dipole moments. There has been a general tendency to consider the B3LYP/6-31+G(*d*) one of the best compromises among the available functionals for molecular calculations. The results of Table III show that for CH<sub>3</sub>CN it gives a good value for rotational constant. Improving the basis set to B3LYP/6-31++G(*d, p*) makes only a minor change in the rotational constant. However, the B3LYP/6-311++G(*d, p*) shows a sudden change just by modifying the flexibility in the contracted basis (from 6-31 to 6-311). The result of 9247 MHz may be considered only reasonable but it gives a better description for the dipole moment. At this level it is reasonably well calculated as 4.05 D, as compared with 3.92 D, obtained experimentally [29]. The sensitivity to basis set improvement is large also in the many-body theories, such as MP2. At the highest level considered here, CCD/cc-pVDZ, the rotational constant is still off by 178 MHz. Similar analysis can be made for CH<sub>3</sub>CNH<sup>+</sup>, with a similar conclusion. However, the performance of the DFT methods for the rotational constants of both CH<sub>3</sub>CN and CH<sub>3</sub>CNH<sup>+</sup> is noteworthy. All results match the 1% accuracy test. Note that the best DFT result is obtained with the B3PW91/6-31G(*d, p*) both for the rotational constants and dipole moments. At the high-order CCSD(T)/cc-pVQZ the results [34] obtained for CH<sub>3</sub>CNH<sup>+</sup> are very good. The B3LYP/6-31+G(*d*)

**TABLE III**  
 Rotational constants and dipole moments of CH<sub>3</sub>CN and CH<sub>3</sub>CNH<sup>+</sup>.

Method	CH <sub>3</sub> CN		CH <sub>3</sub> CNH <sup>+</sup>	
	Rotational constant (MHz)	Dipole moment (D)	Rotational constant (MHz)	Dipole moment (D)
BLYP/6-31+G(d)	9158 <sup>a</sup>	4.07	8549 <sup>a</sup>	1.08
B3LYP/6-31+G(d)	9151 <sup>a</sup>	4.07	8548 <sup>a</sup>	1.06
B3LYP/6-31G(d, p)	9168 <sup>a</sup>	3.83 <sup>b</sup>	8562 <sup>a</sup>	1.06
B3LYP/6-31++G(d, p)	9161 <sup>a</sup>	4.08	8561 <sup>a</sup>	1.00 <sup>b</sup>
B3LYP/6-311++G(d)	9239 <sup>a</sup>	4.04 <sup>b</sup>	8629 <sup>a</sup>	1.07
B3LYP/6-311++G(d, p)	9247 <sup>a</sup>	4.05	8639 <sup>a</sup>	1.00 <sup>b</sup>
B3PW91/6-311++G(d, p)	9279 <sup>a</sup>	4.05	8674 <sup>a</sup>	0.98 <sup>b</sup>
B3P86/6-31+G(d)	9203 <sup>a</sup>	4.07	8604 <sup>a</sup>	1.03 <sup>b</sup>
B3PW91/6-31+G(d)	9185 <sup>a</sup>	4.06	8586 <sup>a</sup>	1.04 <sup>b</sup>
B3P86/6-31G(d, p)	9218 <sup>a</sup>	3.88 <sup>b</sup>	8617 <sup>a</sup>	1.00 <sup>b</sup>
B3PW91/6-31G(d, p)	9199 <sup>a</sup>	3.87 <sup>b</sup>	8604 <sup>a</sup>	1.01 <sup>b</sup>
B3P86/6-31++G(d, p)	9215 <sup>a</sup>	4.08	8614 <sup>a</sup>	0.97
SVWN/6-31+G(d)	9240 <sup>a</sup>	4.14	8657 <sup>a</sup>	0.83
SVWN5/6-31+G(d)	9215 <sup>a</sup>	4.14	8636 <sup>a</sup>	0.84
HF/6-31G	9283 <sup>a</sup>	4.13	8569 <sup>a</sup>	1.09
HF/6-31+G(d)	9292 <sup>a</sup>	4.20	8588 <sup>a</sup>	1.22
HF/6-311++G(d)	9352	4.18	8647 <sup>a</sup>	1.20
MP2/6-31+G(d)	9028	4.30	8451	1.09
MP2/6-31G(d, p)	9052	4.15	8460	1.04 <sup>b</sup>
MP2/6-311++G(d)	9083	4.28	8503	1.07
MP2/cc-pVDZ	8965	4.11	8396	1.00 <sup>b</sup>
CCD/cc-pVDZ	9021	4.08	8402	1.06
QCISD/cc-pVDZ	8988	4.09	8370	1.04 <sup>b</sup>
CCSD(T)/cc-pCVQZ <sup>c</sup>	—	—	8600 <sup>a</sup>	—
CCSD(T)/cc-pVQZ <sup>c</sup>	—	—	8564 <sup>a</sup>	1.01
Experiment	9199 <sup>d</sup>	3.92 <sup>e</sup>	8591 <sup>f</sup>	—

<sup>a</sup> Results within 1% of the given experimental value for the rotational constant.

<sup>b</sup> Results within 3% of the given experimental value (or best calculation, for CH<sub>3</sub>CNH<sup>+</sup>) for the dipole moment.

<sup>c</sup> Ref. [34].

<sup>d</sup> Ref. [69].

<sup>e</sup> Ref. [29].

<sup>f</sup> Refs. [35] and [36].

gives a rotational constant of 8548 MHz and a dipole moment of 1.06 D, as compared with the experimental result of 8591 MHz and best theoretical result available of 1.01D [34]. The SVWN functional has a worse performance, with rotational constants that are too high and dipole moments that are too high or too low. But the performances of the Becke-Perdew or Becke-Perdew-Wang functionals are very good. Indeed the B3PW91/6-31+G(d) and B3PW91/6-31G(d, p) (or B3P86/6-31+G(d)) give the best rotational constants of 8586 MHz and 8604 MHz, respectively, comparable to the more computationally involved CCSD(T)/cc-pCVQZ calculation [34] that gives 8600 MHz. It is clear (see Table III) that at these levels of calculations and systems,

the DFT methods perform better than any MP2 calculation, particularly for CH<sub>3</sub>CNH<sup>+</sup>.

As CH<sub>3</sub>CNH<sup>+</sup> has not been observed in the interstellar medium, its formation is not known. In interstellar conditions it is believed that it may be formed by the unusually fast radiative reaction CH<sub>3</sub><sup>+</sup> + HCN → CH<sub>3</sub>CNH<sup>+</sup> + hν. Two other processes may not be discarded, such as CH<sub>3</sub>CN + H<sup>+</sup> → CH<sub>3</sub>CNH<sup>+</sup> and H<sub>3</sub><sup>+</sup> + CH<sub>3</sub>CN → CH<sub>3</sub>CNH<sup>+</sup> + H<sub>2</sub>. Table IV gives the energetics of formation from these two latter processes. All the binding energies given in this table have been properly corrected for the differences in zero-point energies of the incoming and outgoing reactive channels. Direct protonation leads to a binding energy of around 8 eV.

TABLE IV

Calculated binding energy (kcal/mol) for two different processes of formation of  $\text{CH}_3\text{CNH}^+$  using different theoretical methods.<sup>a</sup>

Method	$\text{CH}_3\text{CN} + \text{H}^+ \rightarrow \text{CH}_3\text{CNH}^+$		$\text{H}_3^+ + \text{CH}_3\text{CN} \rightarrow \text{CH}_3\text{CNH}^+ + \text{H}_2$	
	$\Delta E$	$\Delta E_{\text{ZPE}}$	$\Delta E$	$\Delta E_{\text{ZPE}}$
BLYP/6-31+G(d)	-190.38	-184.30	-94.92	-94.79
B3LYP/6-31+G(d)	-190.61	-184.58	-94.69	-94.59
B3LYP/6-31G(d, p)	-196.69	-190.72	-93.21	-93.05
B3LYP/6-31++G(d, p)	-193.23	-187.23	-89.64	-89.44
B3LYP/6-311++G(d)	-190.54	-184.55	-94.84	-93.85
B3LYP/6-311++G(d, p)	-193.21	-187.20	-88.64	-88.17
B3PW91/6-311++G(d, p)	-195.06	-189.03	-88.05	-87.66
B3P86/6-31+G(d)	-191.80	-185.76	-94.33	-94.46
B3PW91/6-31+G(d)	-192.25	-186.21	-94.37	-94.48
B3P86/6-31G(d, p)	-196.98	-191.00	-92.03	-92.03
B3PW91/6-31G(d, p)	-197.54	-191.54	-92.12	-92.10
B3P86/6-31++G(d, p)	-194.41	-188.40	-89.10	-89.05
SVWN/6-31+G(d)	-188.73	-182.96	-93.53	-93.55
SVWN5/6-31+G(d)	-188.18	-182.42	-93.23	-93.23
HF/6-31G	-197.77	-190.91	-105.20	-104.81
HF/6-31+G(d)	-192.07	-185.45	-99.55	-99.40
HF/6-311++G(d)	-192.33	-185.68	-98.99	-97.63
MP2/6-31+G(d)	-192.94	-186.77	-97.39	-97.69
MP2/6-31G(d, p)	-197.90	-191.75	-93.36	-93.48
MP2/6-311++G(d)	-193.19	-187.04	-96.96	-96.15
MP2/cc-pVDZ	-196.24	-190.10	-90.79	-90.44
CCD/cc-pVDZ	-195.52	-189.31	-89.78	-89.31
QCISD/cc-pVDZ	-195.53	-189.39	-89.81	-89.44

<sup>a</sup> In each case the first column gives difference in total energies, whereas the right column includes corrections due to vibrational zero-point and thermal energies.

Conversion units: 1 eV = 8067  $\text{cm}^{-1}$  = 23.065 kcal/mol.

Reaction involving  $\text{H}_3^+$  leads to a lower binding of around 4 eV. The numbers change depending on the theoretical model employed but the result obtained using CCD/cc-pVDZ or QCISD/cc-pVDZ should be among the most accurate ones. Interestingly, the B3LYP/6-31++G(d, p) gives a result that is very close to these two models.

### $\text{HC}_3\text{N}$ AND $\text{HC}_2\text{NC}$

Both HCCCN and HCCNC have been detected in laboratory and space [39–49] and have recently been the subject of intense experimental and theoretical work. Recent millimeter-wave spectra studies of HCCCN have been performed by Mbosei et al. [45] and Thorwirth et al. [47] and for HCCNC by Vigouroux et al. [44]. Although first synthesized in 1991 [6], the existence of HCCNC was anticipated in an earlier work by Wilson [7] and first detected in

the interstellar cloud in a subsequent work by Kawaguchi et al. [39]. Chains of carbon molecules in the interstellar medium have attracted considerable interest in astrochemistry. Among these, the cyanopolyynes occupy a special place. In particular, HCCCN and HCCNC are isomers that were both identified in the space and other similar species will certainly come to be known. Theoretical methods will be of great assistance in the identification of these new species. Hence, we have tested the DFT methods also for these systems. The BP86, B3P86, B3LYP, and B3PW91 functionals were used in different gaussian basis sets, such as 6-31G(d), 6-31G(d, p), 6-31+G(d), 6-31++G(d, p), and cc-pVDZ and compared with some commonly used quantum chemical methods and experimental results. The results of 24 different theoretical models are discussed. The calculated and experimental results for the rotational constants and dipole moments are

**TABLE V**  
**Rotational constants and dipole moments of HCCNC and HCCCN.**

Method	HCCNC		HCCCN	
	Rotational constant (MHz)	Dipole moment (D)	Rotational constant (MHz)	Dipole moment (D)
HF/6-31G( <i>d</i> )	5038	2.51	4605	4.09
MP2/6-31G( <i>d</i> )	4862	3.19	4455	3.78 <sup>b</sup>
BP86/6-31G( <i>d</i> )	4876	2.94 <sup>b</sup>	4481	3.79 <sup>b</sup>
B3P86/6-31G( <i>d</i> )	4957 <sup>a</sup>	2.85 <sup>b</sup>	4548 <sup>a</sup>	3.87
B3LYP/6-31G( <i>d</i> )	4942 <sup>a</sup>	2.84 <sup>b</sup>	4539 <sup>a</sup>	3.83 <sup>b</sup>
HF/6-31+G( <i>d</i> )	5040	2.61	4600	4.15
MP2/6-31+G( <i>d</i> )	4862	3.38	4449	3.90
BP86/6-31+G( <i>d</i> )	4879	3.10	4477	3.93
B3P86/6-31+G( <i>d</i> )	4959 <sup>a</sup>	3.00 <sup>b</sup>	4545 <sup>a</sup>	3.98
BLYP/6-31+G( <i>d</i> )	4873	3.09	4476	3.92
B3LYP/6-31+G( <i>d</i> )	4943 <sup>a</sup>	2.99 <sup>b</sup>	4534 <sup>a</sup>	3.98
B3PW91/6-31G( <i>d, p</i> )	4949 <sup>a</sup>	2.84 <sup>b</sup>	4540 <sup>a</sup>	3.84 <sup>b</sup>
B3PW91/6-31+G( <i>d</i> )	4952 <sup>a</sup>	2.99 <sup>a</sup>	4539 <sup>a</sup>	3.97
HF/6-31++G( <i>d, p</i> )	5039	2.60	4600	4.14
MP2/6-31++G( <i>d, p</i> )	4862	3.31	4448	3.83 <sup>b</sup>
BP86/6-31++G( <i>d, p</i> )	4879	3.08	4477	3.91
B3P86/6-31++G( <i>d, p</i> )	4959 <sup>a</sup>	2.97 <sup>b</sup>	4544 <sup>a</sup>	3.97
B3LYP/6-31++G( <i>d, p</i> )	4944 <sup>a</sup>	2.97 <sup>b</sup>	4534 <sup>a</sup>	3.96
B3PW91/6-31++G( <i>d, p</i> )	4952 <sup>a</sup>	2.97 <sup>b</sup>	4538 <sup>a</sup>	3.95
MP2/cc-pVDZ	4812	3.19	4394	3.54
BP86/cc-pVDZ	4857	2.97 <sup>b</sup>	4460	3.60
B3LYP/cc-pVDZ	4922 <sup>a</sup>	2.88 <sup>b</sup>	4514 <sup>a</sup>	3.65 <sup>b</sup>
MP2/aug-cc-pVDZ	4815	3.27	4391	3.79 <sup>b</sup>
B3LYP/aug-cc-pVDZ	4937 <sup>a</sup>	2.96 <sup>b</sup>	4521 <sup>a</sup>	3.91
Experiment	4968 <sup>c</sup>	2.93 <sup>d</sup>	4549 <sup>e</sup>	3.73 <sup>f</sup>

<sup>a</sup> Results within 1% of the given experimental value for the rotational constant.

<sup>b</sup> Results within 3% of the given experimental value for the dipole moment.

<sup>c</sup> Refs. [6] and [48].

<sup>d</sup> Ref. [6].

<sup>e</sup> Ref. [45].

<sup>f</sup> Ref. [49].

shown in Table V. Only three theoretical methods satisfy the accuracy criteria for rotational constants and dipole moments for both HCCCN and HCCNC. These are the B3LYP/6-31G(*d*), B3LYP/cc-pVDZ, and B3PW91/6-31G(*d, p*). Three other aspects are worth noticing. First, none of the MP2 results match the 1% accuracy, even with the largest basis sets. Higher-order electron correlation effects are necessary. However, the MP2 method gives good results for the dipole moments. Overall, the performance of B3LYP is better than that of MP2, even for the correlated-consistent basis sets. Second, the performance of the B3LYP functional is indeed very good, but improving the basis set does not improve the results systematically. Again, this is one aspect of DFT methods where the systematic

improvement is not clear and a hierarchy of approximations is not available. Here it is clear that the use of better basis sets does not necessarily lead to better densities in these parameterized functionals. Third, the B3PW91/6-31G(*d, p*) method satisfies again the accuracy tests and is the only method that satisfies this accuracy for all systems considered here.

Another test case for the DFT methods is the relative stability energy of HCCCN with respect to HCCNC (Table VI). An early estimate at the HF level [7] gives 0.8 eV. Our HF calculations also give less than 1.0 eV with all basis sets. A better estimate for this relative energy is 1.1 eV–1.2 eV, as derived from two works of Botschwina et al. [42, 43]. Correcting the HF value with MP2 gives a relative

**TABLE VI**  
Calculated relative stability energy of HCCCN with respect to HCCNC.

Method	Energy difference (eV)
HF/6-31G(d)	0.951
MP2/6-31G(d)	1.441
BP86/6-31G(d)	1.156
B3P86/6-31G(d)	1.116
B3LYP/6-31G(d)	1.128
HF/6-31+G(d)	0.903
MP2/6-31+G(d)	1.373
BP86/6-31+G(d)	1.104
B3P86/6-31+G(d)	1.066
BLYP/6-31+G(d)	1.109
B3LYP/6-31+G(d)	1.068
B3PW91/6-31+G(d)	1.073
HF/6-31++G(d, p)	0.903
MP2/6-31++G(d, p)	1.372
BP86/6-31++G(d, p)	1.103
B3P86/6-31++G(d, p)	1.065
B3LYP/6-31++G(d, p)	1.067
B3PW91/6-31G(d, p)	1.122
B3PW91/6-31++G(d, p)	1.072
MP2/cc-pVDZ	1.409
BP86/cc-pVDZ	1.131
B3LYP/cc-pVDZ	1.101
B3LYP/aug-cc-pVDZ	1.087
SDQ-MP4//MP2/6-31++G(d, p)	1.131
SDTQ-MP4//MP2/6-31++G(d, p)	1.206
CCD//MP2/6-31++G(d, p)	1.129
CCSD//MP2/6-31++G(d, p)	1.126
CCSD(T)//MP2/6-31++G(d, p)	1.156

energy that is around 1.4 eV, which seems too high. To analyze systematically the electron correlation effects full (including all single-double-triple and quadruple excitations) SDTQ-MP4, and CCSD and CCSD(T) calculations were performed using the geometry optimized at the MP2/6-31++G(d, p) level. These are termed as CCSD(T)//MP2/6-31++G(d, p), for instance, on the bottom of Table VI. The results show that high-order electron correlation effects decrease the MP2 estimate. High-order single and double excitations are very important and CCSD decreases the MP2 result by 0.246 eV. In fact, the CCD result shows that high-order single-excitation contribution is small (-0.003 eV) and double excitations are the most important (-0.243 eV). A comparison between SDTQ-MP4 and SDQ-MP4 shows that the triple excitations in fourth order contribute 0.075 eV for the relative energy. Including higher-order triple-excitation

**TABLE VII**  
Calculated rotational constant (GHz) of H<sub>2</sub>O:HCN with the 6/311++G(d, p) basis.

Method	B	A
MP2	3.046 <sup>a</sup>	3.026 <sup>a</sup>
SDQ-MP4	3.032 <sup>a</sup>	3.013 <sup>a</sup>
CCD	3.027 <sup>a</sup>	3.007 <sup>a</sup>
QCISD	3.024 <sup>a</sup>	3.005 <sup>a</sup>
BLYP	3.125	3.103
B3LYP	3.121	3.099
B3P86	3.199	3.176
B3PW91	3.137	3.114
Experiment <sup>b</sup>	3.046	3.020

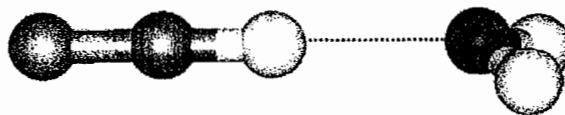
<sup>a</sup> Results within 1% of the given experimental value.

<sup>b</sup> Ref. [72].

contribution in a perturbative manner [15], CCSD(T), decreases the contribution to 0.030 eV. Thus, the systematic quantum-chemical analysis shows that high-order single excitations contributes only -0.003 eV but double and triple excitations are important, contributing -0.243 eV and 0.030 eV for the relative stability of HCCCN over HCCNC. So the best theoretical estimate of this energy would be 1.16 eV. This is in very good agreement with the result of 1.15 eV that can be inferred from the calculations of Botschwina et al. [42, 43]. The total energies of either of the two isomers using DFT are exaggerated, with very large electron correlation contribution, but the relative energy is only slightly lower and in some cases surprisingly good. It is worth noting the result of 1.12 eV obtained with the B3PW91/6-31G(d, p).

### H<sub>2</sub>O:HCN

It is interesting to discuss the case of the hydrogen-bonded H<sub>2</sub>O:HCN system. It is known that HCN may be trapped in water ice of comets and is of great importance as pristine material surviving from the time of solar system formation. The hydrogen-bonded HCN-water system exists in two forms. The most stable [70, 71] has the H<sub>2</sub>O:HCN bond (Fig. 1), where the water acts as the proton



**FIGURE 1.** The most stable isomer of the hydrogen-bonded H<sub>2</sub>O:HCN system.



acceptor. This structure has an experimental [72] out-of-plane H<sub>2</sub>O bend angle of 20°. The calculated result using the B3LYP/6-311++G(*d, p*) gives an angle of only 3°. For comparison, using the same basis set, the MP2/6-311++G(*d, p*) result is 23°, in excellent agreement with experiment. Table VII illustrates the results obtained for the calculated rotational constants using some of these models. The superiority of the MP2 and CC methods, in this case, is clear and the DFT methods employed here cannot treat adequately the out-of-plane hydrogen bond, leading to rotational constants that are too high. In fact the use of DFT methods to describe hydrogen bonds, with currently available functionals, has been subjected to some criticism [25, 73]. Recent applications, however, claim good agreement [22–24, 26]. The use of DFT methods in proton transfer is also subjected to limitations [74] and relative success [75]. Details of the potential energy surface are difficult to obtain by DFT methods [76]. It seems the use of DFT methods will continue to increase, mostly because of their computational appeal. Other functionals, such as the Wilson–Levy [77] correlation functional, that are still not in widespread use, seem to perform better [27] in van der Waals interactions. Analyzing the results obtained with all theoretical models, one may conclude that indeed the B3LYP gives one of the best overall performance among the most commonly used functionals, but its general use cannot be recommended without some warning [26, 77–79], as can be seen from the results for the hydrogen-bonded H<sub>2</sub>O:HCN system. Overall, the best performance obtained here is that using the B3PW91/6-31G(*d, p*). A similar conclusion regarding the Perdew–Wang exchange-correlation has been obtained for intermolecular interaction [26].

---

### Summary and Conclusions

One of our goals here was to make a direct test between the most commonly used DFT methods and to try to assess their relative accuracy for molecular astrophysics, and millimeter-wave spectroscopy, in particular. As far as rotational constants are of interest, the DFT methods performed surprisingly well, with most functionals giving results within  $\pm 1\%$  of experiments for rotational constants and  $\pm 3\%$  for dipole moments. With the usual nonrelativistic and Born–Oppenheimer approximations, we should not expect more accuracy than this. Vibrational–rotational

interactions are important but were not included in a “large-sample” study such as that presented here. In general, the performance of the DFT methods considered here is comparable to or even better than that which could be expected in limited quantum chemical calculations, such as MP2, and in some cases even CCD. Exceptions do occur, however, and in particular, the use of correlated consistent basis in the DFT methods gave inconsistent results for the dipole moment of HCN. For HCCCN, however, very good results were obtained with B3LYP/aug-cc-pVDZ. For the HCN-like systems considered here, such as HCN, CH<sub>3</sub>CN, CH<sub>3</sub>CNH<sup>+</sup>, HC<sub>2</sub>NC, and HC<sub>3</sub>N, the B3LYP/6-31++G(*d, p*), or even the B3LYP/6-31+G(*d*), method performed well for both rotational constants and dipole moments. The B3P86 functional presented improved values of the dipole moment. But the best performance is obtained with the B3PW91/6-31G(*d, p*). It is clear that DFT methods with these basis sets and functionals are indeed of enormous interest in quickly assessing spectroscopic parameters of astrophysical interest. However, the improvement in accuracy of the calculated DFT result is not clear-cut and for high-precision results the use of sophisticated and hierarchically structured quantum chemical methods, though very costly computationally, should still be favored. On the predictive side, we find that the direct proton transfer reaction CH<sub>3</sub>CN + H<sup>+</sup> → CH<sub>3</sub>CNH<sup>+</sup> is energetically more favorable than is the exothermic proton transfer CH<sub>3</sub>CN + H<sub>3</sub><sup>+</sup> → CH<sub>3</sub>CNH<sup>+</sup> + H<sub>2</sub> by 4.3 eV, with the proton transfer having a stabilization energy of around 8.2 eV. In addition, we also state that the HC<sub>3</sub>N, the more stable isomer, has a relative energy of –1.16 eV compared with HC<sub>2</sub>NC. This value is obtained with a careful analysis of the electron-correlation effects obtained at the coupled-cluster level.

Finally, this article presents a lengthy analysis on the performance of DFT methods for HCN, CH<sub>3</sub>CN, CH<sub>3</sub>CNH<sup>+</sup>, HCCCN, and HCCNC and the hydrogen-bonded HCN:H<sub>2</sub>O. Despite occasional difficulties, the DFT methods are a viable alternative to quickly obtain theoretical rotational constants and dipole moments useful in millimeter-wave spectroscopy.

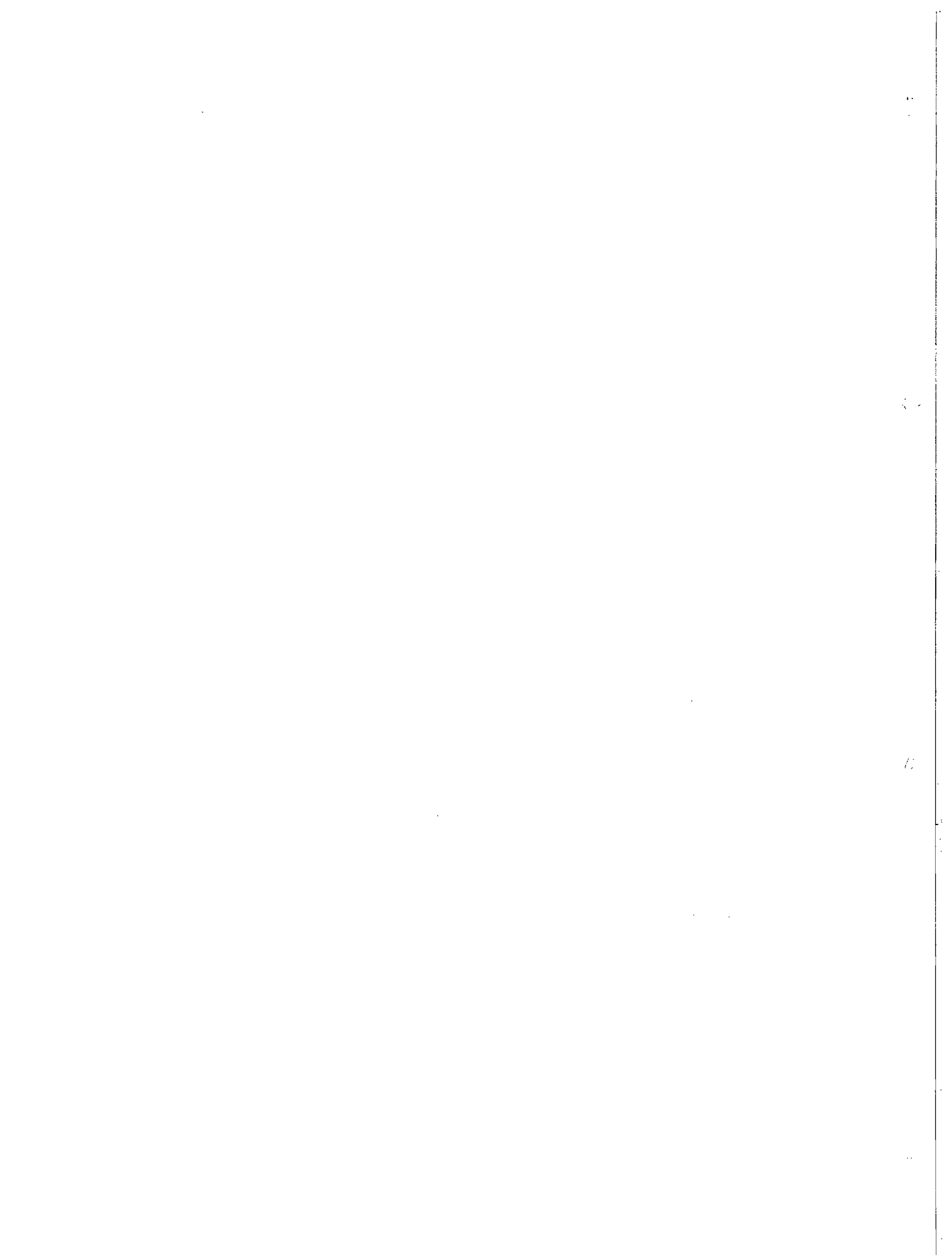
### ACKNOWLEDGMENTS

This work is partially supported by CNPq and FAPESP (Brazil).

## References

1. Dalgarno, A. *J Chem Soc Faraday Trans* 1993, 89, 2111.
2. Kramers, W. P.; Diercksen, G. H. F. *Astrophys J Lett* 1976, 205, 97.
3. Buhl, D.; Snyder, L. E. *Nature* 1970, 228, 267.
4. Wahlgren, U.; Liu, B.; Pearson, P. K.; Schaeffer III, H. F. *Nature* 1973, 246, 4.
5. Snyder, L. E.; Hollis, J. M.; Lovas, F. J.; Ulich, B. L. *Astrophys J* 1976, 209, 67.
6. Krüger, M.; Dreizler, H.; Preugschat, D.; Lentz, D. *Angew Chem Int Ed Engl* 1991, 30, 1644.
7. Wilson, S. *Astrophys J Lett* 1978, 220, 363.
8. Cernicharo, J.; Gottlieb, C. A.; Guélin, M.; Thaddeus, P.; Vrtilik, J. M. *Astrophys J Lett* 1989, 341, 25.
9. Bernath, P. F.; Rogers, S. A.; O'Brien, L. C.; Brazier, C. R.; McLean, A. D. *Phys Rev Lett* 1988, 60, 197.
10. Castro, M. A.; Canuto, S.; Müller-Plathe, F. *Phys Rev A* 1992, 46, 4415.
11. Castro, M. A.; Canuto, S.; Müller-Plathe, F. *Astrophys J Lett* 1991, 367, 69.
12. Bauschlicher Jr., C. W.; Langhoff, S. R.; Partridge, H. *Chem Phys Lett* 1993, 216, 341.
13. Bauschlicher Jr., C. W.; Langhoff, S. R.; Pettersson, L. G. M. *J Chem Phys* 1988, 89, 5747.
14. Bartlett, R. J. *J Phys Chem* 1989, 93, 1697.
15. Raghavachari, K. *Ann Rev Phys Chem* 1991, 42, 615.
16. Kohn, W. *Rev Mod Phys* 1999, 71, 1253.
17. Kohn, W.; Becke, A. D.; Parr, R. G. *J Phys Chem* 1996, 100, 12974.
18. Jones, R. O.; Gunnarsson, O. *Rev Mod Phys* 1989, 61, 689.
19. Goedecker, S. *Rev Mod Phys* 1999, 71, 1085.
20. Moliner, V.; Andrés, J.; Arnau, A.; Silla, E.; Tuñón, I. *Chem Phys* 1996, 206, 57.
21. Becke, A. D. *J Chem Phys* 1996, 104, 1040, and references there in.
22. Novoa, J. J.; Sosa, C. *J Phys Chem* 1995, 99, 15837.
23. Suhai, S. *J Phys Chem* 1995, 99, 1172.
24. Chandra, A. K.; Nguyen, M. T. *Chem Phys* 1998, 232, 299.
25. Del Bene, J. E.; Person, W. B.; Szczepaniak, K. *J Phys Chem* 1995, 99, 10705.
26. Tsuzuki, S.; Lüthi, H. P. *J Chem Phys* 2001, 114, 3949.
27. Pérez-Jordá, J. M.; San-Fabián, E.; Pérez-Jiménez, A. *J Chem Phys* 1999, 110, 1916.
28. Elstner, M.; Hobza, P.; Frauenheim, T.; Suhai, S.; Kaxiras, E. *J Chem Phys* 2001, 114, 5149.
29. Salazar, M. C.; Paz, J. L.; Hernandez, A. J.; Manzanares, C. I.; Ludena, E. V. *Theor Chem Acc* 2001, 106, 218.
30. Pearson, J. C.; Muller, H. S. P. *Astrophys J* 1996, 471, 1067.
31. Sarkkinen, H.; Paso, R.; Antilla, R. *Infrared Phys Technol* 1996, 37, 643.
32. Olmi, L.; Cesaroni, R.; Walmsley, C. M. *Astron and Astrophys* 1996, 307, 599.
33. Turner, B. E.; Amano, T.; Feldman, P. A. *Astrophys J* 1990, 349, 376.
34. Botschwina, P. *J Mol Spectrosc* 2000, 203, 203.
35. Amano, T. *Astrophys J Lett* 1988, 330, 137.
36. Gottlieb, C. A.; Apponi, A. J.; McCarthy, M. C.; Thaddeus, P. *J Chem Phys* 2000, 113, 1910.
37. Dopfer, O.; Roth, D.; Olkhov, R. V.; Maier, J. P. *J Chem Phys* 1999, 110, 11911.
38. Plašil, R.; Glosík, J.; Zakouřil, P. *J Phys B* 1999, 32, 3575.
39. Kawaguchi, K.; Ohishi, M.; Ishikawa, S.; Kaifu, N. *Astrophys J Lett* 1992, 386, 51.
40. Gensheimer, P. D. *Astrophys J Lett* 1997, 479, 75.
41. Botschwina, P.; Horn, M.; Seeger, S.; Flügge, J. *Chem Phys Lett* 1992, 195, 427.
42. Botschwina, P.; Horn, M.; Seeger, S.; Flügge, J. *Mol Phys* 1993, 78, 191.
43. Botschwina, P.; Horn, M.; Flügge, J.; Seeger, S. *J Chem Soc Faraday Trans* 1993, 89, 2219.
44. Vigouroux, C.; Fayt, A.; Guarnieri, A.; Huckauf, A.; Bürger, H.; Lentz, D.; Preugschat, D. *J Mol Spectr* 2000, 202, 1.
45. Mbosei, L.; Fayt, A.; Dréan, P.; Cosléou, J. *J Mol Struct* 2000, 517, 271.
46. Huang, L. C. L.; Asvany, O.; Chang, A. H. H.; Balucani, N.; Lin, S. H.; Lee, Y. T.; Kaiser, R. I. *J Chem Phys* 2000, 113, 8656.
47. Thorwirth, S.; Muller, H. S. P.; Winnewisser, G. *Phys Chem Chem Phys* 2001, 3, 1236.
48. Guarnieri, A.; Hinze, R.; Krüger, M.; Zerbe-Foese, H.; Lentz, D.; Preugschat, D. *J Mol Spectr* 1992, 156, 39.
49. DeLeon, R. L.; Muentzer, J. S. *J Chem Phys* 1985, 82, 1702.
50. Liebman, S. A.; Rodriguez, R. A. P.; Matthews, C. N. *Adv Space Res* 1994, 15, 71.
51. Matthews, C. N. *Origins Life Evol Biosphere* 1992, 21, 421.
52. Meotner, M.; Speller, C. V. *J Phys Chem* 1989, 93, 3663.
53. Vosko, S. H.; Wilk, L.; Nusair, M. *Canadian J Phys* 1980, 58, 1200.
54. Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys Rev B* 1988, 37, 785.
55. Becke, A. D. *Phys Rev A* 1988, 38, 3098.
56. Perdew, J. P. *Phys Rev B* 1986, 33, 8822.
57. Perdew, J. P.; Wang, Y. *Phys Rev B* 1992, 45, 13244.
58. Perdew, J. P.; Burke, K.; Wang, Y. *Phys Rev B* 1996, 54, 16533.
59. Paldus, J.; Cizek, J.; Jeziorski, B. *J Chem Phys* 1989, 90, 4346.
60. Pople, J. A.; Head-Gordon, M.; Raghavachari, K. *J Chem Phys* 1987, 87, 5968.
61. Hehre, W. J.; Radom, L.; Schleyer, P. R.; Pople, J. A. *Ab Initio Molecular Orbital Theory*; Wiley: New York, 1986.
62. Woon, D. E.; Dunning Jr., T. H. *J Chem Phys* 1993, 98, 1358.
63. Wilson, A.; van Mourik, T.; Dunning, Jr., T. H. *J Mol Struct (Theochem)* 1997, 388, 339.
64. Gaussian 98, Revision A.7, Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Zakrzewski, V. G.; Montgomery Jr., J. A.; Stratmann, R. E.; Burant, J. C.; Dapprich, S.; Millam, J. M.; Daniels, A. D.; Kudin, K. N.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Tomasi, J.; Barone, V.; Cossi, M.; Cammi, R.; Mennucci, B.; Pomelli, C.; Adamo, C.; Clifford, S.; Ochterski, J.; Petersson, G. A.; Ayala, P. Y.; Cui, Q.; Morokuma, K.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Ortiz, J. V.; Baboul, A. G.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Gomperts, R.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith,

- T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Gonzalez, C.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Gonzalez, C.; Head-Gordon, M.; Replogle, E. S.; Pople, J. A. Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 1998.
65. Jensen, P. *Comput Phys Rep* 1983, 1, 1.
66. Strey, G.; Mills, I. M. *Mol Phys* 1973, 26, 129.
67. Bhattacharya, B. N.; Gordy, W. *Phys Rev* 1960, 119, 144.
68. DeLeon, R. L.; Muentzer, J. S. *J Chem Phys* 1984, 80, 3992.
69. Boucher, B.; Burie, J.; Demaison, J.; Dubrulle, A.; Legrand, J.; Segard, B. *J Mol Spectr* 1977, 64, 290.
70. Heikkilä, A.; Pettersson, M.; Lundell, J.; Khriachtchev, L.; Räsänen, M. *J Phys Chem A* 1999, 103, 2945.
71. Rivelino, R.; Canuto, S. *Chem Phys Lett* 2000, 322, 207.
72. Gutowski, H. S.; Germann, T. C.; Augspurger, J. D.; Dykstra, C. E. *J Chem Phys* 1992, 96, 5808.
73. Del Bene, J. E. in *The Encyclopedia of Computational Chemistry*, Schleyer, P. v. R.; Allinger, N. L.; Clark, T.; Gasteiger, J.; Kollman, P. A.; Schaefer III, H. F.; Schreiner, P. R., Eds. p. 1263, J. Wiley, Chichester (1998).
74. Barone, V.; Adamo, C. *J Chem Phys* 1996, 105, 11007.
75. Došlić, N.; Stare, J.; Mavri, J. *Chem Phys* 2001, 269, 59.
76. Shiotani, M.; Isamoto, N.; Hayashi, M.; Fangstrom, T.; Lunell, S. *J Am Chem Soc* 2000, 122, 12281.
77. Wilson, L. C.; Levy, M. *Phys Rev B* 1990, 41, 12930.
78. Zhang, Y.; Pan, W.; Yang, W. *J Chem Phys* 1997, 107, 7921.
79. Wesolowski, T. A.; Parisel, O.; Ellinger, Y.; Weber, J. *J Phys Chem A* 1997, 101, 7818.





## Theoretical studies of hydrogen bonding in water–cyanides and in the base pair Gu–Cy

Roberto Rivelino, Valdemir Ludwig, Eduardo Rissi, Sylvio Canuto\*

*Instituto de Física, P.O. Box 66318, Universidade de São Paulo, 05315-970 São Paulo, SP, Brazil*

Received 5 September 2001; revised 29 October 2001; accepted 29 October 2001

### Abstract

Density-functional (DFT) and many-body-perturbation theories (MBPT/CC) are used to study the hydrogen bonding in the water–cyanide complexes  $\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}\cdots\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}\cdots\text{H}_2\text{O}$  and  $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}\cdots\text{H}_2\text{O}$ . Structures, binding energies and changes in vibrational frequencies are analyzed. The calculated  $\text{C}\equiv\text{N}$  stretching frequency is found to shift to the blue upon complexation in  $\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}\cdots\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}\cdots\text{H}_2\text{O}$ . To investigate electron correlation effects on the binding energies of these complexes, single-point calculations are performed at the MBPT/CC (MP2, MP3, MP4, CCSD and CCSD(T)) levels using the optimized MP2 geometries. Binding energies are also obtained at different levels of DFT (B3LYP and PW91) and compared with the MBPT/CC results. All calculations include corrections for basis set superposition error (BSSE) and zero-point vibrational energies. Additionally, the triple hydrogen-bonded guanine–cytosine (Gu–Cy) base pair is analyzed. The binding energy of the Watson–Crick model for Gu–Cy is calculated using the Hartree–Fock calculations and DFT (B3LYP and BP86) methods. The results for the hydrogen bonding distances and binding energies are in good agreement with experimental and recent theoretical values. The calculated dipole moment of the Gu–Cy complex is compared with the direct vector sum of the isolated bases. After taking into account the BSSE effects we find that the electron polarization due to the hydrogen binding leads to an increase of  $\sim 20\%$  of the calculated dipole moment of the complex. © 2002 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

**Keywords:** Ab initio; Hydrogen bond; Water–cyanides; Base pair

### 1. Introduction

In recent years quantum-mechanical calculations of hydrogen bonding have attracted theoretical chemists, physicists and biologists [1–3]. The importance of hydrogen-bonded systems has long been known, although the understanding of its nature is not yet complete. It has been recognized that non-conventional hydrogen bonds can be formed by  $\text{C}^{\alpha}\text{H}$

groups in peptides [4]. These non-conventional bonds are also known to be valuable in folding of polysaccharides [5] and nucleic acids [6,7]. Hydrogen bonding is indeed an important type of intermolecular interaction that is responsible for remarkable changes in the properties of various complexes. These can be solids, liquids, or large clusters [2,8]. However, most theoretical studies have concentrated in relatively small hydrogen-bonded clusters, because they allow investigation at high-level quantum-chemical calculations. There is a wide range of phenomena involving hydrogen-bonded systems, which can be accounted for by means of quantum-mechanical calculations.

\* Corresponding author. Tel.: +55-11-3818-6983; fax: +55-11-3818-6831.

E-mail address: canuto@if.usp.br (S. Canuto).

For example, chirality on the intermolecular interactions [9], cooperativity or non-additivity phenomenon [10–13] and solvatochromic shift in absorption transition [14–22], have been consistently investigated in the framework of hydrogen bonding.

The appropriate level of theory to provide reliable information for the hydrogen-bonded complexes has been another interesting subject [23]. It has greatly increased the use of density functional theory (DFT) in the calculations of structure and energetics of hydrogen-bonded systems [23–30]. The main advantage in utilizing DFT is the lower computational effort compared to high-level *ab initio* quantum-chemical calculations. For this reason, density-functional methods with linear scaling to treat very large systems have consistently been implemented [25,26,31,32]. On the other hand, for smaller systems, the many-body perturbation theory (MBPT) [33] offers the possibility to investigate separate many-body energy contributions and polarizations involved in the binding interaction of molecular clusters [3,34]. Understanding the many-body effects is also very useful to describe parameterized force fields for using in computational simulations of larger scale processes [26,31].

In this work, we study the influence of hydrogen-bonding in the structures, vibrational spectra, dipole moments, and binding energies of small molecular complexes based on MBPT [33] and DFT [35] calculations. The present study focuses on the structural and energetic aspects of hydrogen-bonded clusters. The influence of electron correlation effects and basis set superposition error (BSSE) on the binding energies are systematically analyzed. Of particular interest in the experimental characterization of hydrogen-bonded systems is the change in the vibrational frequencies due to the complexation. Thus, frequency calculations for the three hydrogen-bonded water–cyanide complexes  $\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}\cdots\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}\cdots\text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}\cdots\text{H}_2\text{O}$  are performed. The vibrational frequency shifts of  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}\cdots\text{H}_2\text{O}$  compared to isolated  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$  have special interest [36,37]. Additional interest lies also in the Watson–Crick [38] model for triple hydrogen-bonded guanine–cytosine (Gu–Cy) base pair. Considerable effort has been dedicated to the proper theoretical treatment to describe the hydrogen bond lengths and binding energy. Studies carried at both the

DFT and MP2 levels were able to obtain a reasonably accurate description. Here we want to analyze the electron correlation effects obtained at the DFT level by comparing the results with the Hartree–Fock level. Recent studies of stacking of DNA basis have emphasized the role of dispersion interaction [28]. Another interesting aspect of the Gu–Cy complexation is the mutual orientation of the dipole moments with the possible additivity to give the total dipole moment of the complex. Hence we compare the dipole moment of the complex with the vector sum of the dipole moment of the isolated monomers. In this we also take into account the BSSE effects.

## 2. Computational details

We have employed both many-body perturbation/coupled-cluster theories (MBPT/CC) [33,39] and DFT [35,40–45] to calculate the optimized structures, binding energies and dipole moments of the  $\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}\cdots\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}\cdots\text{H}_2\text{O}$ , and  $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}\cdots\text{H}_2\text{O}$  systems. Geometry optimizations are performed at the second-order Møller–Plesset theory (MP2), as well as DFT, with the 6-311++G(d,p) basis set, that includes diffuse and specially polarization functions, known to be necessary for a proper treatment of hydrogen-bonded complexes at the correlated levels of theory [13,46,47]. At DFT level, we have employed the Becke's three-parameter hybrid functional combining Lee–Yang–Parr correlation term (B3LYP) [42], and the Perdew–Wang's exchange and correlation functionals (PW91) [44], with the same 6-311++G(d,p) basis set. From the optimized structures we have also calculated the vibrational spectra of all the cyanide–water systems. After obtaining the optimized structures and harmonic normal modes at the MP2 level, single-point calculations are performed using MBPT/CC theories, which includes MP3 and MP4 as well as the more sophisticated coupled-cluster models such CCSD [39] and CCSD(T) [33]. At the highest level, the calculations are carried out at the CCSD(T) level from optimized geometry obtained at the MP2 level. This is normally termed as CCSD(T)//MP2/6-311++G(d,p). For the multiple hydrogen-bonded Gu–Cy complex Hartree–Fock (HF) calculations, as well as Becke's one-parameter hybrid functional with

Table 1  
Bond lengths (in Å), rotational constants (in GHz) and dipole moments (in D) for the different water–cyanide complexes. Bond lengths for the isolated cyanides are given in parenthesis. Data computed with the 6-311++G(d,p) basis set

	H–C≡N···H <sub>2</sub> O			H <sub>3</sub> C–C≡N···H <sub>2</sub> O			(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C–C≡N···H <sub>2</sub> O		
	MP2	B3LYP	PW91	MP2	B3LYP	PW91	MP2	B3LYP	PW91
	N···H	2.167	2.138	2.081	2.108	2.080	2.021	2.346	2.283
C≡N	1.170(1.171)	1.147(1.149)	1.158(1.160)	1.172(1.174)	1.151(1.153)	1.162(1.164)	1.177(1.176)	1.155(1.154)	1.166(1.165)
H–C	1.068(1.066)	1.067(1.067)	1.074(1.074)	–	–	–	–	–	–
C–C	–	–	–	1.463(1.463)	1.455(1.457)	1.452(1.454)	1.473(1.473)	1.473(1.474)	1.470(1.472)
B	3.046	3.238	3.306	1.747	1.762	1.790	1.655	1.553	1.604
A	3.026	3.218	3.285	1.733	1.752	1.779	1.412	1.354	1.388
μ(complex)	5.36	5.10	5.07	6.26	6.15	6.18	2.47	2.31	2.29
μ(cyanide)	3.32	3.06	2.98	4.30	4.05	4.02	4.48	4.19	4.14

Perdew correlation term (BP86) [40,43], MP2//HF/6-31G(d,p), and B3LYP/6-31G(d,p) are performed to study the binding energy and the combined dipole moment, in terms of the dipole moment of the separate parts. For this, we have employed the 6-31G(d,p) basis set leading to a total of 335 contracted Gaussian basis functions. Binding energies and dipole moments of the hydrogen-bonded complexes, obtained with all above methods, are corrected for BSSE [48] with the counterpoise method (CP) [49], and zero-point vibrational energy (ZPE) from the harmonic frequency analysis. All calculations have been performed with the GAUSSIAN-98 program [50].

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Water–cyanide complexes

Water and organic cyanides are known to form hydrogen-bonded complexes of great interest in the physical chemistry of the interstellar space [51]. Water–cyanide complexes are also of great importance in the study of hydrogen bonds of polar molecules. H<sub>3</sub>C–C≡N···H<sub>2</sub>O, in particular, has been detected experimentally in super-sonic beam expansion experiment [36] and the dipole moment of the complex has been used in the possible characterization of its isomeric form. Here, following our previous studies on HCN–water complexes [13,34], we investigate the structures and properties of three hydrogen-bonded systems with the cyanides H–C≡N (hydrogen cyanide), H<sub>3</sub>C–C≡N (methyl cyanide), and (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C–C≡N (*t*-butyl cyanide). The results for the optimized geometries of these complexes are summarized in Table 1. It is interesting to note that while the OH distance is increased upon complexation, the calculated C≡N distances in the hydrogen-bonded cyanides are slightly shorter than in the isolated species, except in the (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C–C≡N case. This will have consequences in the calculated vibrational frequency shifts. All the hydrogen bond distances calculated with DFT methods are shorter than that calculated at the MP2 level. To aid on possible identification of these species by millimeter wave we also give the calculated rotational constants. The calculated dipole moments of the three complexes are also given. The vector addition of the

Table 2

Influence of counterpoise (CP) correction and electron correlation on the binding energies (BE in kcal/mol) in three water–cyanide complexes. Data computed with MBPT/CC and DFT employing the 6-311++G(d,p) basis set

Method	HCN···H <sub>2</sub> O		H <sub>3</sub> CCN···H <sub>2</sub> O		(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CCN···H <sub>2</sub> O	
	BE	BE + CP	BE	BE + CP	BE	BE + CP
HF	3.23	2.88	4.03	3.67	3.43	3.19
MP2 <sup>a</sup>	4.06	3.54	5.05	4.33	6.11	4.52
MP3	3.84	3.23	4.81	4.05	5.69	4.22
DQ-MP4	3.79	3.22	4.71	3.97	5.44	4.03
SDQ-MP4	3.84	3.26	4.77	4.03	5.56	4.12
MP4	3.99	3.39	4.97	4.19	6.08	4.39
CCSD	3.81	3.22	4.73	3.99	5.49	4.07
CCSD(T)	3.94	3.34	4.92	4.13	5.95	4.32
B3LYP <sup>b</sup>	3.79	3.62	4.82	4.56	4.42	4.08
PW91 <sup>c</sup>	4.52	4.28	5.68	5.37	5.73	5.40

<sup>a</sup> ZPE = 1.23, 1.31, 1.06 kcal/mol, respectively.

<sup>b</sup> ZPE = 1.29, 1.39, 1.33 kcal/mol, respectively.

<sup>c</sup> ZPE = 1.29, 1.38, 1.32 kcal/mol, respectively.

individual dipole moments gives more than 90% of the total calculated dipole moment of the complex in the case of H–C≡N···H<sub>2</sub>O and H<sub>3</sub>C–C≡N···H<sub>2</sub>O. Inclusion of CP correction leads to only minor changes in the dipole moments of the cyanides. The magnitude order of these typical changes is of 0.01 D. In the case of (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C–C≡N···H<sub>2</sub>O the dipole moments have a large anti-parallel component. The optimized geometries described in Table 1 were next used to calculate the binding energies of all the three complexes using different theoretical models. Table 2 shows the calculated binding energies. As it can be seen they are all stable complexes but the (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C–C≡N···H<sub>2</sub>O is more strongly bound. At the CCSD(T) level it is more bound than H–C≡N···H<sub>2</sub>O by 0.98 kcal/mol and more bound than H<sub>3</sub>C–C≡N···H<sub>2</sub>O by 0.19 kcal/mol, after CP correcting for BSSE. These energy differences increase after considering the contribution of ZPEs. As Fig. 1 suggests, in this isomer we are considering the water molecule playing not only the role of the hydrogen donor but also some acceptor role, with the oxygen atom of water connecting with the CH<sub>3</sub> of *t*-butyl cyanide. A similar isomer has been suggested to exist, based on HF calculations [37], in the case of methyl cyanide but this was calculated here to be unbound at a higher level of theory such as simple MP2. The CCSD(T) calculations are made at the geometries optimized at the MP2 level. As the structures are

calculated at the MP2 level we first analyze the results obtained at this level. They show that electron correlation effects increase the binding energy and BSSE amounts to less than 1 kcal/mol for H–C≡N···H<sub>2</sub>O and H<sub>3</sub>C–C≡N···H<sub>2</sub>O. For (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C–C≡N···H<sub>2</sub>O this error is found to be larger amounting to 1.6 kcal/mol at the MP2 level. Higher-order correlation contribution, as obtained by CCSD(T), systematically decreases the binding energies obtained at the MP2 level by 0.2 kcal/mol (CP corrected). It is worth noting that high-order triple excitation obtained by the difference between the CCSD(T) and CCSD results leads to an increase in binding energy of 0.12 kcal/mol (H–C≡N···H<sub>2</sub>O), 0.14 kcal/mol (H<sub>3</sub>C–C≡N···H<sub>2</sub>O) and 0.25 kcal/mol ((CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C–C≡N···H<sub>2</sub>O). These values are equivalent to those obtained by fourth-order triple-excitations; i.e. 0.13, 0.16 and 0.27 kcal/mol, respectively. Hence, the contribution of triple excitations to the binding energy is already well obtained at fourth-order in perturbation theory. High-order single- and double-excitations, in turn, can be separated using the difference between the CCSD and MP2 results. These give values that are negative and more significant for the larger systems; i.e. –0.32, –0.34 and –0.54 kcal/mol, respectively. As it can be seen, the difference between the MP2 and the CCSD(T) results is a constant value of 0.2 kcal/mol. As a conclusion, higher-order electron correlation effects



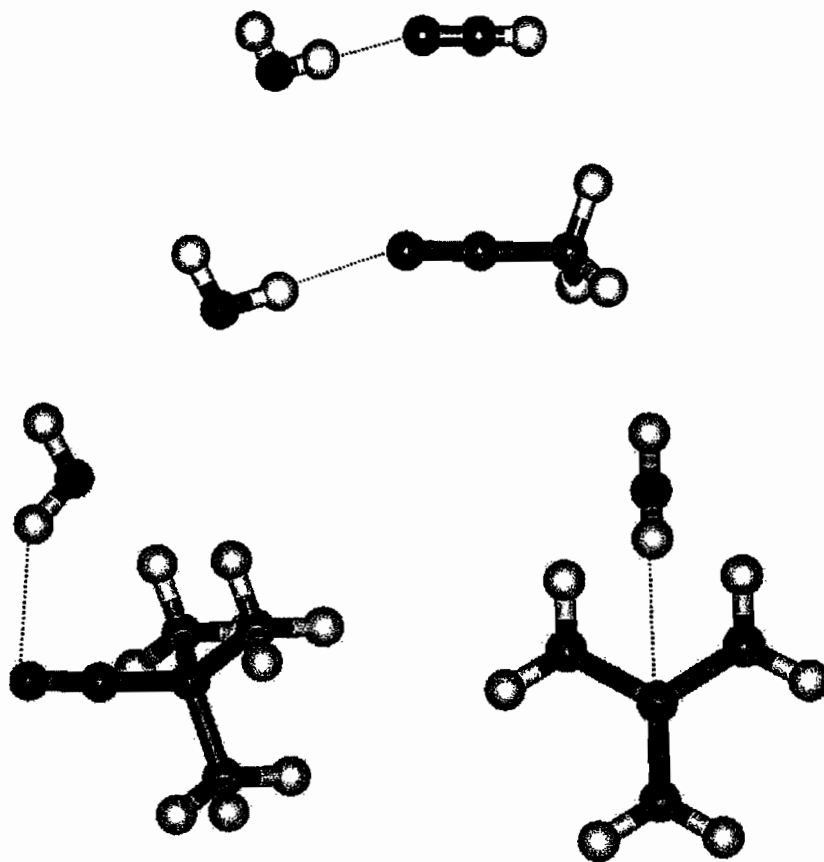


Fig. 1. Structures of the water–cyanide complexes.

are partially cancelled and this explains why MP2 calculations [4,34] are a viable alternative to the theoretical calculation of hydrogen-bonded systems. As to the DFT results we can note in Table 2 that B3LYP gives values that are similar to the MP2 results. The PW91 results for the binding energies are slightly higher, by  $\sim 20\%$ . Tsuzuki and Lüthi [52] have argued based on systematic calculations that the PW91 functional works better than most current functionals for obtaining binding energies of van der Waals and hydrogen-bonded complexes. They found an average difference of approximately 30% in binding energy between MP2 and PW91 in reasonably good agreement with the experimental data [52]. These theoretical results obtained here predict that the

$\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}\cdots\text{H}_2\text{O}$  is stable with a binding energy of  $\sim 3.0$  kcal/mol (after correcting for the difference in ZPEs) and a dipole moment of  $\sim 6.0$  D which is only slightly higher than the experimentally inferred value of 5.5 D [36]. Similar conclusions can be reached for the other species.

The changes in vibrational frequencies due to the complexation are a useful tool to characterize the species [36]. The hydrogen-bonded species has six vibrational modes that do not correspond to any vibrations of the isolated molecules. These are the intermolecular and anharmonic vibrations that are located in the lowest part of the infrared spectrum. In fact most of these transitions lies below the usual  $400\text{ cm}^{-1}$  limit of most spectrometers. The  $\text{C}\equiv\text{N}$

Table 3  
 Harmonic frequencies (in  $\text{cm}^{-1}$ ) of intra-molecular vibrational modes in water–cyanide complexes. Data computed with the 6-311++G(d,p) basis set

Vibrational modes	H–C≡N··H <sub>2</sub> O			H <sub>3</sub> C–C≡N··H <sub>2</sub> O			(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C–C≡N··H <sub>2</sub> O		
	MP2	B3LYP	PW91	MP2	B3LYP	PW91	MP2	B3LYP	PW91
HOH-bending	1654(25)	1625(22)	1589(20)	1662(33)	1632(29)	1598(29)	1639(10)	1615(12)	1578(9)
OH-sym. stretch.	3851(-34)	3769(-48)	3648(-75)	3829(-56)	3739(-78)	3610(-113)	3844(-41)	3765(-52)	3647(-76)
OH-asy. stretch.	3979(-24)	3898(-24)	3803(-29)	3974(-29)	3894(-28)	3800(-32)	3975(-28)	3900(-22)	3805(-27)
C≡N-stretch.	2031(15)	2209(15)	2138(17)	2223(12)	2373(11)	2298(14)	2170(-2)	2328(-8)	2247(-10)

Values in parenthesis refer to the frequency shifts from free moieties.

stretch is of greater interest because it lies in the region of  $2000\text{ cm}^{-1}$ , has intensity, and is common to the three species considered here. Table 3 shows that upon complexation, the C≡N stretch frequencies shift to the high energy side of the spectrum by  $\sim 15\text{ cm}^{-1}$  in H–C≡N··H<sub>2</sub>O and  $\sim 12\text{ cm}^{-1}$  in H<sub>3</sub>C–C≡N··H<sub>2</sub>O. Similar results are obtained using MP2 and DFT methods. For (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C–C≡N··H<sub>2</sub>O the results indicate that the C≡N stretch frequency shifts to the lower side. It is normally expected that stretching frequencies shift to the red upon hydrogen bond. As it was noted before, in Table 1, the C≡N distances are calculated to slightly decrease after complexation in the cases of H–C≡N··H<sub>2</sub>O and H<sub>3</sub>C–C≡N··H<sub>2</sub>O. So the frequency shifts are compatible with the bond length changes and the improper blue shift pointed out by Hobza and Havlas [53]. As Fig. 1 indicates, in the isomer considered here the larger shift should appear in the CH<sub>3</sub> stretching mode. Indeed, the MP2 results indicate that this degenerate frequency changes from  $3167$  to  $3177\text{ cm}^{-1}$  upon complexation, thus leading to a shift of  $10\text{ cm}^{-1}$ , with a small ( $3\text{ cm}^{-1}$ ) calculated splitting. All the vibrational frequencies of the water molecule are calculated to present larger shifts, as seen in Table 3. The largest shift is calculated for the symmetric stretching frequency and it is larger for the H<sub>3</sub>C–C≡N··H<sub>2</sub>O than for the H–C≡N··H<sub>2</sub>O.

### 3.2. Guanine–cytosine base pair

The importance of hydrogen bonding in biological structures has been realized long before crystallographic structure determinations of carbohydrates, proteins, and nucleic acids were reported [1,2]. In particular, the interest on the role of hydrogen bonding in chains of nucleotides has significantly increased [32]. The Watson–Crick model [38] for hydrogen-bonded base pairs in nucleotides has been shown to be a feature of all known double helical structures of ribonucleic and deoxyribonucleic acids (RNA and DNA, respectively). Guerra et al. [54] have investigated various base pairs using DFT combined with different Slater-type orbital basis sets to confront their calculated hydrogen bond lengths with recent experimental results. Another systematic quantum-chemical study on nucleotide base pairs was performed by Šponer et al. [55] and Gould and

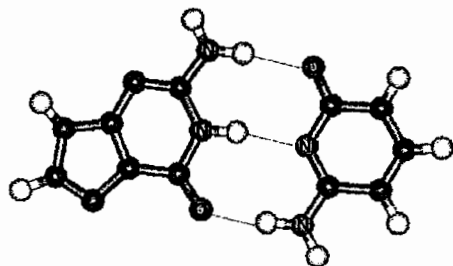


Fig. 2. Guanine–cytosine hydrogen-bonded base pair in the Watson–Crick structure.

Kollman [56]. Here we perform calculations at the HF and DFT (BP86 and B3LYP) methods for the guanine–cytosine (Gu–Cy) system (Fig. 2). Geometries are optimized using these methods with the 6-31G(d,p) basis set. Additionally, we have performed single-point MP2 calculations at the optimized HF structure, namely, MP2//HF/6-31G(d,p), to obtain the binding energy. Of particular interest is the analysis of the combined dipole moment of the Gu–Cy pair in terms of the isolated guanine and cytosine.

In Table 4 we present the interatomic distances of the triple bonded Gu–Cy complex as obtained at the HF, BP86 and B3LYP levels of theory. Our results obtained with the two functionals, are in good agreement with the experimental data [57], as well as other previous calculations [32,54–57]. The distances obtained by Guerra et al. [54] with the BP86/DZVP are similar to our B3LYP/6-31G(d,p) results (Table 4). For instance, the N···O and O···N distances differ by only 0.01 Å and the calculated N···N has the same value. As for the result obtained with BP86/6-31G(d,p) they differ in the N···N and O···N distances from the results of Guerra et al. [54] by 0.04 Å. Among the DFT methods presented, the

values calculated by Sánchez-Portal et al. [32] with LDA deviate by as much as  $-0.35$  Å from the experimental data. On the other hand, the MP2 results of Gould and Kollman [56] differ by about  $+0.09$  Å. Comparing our results obtained at the HF and DFT levels with the same basis set it is possible to separate the influence of electron correlation effects as obtained with BP86/6-31G(d) and B3LYP/6-31G(d). As expected, all correlated results give hydrogen bond distances that are shorter than those obtained by HF. The LDA results of Ref. [32] give systematically too short distances for all the hydrogen bonds. It can be noted that the N···N distance is reasonably well described by all correlated calculations but the N···O and O···N distances are more difficult and all theoretical results are either too short or too long. The experimental structure is obtained from X-ray diffraction on crystals and as discussed by Guerra et al. [54] a better agreement between theory and experiment would require the consideration of the interaction with the environment.

Table 5 gives the calculated binding energies (BE) with four different methodologies for the Gu–Cy complex. To compare the calculated values with the gas-phase experimental enthalpy ( $\Delta H$ ) [58], we have obtained the ZPE difference in every case. Using this we can estimate the enthalpy using  $\Delta H \approx -(\text{BE} + \text{ZPE})$ . The stabilization energy of the complex depends on the deformation of the isolated base pairs (Gu or Cy) upon Gu–Cy complex formation. In Table 5 it is shown that HF/6-31G(d,p) gives a binding energy (after zero-point and CP corrections) of 20.77 kcal/mol, which agrees within 0.3 kcal/mol with the experimental bond enthalpy ( $-21.0$  kcal/mol) [58]. Using this geometry (HF/6-31G(d,p)) and including correlation energy at the second-order, MP2, the result seems to overestimate the

Table 4

Distances (in Å) between guanine (Gu) and cytosine (Cy) in the isolated base pair Gu–Cy. Our results are obtained with the 6-31G(d,p) basis set

Gu–Cy	HF	BP86	B3LYP	BP86 <sup>a</sup>	LDA <sup>b</sup>	MP2 <sup>c</sup>	Exp. <sup>d</sup>
N···O	3.03	2.93	2.92	2.93	2.53	3.01	2.86
N···N	3.04	2.89	2.93	2.93	2.61	3.05	2.95
O···N	2.92	2.74	2.79	2.78	2.51	2.93	2.91

<sup>a</sup> BP86/DZVP from Guerra et al. [54].

<sup>b</sup> Fully self-consistent local-density-functional with linear scaling from Sánchez-Portal et al. [32].

<sup>c</sup> Second-order Møller–Plesset calculation from Gould and Kollman [56].

<sup>d</sup> Experimental data from Saenger [57].

Table 5  
Calculated binding energies (in kcal/mol) for the H-bonded Gu–Cy complex

Methods	BE	BE + CP	BE + CP + ZPE
HF/6-31G(d,p)	25.4	22.8	20.8
MP2//HF/6-31G(d,p)	30.2	24.3	22.3
BP86/6-31G(d,p)	29.5	24.9	23.2
B3LYP/6-31G(d,p)	30.3	25.7	24.2
DFT with STO basis [54]			– $\Delta H_{298}$
BP86/TZ2P	26.1	25.2	23.8
BP86/DZP	28.8	25.1	
PW91/TZ2P	28.5	27.7	26.3
BLYP/TZ2P	28.3	27.4	26.0
DFT with GTO basis			– $\Delta H_{298}$
BP86/DZVP [59]		27.7	
B3LYP/6-31G(d,p) [60]		25.5	24.0
Other calculations			– $\Delta H_{298}$
MP2/DZP//HF/6-31G(d) [56]		28.0	25.4
MP2/6-31G(d)(0.25)//HF/6-31G(d,p) [55]		23.4	20.8
Experimental enthalpy (– $\Delta H_{298}$ ) [58]			21.0

binding energy, by 1.3 kcal/mol. Also, the BP86/6-31G(d,p) and B3LYP/6-31G(d,p) calculations yield binding energies that differ slightly more from the experimental value, by giving 2.2 and 3.3 kcal/mol, respectively. The BSSE is relatively large at the correlated level. At the HF level it is 2.6 kcal/mol, but at the MP2//HF, this value reaches 6.0 kcal/mol and in the DFT methods it is 4.6 kcal/mol.

Another important aspect in the interaction of the pair guanine–cytosine is the resultant dipole moment of the complex. It is known that the polarities of the molecules involved in a hydrogen bond increase. It is expected that the dipole moments of hydrogen-bonded complexes are slightly larger than the vector sum of the monomers [3,61]. For small systems such as  $\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}\cdots\text{H}_2\text{O}$  we find that the vector sum of the separate dipole moments accounts for ~95% of the total calculated dipole moment of the complex. For the pair Gu–Cy this is probably smaller because one

should expect a larger polarization. Secondary BSSE has been investigated before for the dipole moments [61–63]. In Table 6 we give the calculated dipole moments of guanine, cytosine and the complex Gu–Cy as obtained with BSSE and after CP correcting for this. The dipole moment of guanine and cytosine are now calculated at the geometries obtained in the complex. There are several interesting aspects worth noting. First, the CP correcting values show that BSSE is quite appreciable in the monomers increasing the dipole moment by about 12%. Similar result is obtained for the vector sum of the individual dipole moments. Finally, it can be seen that the vector sum of dipole moments of guanine and cytosine gives only ~80% of the total dipole moment of the Gu–Cy complex. Thus the electron polarization leads to an increase of 20% in the dipole moment. Table 7 and Fig. 3 give details about the precise vector location of the individual dipole moments.

Table 6  
Comparison of the dipole moments (in D) of Gu–Cy complex with the vector sum of isolated moieties (vsim), guanine (Gu) and cytosine (Cy), at different methods. See Fig. 3 for definitions

Method	Gu	Gu <sup>a</sup>	Cy	Cy <sup>a</sup>	Gu–Cy	VSIM	VSIM <sup>a</sup>
HF/6-31G(d,p)	6.84	7.45	7.12	7.67	6.43	4.63	5.27
BP86/6-31G(d,p)	6.42	7.15	6.05	6.87	5.83	3.94	4.50
B3LYP/6-31G(d,p)	6.50	7.31	6.29	7.03	6.10	4.24	4.66

<sup>a</sup> CP corrected.

Table 7

Angles (in °) between the individual vector dipole moments of guanine (Gu) and cytosine (Cy). See Fig. 3 for definitions

Method	$\theta$	$\theta^a$
HF/6-31G(d,p)	141.3	139.5
BP86/6-31G(d,p)	143.3	142.4
B3LYP/6-31G(d,p)	141.2	142.3

<sup>a</sup> CP corrected.

#### 4. Summary

The water–cyanides hydrogen-bonded systems  $\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}\cdots\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}\cdots\text{H}_2\text{O}$  and  $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}\cdots\text{H}_2\text{O}$  were studied using MBPT and DFT. Full geometry optimizations were made using the MP2, B3LYP and PW91 methods. In addition, single-point calculations were made at the CCSD(T) level to analyze the role of electron correlation effects on the binding energies. It is found that high-order effects partially cancel leading to a good description at the second-order MP2 level. The changes in vibrational frequencies due to the complexation were examined. The  $\text{C}\equiv\text{N}$  stretch mode is found to shift towards the blue side by  $\sim 12\text{--}15\text{ cm}^{-1}$  in the case of  $\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}\cdots\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}\cdots\text{H}_2\text{O}$ . This type of blue shift, opposite to the expected red shift, has been analyzed by Hobza and Havlas [53]. All systems are found to be bound and the structures considered here are true energy minima. The best estimate obtained for the binding energy at the CCSD(T) level, after correcting for BSSE and ZPE difference, is 2.1, 2.8 and 3.3 kcal/mol for  $\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}\cdots\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}\cdots\text{H}_2\text{O}$  and  $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}\cdots\text{H}_2\text{O}$ , respectively.

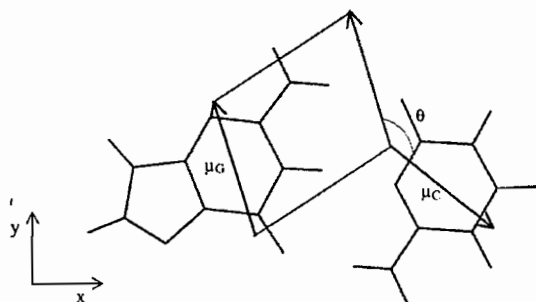


Fig. 3. Relative positions of the calculated dipole moments of guanine ( $\mu_G$ ) and cytosine ( $\mu_C$ ).  $\theta$  is the angle between the vectors.

The density-functional results are similar to the MP2 but the PW91 results are slightly higher.

The Gu–Cy pair has also been examined obtaining optimized geometries and binding energies using the HF and DFT methods. Of particular interest in this study is the contribution of polarization to the total dipole moment. It is found that the dipole moment of the complex Gu–Cy is  $\sim 20\%$  larger than the vector sum of the individual guanine and cytosine (in the corresponding geometries of the complex) after taking into account BSSE. This indicates that there is indeed a large reciprocal electrostatic polarization that contributes to the binding energy.

#### Acknowledgments

This work has been partially supported by the Brazilian agencies: CNPq and FAPESP.

#### References

- [1] C.C. Pimentel, A.L. McClellan, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 22 (1971) 347.
- [2] G.A. Jeffrey, W. Saenger, *Hydrogen Bonding in Biological Structures*, Springer, Berlin, 1991.
- [3] S. Scheiner, *Hydrogen Bonding: A Theoretical Perspective*, Oxford, New York, 1997.
- [4] S. Scheiner, T. Kar, Y. Gu, *J. Biol. Chem.* 276 (2001) 9832.
- [5] T. Steiner, W. Saenger, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 10146.
- [6] R. Biswas, M. Sundaralingam, *J. Mol. Biol.* 270 (1997) 511.
- [7] M. Brandl, K. Lindauer, M. Meyer, J. Sühnel, *Theor. Chem. Acc.* 101 (1999) 103.
- [8] D.T. Bong, T.D. Clark, J.R. Granja, M.R. Ghadiri, *Angew. Chem. Int. Ed.* 40 (2001) 988.
- [9] S. Portmann, A. Inauen, H.P. Lüthi, S. Leutwyler, *J. Chem. Phys.* 113 (2000) 9577.
- [10] J.D. Cruzan, L.B. Braly, K. Liu, M.G. Brown, J.G. Loeser, R.J. Saykally, *Science* 271 (1996) 59.
- [11] S.S. Xantheas, *J. Chem. Phys.* 100 (1994) 7523.
- [12] L. Rincón, R. Almeida, D. García-Aldea, H.D. Riega, *J. Chem. Phys.* 114 (2001) 5552.
- [13] R. Rivelino, S. Canuto, *J. Phys. Chem. A*, 105 (2001) 11260.
- [14] K. Coutinho, S. Canuto, *J. Chem. Phys.* 113 (2000) 9132.
- [15] K. Coutinho, N. Saavedra, S. Canuto, *J. Mol. Struct. (Theochem)* 466 (1999) 69.
- [16] T. Fox, N. Rösch, *Chem. Phys. Lett.* 191 (1992) 33.
- [17] R.R. Pappalardo, M. Reguero, M.A. Robb, M. Frish, *Chem. Phys. Lett.* 212 (1993) 12.
- [18] F.J. Luque, M. Bachs, C. Aleman, M. Orozco, *J. Comput. Chem.* 17 (1996) 806.

- [19] J. Gao, *J. Am. Chem. Soc.* 116 (1994) 9324.
- [20] A.H. DeVries, P.T. vanDuijnen, *Int. J. Quantum Chem.* 57 (1996) 1067.
- [21] A.H. DeVries, *Modelling-condensed-phase systems*, PhD Thesis, University Groningen, 1995.
- [22] M.A. Thompson, *J. Phys. Chem.* 100 (1995) 14492.
- [23] J.E. Del Bene, I. Shavitt, in: S. Scheiner (Ed.), *Intermolecular Interactions: From van der Waals to Strongly-Bound Complexes*, Wiley, Chichester, 1997.
- [24] K. Laasonen, M. Sprik, M. Parrinello, R. Car, *J. Chem. Phys.* 99 (1993) 9081.
- [25] S. Suhai, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 1172.
- [26] A. van der Vaart, V. Gogonea, S.L. Dixon, K.M. Merz, *J. Comput. Chem.* 21 (2000) 1494.
- [27] V. Gogonea, K.M. Merz, *J. Phys. Chem. A* 103 (1999) 5171.
- [28] M. Elstner, P. Hobza, T. Frauenheim, S. Suhai, E. Kaxiras, *J. Chem. Phys.* 114 (2001) 5149.
- [29] M. Meyer, T. Steinke, M. Brandl, J. Sühnel, *J. Comput. Chem.* 22 (2001) 109.
- [30] Y.J. Ye, L.L. Shen, *J. Comput. Chem.* 21 (2000) 1109.
- [31] A. van der Vaart, B.D. Bursulaya, C.L. Brooks III, K.M. Merz Jr., *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 9554.
- [32] D. Sánchez-Portal, P. Ordejón, E. Artacho, J.M. Soler, *Int. J. Quantum Chem.* 65 (1997) 453.
- [33] K. Raghavachari, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 42 (1991) 615.
- [34] R. Rivelino, S. Canuto, *Chem. Phys. Lett.* 322 (2000) 207.
- [35] R.G. Parr, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 34 (1983) 631.
- [36] C. Desfrancois, H. Abdoul-Carime, C.P. Schulz, J.P. Sherman, *Science* 269 (1995) 1707.
- [37] J.R. Damewood Jr., R.A. Kumpf, *J. Phys. Chem.* 91 (1987) 3449.
- [38] J.D. Watson, F.H.C. Crick, *Nature* 171 (1953) 737.
- [39] R.J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* 93 (1989) 1697.
- [40] J.P. Perdew, *Phys. Rev. B* 33 (1986) 8822.
- [41] A.D. Becke, *Phys. Rev. A* 38 (1988) 3098.
- [42] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 5648.
- [43] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Phys. Rev. B* 37 (1988) 785.
- [44] J.P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* 45 (1992) 13244.
- [45] J.P. Perdew, K. Burke, Y. Wang, *Phys. Rev. B* 54 (1996) 16533.
- [46] A. Heikkilä, M. Pettersson, J. Lundell, L. Khriachtchev, M. Räsänen, *J. Phys. Chem. A* 103 (1999) 2945.
- [47] A.T. Heikkilä, J. Lundell, *J. Phys. Chem. A* 104 (2000) 6637.
- [48] F.B. van Duijneveldt, J.G.C.M. van Duijneveldt-van de Rijdt, J.H. van Lenthe, *Chem. Rev.* 94 (1994) 1873.
- [49] S.F. Boys, F. Bernardi, *Mol. Phys.* 19 (1970) 553.
- [50] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, V.G. Zakrzewski, J.A. Montgomery, Jr., R.E. Stratmann, J.C. Burant, S. Dapprich, J.M. Millam, A.D. Daniels, K.N. Kudin, M.C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G.A. Petersson, P.Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J. Cioslowski, J.V. Ortiz, A.G. Baboul, B.B. Stefanov, G. Lui, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzales, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, J.L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E.S. Replogle, J.A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 1998.
- [51] H.S. Gutowski, T.C. Germann, J.D. Augspurger, C.E. Dykstra, *J. Chem. Phys.* 96 (1992) 5808.
- [52] S. Tsuzuki, H.P. Lüthi, *J. Chem. Phys.* 114 (2001) 3949.
- [53] P. Hobza, Z. Havlas, *Chem. Rev.* 100 (2000) 4253.
- [54] C.F. Guerra, F.M. Bickelhaupt, J.G. Snijders, E.J. Baerends, *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 4117.
- [55] J. Šponer, J. Leszczynski, P. Hobza, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 1965.
- [56] I.R. Gould, P.A. Kollman, *J. Am. Soc.* 116 (1994) 2493.
- [57] W. Saenger, *Principles of Nucleic Acid Structure*, Springer, New York, 1984.
- [58] I.K. Yanson, A.B. Teplitsky, L.F. Sukhodub, *Biopolymers* 18 (1979) 1149.
- [59] R. Santamaria, A. Vázquez, *J. Comput. Chem.* 15 (1994) 981.
- [60] J. Bertran, A. Oliva, L. Rodríguez-Santiago, M. Sodupe, *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 8159.
- [61] Z. Latajka, S. Scheiner, *J. Chem. Phys.* 87 (1987) 1194.
- [62] G. Karlström, A.J. Sadlej, *Theor. Chim. Acta* 61 (1982) 1.
- [63] L. Kurdi, E. Kochanski, G.H.F. Diercksen, *Chem. Phys.* 92 (1987) 92.

Regular article

# Rayleigh and Raman light scattering in hydrogen-bonded acetonitrile–water

Eduardo Rissi, Eudes E. Fileti, Sylvio Canuto

Instituto de Física, Universidade de São Paulo, CP 66318, 05315-970 São Paulo, SP, Brazil

Received: 3 September 2002 / Accepted: 30 April 2003 / Published online: 1 December 2003  
© Springer-Verlag 2003

**Abstract.** The structure, vibrational frequencies, light scattering activities and binding energies of  $\text{CH}_3\text{CN}\cdots\text{H}_2\text{O}$  are obtained from ab initio methods. The hydrogen  $\text{N}\cdots\text{H}$  bond distance is calculated as 2.06 Å, the dipole moment as 5.77 D and our best estimate for the binding energy is 3.5 kcal mol<sup>-1</sup> (14.7 kJ mol<sup>-1</sup>), after correcting for zero-point vibrations. The calculated average dipole polarizability is 39.67 au and the anisotropy is fairly large, corresponding to 21.78 au. The changes in intramolecular vibrational frequencies are analyzed. The scattering activities and depolarization of the Rayleigh and Raman light scattered are calculated. In the Raman case the depolarization due to the intense NC stretching vibration is increased by 20% after the hydrogen bond. For the OH symmetric stretch of water there is a large redshift of 75 cm<sup>-1</sup> and a great intensification of the Raman scattering activity by a factor of 2 and a considerable increase of the depolarization by a factor of nearly 4.

**Keywords:** Hydrogen bond – Acetonitrile – Infrared shift – Dipole polarizabilities – Light scattering

## Introduction

The study of the acetonitrile–water ( $\text{CH}_3\text{CN}\cdots\text{H}_2\text{O}$ ) system is very important for understanding binary mixtures [1] leading to powerful solvents with applications in chemistry and environment studies [2]. Acetonitrile–water ionic clusters play an important role in the terrestrial atmosphere [3] and  $\text{CH}_3\text{CN}$  is of great interest

in astrophysics [4, 5, 6, 7]. A more detailed understanding of the acetonitrile–water interaction should consider the important hydrogen-bond interaction. With the development of laser vaporization and jet cooling techniques the field of cluster physical chemistry has seen great advances [8, 9, 10] and hydrogen-bonded clusters have been produced [11, 12, 13]. Indeed, hydrogen-bonded  $\text{CH}_3\text{CN}\cdots\text{H}_2\text{O}$  clusters have been produced in supersonic beam experiments [14, 15]. In addition, the hydrogen bond is a topic of continuing interest in physics, chemistry and biology [11, 16, 17]. The hydrogen-bonded system  $\text{CH}_3\text{CN}\cdots\text{H}_2\text{O}$  has been of interest for many years and has been studied theoretically (at the Hartree–Fock, HF, level) [18], experimentally [14, 15] and its vibrational spectrum has been studied in inert matrices [19]. In a theoretical and experimental work, Desfrancois et al. [14] suggested two stable structures (Fig. 1), although they just observed the apparently stable one (Fig. 1a), with a calculated total dipole moment of 5.5 D. They suggested [14, 15] an isomer with a total dipole moment of 2.6 D, possibly being a second stable geometry. The identification of cluster structures is difficult to achieve directly and usually approaches rely on the comparison between theoretical and experimental spectral shifts. For closed-shell polar molecules a suitable procedure [14, 15] compares theoretical and experimental dipole moments. Hydrogen bonds can, however, be studied with a great variety of techniques and spectral shifts in the IR region is perhaps the most widely used technique. Despite its importance, accurate theoretical calculations of the acetonitrile–water system are still missing. In this work we use ab initio calculations to obtain the structure and spectrum of the  $\text{CH}_3\text{CN}\cdots\text{H}_2\text{O}$  complex. To contribute to the understanding of the experimental spectral changes we calculate the IR shifts upon complexation and the dipole moments of the complex and the separate moieties. The change in the depolarization ratio for both elastic (Rayleigh) and inelastic (Raman) light scattering is also of great interest. Hence, we calculate the dipole

From the Proceedings of the 28th Congreso de Químicos Teóricos de Expresión Latina (QUITEL 2002)

Correspondence to: S. Canuto  
e-mail: canuto@if.usp.br

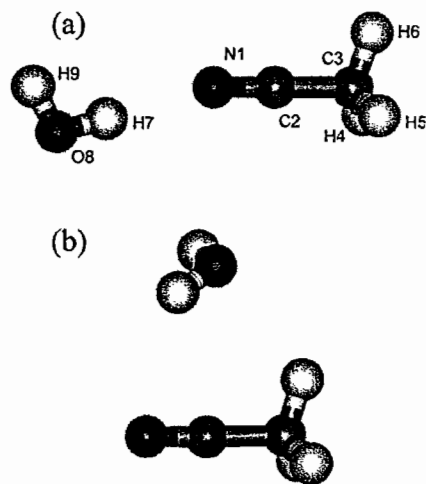


Fig. 1. Geometrical structures of the acetonitrile–water hydrogen-bonded complex

polarizability tensor, the polarizability derivatives with respect to the vibrational modes and the Rayleigh and Raman scattering activities and depolarizations of  $\text{CH}_3\text{CN}\cdots\text{H}_2\text{O}$  and compare the results with those obtained for the two isolated species. We also present an accurate estimate for the binding energy, using high-level *ab initio* calculations obtained at the coupled-cluster level with large basis sets and including corrections for basis set superposition and zero-point energy vibrations.

## Methods

Full geometry optimization was performed using four theoretical models: MP2/6-311++G(d,p), MP2/aug-cc-pVDZ, B3LYP/6-311++G(d,p) and B3P86/6-311++G(d,p). As usual, MP2 stands for second-order perturbation in the Møller–Plesset partitioning. The density functional theory (DFT) calculations use two of the most common gradient-corrected functionals: Becke's three-parameter hybrid functional combining the Lee–Yang–Parr correlation term [20, 21], namely B3LYP, and Becke's three-parameter hybrid functional with the Perdew correlation term [22], B3P86. These methods were used with the 6-311++G(d,p) and the aug-cc-pVDZ basis sets [23]. In all cases the rotational constants and dipole moments were calculated in the equilibrium geometries. These are the relevant parameters for characterization of geometrical structures using rotational spectroscopy. The calculation of the IR spectrum was performed for isolated water,  $\text{CH}_3\text{CN}$  and  $\text{CH}_3\text{CN}\cdots\text{H}_2\text{O}$ . Shifts in the vibrational frequencies upon complexation resulting in the formation of  $\text{CH}_3\text{CN}\cdots\text{H}_2\text{O}$  were also calculated. Particular attention is devoted to the most intense transitions and the CN and OH stretching vibrations. Additionally, the hydrogen binding energies for the complex were calculated and the contribution of the electron correlation effect was systematically analyzed. In these geometries we performed single-point calculations with many-body perturbation theory of second, third and fourth order and with quantum-chemical coupled-cluster theory with single and double excitations (CCSD) and single, double and partial triple excitations, CCSD(T) [24]. This allows a systematic analysis of the electron correlation contribution to the binding energy. Full counterpoise correction for the basis set superposition error (BSSE), as proposed by Boys and Bernardi [25], was taken into account for all the calculated binding energies. The depolarization ratios for Rayleigh and Raman scattering were calculated after obtaining the dipole polarizabilities (average and anisotropic)

and their derivatives at the correlated level using the consistent MP2/aug-cc-pVDZ level. All the calculations were performed with the Gaussian 98 program [26].

## Results

### Geometries, rotational constants and dipole moments

The structures obtained in this work are shown in Fig. 1. The structure in Fig. 1b has been obtained before at the HF level [18] and has been considered in experimental situations [15]. However the structures were found here to be unstable at higher levels of calculation. Indeed, using small basis sets [6-31G(d,p)] it was possible to get a stable minimum at the uncorrelated HF level and correlated levels such as MP2, B3LYP and B3P86. However, improvement of the theoretical model led invariably to an unbound structure. Using the MP2/6-31G(d,p) model we find that the complex is bound with an O–C(N) distance of 3.056 Å and a binding energy of only 2 kcal mol<sup>-1</sup> (after correcting for basis set superposition error and zero-point vibration corrections). The calculated total dipole moment for this complex is 2.43 D. The corresponding dipole moments calculated at the B3LYP/6-31G(d,p) and B3P86/6-31G(d,p) levels are 2.58 and 2.62 D. These are in good agreement with the value of 2.6 D inferred using theoretical multipolar development [14]. However, as this structure is found to be unstable after improvement of the theoretical model, we give it no further consideration. The structure in Fig. 1a is found to be a true stable minimum using all the theoretical levels considered here. To assess the results more critically the four different calculations for the geometry, rotational constants and dipole moments of the acetonitrile–water complex (Fig. 1a) and its moieties are shown in Table 1. Experimental values for the geometry of gaseous  $\text{CH}_3\text{CN}$  give the NC distance as 1.59 Å [27]. The DFT results give NC distances in good agreement with experiment. These are shorter than those obtained with MP2 and this is consistent with its triple-bond nature. However, all the theoretical methods agree that this NC distance decreases by 0.002 Å after hydrogen binding with water. In contrast, in water, as expected, the OH distance involved in the binding increases by 0.005–0.008 Å, depending on the theoretical model. The least increase is obtained with MP2/6-311++G(d,p) and the largest increase with B3P86/6-311++G(d,p). A consequence of the decrease in the NC distance will be a blueshift in the NC stretching vibration frequency as shown later.

After complexation the  $\text{CH}_3\text{CN}\cdots\text{H}_2\text{O}$  system still behaves as a nearly prolate rotor and the corresponding rotational constants are also given in Table 1. In polar clusters prepared by supersonic beam experiments, dipole moments are required to deduce structural information [15]; so the calculated dipole moments are also given in Table 1. The experimental result [28] of 1.86 D for the dipole moment of gas-phase water is well reproduced only in the MP2/aug-cc-pVDZ model.



**Table 1.** Optimized geometry of the  $\text{CH}_3\text{CN}\cdots\text{H}_2\text{O}$  complex in comparison with the isolated moieties. Refer to Fig. 1 for a definition of the atomic indices. *Dimer* stands for the complex  $\text{CH}_3\text{CN}\cdots\text{H}_2\text{O}$ . Distances in angstroms, angles in degrees, rotational constants in gigahertz and dipole moments in debyes

	MP2/6-311++G(d,p)			MP2/aug-cc-pVDZ			B3LYP/6-311++G(d,p)			B3P86/6-311++G(d,p)		
	$\text{CH}_3\text{CN}$	$\text{H}_2\text{O}$	Dimer	$\text{CH}_3\text{CN}$	$\text{H}_2\text{O}$	Dimer	$\text{CH}_3\text{CN}$	$\text{H}_2\text{O}$	Dimer	$\text{CH}_3\text{CN}$	$\text{H}_2\text{O}$	Dimer
$\text{N1} \equiv \text{C2}$	1.174		1.172	1.185		1.183	1.153		1.151	1.152		1.151
$\text{C2}-\text{C3}$	1.463		1.462	1.471		1.470	1.457		1.455	1.450		1.448
$\text{C3}-\text{H4}(5,6)$	1.092		1.091	1.099		1.099	1.092		1.092	1.091		1.091
$\text{C2}-\text{C3}-\text{H4}(5)$	109.9		109.8	109.9		109.7	110.2		110.0	110.1		110.0
$\text{C2}-\text{C3}-\text{H6}$	109.9		109.8	109.9		109.8	110.2		110.1	110.2		110.1
$\text{N1}-\text{H7}$			2.106			2.060			2.079			2.036
$\text{C2}-\text{N1}-\text{H7}$			162.9			169.7			167.3			167.4
$\text{O8}-\text{H7}$		0.960	0.965		0.966	0.972		0.962	0.968		0.960	0.968
$\text{O8}-\text{H9}$		0.960	0.959		0.966	0.965		0.962	0.961		0.960	0.959
$\text{H7}-\text{O8}-\text{H9}$		103.4	103.0		103.9	103.8		105.1	104.7		104.9	104.5
$I_A$	158.670		94.248	156.407		105.039	159.158		105.720	159.229		106.323
$I_B$	9.081		1.742	8.950		1.743	9.245		1.762	9.295		1.795
$I_C$	9.081		1.729	8.950		1.734	9.245		1.752	9.295		1.785
$\mu$	3.880	2.187	5.853	3.936	1.879	5.773	4.053	2.159	6.147	4.065	2.168	6.202

Similarly, the experimental value [29] of 3.96 D for gaseous  $\text{CH}_3\text{CN}$  is obtained as 3.94 D, in fairly good agreement. All DFT results for the dipole moments of water and  $\text{CH}_3\text{CN}$  are too large. The calculated dipole moment value of 5.77 D for the complex obtained at the MP2/aug-cc-pVDZ level is in good agreement with a previously inferred value of 5.5 D [14]. The present accuracy should be useful in the possible detection of this hydrogen-bonded complex.

#### Vibrational frequency shifts

The calculated vibrational frequencies for the separate molecules and the hydrogen-bonded complex are shown in Table 2. Acetonitrile has 12 vibrational modes corresponding in fact to eight active fundamentals: four non-degenerate ( $a_1$  symmetry) and four doubly degenerate ( $e$  symmetry) vibrational frequencies. After complexation the  $e$ -degenerate modes may split and all vibrational frequencies may shift. The magnitude of the shift may be used for characterization of the structure of the complex. As is well known, after hydrogen binding the symmetric ( $a_1$ ) and asymmetric ( $b_2$ ) vibrational frequencies of the water shift to the red, whereas the scissor ( $a_1$ ) mode in the region of  $1,600\text{ cm}^{-1}$  shifts towards the blue. The calculated results are in agreement with this qualitative picture, as seen in Table 2. The redshift of the OH stretching vibration is calculated to vary between  $-53$  and  $-101\text{ cm}^{-1}$ . The calculated shift at the MP2/aug-cc-pVDZ level is  $-74\text{ cm}^{-1}$ . For acetonitrile the largest shift is obtained for the intense NC stretching mode. All the theoretical models predict that this shift is toward the blue and that the magnitude varies between  $10$  and  $17\text{ cm}^{-1}$ . This calculated blueshift is in agreement with the decrease in the NC distance, after complexation, obtained theoretically and discussed in the previous section. Stretching vibrations of atoms involved in hydrogen bonds are normally shifted towards smaller vibrational frequencies

(redshift). IR blueshifts of stretching modes due to hydrogen bonds are attracting considerable attention after the studies of Hobza and Havlas [32].

#### Binding energies

The calculated results for the binding energies are shown in Table 3. All the results shown include counterpoise correction to BSSE. Two sets of single-point energy calculations were performed. One is CCSD(T)/6-311++G(d,p) using the geometry obtained previously with the MP2/6-311++G(d,p) method and the other is CCSD(T)/aug-cc-pVDZ using the geometry obtained with the MP2/aug-cc-pVDZ method. Intermediate results, like the incomplete and complete MP4 results, are useful to analyze the electron correlation effects in the binding energy. It can be noted that electron correlation effects are important; they increase the calculated binding energies with respect to the HF result. With the MP2/aug-cc-pVDZ model the binding energy is calculated as  $4.45\text{ kcal mol}^{-1}$ . This value is only slightly decreased after including higher-order electron correlation effects. At the highest level, CCSD(T), this value is decreased to  $4.23\text{ kcal mol}^{-1}$ . The MP2 results confirm that this is a good theoretical model for calculating binding energies of hydrogen-bonded systems [33, 34]. Of particular importance is the contribution of high-order triple excitation. At the fourth-order the triple excitation contribution, as derived from the difference between MP4 and SDQ-MP4, amounts to  $+0.25\text{ kcal mol}^{-1}$  in the binding energy. Including all triple excitations derived from the difference between CCSD(T) and CCSD gives a similar result of  $0.21\text{ kcal mol}^{-1}$ . Thus, most of the triple excitation contribution to the binding energy is obtained already in fourth order and the total effect of triple excitation is to increase the binding energy by around 5%. Table 3 also shows that single excitations contribute even less to the binding energy. In fourth order, single excitation is

Table 2. Calculated vibrational frequencies of the  $\text{CH}_3\text{CN}\cdots\text{H}_2\text{O}$  complex and assignment of the calculated frequencies of the monomers. All frequencies in reciprocal centimeters

Vibrational mode	Experimental	MP2/6-311++G(d,p)			MP2/aug-cc-pVDZ			B3P86/6-311++G(d,p)			B3LYP/6-311++G(d,p)		
		Acetonitrile <sup>a</sup>	H <sub>2</sub> O <sup>b</sup>	Dimer $\Delta\nu$	Acetonitrile	H <sub>2</sub> O	Dimer $\Delta\nu$	Acetonitrile	H <sub>2</sub> O	Dimer $\Delta\nu$	Acetonitrile	H <sub>2</sub> O	Dimer $\Delta\nu$
$\nu(e)$	362	354	356	+2	351	356	+5	384	387	382	385	+3	
$\nu(a_1)$	920	933	360	+6	931	360	+9	946	391	929	389	+7	
$\nu(e)$	1,042	1,070	937	+4	1,048	936	+5	1,053	951	1,061	933	+4	
$\nu(a_1)$	1,382	1,424	1,069	-1	1,049	1,048	0	1,053	1,053	1,062	1,061	0	
$\nu(e)$	1,448	1,500	1,070	0	1,391	1,049	0	1,401	1,401	1,062	1,062	0	
			1,497	-3	1,467	1,391	0	1,467	1,464	1,411	1,411	0	
			1,498	-2	-	1,465	-2	-	1,465	1,475	1,472	-3	
$\nu(a_1)$ scissor			1,662	+32	-	1,647	+25	-	1,633	-	-	-	
$\nu(a_1)$ NC stretch	2,267	2,211	2,223	+12	2,180	2,197	+17	2,378	1,603	2,363	1,632	+29	
$\nu(a_1)$	2,954	3,100	3,101	+1	3,088	3,090	+2	3,062	2,389	3,047	2,373	+10	
$\nu(e)$	3,009	3,194	3,197	+3	3,189	3,192	+3	3,142	3,064	3,117	3,049	+2	
$\nu(a_1)$ symmetric stretch			3,829	-53	-	3,730	-74	-	3,145	-	3,121	+4	
$\nu(b_2)$ asymmetric stretch			3,882		3,804	3,730		3,853	3,752	-	3,739	-79	
			3,999	-25	3,938	3,906	-32	3,962	3,931	3,923	3,894	-29	

<sup>a</sup>From Ref. [30] <sup>b</sup>From Ref. [31]

Table 3. Calculated binding energies (kcal/mol) and electron correlation effects in the hydrogen-bonded complex  $\text{CH}_3\text{CN}\cdots\text{H}_2\text{O}$ . All results were obtained at the optimized MP2 geometries indicated and include counterpoise correction to the basis set superposition error

Method	MP2/6-311++G(d,p)	MP2/aug-cc-pVDZ
HF	3.67	3.23
MP2	4.33	4.45
MP3	4.05	4.08
DQ-MP4	3.97	3.99
SDQ-MP4	4.03	4.08
MP4	4.19	4.33
CCSD	3.99	4.02
CCSD(T)	4.13	4.23

obtained as the difference between the SDQ-MP4 and DQ-MP4 results and contributes only 0.09 kcal mol<sup>-1</sup> using the aug-cc-pVDZ basis in the MP2/aug-cc-pVDZ optimized geometries, for instance. High-order single excitations are even smaller, as seen using the difference between CCSD and DQ-MP4 results. Again, using the MP2/aug-cc-pVDZ geometry and the aug-cc-pVDZ basis set this is only 0.03 kcal mol<sup>-1</sup>. This explains why MP2 is a good model for calculating binding energies of hydrogen-bonded systems. Similar results are obtained with the other theoretical models. The results obtained with DFT are slightly larger than those obtained with Møller-Plesset or coupled-cluster theories. The result for the binding energy using exclusively the B3LYP/6-311++G(d,p) method, for both geometry and energies, is 4.81 kcal mol<sup>-1</sup>. The result of 4.23 kcal mol<sup>-1</sup> obtained with MP2/aug-cc-pVDZ is in good agreement with the result of 4.18 kcal mol<sup>-1</sup> obtained in Ref. [14]. Overall, the BSSE amounts to a correction of less than 1.0 kcal mol<sup>-1</sup> in the binding energy with the correlated models, from MP2 to CCSD(T).

Before giving our best estimate for the binding energy, we should take into account the difference in zero-point vibrational energies. Using the harmonic approximation the calculated frequencies were obtained and are given in Table 2. Using these values we obtained a difference in zero-point vibrational energies of 1.31 kcal mol<sup>-1</sup>. However, although the intramolecular vibrations may be reasonably well described by the harmonic approximation, the intermolecular vibrations are largely anharmonic. Taking this into consideration, we estimate the difference in zero-point vibrational energies as 0.70 kcal mol<sup>-1</sup>. Using this result we give our best estimate of the binding energy of the hydrogen-bonded complex as 3.53 kcal mol<sup>-1</sup>. This result is obtained with the CCSD(T)/aug-cc-pVDZ single-point calculation performed in the MP2/aug-cc-pVDZ geometry and calculated frequencies.

#### Rayleigh and Raman scattering activities

Light scattering cross-section and depolarization are related to the anisotropy of the electronic polarization of

a molecular system. As the hydrogen-bond formation leads to a change in the anisotropy, it should lead to a corresponding change in the light depolarization. In the case of elastic Rayleigh scattering the degrees of depolarization of the light scattered at right angles to the direction of incidence for natural and plane-polarized light are given by [35, 36, 37, 38]

$$\sigma_n = 6(\Delta\alpha)^2 / [45\alpha^2 + 7(\Delta\alpha)^2]$$

and

$$\sigma_p = 3(\Delta\alpha)^2 / [45\alpha^2 + 4(\Delta\alpha)^2].$$

The average,  $\alpha$ , and anisotropic,  $\Delta\alpha$ , dipole polarizabilities are the invariants of the polarizability tensor and are obtained from

$$\alpha = (\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}) / 3$$

and

$$(\Delta\alpha)^2 = 1/2 [(\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^2 + (\alpha_{zz} - \alpha_{xx})^2] + 3(\alpha_{xy}^2 + \alpha_{xz}^2 + \alpha_{yz}^2).$$

The maximum value [35] of  $\sigma$  in the Rayleigh scattering corresponds to the most anisotropic case, corresponding to the extreme where  $\Delta\alpha = 3\alpha$ . In this case,  $\sigma_n^{\max} = 1/2$  and  $= 1/3$ . It is also of interest to obtain the depolarization for circularly polarized light. The light circularly polarized scattered backwards may have a component of circular polarization. The degree of reversal is given by [35]

$$\sigma_c = \sigma_n / (1 - \sigma_n).$$

It is easy to see that in this Rayleigh case  $\sigma_c^{\max}$  is 1. In the inelastic case of the Raman scattering in the same experimental setup the degree of depolarization is given by the same expressions but the derivative with respect to the vibrational mode should be taken. Hence, for the plane-polarized case one has

$$\sigma_p^{(v)} = 3(\Delta\alpha')^2 / [45(\alpha')^2 + 4(\Delta\alpha')^2],$$

where the prime indicates a derivative with respect to the  $\nu$  vibrational mode. We calculate the depolarization for all the fundamentals of  $\text{CH}_3\text{CN}$  both isolated and after hydrogen binding with water. In this case the value of  $\sigma_p^{\max}$  is 3/4. The cross-section for Raman scattering is completely determined by the scattering activity given by [35]

$$A_p = 45(\alpha')^2 + 7(\Delta\alpha')^2.$$

The change in depolarization is now reported for  $\text{CH}_3\text{CN}$  both isolated and after hydrogen binding with water. The result for the Rayleigh case and also the calculated polarizabilities are given in Table 4. The dipole polarizabilities of both  $\text{CH}_3\text{CN}$  and  $\text{H}_2\text{O}$  are found to be in good agreement with the experimental results. The average dipole polarizability of  $\text{CH}_3\text{CN} \cdots \text{H}_2\text{O}$ , as expected, is only slightly larger than the sum of the dipole polarizabilities of separated  $\text{CH}_3\text{CN}$  and  $\text{H}_2\text{O}$ . The change in the anisotropic polarizabilities of  $\text{CH}_3\text{CN}$  and  $\text{CH}_3\text{CN} \cdots \text{H}_2\text{O}$  and the increase in the average polarizabilities lead to the variation in the depolarization ratios as given in Table 4. In all cases the depolarization increases upon complexation. The calculated activities for the Raman scattering are given in Table 5. All eight active fundamentals of  $\text{CH}_3\text{CN}$  are considered, but in the case of the degenerate vibrations the depolarization has its maximum value of 3/4 as in this case the derivative of the dipole polarizability evaluated at the origin of the molecular vibration is zero. The largest cross-section for the inelastic scattered light transition is obtained for the CH symmetric mode in the region of  $3,090 \text{ cm}^{-1}$ ; however, for this vibration the depolarization for plane-polarized light is essentially zero and does not change after complexation. In this direction the most important vibrational mode associated with  $\text{CH}_3\text{CN}$  is the NC stretching mode. Its depolarization ratio changes from 0.17 to 0.20 after the hydrogen-bond formation. Another pronounced change in depolarization is obtained for the less intense CC stretching at the calculated frequency of  $930 \text{ cm}^{-1}$ . In this case the depolarization changes by a percentually large amount of 45%, from 0.07 to 0.10, but the absolute depolarization is smaller than that for the NC stretching and  $A_p$  is also smaller. These effects are more pronounced in the  $\text{H}_2\text{O}$  modes. It has been noted before [39] in the water dimer, at the HF level, that the symmetric OH donor vibration increases by nearly 2. The same situation is seen here, where we find a great intensification of the scattering activity for the symmetric stretch vibration of  $\text{H}_2\text{O}$  (Table 5). To make a comparison with the case of the hydrogen-bonded water dimer  $(\text{H}_2\text{O})_2$  we also calculated its scattering activity at the present MP2/aug-cc-pVDZ level. Starting from pure  $\text{H}_2\text{O}$ , the scattering activity of the OH stretching vibration ( $104.1 a_0^4/\text{amu}$ ) increases by 55% in the water dimer

Table 4. Calculated dipole polarizabilities, both average,  $\alpha$ , and anisotropic,  $\Delta\alpha$ , in atomic units, depolarization ratio for  $\text{CH}_3\text{CN}$  and  $\text{CH}_3\text{CN} \cdots \text{H}_2\text{O}$ . All calculations were made at the MP2/aug-cc-pVDZ level and the corresponding optimized geometries

Molecule	$\alpha^a$	$\Delta\alpha$	$\sigma_n$	$\sigma_p$	$\sigma_c$
$\text{H}_2\text{O}$	9.30	1.04	0.0017	0.0008	0.0017
$\text{CH}_3\text{CN}$	29.43	15.65	0.0361	0.0184	0.0375
$\text{CH}_3\text{CN} \cdots \text{H}_2\text{O}$	39.67	21.78	0.0384	0.0196	0.0399

<sup>a</sup>Experimental value [27] for the dipole polarizability of water is 9.80 au and for acetonitrile two values are reported, 29.72 and 30.27 au

**Table 5.** Calculated Raman activities  $A_p$  ( $a_0^4/\text{amu}$ ) and depolarization of plane-polarized light for  $\text{CH}_3\text{CN}$  and  $\text{CH}_3\text{CN}\cdots\text{H}_2\text{O}$ . All calculations were made at the MP2/aug-cc-pVDZ level and the corresponding optimized geometries

Vibrational mode	$\text{CH}_3\text{CN}$		$\text{H}_2\text{O}$		$\text{CH}_3\text{CN}\cdots\text{H}_2\text{O}_1$	
	$A_p$	$\sigma_p$	$A_p$	$\sigma_p$	$A_p$	$\sigma_p$
$\nu(1a_1)$	7.07	0.071	–	–	7.92	0.101
$\nu(2a_1)$	3.48	0.432	–	–	3.90	0.418
$\nu(3a_1)$ NC stretch	49.37	0.169	–	–	64.02	0.202
$\nu(4a_1)$	188.21	0.002	–	–	196.37	0.005
$\nu(1a_1)$ scissor	–	–	1.95	0.633	0.58	0.644
$\nu(2a_1)$ symmetric stretch	–	–	104.10	0.042	206.78	0.153
$\nu(1b_2)$ asymmetric stretch	–	–	24.17	0.750	40.94	0.484

$\text{H}_2\text{O}\cdots\text{H}_2\text{O}$  ( $161.6a_0^4/\text{amu}$ ) and increases by 99% ( $206.8a_0^4/\text{amu}$ ) in the case of  $\text{CH}_3\text{CN}\cdots\text{H}_2\text{O}$ . This is indicative of a stronger bond and corroborates the result for the frequency shift of  $-74\text{ cm}^{-1}$  calculated for the symmetric OH stretch in the vibrational spectrum. As to the depolarization ratio, we may note that it changes from a factor of nearly 4 from the free water (0.042) to the  $\text{CH}_3\text{CN}\cdots\text{H}_2\text{O}$  complex (0.153).

### Summary and conclusions

The hydrogen-bond interaction between acetonitrile and water,  $\text{CH}_3\text{CN}\cdots\text{H}_2\text{O}$ , has been analyzed by ab initio methods. Geometry optimization, vibrational frequencies, Rayleigh and Raman activities including light scattering depolarization and binding energies were considered. The geometries of the complex and of the separate moieties were calculated using different theoretical models. In all the models we found a shortening of the NC distance, leading to a blueshift of around  $15\text{ cm}^{-1}$  in the IR spectrum. The calculated hydrogen-bond N–H distance at the MP2/aug-cc-pVDZ level is  $2.06\text{ \AA}$ , with small variations between the results obtained using the different theoretical methods. The dipole moment of the complex  $\text{CH}_3\text{CN}\cdots\text{H}_2\text{O}$  is  $5.77\text{ D}$  in good agreement with the suggestion of Desfrancois et al. [14]. The binding energy was obtained using different theoretical models and the role of electron correlation effects was analyzed. Taking into account the BSSE and the difference in zero-point anharmonic vibrational energies our best estimate for the binding energy is  $3.53\text{ kcal mol}^{-1}$ , obtained with the CCSD(T)/aug-cc-pVDZ single-point calculation performed in the MP2/aug-cc-pVDZ geometry and calculated frequencies. Of particular interest here are the Rayleigh and Raman cross-section depolarization ratios. A light scattering analysis was made both for the elastic Rayleigh and for the inelastic Raman cases after calculation of the dipole polarizabilities and their corresponding derivatives with respect to the intramolecular vibrational modes, at the MP2/aug-cc-pVDZ level. The calculated average dipole polarizability is  $39.67\text{ au}$  and the anisotropy is fairly large, corresponding to  $21.78\text{ au}$ . The depolarization of the light scattered was then reported for the  $\text{CH}_3\text{CN}\cdots\text{H}_2\text{O}$  complex and the results were compared with the results obtained for the two separated moieties. It is noted that in the Raman case the depo-

larization due to the intense NC stretching vibration is increased by 20%. For the OH symmetric stretch of water there is a large redshift of  $75\text{ cm}^{-1}$  in the vibrational frequency and a great intensification of the Raman scattering activity: the cross-section increases by a factor of 2 and the depolarization by a factor of nearly 4.

*Acknowledgements.* This work was partially supported by CNPq and FAPESP (Brazil).

### References

- Shin DN, Wijnen JW, Engberts JBFN, Wakisaka A (2002) *J Phys Chem B* 106:6014
- Engberts JBFN, Blandamer MJ (2002) *J Chem Commun* 18:1701
- Plašil R, Glosik J, Zakouřil P (1999) *J Phys B At Mol Opt Phys* 32:3575
- Pratap P, Megeath ST, Bergin EA (1999) *Astrophys J* 517:799
- Kalenskii SV, Promislov VG, Alakoz AV, Winnberg A, Johansson LEB (2000) *Astron Astrophys* 354:1036
- Kalenskii SV, Promislov VG, Alakoz AV, Winnberg A, Johansson LEB (2000) *Astron Rep* 44:725
- Kim HD, Cho SH, Chung HS, Kim HR, Roh DG, Kim HG, Minh YC, Minn YK (2000) *Astrophys J Suppl Ser* 131:483
- Scoles G (ed) (1990) *The chemical physics of atomic and molecular clusters*. North-Holland, Amsterdam
- Bernstein ER (ed) (1990) *Atomic and molecular clusters*. Elsevier, Amsterdam
- Buckingham AD, Fowler PW, Hutson JM (1988) *Chem Rev* 88:963
- Scheiner S (1997) *Hydrogen bonding: a theoretical perspective*. Oxford University Press, Oxford
- Zwier TS (1996) *Annu Rev Phys Chem* 47:205
- Caminati W, Moreschini P, Favero PG (1998) *J Phys Chem A* 102:8097
- Desfrancois C, Abdoul-Carime H, Khelifa N, Schermann JP, Brenner V, Millie P (1995) *J Chem Phys* 102:4952
- Desfrancois C, Abdoul-Carime H, Schulz CP, Schermann JP (1995) *Science* 269:1707
- Smith DA (ed) (1994) *Modeling the hydrogen bond*. ACS symposium series 569. American Chemical Society, Washington, DC
- Malaspina T, Coutinho K, Canuto S (2002) *J Chem Phys* 117:1692
- Damewood JR, Kumpf RA (1987) *J Phys Chem* 91:3449
- Burneau A, Schriver L, Manceron L, Perchard JP (1985) *J Chim Phys PCB* 82:19
- Lee C, Yang W, Parr RG (1988) *Phys Rev B* 37:785
- Becke AD (1988) *Phys Rev A* 38:3098
- Perdew JP (1986) *Phys Rev B* 33:8822
- Wilson A, van Mourik T, Dunning TH Jr (1996) *J Mol Struct (THEOCHEM)* 388:339
- Raghavachari K (1991) *Annu Rev Phys Chem* 42:615
- Boys SF, Bernardi F (1970) *Mol Phys* 19:553

26. Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, Scuseria GE, Robb MA, Cheeseman JR, Zakrzewski VG, Montgomery JA Jr, Stratmann RE, Burant JC, Dapprich S, Millam JM, Daniels AD, Kudin KN, Strain MC, Farkas O, Tomasi J, Barone V, Cossi M, Cammi R, Mennucci B, Pomelli C, Adamo C, Clifford S, Ochterski J, Petersson GA, Ayala PY, Cui Q, Morokuma K, Malick DK, Rabuck AD, Raghavachari K, Foresman JB, Cioslowski J, Ortiz JV, Baboul AG, Stefanov BB, Liu G, Liashenko A, Piskorz P, Komaromi I, Gomperts R, Martin RL, Fox DJ, Keith T, Al-Laham MA, Peng CY, Nanayakkara A, Gonzalez C, Challacombe M, Gill PMW, Johnson B, Chen W, Wong MW, Andres JL, Gonzalez C, Head-Gordon M, Replogle ES, Pople JA (1998) Gaussian 98, revision A.7. Gaussian, Pittsburgh, PA
27. Lide DR (ed) (1992) Handbook of chemistry and physics, 73rd edn, CRC, Boca Raton, FL
28. Lovas FJ (1978) J Phys Chem Ref Data 7:1445
29. Christophorou LG, Christodoulides AA (1969) J Phys B At Mol Opt Phys 2:71
30. Koga Y, Kondo S, Saeki S, Person WB (1984) J Phys Chem 88:3152
31. Bentwood RM, Barnes A, Orville-Thomas W (1980) J Mol Spectrosc 84:391
32. Hobza P, Havlas Z (2000) Chem Rev 100:4253
33. Rivelino R, Canuto S (2000) Chem Phys Lett 322:207
34. Scheiner S, Kar T, Gu Y (2001) J Biol Chem 276:9832
35. Herzberg G (1945) Infrared and Raman spectra of polyatomic molecules. Van Nostrand, Princeton, NJ
36. Suzuki H (1979) Prog Theor Phys 62:936
37. Castro MA, Canuto S (1993) J Phys B 26:4301
38. Serrano A, Canuto S, Castro M (1999) J Mol Struct (THEO-CHEM) 489:29
39. Swanton DJ, Bacskay GB, Hush NS (1984) Chem Phys 83:69