



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE FÍSICA

Dissertação de Mestrado

**ESTUDO AB INITIO DA ESTRUTURA HIPERFINA
DE SISTEMAS MOLECULARES EM INTERAÇÃO
COM METAIS**

JOÃO PAULO CAVALCANTE OLIVEIRA

Salvador, 10 de Agosto de 2010.

Dissertação de Mestrado

**ESTUDO AB INITIO DA ESTRUTURA HIPERFINA
DE SISTEMAS MOLECULARES EM INTERAÇÃO
COM METAIS**

JOÃO PAULO CAVALCANTE OLIVEIRA

ORIENTADOR: Prof. Dr. Roberto Rivelino de M. Moreno

Salvador, 10 de Agosto de 2010.

RESUMO

Neste trabalho apresentamos um estudo da estrutura hiperfina de sistemas moleculares interagindo com metais, utilizando a Teoria do Funcional da Densidade (DFT). Inicialmente, realizamos cálculos das constantes de acoplamento hiperfino para dois isômeros estruturais do superóxido de lítio (LiO_2) no estado fundamental dubleto (i.e.; \tilde{X}^2A_2 e $^2\Pi$). Determinamos também, a estrutura geométrica, as frequências harmônicas e os momentos dipolares desses isômeros. Nossos resultados para a simetria 2A_2 são comparados com resultados experimentais de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR) em matrizes inertes contendo LiO_2 . Os parâmetros geométricos e os modos vibracionais calculados estão em bom acordo com os dados experimentais. Notamos que os valores calculados para as constantes isotrópicas apresentam uma forte dependência com a aproximação utilizada, e também com a geometria do sistema. Os resultados obtidos para a contribuição anisotrópica são menos sensíveis a mudanças do potencial de troca-correlação e do conjunto de funções-base. Analisamos também as propriedades dos complexos de HCN-Li (complexos I e II) e Li-HCN , em seus estados fundamentais dubleto. Comparamos os resultados obtidos para a estrutura hiperfina com dados experimentais de EPR disponíveis na literatura. Mostramos que alguns funcionais falham ao descrever as propriedades do complexo I. Finalmente, analisamos outros complexos de HCN com Li , Be , B , Na , Al e Ga , investigando como as contribuições do acoplamento hiperfino dos complexos variam para diferentes elementos. Em geral, observamos que não existe uma única aproximação da DFT que descreva precisamente os diferentes sistemas. Além disso, algumas metodologias não convergem para os resultados experimentais disponíveis. A escolha de uma base apropriada é fundamental para este tipo de cálculo. Utilizamos a Teoria de Perturbação de Møller-Plesset como referência para os resultados obtidos com a DFT.

ABSTRACT

In this work we present a study of the hyperfine structure of molecular complexes containing metals, by using the Density Functional Theory (DFT). First, we have performed systematic calculations of the hyperfine coupling constants of lithium superoxide (LiO_2) isomers in the doublet electronic ground states (i.e.; \tilde{X}^2A_2 e $^2\Pi$). Also, we have determined structure, harmonic frequencies, and dipole moments of these structural isomers. Our results for the 2A_2 symmetry are compared with experimental results of Electron Spin Resonance (EPR) in inert matrices containing LiO_2 . Calculated geometric parameters and vibrational frequencies are in good agreement with the experimental data. We observe that the values calculated for the isotropic constants are strongly dependent on the utilized approximation, as well as on the geometry of the system. On the other hand, results obtained for the anisotropic contributions are less sensitive to the change of the correlation-exchange potential and basis set. We have also analyzed the properties of the HCN-Li complexes (complexes I and II) and Li-HCN within the doublet ground states. We have compared our results for the hyperfine structure with available EPR experimental data. We show that some functionals fail to describe the properties of complex I. Finally, we have analyzed other complexes of HCN interacting with Li, Be, B, Na, Al, and Ga, investigating how the hyperfine coupling constants change to distinct elements. In general, we have observed that there is no a unique functional capable to describe accurately different systems. Furthermore, some DFT methodologies do not converge to the experimental values. Also, the choice of a proper basis set is important to these calculations. We have employed the Møller-Plesset Perturbation Theory as a reference for analyzing the performance of the DFT results.

SUMÁRIO

CAPÍTULO I	7
1.0 INTRODUÇÃO	7
CAPÍTULO II	10
2.1 PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DE MOLÉCULAS	10
2.1.1 MOMENTOS MAGNÉTICOS	10
2.1.2 O HAMILTONIANO PERTURBADO	13
2.1.3 ACOPLAMENTOS SPIN-SPIN	15
2.1.4 INTERAÇÕES HIPERFINAS MAGNÉTICAS	17
CAPÍTULO III	20
3.1 ESTRUTURA MOLECULAR	20
3.2 APROXIMAÇÃO DE BORN-OPPENHEIMER	21
3.3 APROXIMAÇÃO HARTREE FOCK	24
3.4 CORRELAÇÃO ELETRÔNICA	26
3.5 TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE	27
3.5.1 MÉTODO DE KOHN-SHAM	28
3.5.2 APROXIMAÇÕES PARA O FUNCIONAL DE TROCA E CORRELAÇÃO	32
3.6 FUNÇÕES DE BASE	34
3.6.1 ORBITAIS TIPO GAUSSIANOS	34
3.7 PEQUENOS TERMOS NO HAMILTONIANO: PROPRIEDADES ESTÁTICAS	36
CAPÍTULO IV - RESULTADOS	40
4.1 SUPERÓXIDO DE LÍCIO	40
4.1.1- GEOMETRIA E VIBRAÇÃO DOS ISÔMEROS DE LiO_2 ($C_{\infty v}$ E C_{2v})	40
4.1.2- DISSOCIAÇÃO E ENERGIAS RELATIVAS	46
4.1.3- ESTRUTURA HIPERFINA	47
4.2- COMPLEXOS DE HCN-LI E LI-HCN	51
4.2.1- GEOMETRIA DOS COMPLEXOS DE HCN-LI E LI-HCN.	52
4.2.2- ENERGIA DE DISSOCIAÇÃO RELATIVA DE ISÔMEROS DE HCN-LI	55
4.2.3- ESTRUTURA HIPERFINA DOS COMPLEXOS (I E II) DE HCN-LI	59
4.2.4- COMPLEXO DE LI-HCN	62
4.3-COMPLEXOS DE HCN-ME (ME = LI, BE, B, AL, GA)	67
CAPÍTULO V - CONCLUSÃO	71
5.1 CONCLUSÕES	71

BIBLIOGRAFIA	73
APÊNDICE A	76
APÊNDICE B	80

Capítulo I

1.1 Introdução

Cálculos de propriedades eletrônicas de sistemas paramagnéticos são fundamentais para a compreensão da estrutura e da dinâmica de radicais livres [1-3], de complexos organometálicos [4-6] e de sistemas bioinorgânicos [7]. Entretanto, apesar dos avanços dos métodos computacionais de estrutura eletrônica nos últimos anos [8, 9], os cálculos de propriedades magnéticas de sistemas paramagnéticos continuam em constante evolução [10-11]. As técnicas usuais que permitem uma descrição apropriada desses sistemas são baseadas na ressonância de spin eletrônico (ESR¹ ou EPR²) e/ou na ressonância magnética nuclear (NMR³). Portanto, dentre os acoplamentos mais importantes nos sistemas paramagnéticos estão as interações entre o spin nuclear e o spin eletrônico; também designadas de interações hiperfinas [10]. O cálculo dessas interações permite uma compreensão minuciosa das propriedades estruturais de sistemas paramagnéticos, além de permitir uma comparação direta com os dados experimentais de espectroscopia EPR.

No âmbito teórico, a descrição precisa das propriedades eletrônicas de sistemas paramagnéticos requer um tratamento adequado da correlação eletrônica e da polarização de spin (no caso de sistemas estendidos) ou na multiplicidade do spin (no caso de complexos moleculares). Normalmente quando se estuda pequenos agregados moleculares a estratégia mais comum envolve cálculos da teoria de perturbação [8, 12]. Contudo, esta técnica deve ser empregada cuidadosamente [13-15], pois pode apresentar falhas dependendo da natureza do sistema, além de apresentar um alto custo computacional. Por outro lado, quando se estuda sistemas relativamente grandes ou estendidos, trabalhos recentes vêm empregando a teoria do funcional da densidade (DFT⁴) [16] que fornece uma precisão química aceitável.

¹ ESR, do inglês *Electron Spin Resonance*.

² EPR, do inglês, *Electron Paramagnetic Resonance*.

³ NMR, do inglês, *Nuclear Magnetic Resonance*.

⁴ DFT, do inglês, *Density Functional Theory*

Nesta dissertação, apresentamos um estudo sistemático das interações hiperfinas de sistemas moleculares (O_2 e HCN) interagindo com alguns metais (Li, Be, Na, Al e Ga) e com o boro (B). Determinamos diferentes estruturas para estes complexos e verificamos os mínimos de energia via cálculos das frequências vibracionais. Adicionalmente, calculamos as constantes rotacionais e os momentos dipolares desses sistemas. Nossos resultados também são comparados com dados experimentais disponíveis para alguns dos sistemas estudados.

Inicialmente, apresentamos uma investigação extensiva da estrutura hiperfina de isômeros estruturais de LiO_2 (C_{2v} e $C_{\infty v}$), no estado fundamental dubleto [17], usando a DFT com diferentes funcionais e funções-base gaussianas. O sistema LiO_2 (C_{2v}) foi investigado experimentalmente [18-23], porém, resultados teóricos precisos não foram estabelecidos para as constantes de acoplamento hiperfino. Por este motivo, apresentamos uma investigação sistemática dos parâmetros estruturais, momentos dipolares e das interações hiperfinas, comparando com resultados experimentais disponíveis. Mostramos que alguns funcionais falham na descrição simultânea de propriedades estruturais e hiperfinas. Nossos resultados obtidos com a DFT também foram comparados com métodos perturbativos de Møller-Plesset [8, 12].

Seguindo uma análise similar, nos dedicamos ao estudo das interações hiperfinas de metais com o cianeto de hidrogênio (HCN). Investigamos dois complexos: I (tipo van der Waals) e II (tipo iônico) de HCN-Li no estado fundamental dubleto, observados experimentalmente via EPR [24]. Para estes complexos, nossos resultados obtidos com diferentes aproximações da DFT e métodos perturbativos, foram comparados com resultados experimentais das componentes do tensor de acoplamento hiperfino. Mostramos que as aproximações utilizadas na DFT também apresentam problemas ao descrever as propriedades do complexo I de HCN-Li. Por exemplo, alguns funcionais não predizem corretamente os mínimos de energia do sistema. Verificamos também que é necessário introduzir ordens mais elevadas na teoria de perturbação para descrever corretamente a estabilidade relativa dos complexos.

Obtivemos um complexo de Li-HCN, onde o Li se liga fracamente a molécula de HCN. Determinamos a estrutura, as propriedades eletrônicas, bem com a estrutura hiperfina

do sistema, com o objetivo de caracterizá-lo. Comparamos nossos resultados para o Li-HCN com o valor experimental obtido para o Li isolado [24]. É possível que em experimentos de matrizes inertes estruturas como o Li-HCN possam surgir como impurezas. No caso do HCN-Li, por exemplo, sabe-se que existe um efeito de diferentes sítios na matriz inerte observado no espectro EPR [25].

Finalmente, analisamos outros complexos do tipo HCN-Me (Me = Li, Na, Be, B, Al e Ga). Determinamos suas estruturas, espectro vibracional e estudamos a dependência dos termos de acoplamento hiperfino com o número atômico e com a natureza do elemento envolvido. Este estudo, além de fornecer uma descrição sistemática dos sistemas propostos, permite a identificação de metodologias eficientes para a descrição de pequenos agregados metálicos interagindo com moléculas orgânicas de interesse biológico.

Capítulo II

2.1 Propriedades Magnéticas de Moléculas

Uma perturbação de origem magnética induz uma corrente eletrônica na estrutura molecular [26]. Esta corrente induzida produz um campo magnético, modificando a densidade de fluxo magnético do material. Se a densidade de fluxo é aumentada a substância é classificada como paramagnética. Por outro lado, se a densidade de fluxo é diminuída a substância é diamagnética. Em moléculas com elétrons desemparelhados (espécies paramagnéticas), os spins podem interagir com as correntes induzidas pelo campo aplicado, originando uma ressonância eletrônica de spin [27, 28] (ESR ou EPR). Similarmente, um núcleo magnético pode interagir com a corrente eletrônica induzida. Estas interações são responsáveis pelo deslocamento químico da ressonância magnética nuclear (NMR). O próprio spin nuclear pode produzir correntes eletrônicas em uma molécula. Assim, a interação desta corrente induzida pelo núcleo com outro núcleo magnético é responsável para a estrutura fina na NMR.

Discutiremos a seguir algumas propriedades magnéticas de moléculas, que são importantes para o entendimento das espectroscopias ESR e NMR. Apresentaremos de forma geral os efeitos da interação de um sistema molecular com um campo magnético estático. Enfatizaremos, entretanto, apenas os acoplamentos hiperfinos, objeto de estudo do nosso trabalho.

2.1.1 Momentos magnéticos

Os núcleos dos átomos são sistemas formados de muitas partículas, prótons e nêutrons acoplados por forças nucleares, possuindo um momento angular de spin \mathbf{J} . Associado a esse momento angular existe um momento magnético nuclear $\boldsymbol{\mu}_n$, relacionados por [29]

$$\boldsymbol{\mu}_n = \gamma \mathbf{J}, \quad (2.1)$$

sendo γ um parâmetro característico de cada espécie atômica. Chamado razão giromagnética. Podemos definir o operador de spin adimensional I através da relação

$$\mathbf{J} = \hbar \mathbf{I} \quad (2.2)$$

Os autovalores do operador I são dados por $I(I+1)$, podendo ser I um número positivo inteiro ou semi-inteiro que representa o número quântico de spin nuclear. As projeções do momento angular I em relação a um eixo de quantização são determinadas pelos possíveis valores que o número quântico magnético m_I pode assumir:

$$m_I = I, I-1, I-2, \dots -I.$$

Existem $2I+1$ valores para essas projeções.

O momento magnético nuclear pode ser expresso na forma alternativa

$$\boldsymbol{\mu}_n = g_n \beta_n \mathbf{I} \quad (2.3)$$

onde g_n é uma constante adimensional, chamada de fator g nuclear; $\beta_n = \frac{e\hbar}{2m_p c}$ é chamado de magnéton nuclear de Bohr. As constantes e e m_p são respectivamente, a carga e a massa do próton, e c é a velocidade da luz.

Para o momento eletrônico $\boldsymbol{\mu}_e$, procedemos de forma semelhante e o número quântico de spin pode assumir $2S+1$ valores para as projeções, isto é:

$$m_S = S, S-1, S-2, \dots -S,$$

onde S é o número quântico de spin eletrônico. O momento magnético eletrônico, $\boldsymbol{\mu}_e$, fica dado por

$$\boldsymbol{\mu}_e = g_e \beta_e \mathbf{S} \quad (2.4)$$

onde g_e é uma constante adimensional, chamada de fator g eletrônico; $\beta_e = -\frac{e\hbar}{2m_e c}$ é chamado de magnéton eletrônico de Bohr. As constantes e e m_e são respectivamente, a carga e a massa do elétron.

Uma molécula pode possuir um momento dipolar magnético permanente $\boldsymbol{\mu}_e$ e pode também adquirir uma contribuição para seu momento magnético total em virtude da aplicação de um campo magnético \mathbf{B} e sua magnetizabilidade. No caso macroscópico, a

maioria das amostras, quando sujeitas a um campo magnético forte \mathbf{H} adquire uma magnetização

$$\mathbf{M} = \chi \mathbf{H}, \quad (2.5)$$

onde a quantidade adimensional χ é a susceptibilidade magnética. A indução magnética é dado por

$$\mathbf{B} = \mu \mathbf{H}, \quad (2.6)$$

que depende da intensidade do campo magnético aplicado, onde μ é a permeabilidade magnética do meio. Supondo que a indução magnética seja paralela ao campo de indução, expressamos em termos de grandezas escalares.

A permeabilidade magnética μ é expressa normalmente em termos da permeabilidade no vácuo $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ NA}^2$,

$$\mu = \mu_r \mu_0, \quad (2.7)$$

onde μ_r é a permeabilidade relativa do meio. A indução magnética pode ser escrita como uma contribuição do campo aplicado $B = \mu_0 H$ somado com uma correção dada pela a magnetização induzida pelo campo, ou seja:

$$B = \mu_0 (H + M) = \mu_0 (1 + \chi) H \quad (2.8)$$

Segue que:

$$\mu_r = 1 + \chi \quad (2.9)$$

Se a susceptibilidade magnética χ é menor do que zero, a magnetização se opõe ao campo aplicado e a indução magnética no o meio é mais baixo do que no vácuo; tais materiais são classificados como diamagnéticos. Quando χ é maior do que zero, a magnetização é adicionada ao campo aplicado, aumentando assim a indução magnética dentro do material. Os materiais com este comportamento são classificados como paramagnéticos.

O valor do momento magnético permanente pode ser estimado facilmente quando existe paramagnetismo somente devido ao spin do elétron. Se o número quântico de spin é S , podemos aproximar o momento magnético de spin por

$$\mu_s^2 = S(S+1)g_e^2 \mu_B^2 \quad (2.10)$$

2.1.2 O Hamiltoniano Perturbado

O Hamiltoniano para um elétron submetido a uma energia potencial V depende apenas da posição e é dado por [26]

$$H^{(0)} = \frac{p^2}{2m_e} + V \quad (2.11)$$

Na presença de um campo magnético externo descrito pelo potencial vetor \mathbf{A} , o operador momento \mathbf{p} é substituído por $(\mathbf{p} + e\mathbf{A})$. Contudo, no calibre de Coulomb $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$, o quadrado do operador momento linear é dado por

$$p^2 = (\mathbf{p} + e\mathbf{A}) \cdot (\mathbf{p} + e\mathbf{A}) = p^2 + 2e\mathbf{A} \cdot \mathbf{p} + e^2 A^2, \quad (2.12)$$

e o Hamiltoniano na presença do campo externo \mathbf{B} torna-se

$$H = \frac{p^2}{2m_e} + V + \frac{e}{m_e} \mathbf{A} \cdot \mathbf{p} + \left(\frac{e^2}{2m_e} \right) A^2 \quad (2.13)$$

Este Hamiltoniano difere do original por dois termos: um dependente de \mathbf{A} e outro dependente de A^2 . Podemos então separar o Hamiltoniano como

$$H = H^{(0)} + H^{(1)} + H^{(2)}$$

A perturbação é dada por

$$H^{(1)} = \frac{e}{m_e} \mathbf{A} \cdot \mathbf{p} \text{ e } H^{(2)} = \left(\frac{e^2}{2m_e} \right) A^2 \quad (2.14)$$

Substituindo a expressão para o potencial vetor de um campo magnético constante, $\mathbf{A} = \frac{\mathbf{B} \times \mathbf{r}}{2}$, obtemos a forma familiar para o termo de primeira ordem

$$H^{(1)} = \frac{e}{2m_e} \mathbf{B} \times \mathbf{r} \cdot \mathbf{p} = \frac{e}{2m_e} \mathbf{B} \cdot \mathbf{r} \times \mathbf{p} = \frac{e}{2m_e} \mathbf{B} \cdot \mathbf{L} \quad (2.15)$$

Identificando a razão giromagnética eletrônica $\gamma_e = -\frac{e}{2m_e}$, podemos reescrever a eq. (2.15) como:

$$H^{(1)} = -\gamma_e \mathbf{B} \cdot \mathbf{L} = -\gamma_e \mathbf{B} \cdot \boldsymbol{\mu}_e \quad (2.16)$$

O termo da perturbação de segunda ordem do Hamiltoniano pode ser expresso de forma simples, quando se considera um campo magnético uniforme aplicado. Supondo o campo na direção \hat{z} , encontramos:

$$H^{(2)} = \left(\frac{e^2}{8m_e} \right) \{ B^2 r^2 - (\mathbf{B} \cdot \mathbf{r})^2 \} \quad (2.17)$$

As correntes induzidas pelo campo magnético estático \mathbf{B} aplicado, modificam o campo local, \mathbf{B}_{local} , dando origem ao deslocamento químico. Na NMR os termos encontrados são de blindagem magnética σ , definida através de

$$\mathbf{B}_{local} = \mathbf{B} - \sigma \mathbf{B} \quad (2.18)$$

O campo local é dado por

$$\mathbf{B}_{local} = \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right) \int \frac{\mathbf{r} \times \mathbf{j}}{r^3} d\tau, \quad (2.19)$$

onde a densidade de corrente tem origem paramagnética \mathbf{j}^p e diamagnética \mathbf{j}^d . As contribuições paramagnética e diamagnética para o deslocamento químico tem as formas

$$\sigma^p = - \frac{e^2 \mu_0 \hbar^2}{6\pi m_e^2 \Delta E} \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle \quad (2.20a)$$

$$\sigma^d = - \frac{e^2 \mu_0}{12\pi m_e^2 R \Delta E} \left\langle \frac{1}{r} \right\rangle \quad (2.20b)$$

Na espectroscopia ESR (EPR) o valor de g tem um papel semelhante à constante de blindagem magnética em NMR, isso é, porque a presença de campos locais induzidos por um campo aplicado modifica o valor da interação de $-g_e \gamma_e \mathbf{S} \cdot \mathbf{B}$ para

$$H^{(Spin)} = -g \gamma_e \mathbf{S} \cdot \mathbf{B} \quad (2.21)$$

O Hamiltoniano de spin efetivo para um sistema molecular, sujeito a um campo externo, considerando todos operadores de spin eletrônico, tem a forma

$$H^{(Spin)} = -g_e \gamma_e \mathbf{S} \cdot \mathbf{B} + \lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} - \gamma_e \mathbf{L} \cdot \mathbf{B}. \quad (2.22)$$

O primeiro e terceiro termo da eq. (2.22) explicitam os efeitos do campo aplicado no spin e no momento angular orbital, e o segundo termo é o acoplamento spin-órbita. O Hamiltoniano de spin absorve os efeitos dos segundo e terceiro termo em um único

parâmetro, o parâmetro g . Considerando as correções de primeira e segunda ordem para o Hamiltoniano com spin, considerando $\mathbf{B} = B\hat{z}$ obtemos:

$$H^{(Spin)} = H_1^{Spin} + H_2^{Spin} + \dots \quad (2.23)$$

$$= -g_e \gamma_e B S_z + 2\gamma_e \lambda \left(\sum_n \frac{L_{z;0n} L_{z;n0}}{\Delta E_{n0}} \right) \quad (2.24)$$

$$= -g_{zz} \gamma_e B S_z \quad (2.25)$$

com $g_{zz} = g_e - 2\lambda \left(\sum_n \frac{L_{z;0n} L_{z;n0}}{\Delta E_{n0}} \right)$.

A seguir, consideramos os acoplamentos entre as partículas com spin. Enfatizamos o acoplamento devido ao spin nuclear e spin eletrônico de sistemas paramagnéticos, responsável pela interação hiperfina nos espectros de ESR/NMR.

2.1.3 Acoplamentos Spin-Spin

Há três tipos de acoplamentos spin-spin em moléculas que devemos considerar:

- i) Acoplamento elétron-elétron, que produz a estrutura fina dos espectros de ESR de estados tripletos.
- ii) Acoplamento elétron-núcleo, responsável pela estrutura hiperfina dos espectros eletrônicos da ESR
- iii) Acoplamento núcleo-núcleo, responsável pela estrutura fina dos espectros NMR.

No acoplamento elétron-elétron, o mecanismo de interação mais importante para tratar a interação entre os spins eletrônicos é considerar uma interação direta entre seus momentos magnéticos. Considerando que os spins são orientados ao longo da direção \hat{z} , escrevemos de forma simplificada o Hamiltoniano dessa interação como:

$$H = - \left(\frac{\mu_0 g_e^2 \gamma_e^2}{4\pi r^3} \right) (1 - 3 \cos^2 \theta) S_{1z} S_{2z} \quad (2.26)$$

onde r é a distancias entre os elétrons. A energia da interação tem a forma

$$E = -\left(\frac{\mu_0 g_e^2 \gamma_e^2}{4\pi r^3}\right)(1 - 3 \cos^2 \theta) m_{s1} m_{s2} \quad (2.27)$$

No acoplamento spin-spin nuclear, o Hamiltoniano de interação para dois núcleos tem a forma:

$$H^{(1)} = -\frac{2}{3} \mu_0 g_e \gamma_e \left\{ \gamma_A \sum_i \mathbf{I}_A \cdot \mathbf{S}_i \delta(\mathbf{r}_{iA}) + \gamma_B \sum_i \mathbf{I}_B \cdot \mathbf{S}_i \delta(\mathbf{r}_{iB}) \right\}, \quad (2.28)$$

onde a soma em i é sobre todos os elétrons na molécula e \mathbf{r}_{iA} é a distancia do elétron ao núcleo A (definido de forma semelhante para o núcleo B). Para simplificar a notação, escrevemos:

$$\mathbf{A} = \sum_i \mathbf{I}_A \cdot \mathbf{S}_i \delta(\mathbf{r}_{iA}) \text{ e } \mathbf{B} = \sum_i \mathbf{I}_B \cdot \mathbf{S}_i \delta(\mathbf{r}_{iB}) \quad (2.29)$$

A correção de primeira ordem é nula já que o valor esperado do operador de spin eletrônico de uma molécula no estado singleto é zero. A contribuição de segunda ordem para o operador de spin tem a forma

$$H^{(spin)} = -\frac{8}{9} \mu_0^2 g_e^2 \gamma_e^2 \gamma_A \gamma_B \left\{ \sum_i \frac{\mathbf{I}_A \cdot \langle 0 | \mathbf{A} | n \rangle \langle n | \mathbf{B} | 0 \rangle \mathbf{I}_B}{E_n - E_0} \right\} \quad (2.30)$$

Reescrevendo a eq. (2.30) em termos da eq. (2.29), tem-se

$$H^{(spin)} = J \mathbf{I}_A \cdot \mathbf{I}_B \quad (2.31)$$

com

$$J = -\frac{8}{9} \mu_0^2 g_e^2 \gamma_e^2 \gamma_A \gamma_B \left\{ \sum_i \frac{\langle 0 | \mathbf{A} | n \rangle \langle n | \mathbf{B} | 0 \rangle}{E_n - E_0} \right\} \quad (2.32)$$

sendo a constante de acoplamento spin-spin nuclear.

2.1.4 Interações Hiperfinas

O termo interação hiperfinas, denota toda a interação entre elétrons e núcleos. As interações hiperfinas magnéticas incluem assim os termos de interação entre o momento de dipolo magnético nuclear e eletrônico.

Há dois tipos de interação magnética entre o elétron e o spin nuclear. Um é uma interação dipolar direta entre os dois momentos magnéticos (SD). O Hamiltoniano descrevendo esta interação possui a forma conhecida

$$H_{hf} = \left(\frac{\mu_0 g_e \gamma_e \gamma_N}{4\pi r^3} \right) \left(\mathbf{S} \cdot \mathbf{I} - \frac{3(\mathbf{S} \cdot \mathbf{r})(\mathbf{r} \cdot \mathbf{I})}{r^2} \right), \quad (2.33)$$

sendo \vec{r} a distância elétron-núcleo

O segundo mecanismo que vamos considerar da interação hiperfina é o termo de contato de Fermi. Esse termo se origina ao considerar a aproximação dipolar puntiforme para descrever o campo magnético gerado pelo núcleo. Na realidade, o núcleo tem uma extensão finita, e pode ser tratado como um dipolo puntiforme, somente quando o ponto de observação for muito maior que as dimensões nucleares. Esta aproximação é válida para orbitais p , d , f onde o elétron tem uma probabilidade nula de ser encontrado na posição nuclear. Entretanto, nos orbitais do tipo s , os elétrons podem ser encontrados na posição do núcleo, e conseqüentemente a aproximação dipolar puntiforme torna-se fisicamente inaceitável. Observe que neste caso há um campo médio não nulo, ilustrado na Figura 2.1, implicando um novo termo para o Hamiltoniano

$$H_{hf} = -\frac{2}{3} g_e \gamma_e \gamma_N \mu_0 \delta(\vec{r}_N) \mathbf{S} \cdot \mathbf{I}, \quad (2.34)$$

onde $\delta(\vec{r}_N)$ é uma função delta centrada na posição nuclear. Uma boa descrição das funções-base do tipo s é importante para descrever o termo de contato de Fermi. Para a correção de primeira ordem para a energia, nos temos

$$\begin{aligned}
E^{(1)} &= -\frac{2}{3} g_e \gamma_e \gamma_N \mu_0 |\Psi(0)|^2 \langle 0 | \mathbf{S} \cdot \mathbf{I} | 0 \rangle \\
&= -\frac{2}{3} g_e \gamma_e \gamma_N \mu_0 |\Psi(0)|^2 m_s m_l \hbar^2
\end{aligned} \tag{2.35}$$

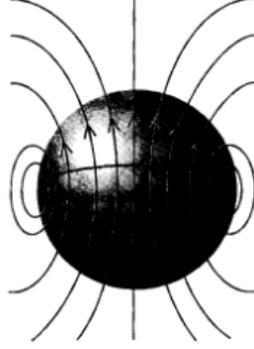


Figura 2.1: Linhas de força do campo magnético produzido no núcleo

onde $|\Psi(0)|^2$ é a densidade de probabilidade de encontrar o elétron na posição nuclear, no estado de spin $|0\rangle$. Considerando um campo externo forte, onde somente consideramos as componentes z do spin, temos para o Hamiltoniano hiperfino:

$$H_{hf} = -\frac{2}{3} g_e \gamma_e \gamma_N \mu_0 |\Psi(0)|^2 S_z I_z \hbar^2 \tag{2.36}$$

A partir deste ponto, podemos adicionar a contribuição da interação hiperfina no Hamiltoniano de spin, assim, a eq. (2.21) se transforma em

$$H^{(spin)} = -g\gamma_e B S_z - A S_z I_z \tag{2.37}$$

com

$$\begin{aligned}
A &= A_{FC} + A_{SD} \\
A &= \frac{2}{3} g_e \gamma_e \gamma_N \mu_0 |\Psi(0)|^2 \hbar^2 + \left(\frac{g_e g_N \mu_B \mu_N \mu_0}{\hbar^2 4\pi r^3} \right) (1 - 3 \cos^2 \theta)
\end{aligned} \tag{2.38}$$

O termo A de uma forma mais geral assume uma forma tensorial, denominado de tensor de acoplamento hiperfino. Observe que na nossa aproximação, ele é uma soma do constante isotrópica $A_{FC} \mathbf{1}_{3 \times 3}$, o termo de contato de Fermi, mais um tensor da interação spin-dipolar A_{SD} .

Para calcular as propriedades hiperfinas de moléculas, é necessário conhecer as aproximações utilizadas para tratar a estrutura eletrônica de moléculas. No próximo capítulo, apresentaremos o método Hartree-Fock, fazendo uma discussão sucinta sobre o seu significado e sua importância para a inclusão dos efeitos de correlação eletrônica em cálculos de sistemas moleculares multi-eletrônicos. Também discutiremos métodos pós – HF a partir da teoria da perturbação de muitos corpos. Na sequência, apresentaremos o formalismo de Kohn-Sham da DFT.

Capítulo III

3.1 Estrutura Molecular

Os estados estacionários de um sistema molecular são descritos pela equação de Schrödinger independente do tempo [8]:

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

Em (3.1) H é o operador Hamiltoniano e E é a energia total do sistema. As coordenadas $\{\mathbf{r}\}$ e $\{\mathbf{R}\}$ representam, de acordo com a Figura (3.1), o conjunto de distâncias relativas aos elétrons e aos núcleos do sistema. O operador Hamiltoniano para um sistema constituído de N elétrons e M núcleos (no sistema de unidades atômicas⁵ (u.a)) é descrito da seguinte forma:

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{Ai}} + \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{A>B}^M \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (3.2)$$

Os dois primeiros termos em (3.2) representam as energias cinéticas dos elétrons e dos núcleos, respectivamente. Enquanto os três últimos termos representam, a interação núcleo-elétron, núcleo-núcleo e elétron-elétron, respectivamente. A interação elétron-núcleo é forte o suficiente a ponto de não ser desprezada. Deste modo, este termo não permite desacoplar o Hamiltoniano em uma parte nuclear e a outra eletrônica. Se isso fosse possível poderíamos ter uma função de onda da molécula como um produto das duas funções de onda: uma nuclear e outra eletrônica. Sendo assim, faz-se

⁵ No sistema de unidades atômicas: $e = \hbar = m_e = 1$ e $1/4\pi\epsilon_0 = 1$.

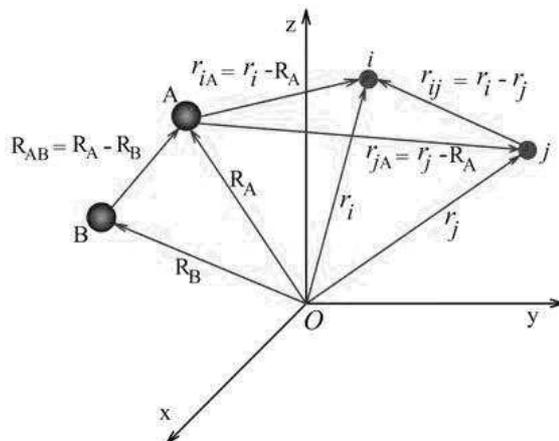


Figura 2.2: Representação esquemática de um sistema com N elétrons e M núcleos

necessário o uso de aproximações para a resolução desta equação. Uma maneira de contornar este problema é utilizar a aproximação de Born-Oppenheimer [30, 31].

3.2 Aproximação de Born-Oppenheimer

Para sistemas moleculares multi-eletrônicos a resolução da equação de Schrödinger requer métodos aproximados. Desta forma, a primeira e a mais comum das aproximações utilizadas na resolução da eq. (3.1) para sistemas moleculares é a aproximação de Born-Oppenheimer (BO).

A aproximação de BO fundamenta-se no fato de que os núcleos são muito mais pesados do que os elétrons, de forma que os núcleos se movem muito mais lentamente que os elétrons. Uma tentativa é escrever a função de onda molecular como o produto

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \Phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \chi(\mathbf{R}) \quad (3.3)$$

onde a função de onda eletrônica $\Phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ depende parametricamente das coordenadas nucleares e $\chi(\mathbf{R})$ é a função de onda nuclear. Substituindo a expressão (3.3) na eq. (3.1), com o Hamiltoniano dado pela eq. (3.2), tem-se:

$$\left[-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{Ai}} + \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{A>B}^M \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \right] \Phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \chi(\mathbf{R}) = E \Phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \chi(\mathbf{R}) \quad (3.4)$$

Substituindo o desenvolvimento

$$\nabla_A^2 [\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \chi(\mathbf{R})] = [\nabla_A^2 \Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R})] \chi(\mathbf{R}) + 2 \nabla_A \Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \nabla_A \chi(\mathbf{R}) + \Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) [\nabla_A^2 \chi(\mathbf{R})], \quad (3.5)$$

na eq. (3.4) e supondo que $\Phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ varia adiabaticamente com as distâncias inter-nucleares, então é factível considerar que $\nabla_A^2 \Phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ e $\nabla_A \Phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ são muito pequenos, e podem ser considerados desprezíveis quando os mesmos estão divididos pelas massas dos núcleos. Desta forma, temos:

$$\nabla_A^2 [\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \chi(\mathbf{R})] = \Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \frac{\nabla_A^2}{M_A} \chi(\mathbf{R}) \quad (3.6)$$

Este procedimento ao qual acabamos de chegar configura a aproximação adiabática. Substituindo a eq. (3.6) na eq. (3.4) temos,

$$\begin{aligned} & -\frac{1}{2} \chi(\mathbf{R}) \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) - \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 \chi(\mathbf{R}) - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{Ai}} \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \chi(\mathbf{R}) \\ & + \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{A>B}^M \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \chi(\mathbf{R}) + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \chi(\mathbf{R}) = E \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \chi(\mathbf{R}) \end{aligned} \quad (3.7)$$

Dividindo a eq. (3.7) por $\phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \chi(\mathbf{R})$, e separando a parte eletrônica da nuclear, temos:

$$\begin{aligned}
& -\frac{1}{\chi(\mathbf{R})} \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 \chi(\mathbf{R}) + \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{A>B}^M \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} - E = \\
& \frac{1}{2\phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) + \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{Ai}} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}
\end{aligned} \tag{3.8}$$

Para que a equação acima seja satisfeita, temos que fazer o segundo membro da eq. (3.8) depender apenas da posição nuclear \mathbf{R} . Então,

$$-\frac{1}{\chi(\mathbf{R})} \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 \chi(\mathbf{R}) + \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{A>B}^M \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} - E = -\varepsilon(\mathbf{R}), \tag{3.9}$$

e

$$\frac{1}{2\phi(\bar{\mathbf{r}}; \mathbf{R})} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) + \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{Ai}} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} = -\varepsilon(\mathbf{R}). \tag{3.10}$$

Multiplicando a eq. (3.9) por $\chi(\mathbf{R})$ e a eq. (3.10) por $-\phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})$, temos a equação de Schrödinger nuclear,

$$\left[-\sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{A>B}^M \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} + \varepsilon(\mathbf{R}) \right] \chi(\mathbf{R}) = E \chi(\mathbf{R}), \tag{3.11}$$

e a equação de Schrödinger eletrônica, que descreve entre outras propriedades a energia potencial eletrônica pra cada configuração nuclear.

$$\left[-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{Ai}} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \right] \Phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = \varepsilon(\bar{R}) \Phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}). \tag{3.12}$$

Tomando a função de onda eletrônica $\Phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})$, dependente das coordenadas de todos os elétrons, podemos expandi-la em termos de um conjunto completo ortonormal de funções de onda $\phi_i(\mathbf{r}; \mathbf{R})$. Assim:

$$\Phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = \sum_i c_i \phi_i, \text{ com } \langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij} \tag{3.13}$$

Na seção seguinte, descreveremos os métodos usuais para resolver a equação de Schrödinger eletrônica (3.12).

3.3 Aproximação de Hartree-Fock

Utilizando a aproximação de Born-Oppenheimer [30, 31], obtém-se uma equação nuclear e outra eletrônica, que depende parametricamente das posições nucleares. Na prática, o número infinito de termos presentes na expansão (3.13) dificulta a obtenção de Φ . Uma maneira de resolver o problema eletrônico é utilizando uma aproximação de campo médio. Usualmente isto é feito com a aproximação de Hartree-Fock [32-35]. Tal aproximação substitui o problema da determinação de uma função de N elétrons por pela determinação de N funções de um elétron. Os elétrons são tratados não somente pelas três coordenadas espaciais \vec{r} , mas também pela coordenada de spin ω . Desta forma, os estados de uma partícula (ou spin-orbitais), $\chi(\mathbf{x})$, são descritos pelo vetor $\mathbf{x} = \{\mathbf{r}, \omega\}$.

Os spin-orbitais são escritos multiplicando-se a função de onda espacial (orbital espacial) $\psi(\mathbf{r})$, pelas funções de spin $\alpha(\omega)$ ou $\beta(\omega)$. Neste sentido, um sistema de camada fechada é definido como

$$\chi_j(\mathbf{x}) = \begin{cases} \psi_j(\mathbf{r})\alpha(\omega) \\ \psi_j(\mathbf{r})\beta(\omega) \end{cases} \quad (3.14)$$

i.e., os orbitais espaciais são duplamente ocupados.,

Na aproximação de HF a função de onda que descreve um sistema com N elétrons é, portanto, função das coordenadas $\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N$ e deve ser escrita como um determinante de Slater

$$\Phi_0(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\mathbf{x}_1) & \chi_2(\mathbf{x}_1) & \dots & \chi_N(\mathbf{x}_1) \\ \chi_1(\mathbf{x}_2) & \chi_2(\mathbf{x}_2) & \dots & \chi_N(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(\mathbf{x}_N) & \chi_2(\mathbf{x}_N) & \dots & \chi_N(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix} \quad (3.15)$$

A melhor aproximação para a função de onda do estado fundamental é obtida usando o método variacional, o que minimiza a energia total do sistema.

Para um sistema de camada fechada as equações de HF são da forma:

$$F\psi_j = \varepsilon_j\psi_j, \quad (3.16)$$

onde F é o operador de Fock, definido por:

$$F = h_i + \sum_{j=1}^{N/2} [2J_j - K_j] \quad (3.17)$$

onde

$$h_i = T_i - \sum_A \frac{Z_A e^2}{r_{iA}}, \quad (3.18)$$

$$J_j(\mathbf{r}_1)\psi_i(\mathbf{r}_1) = \left[\int \psi_j^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_j(\mathbf{r}_2) d\bar{x}_2 \right] \psi_i(\mathbf{r}_1) \quad (3.19)$$

é o operador de Coulomb e

$$K_j(\mathbf{r}_1)\psi_i(\mathbf{r}_1) = \left[\int \psi_j^*(\mathbf{r}_1) \frac{1}{r_{12}} \psi_i(\mathbf{r}_1) d\mathbf{x}_2 \right] \psi_j(\mathbf{r}_1). \quad (3.20)$$

é o operador de troca.

Uma generalização da suposição anterior consiste em não mais assumir que as funções de spin $\alpha(\omega)$ e $\beta(\omega)$ sejam restritas a terem a mesma função espacial. Ou seja, assume-se agora $\chi_i(\mathbf{x}) = \{\psi_j^\alpha(\mathbf{r})\alpha(\omega), \psi_j^\beta(\mathbf{r})\beta(\omega)\}$, em que os elétrons de spin α (β) são descritos pelos orbitais espaciais $\{\psi_j^\alpha \mid j=1\dots k\}$ ($\{\psi_j^\beta \mid j=1\dots k\}$). Funções de onda não restrita tem assim a forma $|\Phi^{UHF}\rangle = |\psi_1^\alpha \psi_1^{-\beta} \dots\rangle$, a qual representa sistemas de camada aberta já que não exige que cada orbital espacial seja duplamente ocupado. Além disso, N não se restringe mais a um número par, devemos apenas satisfazer a condição $N^\alpha + N^\beta$, a soma dos *spins up* e *down*.

No formalismo UHF, a dependência de spin também é eliminada. A diferença é que agora $\varepsilon_j^\alpha \neq \varepsilon_j^\beta$, pois $\psi_j^\alpha \neq \psi_j^\beta$. Para esses sistemas utiliza-se então das equações de Hartree Fock não restrito (UHF⁶) [36].

$$\begin{aligned} F^\alpha \psi_i^\alpha &= \varepsilon_j^\alpha \psi_j^\alpha \\ F^\beta \psi_i^\beta &= \varepsilon_j^\beta \psi_j^\beta \end{aligned} \quad (3.21)$$

Em que os distintos operadores de Fock de camada aberta são dados por

$$F^{\alpha/\beta} = h_i + \sum_{j=1}^{N^{\alpha/\beta}} [J_j^{\alpha/\beta} - K_j^{\alpha/\beta}] + \sum_{j=1}^{N^{\beta/\alpha}} J_j^{\beta/\alpha} \quad (3.22)$$

onde

$$J_j^{\alpha/\beta}(\mathbf{r}_1)\psi_i^{\alpha/\beta}(\mathbf{r}_1) = \left[\int \psi_j^{\alpha/\beta*}(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_j^{\alpha/\beta}(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2 \right] \psi_i^{\alpha/\beta}(\mathbf{r}_1) \quad (3.23)$$

é o operador de Coulomb e

$$K_j^{\alpha/\beta}(\mathbf{r}_1)\psi_i^{\alpha/\beta}(\mathbf{r}_1) = \left[\int \psi_i^{\alpha/\beta*}(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_j^{\alpha/\beta}(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2 \right] \psi_j^{\alpha/\beta}(\mathbf{r}_1) \quad (3.24)$$

é o operador de troca para elétrons com mesmo spin.

Na prática, o operador de Fock depende dos spin-orbitais, logo temos que tanto a equação de HF, devem ser resolvidas iterativamente via método SCF⁷ [8]. O método HF não leva em consideração a correlação eletrônica, logo se quisermos incluí-las devemos descrever o nosso problema considerando outros métodos mais acurados conhecidos como métodos pós-HF [8]. A seguir faremos uma descrição da teoria do funcional da densidade [16], que possibilita a inclusão da correlação eletrônica de forma alternativa aos métodos pós-HF. No apêndice A apresentamos o método de Møller-Plesset [8, 12], utilizado também nesta dissertação como referência de correlação eletrônica pós-HF.

⁶ Do inglês, *Unrestricted Hartree-Fock*

⁷ Do inglês, *Self Consistent Field*

3.4 Correlação eletrônica

A energia obtida pelo método de Hartree-Fock é a melhor energia que se pode obter partindo de um único determinante de Slater. No tratamento de HF obtém-se a energia eletrônica total de um sistema com muitos elétrons. Uma limitação desse método é que não leva em consideração o movimento correlacionado dos elétrons. Nesse método a interação elétron-elétron é tratada de forma média, como uma interação autoconsistente. Assim, no tratamento HF, uma pequena parte da energia total do sistema não é obtida, mesmo utilizando o melhor determinante de Slater. Essa pequena parte da energia total é definida como a energia de correlação eletrônica, e é definida como a diferença entre a energia exata e a melhor energia calculada via HF.

$$E_{\text{corr}} = E_{\text{exata}} - E_{\text{HF}}. \quad (3.25)$$

Essa contribuição na energia total do sistema é essencial para uma boa descrição dos processos físico-químicos de sistemas multi-eletrônicos. Uma maneira de se obter a energia de correlação é utilizar metodologias que vão além dos métodos HF, conhecidos como pós-HF. Como exemplo podemos citar a teoria da perturbação de Møller-Plesset (Apêndice A). Uma maneira alternativa de se incluir a correlação eletrônica surge com a DFT.

3.5 Teoria do Funcional da Densidade

No final da década de 1920, L. H Thomas [37] e E. Fermi [38] propuseram um método para determinar a estrutura eletrônica de átomos a partir da densidade eletrônica. Mais tarde P. A. M. Dirac [39] em 1929 Introduziu o termo de troca e o método passou a ser conhecido como o método de Thomas-Fermi-Dirac. Em 1951, Slater generalizou as idéias de Fock definindo um termo de troca a partir da função monodeterminantal do sistema [40]. Com isso eles deram o primeiro passo para que na década 1960, W. Kohn, P. Hohenberg e J. Sham [41,42] propusessem a estrutura teórica da teoria do funcional da densidade (DFT). No primeiro artigo os autores estabelecem dois teoremas. O primeiro

legítima como a variável básica a densidade eletrônica no estado fundamental $\rho(\mathbf{r})$, substituindo assim a função de onda no estado fundamental do sistema de N elétrons. O segundo teorema garante a existência de um princípio variacional para o funcional de energia $E[\rho(\mathbf{r})]$ no estado fundamental. Tais teoremas são demonstrados de uma maneira simples e são dados no Apêndice B.

Teorema 1: A função de onda do estado fundamental todas as propriedades deste estado são funcionais da densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$.

Teorema 2: A energia do estado fundamental $E_0[\rho(\mathbf{r})]$ é mínima para a densidade exata $\rho(\bar{r})$.

$$E[\rho(\bar{r})] = \langle \psi | \hat{T} + \hat{U}_{EE} + \hat{V}_{NE} | \psi \rangle \quad (3.26)$$

3.5.1 Método de Kohn-Sham

Em 1965, Kohn e Sham [41,42] foram os primeiros a apresentar uma estratégia para o cálculo de estrutura eletrônica de sistema envolvendo muitas partículas com o uso do funcional $E[\rho]$. Como vimos anteriormente, tanto o funcional energia cinética (interagente) quanto o funcional energia de interação elétron-elétron (clássico + quântico) são desconhecidos. No entanto eles são universais, já que se aplicam igualmente para todos os sistemas multi-elétrônico sob a presença de um campo externo, e assim a soma desses dois funcionais universais também é um funcional universal (da densidade de estado fundamental ρ_0), denotado por $F[\rho(\mathbf{r})] = T[\rho(\mathbf{r})] + E_{EE}[\rho(\mathbf{r})]$. Sendo assim o funcional energia do estado fundamental assume a forma:

$$E_0[\rho(\mathbf{r})] = F_0[\rho] + \langle \psi_0 | V_{NE} | \psi_0 \rangle \quad (3.27)$$

Mesmo desconhecendo a forma explícita do funcional densidade $T[\rho(\mathbf{r})]$, podemos obter uma forma equivalente em termos da função de onda no estado fundamental, que pode ser obtida a partir da verdadeira densidade $\rho(\mathbf{r})$ (primeiro teorema de HK), que

juntamente com o termo de interação elétron-elétron, define o funcional da densidade $F[\rho(\mathbf{r})]$ como sendo:

$$F[\rho(\mathbf{r})] = \langle \psi_0[\rho(\mathbf{r})] | (T + V_{EE}) | \psi_0[\rho(\mathbf{r})] \rangle. \quad (3.28)$$

O funcional $T[\rho(\mathbf{r})]$ pode ser escrito como a soma de dois termos, $T_S[\rho(\mathbf{r})]$, a energia cinética exata de um sistema de N elétrons não interagentes imerso num potencial externo \hat{V}_{NE} , com a densidade eletrônica equivalente a densidade do sistema real; e $T_{\tilde{n}.class}[\rho(\mathbf{r})]$, a energia cinética não clássica, onde está incluso os efeitos de correlação. O funcional $E_{EE}[\rho(\mathbf{r})]$ também pode ser dividido em duas partes: $H_{EE}[\rho(\mathbf{r})]$, a energia de interação eletrostática clássica (energia de Hartree), e a parte não clássica, $E_{\tilde{n}.class}[\rho(\mathbf{r})]$. Então, podemos escrever $F[\rho(\mathbf{r})]$, como:

$$\begin{aligned} F[\rho(\mathbf{r})] &= T_S[\rho(\mathbf{r})] + H_{EE}[\rho(\mathbf{r})] + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \\ &= H_{EE}[\rho(\mathbf{r})] + G[\rho(\mathbf{r})] \end{aligned} \quad (3.29)$$

Onde $G[\rho(\mathbf{r})] = T_S[\rho(\mathbf{r})] + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ é um funcional universal da densidade e $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ é a energia de troca e correlação, definida como:

$$\begin{aligned} E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] &= T_{\tilde{n}.class}[\rho(\mathbf{r})] + E_{\tilde{n}.class}[\rho(\mathbf{r})] \\ &= \{T[\rho(\mathbf{r})] - T_S[\rho(\mathbf{r})]\} - \{E_{EE}[\rho(\mathbf{r})] - H_{EE}[\rho(\mathbf{r})]\} \end{aligned} \quad (3.30)$$

Tudo que não se sabe calcular está dentro do funcional de troca e correlação $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$, de tal forma que o problema eletrônico a princípio estaria resolvido se soubéssemos sua forma exata.

Como discutido no método HF, a solução do problema não interagente (elétrons independentes, onde o termo de interação $H_{EE}[\rho(\mathbf{r})]$ é desprezado) imerso em um potencial efetivo $V_S(\mathbf{r})$, pode ser escrita como um produto anti-simetrizado de funções de onda de

um elétron. Este é um único determinante de Slater, resultando na solução exata do sistema não interagente. Agora o potencial efetivo $V_s(\mathbf{r})$ deve ser escolhido de tal forma que a densidade eletrônica do sistema não interagente no estado fundamental seja igual a densidade do estado fundamental do sistema real, ou seja:

$$\rho_s(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \sum_{\text{todos } \sigma} |\varphi_i|^2 = \rho(\mathbf{r}) \quad (3.31)$$

Com $\varphi_i(\mathbf{x}) = \varphi_i(\mathbf{r}, \sigma)$ ortonormais, ou seja $\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \delta_{ij}$. Estes orbitais são chamados de orbitais de Kohn-Sham.

A energia cinética do sistema não interagente pode ser obtida por meio de

$$T_s[\rho(\mathbf{r})] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \langle \varphi_i(\mathbf{x}_i) | \nabla_i^2 | \varphi_i(\mathbf{x}_i) \rangle \quad (3.32)$$

E assim a funcional energia total eletrônica fica em termos dos orbitais de um elétron,

$$\begin{aligned} E[\rho(\mathbf{r})] = & -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \int \varphi_i(\mathbf{x}_i) \nabla_i^2 \varphi_i(\mathbf{x}_i) d\mathbf{r} - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{x})\rho(\mathbf{x}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \\ & + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] - \sum_{A=1}^M \int \frac{Z_A \rho(\mathbf{x})}{|\mathbf{r}-\mathbf{R}_A|} d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (3.33)$$

Substituindo pela densidade eletrônica dada na eq. (3.31) obtemos

$$\begin{aligned} E[\rho] = & -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \int \varphi_i(\mathbf{x}_i) \nabla_i^2 \varphi_i(\mathbf{x}_i) - \frac{1}{2} \iint \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{|\varphi_i(\mathbf{r})|^2 |\varphi_j(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \\ & + \sum_{i=1}^n \int |\varphi_i(\mathbf{r})|^2 \hat{V}_{xc} d\mathbf{r} - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \int \frac{Z_A |\varphi_i(\mathbf{r})|^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{R}_A|} d\mathbf{r}, \end{aligned} \quad (3.34)$$

onde \hat{V}_{xc} representa o operador associado à energia de troca-correlação $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$. De acordo com o teorema variacional, realizando uma variação em relação aos orbitais $\{\varphi\}$, com o vínculo que a carga eletrônica total seja fixa, ou seja, $\int \rho(\mathbf{r}) d\bar{r} = N$, obtemos a energia mínima do sistema. Ao invés de utilizar a variação em termos da densidade, apenas incluímos a condição de vínculo em termos das funções de onda de um elétron

$$\delta \left\{ E - \varepsilon_K \int \sum_{i=1}^N \varphi_i^* \varphi_i d\mathbf{r} \right\} = 0, \quad (3.35)$$

onde ε_K é o multiplicador de Lagrange associado ao orbital de um elétron φ_K . Obtemos assim N equações de um elétron, conhecidas como equações de Kohn-Sham.

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{XC} - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|} \right] \varphi_K(\mathbf{r}) = \varepsilon_K \varphi_K(\mathbf{r}) \quad (3.36)$$

$k = 1, 2, \dots, N$ e V_{XC} representa o potencial de troca e correlação que atua como operador multiplicativo sobre os orbitais $\varphi_K(\mathbf{r})$, e é definido como sendo:

$$V_{XC} = \frac{\delta E_{XC}}{\delta n} \quad (3.37)$$

Os três termos de interação dentro do colchete da eq. (3.36) podem ser identificados como o potencial efetivo de Kohn-Sham do sistema não interagente com mesma densidade, equação (3.31), ou seja:

$$V_S(\mathbf{r}) = \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{XC} - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|} \quad (3.38)$$

Notando que $\sum_{i=1}^N \varepsilon_i = \sum_{i=1}^N \langle \varphi_i | \varepsilon_i | \varphi_i \rangle = \sum_{i=1}^N \langle \varphi_i | \frac{1}{2} \nabla^2 + V_S | \varphi_i \rangle$, temos:

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^N \varepsilon_i &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \varphi_i | \nabla^2 | \varphi_i \rangle - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{x}) \rho(\mathbf{x}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \\ &\quad + \int \rho(\mathbf{r}) V_{XC} d\mathbf{r} - \sum_{A=1}^M \int \frac{Z_A \rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|} d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (3.39)$$

Assim podemos reescrever a eq. (3.34) da seguinte forma:

$$E = \sum_{I=1}^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{x}) \rho(\mathbf{x}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + E_{XC}[\rho(\mathbf{r})] - \int \rho(\mathbf{r}) V_{XC} d\mathbf{r} \quad (3.40)$$

Como o potencial $V_S(\mathbf{r})$ depende da densidade $\rho(\mathbf{x})$, as eqs. (3.38), (3.36) e (3.31), devem assim ser resolvidas usando um procedimento auto-consistente. O processo para resolver a

equação de Kohn-Sham é dado pelos seguintes passos: i) Inicialmente uma densidade tentativa $\rho(\mathbf{x})$ é construída, utilizada em (3.38) para obter o potencial efetivo $V_s(\mathbf{r})$; ii) que inserido na eq. (3.36), resulta nos conjuntos $\{\varphi\}$ e $\{\varepsilon\}$ e encontramos a nova densidade a partir de (3.31), que será utilizada como uma densidade de entrada para a próxima interação, até que a auto-consistência seja atingida para um dado critério de convergência.

3.5.2 Aproximações para o funcional de troca e correlação

A mais simples das aproximações para descrever o funcional de troca e correlação é a Aproximação da Densidade Local (LDA, do inglês *Local Density Approximation*). Nesta aproximação a densidade é tratada localmente como a densidade de um gás de elétrons uniforme onde $\rho(\mathbf{r})$ varia suavemente nas proximidades de \mathbf{r} .

A primeira aproximação da densidade local para a energia de troca foi proposta por P. A. M. Dirac em 1930 [39] utilizando o modelo de Thomas-Fermi [37,38] no método conhecido como Thomas-Fermi-Dirac.

$$E_{LDA}^{X,Dirac}[\rho] = -C_x \int \rho^{4/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (3.41)$$

onde a constante C_x é dada por:

$$C_x = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \quad (3.42)$$

Os resultados obtidos com o funcional (3.41) eram extremamente modestos. Entretanto, as irregularidades eram principalmente devido à natureza das aproximações para o funcional energia cinética no modelo inicial de Thomas-Fermi, e não ao termo de troca proposto por Dirac. Uma grande melhoria do método foi proposta pelo modelo de Thomas-Fermi-Dirac-Weizsacker [43], incluindo uma correção de gradiente para o termo do funcional da energia cinética de Thomas-Fermi.

A aproximação da densidade local de spin (LSDA), inicialmente proposta por J. C. Slater [34,35], representa uma generalização da aproximação LDA, introduzindo a dependência de spin dentro do funcional, úteis na descrição de sistemas sujeitos a campos

magnéticos externos, sistemas polarizados e sistemas que levam em consideração os efeitos de spin. Dentro da LSDA, o funcional de troca é escrito como:

$$E_{LSDA}^X[\rho] = -2^{1/3} C_x \int (\rho_\alpha^{4/3} + \rho_\beta^{4/3}) dr \quad (3.43)$$

Nesta equação, α e β são respectivamente os spins up e down. Para sistemas de camadas fechadas α e β são iguais, e a LSDA assume a mesma forma do LDA.

O funcional LDA sofre vários problemas quando aplicado a sistemas reais de interesse que não se comportam como um gás uniforme. Por exemplo, ele superestima a energia de correlação em aproximadamente 100% [11]. Assim tentativas para melhorar a aproximação LDA tem sido feitas introduzindo-se as chamadas correções não locais, importantes, por exemplo, nas previsões energéticas de reações químicas. A não homogeneidade da densidade eletrônica em um sistema finito pode ser medida através de seu gradiente. Assim, na aproximação do gradiente generalizado (GGA, do inglês *Generalized-Gradient Approximation*) o termo de troca e correlação assume a forma funcional,

$$E_{xc}^{GGA} = [\rho^\alpha, \rho^\beta] = \int f(\rho^\alpha, \rho^\beta, \nabla\rho^\alpha, \nabla\rho^\beta), \quad (3.44)$$

onde f é alguma função das densidades de spin e seus gradientes. Este método é referido como sendo uma aproximação não local. E_{xc}^{GGA} é usualmente separado em duas partes, uma de troca e outra de correlação, as quais são modeladas separadamente:

$$E_{XC}^{GGA} = E_X^{GGA} + E_C^{GGA} \quad (3.45)$$

Existem ainda os funcionais chamados de híbridos, que levam este nome por misturarem o termo de troca de Hartree-Fock no funcional de troca DFT.

Em nosso trabalho, empregamos o LSDA descrito pelo funcional de troca de Slater e o funcional III de Vosko, Wilk e de Nusair (SVWN) [44]. Ao nível de GGA, empregamos os funcionais de troca-correlação de Perdew-Wang de 1991 (PW91) [45, 46] e a implementação de Perdew, Burke, e de Ernzerhof, 1996 (PBE) [47]. Também,

consideramos os coeficientes semi-empíricos introduzidos por Becke [48], combinado com a correlação não-local fornecida por Perdew-Wang (B3PW91) via a conexão adiabática [49, 50]:

$$E_{xc}^{\text{B3PW91}} = E_{xc}^{\text{LSD}} + a(E_{xc}^{\lambda=0} - E_x^{\text{LSD}}) + bE_x^{\text{B88}} + cE_c^{\text{PW91}} \quad (3.46)$$

E utilizamos a correlação não-local fornecida pelas expressões de Lee-Yang-Parr [51], e o funcional VWN III para a correlação local (B3LYP):

$$E_{xc}^{\text{B3LYP}} = (1-a)E_{xc}^{\text{LSD}} + aE_{xc}^{\lambda=0} + bE_x^{\text{B88}} + cE_c^{\text{LYP}} + (1-c)E_c^{\text{LSD}} \quad (3.47)$$

Consideramos também a parametrização MP1WK sugerida por Trhular [52] para a modificação de Adamo-Barone no funcional de troca PW91 [53].

3.6 Funções de Base

Para resolver tanto as equações de HF, como as equações advindas dos métodos pós-HF, e também da DFT de KS podemos utilizar alguns tipos de funções de base. Nesta seção faremos uma discussão qualitativa de funções-base gaussianas. O cálculo de funções de bases adequadas tem o objetivo de tornar nossos cálculos mais simples, e em boa parte mais eficientes, permitindo deste modo, uma melhor aproximação do resultado. Entretanto, não há uma “base ótima”, capaz de nos dar uma resposta exata para os nossos cálculos. Contrariamente, há necessidade de compromisso entre um “bom nível” de cálculo e uma “boa base”.

3.6.1 Orbitais tipo gaussianos.

Um dos primeiros conjuntos de funções-base usado com sucesso foi o conjunto de *orbitais tipo Slater* (STO, do inglês *Slater type orbital*) [8], composto de funções de base hidrogenóides modificadas centradas nos núcleos atômicos. Estas funções apresentam, em

sua expressão matemática, um decaimento exponencial do tipo $e^{-\xi r}$, sendo r a distância ao núcleo e ξ , um parâmetro ajustável e função de algum critério predeterminado, como por exemplo, a energia mínima. Para o cálculo de função de onda eletrônica, a função de Slater é a que nos dá melhores resultados, no entanto torna as integrais de dois centros mais difíceis de serem resolvidas, exigindo um esforço computacional muito grande.

As funções tipo Slater podem ser substituídas por combinações de *funções tipo gaussianas* (i.e., tipo $e^{-\xi^2 r^2}$) que decaem exponencialmente com o quadrado da distância nuclear. Estas permitem uma resolução mais eficiente das integrais de energia que aparecem na equação de uma partícula. As funções gaussianas não são boas funções de base, principalmente, por ter o comportamento funcional diferente do comportamento do orbital atômico molecular. Um caminho encontrado para vencer este problema é usar uma combinação linear de funções gaussianas primitivas ϕ_p^{GF} . Estas combinações lineares são chamadas de contrações, ou mais especificamente funções gaussianas contraídas, e são representadas pela seguinte equação:

$$\phi_v^{CGF}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A) = \sum_{p=1}^L d_{pv} \phi_p^{GF}(\alpha_{pv}, \mathbf{r} - \mathbf{R}_A), \quad (3.48)$$

onde L é o número de gaussianas contraídas, d_{pv} são os coeficientes de contração. Cada ϕ_p^{GF} tem uma dependência funcional no expoente do orbital gaussiano, α_{pv} .

Um procedimento que é muito comum de ser realizado é ajustar um orbital do tipo Slater com uma combinação linear de $L = 1, 2, 3, \dots$ funções Gaussianas primitivas. Podemos representar este conjunto de funções de base de maneira geral como sendo STO-LG.

O conjunto de base mínima mais comum é STO-LG onde L é um número inteiro e representa o número de funções gaussianas primitivas que incluem uma única função de base. O conjunto de funções-base mais simples é definido como conjunto de base mínimo [26]. As bases mínimas mais comuns são do tipo: STO-3G, STO-4G ou STO-6G. Outras contrações conhecidas são representadas, por exemplo, como 6-311++G. Neste último tipo de base os sinais “++” representam a inclusão de funções difusas. Um sinal “+” significa que estamos considerando os orbitais do tipo p para os átomos mais pesados. Quando temos

“++”, estamos simbolizando com esta sigla que além de termos uma função do tipo p para os átomos mais pesados estamos considerando também orbitais do tipo p e s para o átomos mais leves [8]. Por exemplo, se tivermos uma base do tipo 6-31G, o número 6 indica a quantidade de funções de gaussianas somadas para descrever o orbital de camada interna. O número 3 informa a quantidade de funções gaussianas que incluem o primeiro orbital do tipo STO. O número 1, indica as funções gaussianas somadas pelo segundo orbital do tipo STO. Isto significa que estamos somando 6 gaussianas para o orbital de camada interna, três gaussianas para o primeiro orbital de valência do tipo STO e 1 gaussianas para o segundo orbital do tipo STO.

Nesta dissertação utilizamos, dentre outros tipos de funções-base, uma base do tipo 6-311++G(2df,2pd) [54]. O termo (2df,2pd) significa que estamos considerando duas funções do tipo $2d$ e uma do tipo f , para levar em consideração funções de polarização nos átomos mais pesados. Além disso, estamos considerando duas funções do tipo p e uma do tipo d para considerar funções de polarização para os átomos mais leves.

Outros conjuntos de funções-base também conhecidos e que dão bons resultados são as bases correlacionadas de Dunning [55] do tipo dupla-zeta, tripla-zeta e quádrupla-zeta, etc. Neste conjunto existem várias funções de base que correspondem a cada orbital atômico. Estes incluem orbitais de valência e orbitais de caroço ou somente orbitais de valência. Dentro deste conjunto, as bases mais comumente usadas são do tipo cc-pVDZ, cc-pVTZ, cc-pVQZ, aug-cc-pVDZ, etc [55].

3.7 Pequenos Termos no Hamiltoniano Molecular:

Como vimos neste capítulo, para um sistema de muitos elétrons, na aproximação dos núcleos fixos, o hamiltoniano é escrito como

$$H = H_e + H_n + H_{en}, \quad (3.49)$$

onde os termos do lado direito da eq. (3.49) são definidos (em unidades atômicas) por

$$H_e = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla^2(i) + \frac{1}{2} \sum_{i,j}' g(i,j) \quad (3.50a)$$

$$H_n = -\frac{1}{2} \sum_n \frac{1}{m_n} \nabla^2(n) + \frac{1}{2} \sum_{n,m}' Z_n Z_{n'} g(n,n') \quad (3.50b)$$

$$H_{en} = -\sum_n \sum_i \frac{Z_n}{r_{ni}}, \quad (3.50c)$$

com $g(i,j) = 1/r_{ij}$ e $g(n,n') = 1/r_{nn'}$.

Se levarmos em conta campos externos e os spins eletrônicos e nucleares, podemos ainda escrever um Hamiltoniano “fenomenológico” tipo o de Pauli [56], tal que

$$H = H_0 + H' \quad (3.51)$$

em que as contribuições listadas nas eqs. (3.50) são dadas por H_0 e os “termos pequenos” são incorporados em H' , que são usualmente tratados como perturbações (Capítulo II).

Em geral, os termos de maior interesse podem ser expressos usando-se o Hamiltoniano de Breit-Pauli [56]:

$$H' = H_E + H_B + H_{SL} + H_{SS} + H_Z + H_N, \quad (3.52)$$

onde H_E e H_B são respectivamente as interações com os campos elétrico e magnético externos; H_{SL} é a interação entre o spin eletrônico e o movimento orbital; H_{SS} fornece as interações spin–spin; H_Z dá a interação do efeito Zeeman entre o spin eletrônico e o campo magnético; e H_N inclui todas os termos hiperfinos, devidos aos spins nucleares. Na ausência de campos externos, $H_E = H_B = H_Z = 0$, os termos pequenos do hamiltoniano são dominados por interações devidas aos spins do sistema. Esta é a aproximação que iremos utilizar para calcular as propriedades hiperfinas de complexos moleculares.

Como visto no Capítulo II, o termo H_{SS} é proveniente da interação dipolar magnética entre os elétrons e da correção de contato associada [56], i.e.,

$$H_{ss} = -\frac{g^2 \beta^2}{2c^2} \sum_{i,j} \left[\frac{3(\mathbf{S}(i) \cdot \mathbf{r}_{ij})(\mathbf{S}(i) \cdot \mathbf{r}_{ij}) - r_{ij}^2 \mathbf{S}(i) \cdot \mathbf{S}(j)}{r_{ij}^5} + \frac{8\pi}{3} \delta(r_{ij}) \mathbf{S}(i) \cdot \mathbf{S}(j) \right] \quad (3.53)$$

O termo de contato devido à interação elétron–elétron é de pouco interesse na interpretação dos experimentos de ESR e desloca igualmente os diferentes níveis de energia.

Mais importante que H_{ss} , o termo H_N contém os efeitos hiperfinos devido aos spins nucleares; envolvendo o termo de interação dipolar magnética nuclear, o termo de interação dipolar magnética elétron–núcleo, junto com a sua correção de contato, e a interação dipolar magnética nuclear com o movimento orbital [56]. Considerando apenas as contribuições de maior interesse para a interpretação dos experimentos de ESR, podemos expressar H_N como

$$H_N = \frac{g \beta \beta_p}{c^2} \sum_{n,i} g_n \left\{ r_{ni}^{-5} \left[3(\mathbf{S}(i) \cdot \mathbf{r}_{ni})(\mathbf{I}(n) \cdot \mathbf{r}_{ni}) - r_{ni}^2 \mathbf{I}(n) \cdot \mathbf{S}(i) \right] + \frac{8\pi}{3} \delta(r_{ni}) \mathbf{I}(n) \cdot \mathbf{S}(i) \right\} \quad (3.54)$$

Em contraste com a eq. (3.53), o termo de contato elétron–núcleo que aparece na eq. (3.54) é de importância especial na determinação de muitos efeitos observáveis na espectroscopia EPR.

É importante mencionar que os “termos pequenos” na eq. (3.52) apresentam problemas para sistemas que incluem átomos com números atômicos, Z_n , altos; acoplamentos spin–órbita e termos de variação de massa e, portanto assumem grande importância, particularmente para elétrons mais internos. Em tais casos os métodos de cálculos *ab initio* encontram sérias dificuldades. As técnicas perturbativas não são inteiramente apropriadas e esforços são feitos às vezes para resolver as equações relativísticas mais diretamente usando a descrição de spin orbitais de 2 ou 4 componentes, por exemplo, em funções de estado tipo Hartree-Fock [56].

Recentemente, cálculos de propriedades hiperfinas foram implementados ao nível da DFT [7]. O tensor de acoplamento hiperfino (não-relativístico), $\mathbf{A}_{\text{NR}}^{(K)}$ em um núcleo K (com spin $I \neq 0$), é usualmente representado por uma soma de uma contribuição isotrópica, o termo de contato de Fermi (FC), e uma contribuição anisotrópica, a interação spin-dipolo, isto é, $\mathbf{A}_{\text{NR}}^{(K)} = A_{\text{FC}}^{(K)} \mathbf{1}_{3 \times 3} + \mathbf{A}_{\text{SD}}^{(K)}$ [57, 27]. Na DFT o termo isotrópico está relacionado com a densidade de spin nuclear local através da relação

$$A_{\text{FC}}^{(k)} = \frac{8\pi}{3} \beta_e \beta_k g_e g_k \sum_{\mu, \nu} P_{\mu\nu}^{\alpha-\beta} \langle \phi_\mu | \delta(r_{nk}) | \phi_\nu \rangle, \quad (3.55)$$

e o termo SD é a contribuição spin-dipolar isotrópica é:

$$A_{\text{SD}}^{(k)} = \frac{8\pi}{3} \beta_e \beta_k g_e g_k \sum_{\mu, \nu} P_{\mu\nu}^{\alpha-\beta} \langle \phi_\mu | r_{nk}^{-5} (r_{nk}^{-2} \delta_{ij} - 3r_{nk,i} r_{nk,j}) | \phi_\nu \rangle, \quad (3.56)$$

onde $P_{\mu\nu}^{\alpha-\beta}$ é a diferença das matrizes densidades de spin α e β . $\delta(r_{nk})$ é a função delta de Dirac centrada no núcleo k .

No próximo capítulo apresentaremos os resultados de cálculos da estrutura eletrônica de complexos de molécula interagindo com metais. Nosso foco será voltado para a estrutura hiperfina de desses complexos, enfatizando os termos A_{FC} e A_{SD} . Utilizaremos os esquemas mais comuns da DFT e utilizaremos como referências cálculos perturbativos e resultados experimentais disponíveis na literatura.

Capítulo IV - Resultados

4.1 Superóxido de Lítio

Dentre os superóxidos de metais alcalinos, MO_2 ($M = Li, Na, K, Rb$), o LiO_2 é uma das moléculas mais importantes, principalmente, porque sua interação metal-oxigênio pode ser tratada teoricamente com bastante precisão, fornecendo um bom modelo para a compreensão da estrutura eletrônica de outros superóxidos, de complexos de lítio com pequenas moléculas orgânicas e de sistemas biológicos contendo centros metálicos interagindo com O_2 [20].

Nesta seção, apresentamos uma investigação extensiva utilizando a DFT para calcular a estrutura hiperfina dos isômeros estruturais de LiO_2 (C_{2v} e $C_{\infty v}$) nos estados fundamentais dubleto (\tilde{X}^2A_2 e $^2\Pi$, respectivamente). Empregamos diferentes aproximações (i.e., LSDA, GGA e funcionais híbridos) com bases gaussianas. Embora o LiO_2 (C_{2v}) tenha sido um sistema bem estudado experimentalmente [18-23], não houve ainda um estudo teórico *ab initio* da sua estrutura hiperfina, a qual está relacionada diretamente ao estado eletrônico fundamental. Os resultados teóricos relatados na literatura, tratam somente os acoplamentos das interações spin-órbita [12]. Portanto, nosso objetivo envolve uma investigação sistemática dos acoplamentos hiperfinos referentes ao estado fundamental. Calculamos o tensor de acoplamento hiperfino usando a aproximação apresentada no Capítulo III. Os termos hiperfinos são dados por uma contribuição isotrópica, o termo de contato de Fermi, e por uma contribuição anisotrópica, a interação spin-dipolar (eqs. (3.55) e (3.56)).

Determinamos inicialmente as geometrias de equilíbrio dos isômeros de LiO_2 , calculando algumas propriedades eletrônicas bem como as frequências vibracionais, as quais são comparadas com os dados experimentais disponíveis na literatura. A seguir apresentaremos estes resultados obtidos com o programa *Gaussian 03* [58].

4.1.1 Geometria e espectro vibracional dos isômeros de LiO_2 (C_{2v} e $C_{\infty v}$).

As geometrias otimizadas dos isômeros C_{2v} e $C_{\infty v}$ em seus estados fundamentais são mostradas na Figura 4.1. A estrutura C_{2v} vem sendo estudada [17-23, 59-65] desde a sua identificação por Andrews em 1968 [18,19]. Embora sua estrutura e seus modos vibracionais sejam bem conhecidos experimentalmente em matrizes de gases inertes [23], as constantes rotacionais e os momentos dipolares não foram reportados. Assim, para a comparação futura com outros experimentos, reportamos também essas propriedades. Nas Tabelas 4.1 e 4.2, apresentamos os resultados calculados para os parâmetros estruturais, frequências vibracionais harmônicas, constantes rotacionais e momento dipolar para os isômeros C_{2v} e $C_{\infty v}$, onde são comparados com alguns resultados obtidos experimentalmente. Nossos resultados foram obtidos utilizando diferentes funcionais e bases gaussianas [54, 55].

Considerando inicialmente as propriedades do isômero C_{2v} , os funcionais empregados apresentam uma boa concordância para a geometria de equilíbrio, quando comparados com resultados experimentais [19] e com métodos perturbativos (MP2). Por exemplo, a distância O-O varia de 1,33 Å, calculado com LSDA, a 1,36 Å com GGA (PBE e PW91) e é obtida como 1,34-1,35 Å com o funcional híbrido B3LYP. Os valores obtidos com B3LYP estão igualmente de acordo com o método MP2. Similarmente, considerando a distância Li-O, todos estes funcionais dão uma pequena variação ($\sim 0,04$ Å) em relação ao valor obtido experimentalmente.

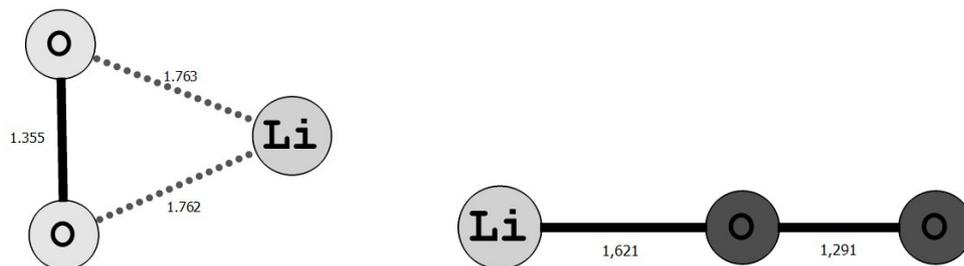


Figura 4.1 a) Simetria C_{2v} (B3PW91/aug-cc-pVQZ) b) Simetria $C_{\infty v}$ (B3PW91/aug-cc-pVQZ). Distâncias dadas em Å

Tabela 4.1: Estrutura, frequências vibracionais, constantes rotacionais e momento dipolar para o estado eletrônico 2A_2 do LiO_2 (C_{2v}) calculados em diferentes níveis de teoria ^a e comparado com valores experimentais ^b.

Métodos	$R(\text{O}-\text{O})$	$R(\text{Li}-\text{O})$	θ (OLiO)	$\nu_1(a_1)$	$\nu_2(b_2)$	$\nu_3(a_1)$	I_A	I_B	I_C	μ
LSDA/6-311++G(2df,2pd)	1,330	1,736	45,0	1192	768	547	35,74386	34,15138	17,46474	5,495
LSDA/aug-cc-pVQZ	1,329	1,728	45,2	1192	771	558	35,78657	34,52843	17,57312	5,399
PBE/aug-cc-pVDZ	1,356	1,760	45,3	1116	735	528	34,38075	33,28039	16,91081	5,526
PW91/6-311++G(2df,2pd)	1,357	1,767	45,2	1114	730	517	34,30731	33,02128	16,82601	5,610e
PW91/aug-cc-pVQZ	1,357	1,759	45,4	1112	736	526	34,33522	33,35900	16,92004	5,531
B3PW91/aug-cc-pVQZ	1,331	1,747	44,8	1209	754	537	35,65747	33,66266	17,31568	5,664
MP1WK/aug-cc-pVQZ	1,358	1,763	45,3	1107	730	522	34,24154	33,19290	16,85453	5,570
B3LYP/6-311+G(d,p)	1,347	1,768	44,8	1157	745	513	34,84143	32,86233	16,91148	5,870
B3LYP/6-311++G(2df,2pd)	1,343	1,755	45,0	1174	752	525	35,04557	33,43402	17,11042	5,721
B3LYP/aug-cc-pVQZ	1,342	1,748	45,2	1172	756	532	35,09870	33,72899	17,20011	5,637
MP2(<i>fc</i>)/6-311++G(2df,2pd)	1,358	1,774	45,0	1090	952	742	34,26410	32,67671	16,72579	5,996
MP2(<i>full</i>)/6-311++G(2df,2pd)	1,355	1,763	45,2	1096	916	757	34,41012	33,19087	16,89475	6,010
MP2(<i>full</i>)/aug-cc-pVQZ	1,351	1,747	45,5	1102	876	758	34,56298	33,87884	17,10874	5,800
Experimento ^b	1,33	1,77	44,1	1094	720	509	-	-	-	-

^a Comprimento das ligações em Å, ângulos em graus, frequências em cm^{-1} , constantes rotacionais em GHz e momento dipolar em D. Nos cálculos com MP2, *fc* denota caroço congelado e *full* especifica que todos os elétrons estão incluídos nos cálculos. ^b Referências [19, 23].

Tabela 4.2: Estrutura, freqüências vibracionais, constantes rotacionais e momento dipolar para o estado eletrônico $^2\Pi$ do LiO_2 ($C_{\infty v}$) calculados em diferentes níveis de teoria ^a.

Métodos	$R(\text{O}-\text{O})$	$R(\text{Li}-\text{O})$	$\nu_1(\sigma)$	$\nu_2(\sigma)$	$\nu_3(\pi)$	$\nu'_3(\pi)$	ϵ	$I_A = I_B$	μ
LSDA/aug-cc-pVQZ	1,289	1,592	1356	773	153	206	-0,2906	12,00792	7,219
PBE/aug-cc-pVDZ	1,314	1,618	1273	736	128	180	-0,3322	11,59135	7,315
PW91/6-311++G(2df,2pd)	1,315	1,622	1276	736	132	180	-0,2979	11,55755	7,355
PW91/aug-cc-pVQZ	1,315	1,616	1272	737	126	177	-0,3284	11,60112	7,324
B3PW91/aug-cc-pVQZ	1,299	1,608	1354	756	118	163	-0,3169	11,80724	7,531
MP1WK/aug-cc-pVQZ	1,317	1,620	1267	731	122	172	-0,3362	11,55948	7,383
B3LYP/6-311+G(d,p)	1,311	1,623	1318	748	137	172	-0,2262	11,58979	7,602
B3LYP/6-311++G(2df,2pd)	1,308	1,611	1325	756	127	171	-0,2887	11,69559	7,506
B3LYP/aug-cc-Pvqz	1,308	1,606	1322	757	122	168	-0,3109	11,73748	7,464
MP2(<i>fc</i>)/6-311++G(2df,2pd)	1,293	1,632	1435	751	117	156	-0,2800	11,68806	7,918
MP2(<i>full</i>)/6-311++G(2df,2pd)	1,291	1,621	1441	760	131	171	-0,2603	11,78432	7,535
MP2(<i>full</i>)/aug-cc-pVQZ	1,289	1,603	1444	777	157	193	-0,2036	11,93808	7,410
CISD/TZP ^b	1,315	1,634	1363	767	116	155	-0,2820	-	-

^a Comprimento das ligações em Å, ângulos em graus, freqüências em cm^{-1} , constantes rotacionais em GHz e momento dipolar em D. Nos cálculos com MP2, *fc* denota “caroço congelado” e *full* especifica que todos os elétrons estão incluídos nos cálculos. O parâmetro de Renner é definido como $\epsilon = (\nu_3^2 - \nu_3'^2)/(\nu_3^2 - \nu_3'^2)$ [66]. ^b Referência [9]

Evidências experimentais mostram que o estado eletrônico 2A_2 possui um caráter iônico forte, com dois modos vibracionais característicos, um inter-iônico ($Li^+-O_2^-$) e outro intra-iônico ($O-O^-$) (Figura (4.2)). As frequências experimentais obtidas recentemente em matrizes de neônio determinadas para estes modos são respectivamente, 1094, 720, e 509 cm^{-1} [23]. As frequências calculadas com nossos níveis da DFT para o C_{2v} no estado fundamental superestimam os resultados experimentais. Para o estiramento ($O-O$), denotado como $\nu_1(a_1)$ na Tabela 4.1, obtivemos valores mais altos do que o estiramento intra-iônico experimental. Os aumentos obtidos foram de aproximadamente 112 cm^{-1} (com B3PW91/aug-cc-pVQZ), 75 cm^{-1} (com B3LYP/aug-cc-pVQZ), e aproximadamente 10 cm^{-1} (com MP1WK/aug-cc-pVQZ). Entretanto, este modo é bem descrito usando o nível de teoria MP2, que dá um excelente acordo com os experimentos (Tabela 4.1). Por outro lado, os modos vibracionais inter-iônicos assimétricos e simétricos, $\nu_2(b_2)$ e $\nu_3(a_1)$, são razoavelmente bem descritos com a DFT e superestimados com o nível MP2. A partir dos resultados apresentados nas Tabelas 4.1 e 4.2, relativos às frequências, confirmamos que os isômeros obtidos com os métodos estudados são estruturas de energia mínima, para ao estado fundamental dubleto.

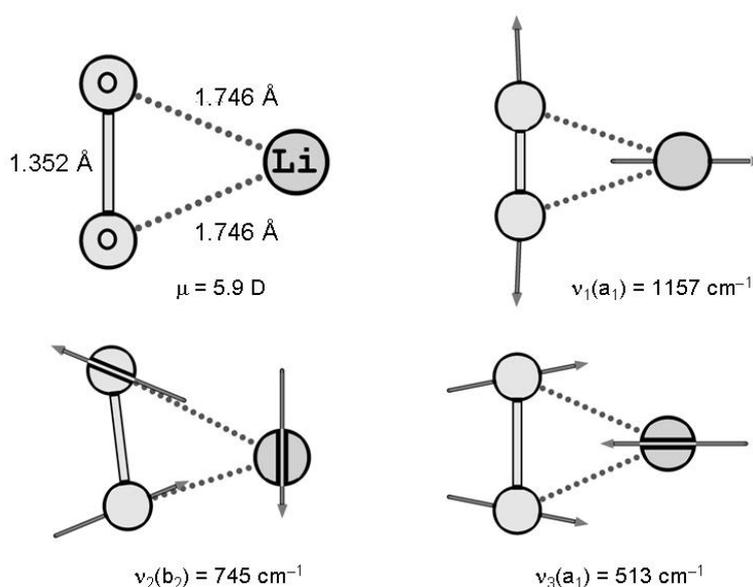


Figura 4.2. Estrutura otimizada do LiO_2 (C_{2v}) e modos vibracionais inter-iônico ($Li^+-O_2^-$) e intra-iônico ($O-O^-$), obtidos a partir do nível B3LYP/aug-cc-pVQZ.

Como observado, a molécula de LiO_2 (C_{2v}) forma um par metal-molécula, com modos vibracionais característicos de sistemas iônicos. Cálculos anteriores [60, 61] mostraram que o momento dipolar do LiO_2 é de 6,4 D, com uma carga de Mulliken de +0,77 no átomo de Li. Nosso resultado de MP2(*full*)/aug-cc-pVQZ, usando a densidade MP2, dá um momento dipolar de 5,8 D, com uma carga de Mulliken de +0,70 no Li. Comparando este resultado com a DFT, verificamos que o método LSDA dá momentos de dipolo na faixa de 5,4 a 5,5 D, GGA (PBE e PW91) na faixa de 5,5 a 5,6 D, e os esquemas híbridos dão valores entre 5,6 a 5,9 D. Estes últimos estão em melhor acordo com os valores obtidos com o método MP2 e com o modelo iônico para o LiO_2 . Por exemplo, B3LYP/6-311+G(d,p) parece ser suficientemente preciso para descrever as propriedades estruturais deste superóxido (Tabela 4.1). Por outro lado, a carga do Li obtida com a DFT é demasiadamente pequena. Obtivemos um valor de aproximadamente +0,5 com LSDA, PBE e MP1WK, usando o conjunto de base aug-cc-pVQZ, e +0,6 com B3PW91 utilizando o mesmo conjunto de base. Verificamos que uma boa descrição da transferência de carga do metal leva a bons resultados para a estrutura hiperfina desta molécula.

Considerando o estado ${}^2\Pi$ do LiO_2 ($C_{\infty v}$), notamos que essa molécula é sujeita ao efeito de Renner-Teller [61, 67], que conduz a uma quebra da degenerescência dos modos vibracionais $\nu(\pi)$. Entretanto, para a comparação com o estado 2A_2 e a análise do desempenho dos métodos funcionais discutidos aqui, apresentamos também as propriedades calculadas para o LiO_2 ($C_{\infty v}$) via DFT na Tabela 4.2. Nesta simetria, a ligação O–O calculada com a DFT é aproximadamente 0,04 Å menor do que a estrutura triangular, com a maior diferença (~0,07 Å) obtida com o método MP2. Também, as estruturas lineares em Li–O–O, calculados com DFT e MP2 fornecem uma distância Li–O menor que distância calculada para o isômero estrutural C_{2v} . Tais mudanças na característica geométrica são explicadas em termos da atração eletrostática menor no $\text{Li}^+ - \text{O}_2^-$ linear. Além disso, observamos um grande deslocamento no modo ν_1 do estado $\tilde{X} {}^2A_2$ para o estado ${}^2\Pi$. Este deslocamento é aproximadamente 160 cm^{-1} com LSDA-GGA e 345 cm^{-1} com MP2(*fc*)/6-311++G(2df,2pd). Sabe-se que esta diferença produz um impacto na energia entre os isômeros estruturais C_{2v} e $C_{\infty v}$ de LiO_2 [66].

4.1.2 Dissociação e energias relativas

Como investigado por Wang e Andrews [6], LiO_2 é formado espontaneamente pela reação entre átomos de lítio e moléculas de oxigênio, $\text{Li} + \text{O}_2 \rightarrow \text{LiO}_2$. Embora esta reação seja explorada qualitativamente por diversos autores [23, 61], a energia de dissociação $D_0(\text{Li}-\text{O}_2)$ pode ser investigada com os diferentes métodos da DFT. Sabe-se que LiO_2 (C_{2v}) tem a maior energia de dissociação na família dos superóxidos alcalinos em fase gasosa, com valor para $D_0(\text{Li}-\text{O}_2) = 62$ kcal/mol. A energia relativa ${}^2\Pi - \tilde{X} {}^2A_2$ é estimada como de 22 kcal/mol [9]. Nossa investigação da energia de dissociação (D_e e D_0) referente aos estados $\tilde{X} {}^2A_2$ e ${}^2\Pi$ do LiO_2 são apresentado na Tabela 4.3. Calculamos estas quantidades usando alguns métodos da DFT e comparamos com o método MP2.

Tabela 4.3: Energias de dissociação e relativa (em kcal/mol) dos isômeros de LiO_2 (C_{2v} e $C_{\infty v}$) calculadas em diferentes níveis de teoria.

Métodos	LiO_2 (C_{2v})		LiO_2 ($C_{\infty v}$)		${}^2\Pi - \tilde{X} {}^2A_2$	
	D_e	D_0	D_e	D_0	Δ_e	Δ_0
LSDA/6-311+G(d, p)	66,86	65,67	-	-	-	-
LSDA/6-311++G(2df,2pd)	67,71	66,45	-	-	-	-
LSDA/aug-cc-pVQZ	68,05	66,77	49,06	48,04	18,99	18,73
PBE/aug-cc-pVDZ	55,62	54,47	35,79	34,77	19,83	19,70
PW91/6-311++G(2df,2pd)	58,73	57,58	40,29	39,38	18,44	18,20
PW91/aug-cc-pVQZ	59,00	57,82	40,32	39,24	18,68	18,58
B3PW91/aug-cc-pVQZ	55,09	53,91	36,65	35,63	18,44	18,28
MP1WK/aug-cc-pVQZ	57,14	55,98	38,51	37,45	18,63	18,53
B3LYP/6-311+G(d,p)	58,80	57,68	41,75	40,69	17,05	16,99
B3LYP/6-311++G(2df,2pd)	59,17	58,01	41,16	40,01	18,01	18,00
B3LYP/aug-cc-pVQZ	59,45	58,27	41,25	40,20	18,20	18,07
MP2(<i>fc</i>)/6-311++G(2df,2pd)	56,27	54,40	32,04	30,80	24,23	23,60
MP2(<i>full</i>)/6-311++G(2df,2pd)	57,59	55,75	33,35	32,08	24,24	23,67
MP2(<i>full</i>)/aug-cc-pVQZ	62,34	60,56	38,83	37,29	23,51	23,27

O valor proposto de D_0 para o estado 2A_2 do LiO_2 é 62 kcal/mol [61].

Como esperado para cálculos da DFT, o LSDA superestima a energia de dissociação do $\text{LiO}_2(C_{2v})$, dando valores entre 66 e 68 kcal/mol para o estado $\tilde{X} {}^2A_2$, e 48 kcal/mol para o estado ${}^2\Pi$ do LiO_2 , após incluída a energia vibracional de ponto zero (ZPVE). Para o estado ${}^2\Pi$ de LiO_2 é importante mencionar que com a aproximação da densidade local (LSDA), obtivemos somente convergência quando associamos a bases que são otimizadas para cálculos correlacionados. Ao passar de LSDA a GGA, notamos uma redução na energia de dissociação de ~ 10 kcal/mol, que é

esperado dentro de DFT. Além disso, os esquemas híbridos não melhoram os valores calculados, dando resultados similares aos obtidos com a aproximação GGA. O menor valor foi obtido com B3PW91/aug-cc-pVQZ, e nossa melhor estimativa para a energia de dissociação do estado \tilde{X}^2A_2 (~61 kcal/mol) é obtida com MP2(*full*)/aug-cc-pVQZ.

Nota-se também que a diferença de energia entre $C_{\infty v}-C_{2v}$ obtida com a DFT é um pouco menor (18-19 kcal/mol) comparado ao valor proposto que é em torno de 22 kcal/mol [9]. O melhor valor para a energia relativa é de ~23 kcal/mol obtido com o método MP2.

4.1.3 Estrutura Hiperfina

Os termos de acoplamentos hiperfinos isotrópico e dipolar calculados em diferentes níveis da DFT e métodos perturbativos, combinado com diferentes conjuntos de base, são apresentados nas Tabelas 4.4 e 4.5, para os estados fundamentais 2A_2 e $^2\Pi$, respectivamente. A Tabela 4.4 apresenta uma comparação direta dos acoplamentos hiperfinos calculados para o LiO_2 (2A_2) com os resultados experimentais obtidos em matrizes de N_2 [6].

Tabela 4.4: Termos hiperfinos isotrópico, A_{FC} , e anisotrópico (spin dipolar), A_{ij} , calculados para o 7LiO_2 (C_{2v}) utilizando diferentes modelos teóricos e comparados com o valor experimental. ^a

Métodos	A_{FC}	A_{xx}	A_{yy}	A_{zz}
LSDA/6-311+G(d,p)	-1,118	-1,461	-1,068	2,529
LSDA/6-311++G(2df,2pd)	-1,313	-1,471	-1,068	2,539
LSDA/aug-cc-pVQZ	-1,521	-1,478	-1,080	2,559
PBE/aug-cc-pVDZ	-1,099	-1,445	-0,983	2,428
PBE/aug-cc-pVQZ	-1,099	-1,444	-0,982	2,427
PW91/6-311++G(2df,2pd)	-0,839	-1,444	-0,971	2,415
PW91/aug-cc-pVQZ	-0,971	-1,453	-0,979	2,432
B3PW91/6-311++G(2df,2pd)	-1,186	-1,529	-1,006	2,535
B3PW91/aug-cc-pVQZ	-1,393	-1,538	-1,014	2,551
MP1WK/aug-cc-pVQZ	-0,977	-1,445	-0,976	2,421
B3LYP/6-311+G(d,p)	-1,512	-1,548	-1,006	2,554
B3LYP/6-311++G(2df,2pd)	-1,759	-1,547	-0,996	2,543
B3LYP/aug-cc-pVQZ	-1,876	-1,556	-1,004	2,560
MP2(<i>fc</i>)/6-311++G(2df,2pd)	-1,479	-1,335	-0,989	2,324
MP2(<i>full</i>)/6-311++G(2df,2pd)	-1,649	-1,362	-0,999	2,361
MP2(<i>full</i>)/aug-cc-pVQZ	-1,735	-1,379	-1,003	2,382
Experimento ^b	-1,42(3)	-1,25(4)	-0,82(6)	2,08(7)
Point Spin Model ^b	-	-1,22	-0,97	2,19

^a Valores são dados em Gauss. Nos cálculos com MP2, *fc* denota caroço congelado e *full* especifica que todos os elétrons estão incluídos nos cálculos. ^b Referência [22].

Tabela 4.5: Termos hiperfinos isotrópico, A_{FC} , e anisotrópico (spin dipolar), A_{ij} , calculados para o ${}^7\text{LiO}_2$ ($C_{\infty v}$) utilizando diferentes modelos teóricos ^a.

Métodos	A_{FC}	A_{xx}	A_{yy}	A_{zz}
LSDA/aug-cc-pVQZ	-3,052	-1,692	-0,234	1,926
PBE/aug-cc-pVDZ	-2,617	-1,542	-0,273	1,815
PW91/6-311++G(2df,2pd)	-2,558	-1,496	-0,331	1,828
PW91/aug-cc-pVQZ	-2,783	-1,533	-0,288	1,821
B3PW91/aug-cc-pVQZ	-2,615	-1,477	-0,370	1,847
MP1WK/aug-cc-pVQZ	-2,629	-1,520	-0,293	1,813
B3LYP/6-311+G(d,p)	-2,073	-1,409	-0,374	1,691
B3LYP/6-311++G(2df,2pd)	-2,176	-1,457	-0,399	1,856
B3LYP/aug-cc-pVQZ	-2,430	-1,485	-0,367	1,851
MP2(<i>fc</i>)/6-311++G(2df,2pd)	-2,704	-1,523	-0,529	2,052
MP2(<i>full</i>)/6-311++G(2df,2pd)	-2,740	-1,546	-0,523	2,070
MP2(<i>full</i>)/aug-cc-pVQZ	-2,941	-1,602	-0,515	2,116

^a Os Valores são dados em Gauss. Nos cálculos com MP2, *fc* denota caroço congelado e *full* especifica que todos os elétrons estão incluídos nos cálculos.

É interessante observar que os cálculos com LSDA conduzem a constantes de acoplamento hiperfino isotrópico ~20% maior do que o valor experimental de -1,42 Gauss, quando empregamos um conjunto de base moderadamente grande, tal como 6-311+G (d,p). Aumentando-a com funções difusas e de polarização, esta diferença reduz-se a ~8%. Entretanto, usando uma base otimizada para cálculos correlacionados com qualidade quádrupla-zeta, por exemplo, o valor calculado diminui significativamente, sendo menor do que o valor experimental por ~7%. Considerando agora os funcionais GGA's puros (PBE ou PW91), os resultados são menos sensíveis ao aumento do conjunto de base. Em particular, o valor do A_{FC} obtido com PBE é de -1,099 Gauss com qualidade dupla-zeta ou quádrupla-zeta na série aug-cc-pVXZ. Entretanto, na aproximação GGA, o valor de A_{FC} com PBE produz uma variação de ~23%, quando comparado a valores experimentais. Considerando o funcional PW91, o valor de A_{FC} varia mais de ~30%.

Os melhores valores do A_{FC} são obtidos usando o esquema híbrido B3PW91. Embora o funcional de troca-correlação PW91 não produza bons resultados para o A_{FC} , os três parâmetros empíricos adicionados na eq. (3.46) melhoram significativamente o valor da constante hiperfina. Estes parâmetros são utilizados para determinar a quantidade exata no funcional de troca, assim como as contribuições das correções do gradiente na troca e correlação no LSDA. Assim, no esquema B3PW91 obtivemos um excelente acordo de -1,39 Gauss usando o conjunto de base aug-cc-pVQZ. Este valor tende a ser mais negativo aumentando a base otimizada para cálculos correlacionados.

No caso do funcional híbrido B3LYP, a constante de acoplamento hiperfino isotrópico é significativamente reduzida quando se compara com o valor experimental, dando variações da ordem de 32%. Enquanto o funcional B3LYP parece ser suficientemente preciso ao descrever os parâmetros estruturais do LiO_2 , apresentam valores para A_{FC} entre $-1,512$ Gauss combinados com o base 6-311+G (d, p) e de $-1,876$ com a aug-cc-pVQZ. Neste funcional, notamos que o aumento da base produz uma redução no valor da constante hiperfina isotrópica.

Observamos também que o método MP2 pode igualmente conduzir a valores altamente reduzidos do A_{FC} , quando combinado com grandes bases correlacionadas. Nosso melhor valor calculado é $-1,479$ Gauss com $\text{MP2}(fc)/6\text{-}311\text{++G}$ (2df,2pd). Notamos que a inclusão de todos os elétrons no método MP2 diminui o valor do A_{FC} para $-1,649$ Gauss. Este comportamento é esperado, já que é bastante difícil correlacionar os elétrons do caroço para descrever corretamente a densidade de spin nuclear [1-3].

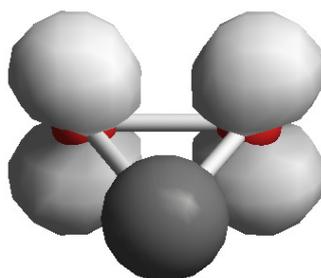


Figura 4.2. Densidade de spin calculado com o método $\text{MP2}(fc)/6\text{-}311\text{++G}$ (2df,2pd). A superfície de isospin (0,01 a.u) é calculada sobre uma malha de $55 \times 55 \times 55$. A densidade de spin é dada por $P_{\mu\nu}^{\alpha-\beta}$, isto é, a diferença da matriz densidade dos elétrons com spins α e β .

Como mostra a Figura 4.2 para a densidade de spin $P_{\mu\nu}^{\alpha-\beta}$, o elétron ocupa o orbital fora do plano π^* , distribuído simetricamente nos átomos de oxigênio. Usando bases correlacionadas, i.e, $\text{MP2}(full)/\text{aug-cc-pVQZ}$, os resultados obtidos para o A_{FC} pioram significativamente, resultando em uma diferença de 22% do valor experimental. Podemos assim concluir que a aproximação de caroço congelado, considerando perturbações em segunda ordem, parece ser a aproximação mais apropriada para descrever a densidade de spin no Li, já que considerar todos os elétrons correlacionados e um conjunto de base correlacionada pioram os resultados. Também, o cálculo do A_{FC} depende da qualidade da função de onda no núcleo [20].

Vamos examinar agora as constantes de acoplamento dipolar com a DFT apresentados na Tabela 4.4. Embora os valores calculados das contribuições anisotrópicas estejam somente razoavelmente de acordo com os resultados experimentais, estes são menos sensíveis aos funcionais de troca-correlação quando comparados a contribuição isotrópica. Também, como esperado, o aumento do conjunto de base não produz efeitos significativos na interação dipolar magnética. Ao contrário do acoplamento isotrópico, todos os funcionais, juntamente com o método MP2, dados na Tabela 4.4 apresentam valores distantes dos experimentais obtidos em matrizes de nitrogênio. Possivelmente, neste experimento a molécula de LiO_2 está sujeita a efeito de matrizes. Encontramos que o funcional B3PW91 produz valores relativamente grandes para as contribuições anisotrópicas. Como evidente, as componentes calculados neste nível (-1,538, -1,014, e 2,551 Gauss, com aug-cc-pVQZ) dão um acordo menos satisfatório quando se compara com dados experimentais. Os resultados mais razoáveis para estas constantes são calculados com MP2(fc)/6-311++G (2df,2pd).

O bom acordo da componente anisotrópica do tensor de acoplamento hiperfino no plano (A_{yy}) sugere que os elétrons σ podem ser bem descritos ao longo da ligação O–O, visto que as componentes fora do plano dependem da descrição de transferência de carga exigida para esta espécie iônica.

Nesta seção estabelecemos uma análise sistemática com diferentes métodos funcionais usados para descrever a estrutura hiperfina do LiO_2 . Consideraremos também as propriedades para o isômero $C_{\infty v}$. Como discutido anteriormente, esta molécula linear tem um estado eletrônico de simetria ${}^2\Pi$, sujeita ao efeito do Renner-Teller. Ao contrário dos sistemas lineares usuais, neste caso não há nenhum eixo central que reduz o tensor do spin-dipolar, e todas as componentes anisotrópicas no sistema de eixo principal são distintas.

Vamos agora analisar a dependência do cálculo da estrutura hiperfina com a geometria do sistema. Na Tabela 4.5, apresentamos os acoplamentos hiperfino isotrópicos e anisotrópicos para este sistema, calculados em diferentes aproximações da DFT. Notamos que o valor absoluto do A_{FC} aqui é maior do que aquele obtido para o LiO_2 (C_{2v}) variando 0,4 a 1,5 Gauss. Estas diferenças são devidos ao caráter menos iônico do sistema linear. O mais interessante, como indicado na Figura 4.3, é que as aproximações da DFT apresentam desempenhos distintos quando se compara a contribuição isotrópica calculada em ambos os isômeros estruturais de LiO_2 (Figura 3).

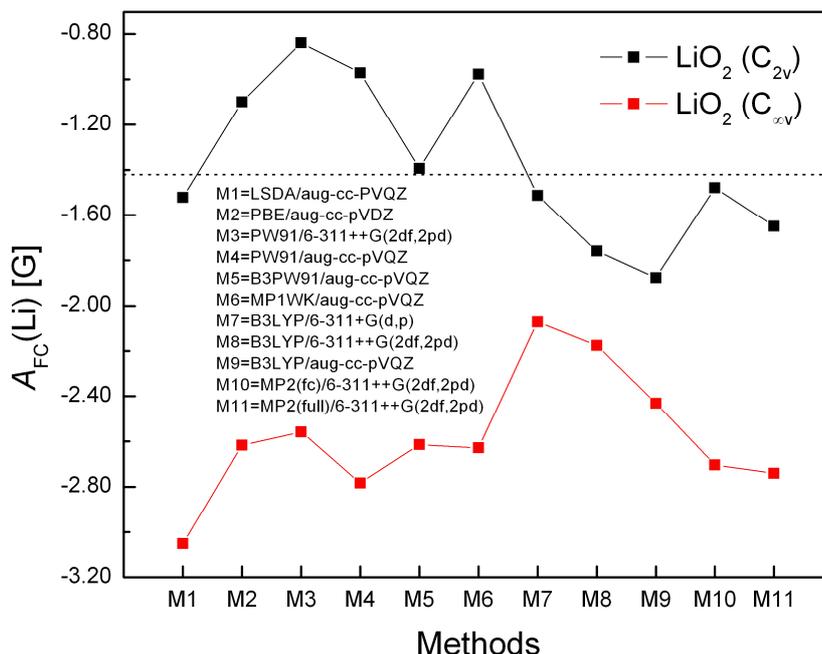


Figura 4.3: Dependência da contribuição hiperfina isotrópica com diferentes níveis de teoria para os isômeros estruturais (C_{2v} e $C_{\infty v}$) do LiO_2 . A linha tracejada indica o valor de experimental do A_{FC} para o $\text{LiO}_2(C_{2v})$.

4.2 Complexos de HCN-Li e Li-HCN

Estudos espectroscópicos em matrizes de argônio confirmaram experimentalmente a presença de dois isômeros estruturais de HCN-Li [25]. Um destes complexos é tipo van der Waals (complexo I) e outro é tipo iônico (complexo II). Cálculos, baseados em métodos semi-empíricos, também foram realizados para corroborar as estruturas de equilíbrio [25]. Os experimentos mostraram emissão de radiação próxima ao espectro infravermelho com comprimento de onda de 850 ± 50 nm, conduzindo à conversão do complexo I para o complexo II (Figura 4.4). Apesar desse estudo experimental [25], cálculos quânticos precisos da estrutura hiperfina eletrônica destes complexos não são conhecidos. Também outras propriedades destes complexos não são bem estabelecidas teoricamente. Desta forma, realizamos um estudo detalhado das geometrias de equilíbrio e da estrutura hiperfina desses complexos paramagnéticos,

bem como de outras propriedades eletrônicas usando a DFT e métodos perturbativos (MP2 e MP4 com excitações simples (S), duplas (D) e quádruplas (Q)).

4.2.1 Geometria dos Complexos de HCN-Li e Li-HCN.

Apresentamos nas Tabelas 4.6 e 4.7 informações estruturais, constantes rotacionais e momentos dipolares para os complexos tipo van der Waals (I) e iônico (II) do HCN-Li em seus estados dubletos. Os cálculos foram realizados com diferentes aproximações da DFT e comparados com os métodos MP2 e MP4(SDQ), utilizados como os nossos níveis de referência.

Tabela 4.6: Estrutura, constantes rotacionais e momento dipolar para o HCN-Li (complexo I) calculados em diferentes níveis de teoria.

Métodos	R(H-C)	R(C-N)	R(N-Li)	I_A	μ
B3LYP/6-311++G(2df,2pd) ¹	1,068	1,142	2,044	10,14663	7,383
B3LYP/6-311++G(3df,3pd) ¹	1,068	1,142	2,040	10,17031	7,381
B3LYP/aug-cc-pVDZ ¹	1,076	1,153	2,061	9,96897	7,351
B3LYP/aug-cc-pVTZ ¹	1,068	1,142	2,034	10,20723	7,373
B3PW91/6-311++G(3df,3pd) ¹	1,069	1,142	2,069	9,99375	7,594
B3PW91/6-311++G(2df,2pd) ¹	1,069	1,142	2,072	9,97802	7,599
B3PW91/ aug-cc-pVDZ ¹	1,077	1,153	2,094	9,78633	7,526
B3PW91/ aug-cc-pVTZ ¹	1,069	1,142	2,061	10,04092	7,576
MP2(fc)/6-311++G(2df, 2pd)	1,066	1,160	2,082	9,81201	8,591
MP2(full)/6-311++G(2df, 2pd)	1,065	1,159	2,053	9,99391	8,633
MP4(SDQ)/6-311++G(2df, 2pd)	1,067	1,150	2,072	9,99391	7,969

Comprimento das ligações em Å, ângulos em graus, constantes rotacionais em GHz e momento dipolar em D. ¹ Geometrias obtidas para estado de transição.

Tabela 4.7: Estrutura, constantes rotacionais e momento dipolar para o HCN-Li (complexo II) calculados em diferentes níveis da teoria.

Métodos	$R(\text{H-C})$	$R(\text{C-N})$	$R(\text{N-Li})$	A_1	A_2	I_A	I_B	I_C	μ
PBE/6-311++G(2df,2pd)	1,111	1,222	1,874	160,8	133,0	47,19588	24,09207	15,95005	3,808
PBE/6-311++G(3df,3pd)	1,111	1,222	1,875	160,7	133,1	47,20383	24,07827	15,94491	3,791
PBE/ aug-cc-pVDZ	1,120	1,233	1,899	160,9	132,7	46,31406	23,54221	15,60827	3,815
PBE/ aug-cc-pVTZ	1,111	1,222	1,872	160,8	133,1	47,24144	24,10590	15,96132	3,778
PW91/6-311++G(2df,2pd)	1,110	1,221	1,871	161,1	132,7	47,37700	24,13093	15,98776	3,862
PW91/6-311++G(3df,3pd)	1,109	1,221	1,872	161,0	132,8	47,37459	24,12270	15,98387	3,848
PW91/aug-cc-pVDZ	1,119	1,232	1,895	161,3	132,4	46,46876	23,58702	15,64553	3,862
PW91/aug-cc-pVTZ	1,110	1,221	1,869	161,1	132,8	47,41436	24,15156	16,00106	3,824
B3LYP/aug-cc-pVTZ	1,103	1,216	1,859	162,5	131,4	48,02626	24,42429	16,19045	4,246
B3LYP/6-311++G(3df,3pd)	1,103	1,215	1,861	162,4	131,4	47,99292	24,40131	16,17657	4,254
B3LYP/aug-cc-pVDZ	1,114	1,227	1,883	162,9	130,7	46,99427	23,92400	15,85334	4,332
B3LYP/aug-cc-pVTZ	1,103	1,216	1,859	162,5	131,4	48,02626	24,42428	16,19045	4,246
B3PW91/6-311++G(3df,3pd)	1,104	1,215	1,867	161,9	131,6	47,74112	24,41037	16,15183	4,286
B3PW91/6-311++G(2df,2pd)	1,104	1,215	1,866	162,0	131,5	47,74455	24,43060	16,16107	4,306
B3PW91/ aug-cc-pVDZ	1,113	1,226	1,890	162,3	131,1	46,87675	23,84825	15,80669	4,344
B3PW91/ aug-cc-pVTZ	1,104	1,215	1,865	161,9	131,6	47,76848	24,43625	16,16629	4,273
MP2(full)6-311++G(2df, 2pd)	1,097	1,211	1,849	158,8	136,4	48,71386	24,11259	16,12899	4,687

Comprimento das ligações em Å, ângulos em graus, constantes rotacionais em GHz e momento dipolar em D.

Vamos analisar inicialmente a estrutura do complexo I (tipo van der Waals) mostrado na Figura 4.4. Notamos que os funcionais GGA puros não descrevem as estruturas de equilíbrio deste complexo. No caso dos funcionais híbridos, o complexo é obtido como estado de transição (Tabela 4.9). Os valores calculados com B3LYP e B3PW91 são apresentados na Tabela 4.6. Por outro lado os métodos perturbativos encontram uma estrutura de mínima energia. Os valores calculados para os parâmetros geométricos, entretanto, são muito próximos daqueles obtidos para o estado de transição. Isto mostra que distintas aproximações da DFT podem apresentar problemas na obtenção dos mínimos de energia de complexos moleculares em interação com metais.

No trabalho de Fitzpatrick e Deignan [68], o complexo I é obtido no nível MP2(*full*)/6-311++G(2df,2pd). Apenas a geometria, a energética e as cargas parciais são apresentadas por esses autores. Aqui, realizamos cálculos nos níveis MP2(*fc*), MP2(*full*) e MP4(SDQ) com a base 6-311++G(2df,2pd) para o complexo I. Nossos resultados para geometria e energética são consistentes com os apresentados na Referência [68]. Adicionalmente calculamos os momentos dipolares e as constantes rotacionais para este complexo, apresentados na Tabela 4.6, como dados complementares para uma possível caracterização da estrutura [24]. O momento de dipolo calculado é da ordem de 8,6 D com os métodos perturbativos e varia de 7,4 a 7,6 D com a DFT (embora este nível encontre um estado de transição). É interessante observar que o átomo de lítio no complexo linear apresenta carga parcial negativa (Figura 4.4a), o que indica a natureza de um complexo não iônico.

A outra estrutura obtida para o sistema HCN-Li é um complexo não linear com caráter iônico (Figura 4.4b). Neste caso, o átomo de lítio interage com a distribuição de carga π da ligação CN. A interação produz uma distorção significativa na geometria da molécula de HCN, porém, como veremos na análise da energética, a estabilidade do complexo II depende sensivelmente do nível de cálculo utilizado. Por exemplo, no nível MP2(*full*)/6-311++G(2df,2pd) observamos uma mudança angular no HCN, formando um ângulo H-C-N de aproximadamente 136° e a ligação CN é alongada de 0.052 Å, quando comparada ao HCN isolado. Observamos também que átomo do lítio não fica equidistante dos átomos de carbono e nitrogênio. Vale também mencionar que este complexo é encontrado como mínimo de energia em todos os níveis de cálculos considerados nesta dissertação.

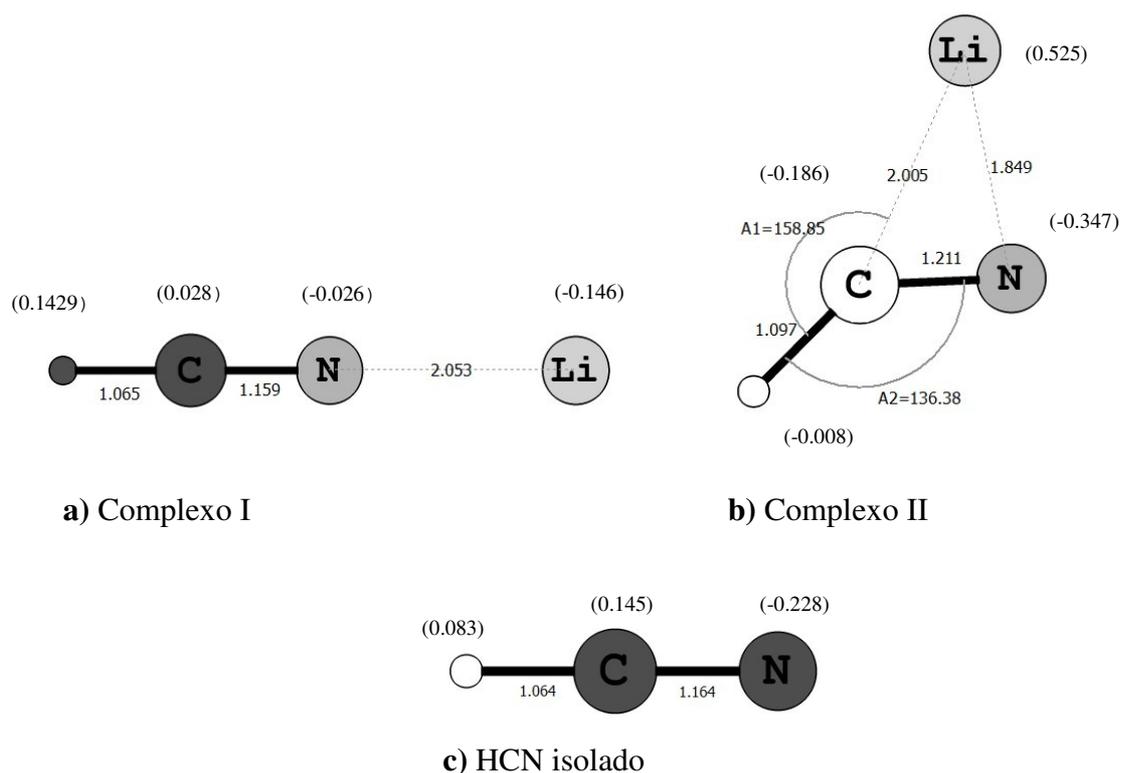


Figura 4.4: Cargas atômicas de Mulliken e distâncias (Å) para os complexos de HCN-Li e HCN no nível MP2(full)/6-311++G(2df,2pd).

Como consequência da formação de um sistema iônico, o átomo de Li no complexo II assume uma carga de Mulliken substancialmente positiva, i.e., de +0,525 com MP2(full)/6-311++G(2df,2pd). Nosso melhor resultado, obtido com MP2(full)/6-311++G(2df,2pd), fornece um momento dipolar de ~4,7 D. Comparando esses resultados com os diferentes esquemas da DFT, observamos que os métodos GGA (PBE e PW91), fornece um momento dipolar de ~3,8 D. Os funcionais híbridos (B3LYP e B3PW91) dão valores ~4,3 D e se aproximam mais do valor encontrado pelo melhor nível de teoria considerado aqui.

4.2.2 Energias de Dissociação e Relativa dos Isômeros de HCN-Li

As energias de dissociação e relativas calculadas em diferentes níveis para os complexos I e II são apresentadas na Tabela 4.8. Como mencionado anteriormente, os métodos GGA não descreveram a estrutura do complexo I, enquanto os funcionais híbridos fornecem uma estrutura de estado de transição. Por outro lado, o complexo II é descrito como estrutura estável em todos os níveis considerados. Por exemplo,

obtivemos valores para D_e entre 17,3 e 16,2 kcal/mol com os métodos GGA e entre 15,1 e 14,3 kcal/mol, para este complexo. Estes valores se modificam bruscamente com os métodos perturbativos. Como pode ser visto na Tabela 4.8, obtivemos energias de dissociação D_0 entre 8,0 a 5,6 kcal/mol. É mais interessante notar que com os funcionais híbridos o complexo II é praticamente duas vezes mais estável do que o complexo I (no estado de transição). Contudo, a estabilidade relativa destes sistemas é invertida com os métodos perturbativos de segunda ordem. Devido a grande modificação causada pelo átomo de Li no HCN e a proximidade do metal com a ligação CN, é esperado que o complexo II seja mais estável que o complexo I. De fato, isto é obtido considerando perturbações de ordem mais alta, e.g., MP4(SDQ), ou QCISDT(T) [68].

Tabela 4.8: Energias de dissociação e relativa (em kcal/mol) dos isômeros de HCN-Li calculadas em diferentes níveis de teoria.

Métodos	HCN-Li (complexo I)		HCN-Li (complexo II)		Δ_e	Δ_0
	D_e	D_0	D_e	D_0		
PBE/6-311++G(2df,2pd)	---	---	16,24	16,16	---	---
PBE/6-311++G(3df,3pd)	---	---	16,29	16,28	---	---
PBE/aug-cc-pVDZ	---	---	15,20	15,15	---	---
PBE/aug-cc-pVTZ	---	---	16,32	16,24	---	---
PW91/6-311++G(2df,2pd)	---	---	17,24	17,16	---	---
PW91/6-311++G(3df,3pd)	---	---	17,29	17,18	---	---
PW91/ aug-cc-Pvdz	---	---	16,69	16,63	---	---
PW91/ aug-cc-Pvtz	---	---	17,28	17,20	---	---
B3PW91/6-311++G(2df,2pd) ¹	6,77	6,69	14,29	14,21	-7,52	-7,52
B3PW91/6-311++G(3df,3pd) ¹	6,13	6,04	14,29	14,20	-8,16	-8,16
B3PW91/aug-cc-pVDZ ¹	5,64	5,60	13,92	13,88	-8,28	-8,28
B3PW91/aug-cc-pVTZ ¹	6,31	6,21	14,31	14,24	-8,00	-8,03
B3LYP/6-311++G(2df,2pd) ¹	7,14	7,92	15,02	14,97	-7,88	-7,05
B3LYP/6-311++G(3df,3pd) ¹	7,09	7,94	15,06	14,98	-7,97	-7,04
B3LYP/aug-cc-pVDZ ¹	6,94	7,79	14,98	14,95	-8,04	-7,16
B3LYP/aug-cc-pVTZ ¹	6,97	7,85	15,14	15,09	-8,17	-7,24
MP2(full)/6-311++G(2df,2p)	7,47	6,43	5,60	4,46	1,87	1,97
MP2(full)/6-311++G(2df,2pd)	7,44	6,38	5,73	4,56	1,71	1,82
MP4(SDQ)/ 6-311++G(2df,2pd)	7,03	6,09	7,96	7,36	-0,93	-1,27
QCISD(T)/ 6-311++G(2df,2p) ²	---	6,32	---	7,74	---	-1,42

Os valores calculados para D_0 referentes aos complexos de HCN-Li são respectivamente 10,99 e 38,00 kcal/mol [25]. ¹Geometrias obtidas para o estado de transição (TS). ²Referência [68].

A energia de dissociação D_0 calculados a partir de método semi-empírico (MNDO) foram de aproximadamente 11 e 38 kcal/mol para os complexos I e II, respectivamente [25]. Apesar deste método descrever o complexo II mais estável que o complexo I, seus valores estão bastante distantes daqueles encontrados pelos métodos baseado em primeiros princípios apresentados na Tabela 4.8. Nossos melhores

resultados dão valores de 6,09 e 7,36 kcal/mol para os complexos I e II, respectivamente, os quais são significativamente diferentes dos resultados semi-empíricos.

Tabela 4.9: Freqüências vibracionais (cm^{-1}) do HCN-Li (complexo I) calculadas em diferentes níveis de teoria.

Métodos	$\nu_1(a')$	$\nu_2(a'')$	$\nu_3(a')$	$\nu_4(a')$	$\nu_5(a')$	$\nu_6(a')$	$\nu_7(a')$
B3LYP/6-311++G(2df,2pd)	-916	-915	311	311	341	2232	3423
B3LYP/6-311++G(3df,3pd)	-1479	-1478	280	280	340	2234	3424
B3LYP/aug-cc-PVDZ	-7873	-7541	254	254	341	2221	3425
B3LYP/aug-cc-PVTZ	-1714	-1706	276	276	350	2233	3418
B3PW91/6-311++G(2df,2pd)	-206	-206	318	638	638	2237	3432
B3PW91/6-311++G(3df,3pd)	-224	-223	315	625	625	2239	3434
B3PW91/ aug-cc-PVDZ	-255	-254	315	585	586	2228	3439
B3PW91/ aug-cc-PVTZ	-218	-214	326	626	632	2238	3426
MP2(fc)/6-311++G(2df,2pd)	112	112	325	754	754	2168	3478
MP2(full)/6-311++G(2df, 2pd)	119	119	342	762	762	2159	3483
MP4(SDQ)/6-311++G(2df,2pd)	120	120	333	775	775	2196	3468

Os valores das freqüências vibracionais para a molécula de HCN isolada calculado com MP2(full)/6-311++G(2df,2pd) são: $\nu_1(\pi) = 752 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_2(\pi) = 752 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_3(\sigma) = 2041 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_4(\sigma) = 3482 \text{ cm}^{-1}$.

Tabela 4.10: Freqüências vibracionais (cm^{-1}) do HCN-Li (complexo II) calculadas em diferentes níveis da teoria.

Métodos	$\nu_1(a')$	$\nu_2(a'')$	$\nu_3(a')$	$\nu_4(a')$	$\nu_5(a')$	$\nu_6(a')$
PBEPBE/6-311++G(2df,2pd)	400	564	621	856	1739	2810
PBEPBE/6-311++G(3df,3pd)	401	564	621	855	1742	2821
PBEPBE/ aug-cc-PVDZ	391	542	605	840	1729	2801
PBEPBE/ aug-cc-PVTZ	403	565	622	852	1739	2803
PW91PW91/6-311++G(2df,2pd)	400	563	625	863	1741	2814
PW91PW91/6-311++G(3df,3pd)	401	563	625	863	1744	2826
PW91PW91/aug-cc-PVDZ	392	540	609	848	1729	2804
PW91PW91/aug-cc-PVTZ	403	564	627	859	1741	2808
B3PW91/6-311++G(2df,2pd)	418	582	652	908	1795	2877
B3PW91/6-311++G(3df,3pd)	418	582	651	908	1797	2884
B3PW91/ aug-cc-PVDZ	406	558	636	894	1785	2870
B3PW91/ aug-cc-PVTZ	419	582	652	905	1795	2872
B3LYP/6-311++G(2df,2pd)	411	578	656	913	1782	2861
B3LYP/6-311++G(3df,3pd)	411	578	655	913	1785	2869
B3LYP/aug-cc-PVDZ	403	553	653	900	1771	2848
B3LYP/aug-cc-PVTZ	413	578	657	910	1782	2857
MP2(full)/6-311++G(2df,2pd)	433	648	689	1004	2056	2996
MP4(SDQ)/6-311++G(2df,2pd)	420	600	669	975	1948	2937

Os valores das freqüências vibracionais para a molécula de HCN isolado calculadas via B3PW91/6-311++G(2df, 2pd) são: $\nu_1(\pi) = 764 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_2(\pi) = 764 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_3(\sigma) = 2204 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_4(\sigma) = 3450 \text{ cm}^{-1}$.

Para confirmar que os isômeros obtidos são estruturas de mínima energia, apresentamos na Tabela 4.9 as freqüências vibracionais harmônicas calculadas nos

diferentes esquemas da DFT, e nos níveis MP2 e MP4(SDQ). Como o complexo I é linear, então possui apenas 7 modos vibracionais ($3N-5$), enquanto a estrutura angular possui seis modos vibracionais ($3N-6$).

Neste ponto mostramos (Tabela 4.9) que os funcionais híbridos descrevem um estado de transição para o complexo I, caracterizado por valores negativos na frequência. Já os métodos perturbativos descrevem uma estrutura de mínima energia. De acordo com os métodos perturbativos, os modos vibracionais $\nu_1(\pi)$ e $\nu_2(\pi)$ referentes à molécula HCN permanecem degenerados para o complexo I, porém significativamente reduzidos quando comparado ao HCN isolado. Como exemplo, no nível MP2/6-311++G(2df,2pd) os modos degenerados são da ordem de 120 cm^{-1} , enquanto para o HCN isolado esse valor é de 752 cm^{-1} . A interação com o lítio produz apenas um deslocamento para frequências maiores, i.e., de 118 cm^{-1} , obtido com MP2(full)/6-311++G(2df, 2pd), no modo $\nu_5(a')$, referente ao estiramento $\text{C}\equiv\text{N}$, quando comparado com o modo equivalente $\nu_3(\sigma)$ na molécula de HCN isolada. No complexo II, tanto a DFT como os métodos perturbativos descrevem um mínimo de energia. Esta estrutura dá origem a novos modos vibracionais e a degenerescência é quebrada devido a formação de um complexo angular. O valor do modo vibracional $\nu_5(a')$ (estiramento CN), varia 15 cm^{-1} (com MP2(full)/6-311++G(2df, 2pd)) quando comparado com o modo equivalente na molécula de HCN isolada no mesmo nível de cálculo. Na Figura 4.5, apresentamos o deslocamento do modo vibracional $\nu_5(a')$, para diferentes aproximações GGA e híbridos da DFT.

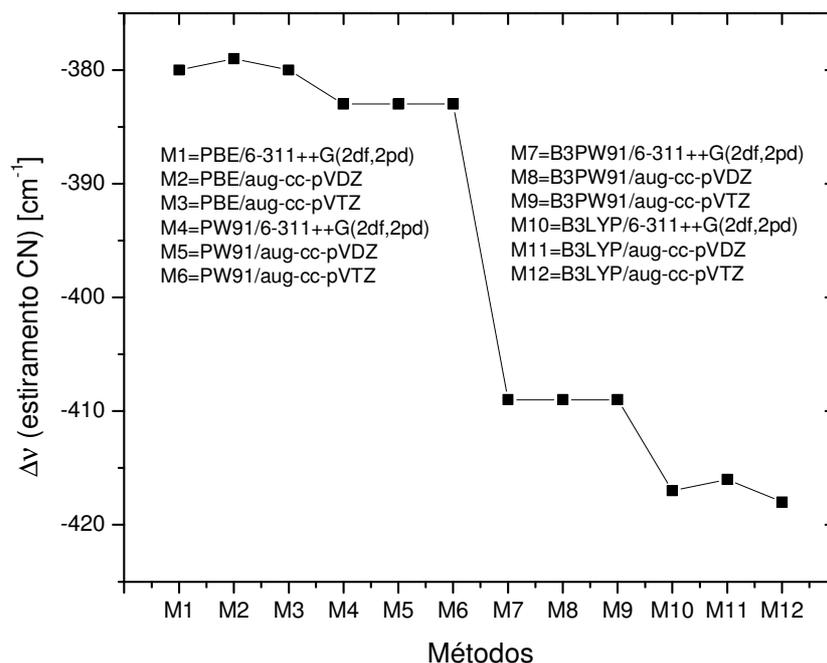


Figura 4.5. Variação da frequência de estiramento CN calculada com diferentes métodos da DFT.

Considerando a aproximação GGA esse deslocamento varia entre -383 a -379 cm^{-1} , enquanto na aproximação híbrida esse valor é reduzido, variando de -409 a -418 cm^{-1} (Figura 4.4).

4.2.3 Estrutura hiperfina dos complexos I e II de HCN-Li.

Os acoplamentos hiperfinos isotrópicos e dipolares calculados em diferentes níveis da DFT, assim como no nível da teoria da perturbação MP2 e MP4(SDQ), combinado com diferentes conjuntos base, são apresentados nas Tabelas 4.11 e 4.12 para os complexos I e II, respectivamente. A seguir mostramos uma comparação dos termos de acoplamentos hiperfinos do Li com resultados experimentais obtidos para as componentes do tensor de acoplamento hiperfino T_{ij} , obtidos em matrizes de Ar [6]. O tensor de acoplamento hiperfino T_{ij} é a soma de uma contribuição isotrópica (A_{FC}) com uma contribuição anisotrópica spin-dipolar (A_{ij}).

Tabela 4.11: Comparação do valor isotrópico, A_{FC} , e anisotrópico (spin-dipolar), A'_{ij} , do HCN-Li (complexo I) calculados com diferentes modelos e comparado com resultados experimentais das componentes do tensor de acoplamento hiperfino T_{ij} .

Métodos	A_{FC}	$A_{ }$	A_{\perp}	$T_{ }$	T_{\perp}
MP2(<i>fc</i>)/6-311++G(2df,2pd)	87,291	-0,086	0,171	87,205	87,462
MP2(<i>full</i>)/6-311++G(2df,2pd)	87,203	-0,116	0,231	87,087	87,434
MP4(SDQ)/6-311++G(2df,2pd)	86,121	-0,224	0,448	85,897	86,569
Experimento (sitio 1) ^a	---	---	---	84(2)	91(1)
Experimento (sitio 2) ^a	---	---	---	78(3)	85(1)

^a Valores dados em Gauss. ^a Referência [25].

Tabela 4.12: Comparação do valor isotrópico, A_{FC} , e anisotrópico (spin-dipolar), A'_{ij} , do HCN-Li (complexo II) calculados com diferentes modelos e comparado com resultados experimentais das componentes do tensor de acoplamento hiperfino T_{ii} .

Métodos	A_{FC}	A'_{xx}	A'_{yy}	A'_{zz}	T_{xx}	T_{yy}	T_{zz}
PBE/6-311++G(2df,2pd)	-3,809	-2,209	0,143	2,066	-6,018	-3,666	-1,743
PBE/6-311++G(3df,3pd)	-3,650	-2,229	0,084	2,145	-5,879	-3,566	-1,505
PBE/aug-cc-pVDZ	-1,001	-1,949	0,227	1,722	-2,950	-0,774	-1,505
PBE/aug-cc-pVTZ	-4,164	-2,215	0,130	2,085	-6,379	-4,034	-2,079
PBE/aug-cc-pVQZ	-4,074	-2,279	0,066	2,212	-6,353	-4,008	-1,862
PW91/6-311++G(2df,2pd)	-4,727	-2,216	0,170	2,046	-6,943	-4,557	-2,681
PW91/6-311++G(3df,3pd)	-4,609	-2,240	0,105	2,135	-6,849	-4,504	-2,474
PW91/aug-cc-pVDZ	-0,798	-1,956	0,240	1,716	-2,754	-0,558	0,918
PW91/aug-cc-pVTZ	-4,641	-2,221	0,146	2,075	-6,862	-4,495	-2,566
PW91/aug-cc-pVQZ	-4,948	-2,284	0,086	2,198	-7,232	-4,862	-2,750
B3PW91/6-311++G(3df,3pd)	-5,461	-2,257	0,221	2,036	-7,718	-5,240	-3,425
B3PW91/aug-cc-pVDZ	-3,624	-1,986	0,343	1,643	-5,610	-3,281	-1,981
B3PW91/aug-cc-pVTZ	-4,164	-2,215	0,130	2,085	-6,379	-4,034	-2,079
B3PW91/aug-cc-pVQZ	-5,824	-2,305	0,196	2,108	-8,129	-5,628	-3,716
B3LYP/6-311++G(2df,2pd)	-3,427	-2,259	0,213	2,046	-5,686	-3,214	-1,381
B3LYP/6-311++G(3df,3pd)	-3,406	-2,269	0,183	2,086	-5,675	-3,223	-1,320
B3LYP/aug-cc-pVDZ	-1,489	-2,019	0,286	1,732	-3,508	-1,203	0,243
B3LYP/aug-cc-pVTZ	-3,677	-2,272	0,190	2,082	-5,949	-3,487	-1,595
MP2(<i>fc</i>)/6-311++G(2df,2pd)	-9,217	-1,937	0,249	1,688	-11,154	-8,968	-7,529
MP2(<i>full</i>)/6-311++G(2df,2pd)	-8,929	-2,001	0,267	1,734	-10,930	-8,662	-7,195
MP4(SDQ)/6-311++G(2df,2pd)	-9,204	-1,910	0,729	1,181	-11,115	-8,475	-8,023
Experimento ^a	-----	-----	-----	-----	-7,0 ± 5	-4,0 ± 5	-3,0 ± 5

Valores dados em Gauss. ^a Referência [25]

Consideremos inicialmente o complexo I. Devido a sua geometria linear, existe um eixo de simetria no qual o tensor spin-dipolar é reduzido a duas componentes, uma paralela, $A_{||}$, e outra perpendicular, A_{\perp} . Os valores das componentes do tensor de acoplamento hiperfino calculadas com os métodos MP2 são bastante próximos, dando uma diferença de aproximadamente 0,2 Gauss com MP2(*fc*)/6-311++G(2df,2pd), 0,4 Gauss com MP2(*full*)/6-311++G(2df,2pd) e 0,7 Gauss com MP2(SDQ)/6-

311++G(2df,2pd). A diferença no valor das componentes ($T_{||} - T_{\perp}$) obtido no experimento é em torno de 7 Gauss. Considerando o método MP2, o valor do termo isotrópico varia muito pouco ao passar da aproximação de caroço congelado (*fc*) para a descrição onde todos os elétrons são correlacionados. Ao considerar ordens mais altas, MP4(SDQ), o valor do A_{FC} diminui aproximadamente 1 Gauss. É importante ressaltar que os experimentos realizados para o complexo I, produzem diferentes efeitos de matriz [24]. No sistema linear (complexo I) o valor absoluto do A_{FC} é maior do que o obtido para o sistema angular (complexo II). Estas diferenças estão associadas ao caráter iônico obtido para o complexo II.

Considerando o complexo iônico, todos os métodos descrevem as componentes do tensor de acoplamento hiperfino com valores dentro da margem de erro no experimento (± 5 Gauss). Neste complexo não há uma tendência nas diferentes aproximações ao descrever as diferentes contribuições para o tensor de acoplamento hiperfino. Por sua vez, os funcionais utilizados são sensíveis a mudança de base. Utilizando uma base otimizada para cálculos correlacionados, observamos que os valores das componentes do tensor de acoplamento hiperfino tendem a ficar mais negativos aumentando o conjunto base na série aug-cc-pVXZ ($X = D, T$ e Q). Os funcionais B3PW91 e PW91 associadas as bases com qualidade tripla ou quádrupla-zeta apresentam um melhor acordo com resultados experimentais disponíveis (Tabela 4.12). Notamos também que os métodos perturbativos subestimam os valores calculados para a contribuição isotrópica, A_{FC} .

Como podemos observar na Figura 4.6, a densidade de spin eletrônico no complexo II é distribuída em torno da molécula de HCN. Devido à transferência de carga, o átomo de lítio no complexo assume uma densidade de spin local (0,15 com B3PW91/6-311++G(2df, 2pd)) e conseqüentemente a constante isotrópica A_{FC} assume um valor pequeno, quando comparado com o seu valor isolado.

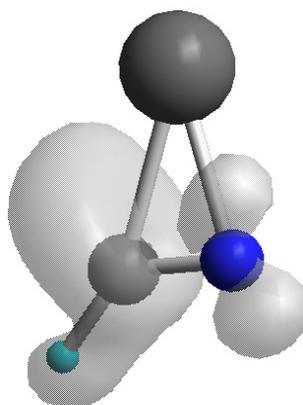


Figura 4.6: Densidade de spin calculado com o método MP2(*full*)/6-311++G(2df,2pd) para o complexo II. A superfície de isospin 0,01(u.a) é calculada com uma malha de 55×55×55.

Além das duas estruturas observadas experimentalmente, determinamos um outro complexo linear fracamente ligado, em que o átomo de Li se liga fracamente ao hidrogênio do HCN. Na seção seguinte apresentaremos os resultados para este sistema.

4.2.4 Complexo de Li-HCN

O complexo de Li-HCN foi obtido com diferentes aproximações da DFT e ordens da teoria da perturbação, utilizando bases gaussianas. Neste complexo, o átomo de Li se liga fracamente ao hidrogênio da molécula de HCN, formando uma estrutura não iônica linear. A energia de dissociação, onde incluímos a energia vibracional de ponto zero (ZPVE), calculadas nos diferentes níveis de teoria para o complexo de Li-HCN são apresentadas na Tabela 4.13.

Tabela 4.13: Energia de dissociação e relativa (em kcal/mol) do complexo Li-HCN calculadas em diferentes níveis de teoria.

Métodos	D_e	D_0
PBE/6-311++G(2df,2pd)	0,60	0,47
PBE/6-311++G(3df,3pd)	0,58	0,47
PBE/aug-cc-pVDZ	0,66	0,53
PW91/6-311++G(2df,2pd)	0,72	0,59
PW91/6-311++G(3df,3pd)	0,70	0,59
PW91/aug-cc-pVDZ	0,64	0,53
PW91/aug-cc-pVTZ	0,79	0,66
B3PW91/6-311++G(3df,3pd)	0,19	0,08
B3PW91/aug-cc-pVDZ	0,22	0,10
B3LYP/6-311++G(2df,2pd)	0,34	0,21
B3LYP/6-311++G(3df,3pd)	0,33	0,21
B3LYP/aug-cc-pVDZ	0,22	0,10
B3LYP/aug-cc-pVTZ	0,38	0,23
MP2(<i>fc</i>)/6-311++G(2df,2pd)	0,35	0,18
MP2(<i>full</i>)/6-311++G(2df,2pd)	0,39	0,19
MP4(<i>SDQ</i>)/6-311++G(2df,2pd)	0,37	0,32

Observe que todos os métodos da DFT e perturbativos mostram que o complexo de Li-HCN é ligado, apesar de pequeno valor para a energia de dissociação D_0 . Isto indica que o complexo não será ligado em condições ambientes ($K_B T \sim 0,6$ kcal/mol), porém pode ser importante dentro de matrizes inertes em baixas temperaturas. No melhor nível de teoria considerado aqui, MP4(*SDQ*)/6-311++G(2df,2pd), o valor para D_0 é 0,32 kcal/mol.

Os funcionais baseados na correção do gradiente superestimam a energia de dissociação D_0 , variando de 0,66 kcal/mol com PW91 a 0,47 kcal/mol com PBE. Considerando as aproximações da DFT, os valores de D_0 não mudam com o aumento das funções de polarização nas bases usuais. Entretanto esses valores são sensíveis a mudança de base da série aug-cc-pVXZ. Por exemplo, o valor calculado com PW91 se torna mais negativo, diferindo de 0,13 kcal/mol, ao passar da dupla para tripla-zeta. Os esquemas híbridos subestimam a energia de dissociação, e o efeito da base é semelhante a dos funcionais GGA puros. O valor mais próximo do valor de referência é calculado com B3LYP/aug-cc-pVTZ. Considerando os métodos perturbativos, os valores obtidos com MP2 mudam significativamente com os calculados com MP4(*SDQ*) considerando a mesma base. Este resultado demonstra que a inclusão de ordens mais elevadas na série perturbativa é fundamental para uma boa descrição da energia desse complexo.

Os parâmetros geométricos, assim como as constantes rotacionais e o momento dipolar que resultaram das otimizações são apresentados na Tabela 4.14.

Tabela 4.14: Estrutura, constantes rotacionais e momento dipolar para o Li-HCN calculado em diferentes níveis da teoria.

Métodos	$R(\text{Li-H})$	$R(\text{H-C})$	$R(\text{C-N})$	$I_B = I_C$	μ
PBE/6-311++G(2df,2pd)	3,601	1,079	1,159	3,07332	4,223
PBE/6-311++G(3df,3pd)	3,612	1,079	1,159	3,05926	4,206
PBE/ aug-cc-pVDZ	3,588	1,087	1,169	3,07004	4,187
PBE/ aug-cc-pVTZ	3,566	1,079	1,159	3,07004	4,208
PW91/6-311++G(2df,2pd)	3,576	1,077	1,157	3,10450	4,252
PW91/6-311++G(3df,3pd)	3,583	1,077	1,157	3,09729	4,241
PW91PW91/aug-cc-pVDZ	3,558	1,085	1,167	3,10627	4,231
PW91PW91/aug-cc-pVTZ	3,539	1,077	1,157	3,14531	4,237
B3LYP/6-311++G(2df,2pd)	3,813	1,068	1,146	2,87471	4,183
B3LYP/6-311++G(3df,3pd)	3,833	1,068	1,146	2,85489	4,160
B3LYP/aug-cc-pVDZ	3,790	1,077	1,157	2,88097	4,184
B3LYP/aug-cc-pVTZ	3,772	1,068	1,146	2,91651	4,177
B3PW91/6-311++G(2df,2pd)	3,985	1,069	1,146	2,71082	4,119
B3PW91/6-311++G(3df,3pd)	4,026	1,069	1,146	2,67363	4,083
B3PW91/ aug-cc-pVDZ	3,970	1,077	1,157	2,70958	4,094
B3PW91/ aug-cc-pVTZ	3,911	1,069	1,147	2,77914	4,128
MP2(fc)/6-311++G(2df,2pd)	4,035	1,066	1,166	2,65522	4,447
MP2(full)/6-311++G(2df,2pd)	3,975	1,065	1,164	2,71161	4,463
MP2(full)/aug-cc-Pvdz	3,989	1,078	1,181	2,67481	4,480
MP4(SDQ)/6-311++G(2df,2pd)	4,004	1,066	1,154	2,69065	4,197

Comprimento das ligações em Å, ângulos em graus, constantes rotacionais em GHz e momento dipolar em D.

Os funcionais empregados apresentam uma boa concordância para as distâncias $R(\text{H-C})$ e $R(\text{C-N})$ quando comparadas com os métodos perturbativos. Considerando a distância $R(\text{Li-H})$, os funcionais GGA puros dão valores ente 3,5 a 3,6 Å. Os funcionais híbridos dão valores maiores para a distância $R(\text{Li-H})$, variando de 3,7 a 4,0 Å, onde os valores obtidos com o fucional B3PW91 estão igualmente de acordo com os métodos perturbativos (MP2 e MP4(SDQ)).

Tabela 4.15: Freqüências vibracionais (cm^{-1}) do Li-HCN calculadas em diferentes níveis da teoria.

Métodos	$\nu_1(\text{a})$	$\nu_2(\pi)$	$\nu_3(\sigma)$	$\nu_4(\pi)$	$\nu_5(\pi)$	$\nu_6(\sigma)$	$\nu_7(\sigma)$
PBE/6-311++G(2df,2pd)	44	44	52	741	741	2111	3293
PBE/6-311++G(3df,3pd)	41	41	50	732	732	2114	3298
PBEPBE/ aug-cc-Pvdz	44	44	52	709	709	2100	3295
PBE/ aug-cc-Pvtz	43	43	53	710	710	2103	3299
PW91/6-311++G(2df,2pd)	44	44	52	743	743	2116	3299
PW91/6-311++G(3df,3pd)	41	41	50	734	734	2118	3304
PW91/aug-cc-Pvdz	45	45	57	339	739	2116	3290
PW91/aug-cc-PVTZ	43	43	53	710	710	2103	3299
B3LYP/6-311++G(2df,2pd)	39	39	41	772	772	2194	3401
B3LYP/6-311++G(3df,3pd)	37	37	40	765	765	2196	3404
B3LYP/aug-cc-PVDZ	42	42	42	742	742	2181	3403
B3LYP/aug-cc-PVTZ	41	41	45	772	772	2194	3399
B3PW91/6-311++G(2df,2pd)	32	34	34	773	773	2200	3416
B3PW91/6-311++G(3df,3pd)	29	32	32	768	768	2202	3420
B3PW91/ aug-cc-PVDZ	31	37	37	746	746	2189	3422
B3PW91/ aug-cc-PVTZ	36	38	38	774	774	2200	3411
MP2(<i>fc</i>)/6-311++G(2df,2pd)	36	36	39	740	740	2042	3462
MP2(<i>full</i>)/6-311++G(2df,2pd)	41	41	41	756	756	2050	3467
MP4(<i>SDQ</i>)/6-311++G(2df,2pd)	35	35	40	762	762	2144	3457

Considerando os métodos empregados na Tabela 4.15, a pequena interação do lítio não quebra a simetria da molécula de HCN isolada. Como esperado, os modos vibracionais $\nu_4(\pi) = \nu_5(\pi)$, e os estiramentos C-N ($\nu_6(\sigma)$) e H-C ($\nu_7(\sigma)$) permanecem inalterados. A interação produz apenas uma pequena diferença em seus valores. Como exemplo, os modos $\nu_4(\pi) = \nu_5(\pi)$ diferem de 9 cm^{-1} em comparação com a freqüência correspondente no HCN. Entretanto, o valor referente ao estiramento HC varia -34cm^{-1} , quando comparadas com HCN isolado.

Os valores das contribuições do tensor de acoplamento para o complexo de Li-HCN são dados na Tabela 4.16.

Tabela 4.16: Comparação dos valores isotrópico, A_{FC} , e anisotrópico (spin-dipolar), A'_{ij} , do Li-HCN utilizando diferentes métodos.

Métodos	A_{FC}	A'_{xx}	A'_{yy}	A'_{zz}	Li (isolado) A_{FC}
PBE/6-311++G(2df,2pd)	129,487	-0,059	-0,059	0,118	129,443
PBE/6-311++G(3df,3pd)	129,316	-0,056	-0,056	0,113	129,443
PBE/aug-cc-pVDZ	109,457	-0,057	-0,057	0,113	134,313
PBE/aug-cc-pVTZ	133,674	-0,058	-0,058	0,116	134,095
PW91/6-311++G(2df,2pd)	129,086	-0,062	-0,062	0,125	129,042
PW91/6-311++G(3df,3pd)	128,921	-0,062	-0,062	0,124	129,053
PW91/aug-cc-pVDZ	109,182	-0,058	-0,058	0,116	110,712
PW91/aug-cc-pVTZ	136,950	-0,060	-0,060	0,120	137,946
B3PW91/6-311++G(2df, 2pd)	136,625	-0,043	-0,043	0,086	136,715

B3PW91/6-311++G(3df, 3pd)	136,497	-0,040	-0,040	0,080	136,715
B3PW91/aug-cc-pVDZ	107,055	-0,041	-0,041	0,082	107,593
B3PW91/aug-cc-pVTZ	138,924	-0,044	-0,044	0,088	139,495
B3LYP/6-311++G(2df, 2pd)	155,471	-0,052	-0,052	0,104	155,473
B3LYP/6-311++G(3df, 2pd)	155,323	-0,050	-0,050	0,100	155,473
B3LYP/aug-cc-pVDZ	109,225	-0,050	-0,050	0,099	109,858
B3LYP/aug-cc-pVTZ	165,863	-0,052	-0,052	0,103	166,431
MP2(<i>fc</i>)/6-311++G(2df, 2pd)	139,578	-0,037	-0,037	0,075	128,219
MP2(<i>full</i>)/6-311++G(2df, 2pd)	129,487	-0,039	-0,039	0,079	141,602
MP4(<i>SDQ</i>)/6-311++G(2df, 2pd)	129,316	-0,042	-0,042	0,084	

Valores dados em Gauss.

Como observamos na tabela 4.16 o tensor de acoplamento hiperfino é essencialmente isotrópico. Os valores do A_{FC} calculados com os funcionais GGA's puro apresentam valores significativamente mais baixos que os funcionais híbridos quando empregado o mesmo tipo de base. A aproximação híbrida resulta num bom acordo com valores calculados com o melhor nível de teoria considerado (MP4(*SDQ*)), obtendo uma melhor aproximação com o B3PW91.

Observando o efeito da função de base, observamos que a base aug-cc-pVDZ conduz valores subestimados, e o valor do termo de contato de Fermi muda bruscamente com a mudança da dupla para a tripla-zeta na série aug-cc-pVXZ.

Abaixo apresentamos os orbitais de fronteira HOMO LUMO nas Figuras 4.7 e 4.8, importantes para uma avaliação qualitativa das propriedades hiperfinas

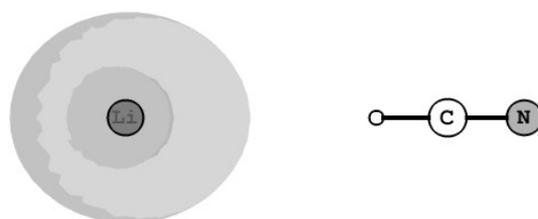


Figura 4.7 Mais alto orbital molecular ocupado do complexo de Li-HCN (HOMO, do inglês, *highest occupied molecular orbital*)



Figura 4.8 Mais baixo orbital molecular desocupado do complexo de Li-HCN (LUMO, do inglês, *lowest unoccupied molecular orbital*)

A partir das análises dos orbitais de fronteira HOMO e LUMO – α do complexo de Li-HCN linear (Figuras 4.7 e 4.8), observamos qualitativamente que o orbital do tipo $2s$ do lítio, quase não é modificado, o que fornece para o tensor de acoplamento hiperfino do lítio uma contribuição essencialmente isotrópica e um valor bem próximo do Li isolado. O espectro de ESR para o Li isolado em matrizes de argônio foi observado por *Jen, et al* [69]. Neste experimento foi encontrando um valor de 141 Gauss para o termo de contato de Fermi. Observamos que os resultados obtidos com o método MP2 (Tabela 4.16) apresentam valores mais próximos do observado experimentalmente.

Com o objetivo de avaliar a transferência de carga do lítio para a molécula de HCN, apresentamos na Tabela 4.17, as cargas atômicas de Mulliken no nível MP2(*full*)/6-311++G(2df,2pd).

Tabela 4.17: Carga de Mulliken calculada no MP2(*full*)/6-311++G(2df,2pd).

Átomo	HCN	Li	Li-HCN	Δq
Li	—	0.00	0.02	0.02
H	0.08	—	0.04	- 0.04
C	0.14	—	0.18	0.04
N	- 0.23	—	-0.25	- 0.02

Observe que existe uma pequena transferência eletrônica do átomo de lítio, i.e., $0,02|e|$ para a parte de HCN do complexo. Essa pequena transferência é responsável pela diminuição do valor da constante de acoplamento hiperfino, A_{FC} . Observe na Tabela 4.16 que os valores calculados para o termo isotrópico no Li são menores do que o experimental (141 Gauss) determinado por *Jen, et al* [69].

4.3 Complexos de HCN-Me (Me = Li, Be, B, Al, Ga)

Como um complemento do trabalho, apresentamos também resultados de outros metais (e o boro) interagindo com o cianeto de hidrogênio. Consideramos apenas o funcional que melhor descreveu as propriedades hiperfinas dos complexos de Li, i.e., B3PW91\6-311++G(3df, 3pd). Apresentamos na Tabela 4.18, os termos de contato de Fermi (A_{FC}), as componentes spin-dipolares (SD), momento dipolar, distâncias metal-molécula e energia de dissociação com correção de ponto zero para os complexos de HCN-Me (Me = Li, Be, B, Al, Ga).

Tabela 4.18: Termos isotrópico, A_{FC} , e anisotrópico (spin-dipolar), A_{ij} , momento de dipolo μ , distância HCN-Me e energias de dissociação dos complexos de HCN-Me (Me = Li, Na, Be, Al, Ga). Cálculos realizados no nível B3PW91/6-311++G(3df,3pd).

HCN-Me	A_{FC}	A_{xx}	A_{yy}	A_{zz}	μ	D_{N-Me}	D_0
Li	186,451	-1,222	0,334	0,887	5,4876	1,752	6,47
Na	256,397	-0,667	-0,664	1,332	6,0189	2,640	1,72
Be	-43,776	2,356	-0,178	-2,179	1,0586	1,504	11,12
B	2,775	-4,973	-3,643	8,616	4,1122	1,391	42,63
Al	5,786	-7,059	-6,364	13,422	0,9041	1,840	24,15
Ga	-1,850	-20,061	-18,809	38,870	0,7157	1,941	10,95

Constantes hiperfinas dadas em Gauss, comprimento das ligações em Å, momentos dipolares em D e energias de dissociação em kcal/mol.

Todos os complexos, exceto o complexo de HCN-Be (triplete), encontram-se nos estados fundamentais dubleto.

Dos complexos estudados, o que apresenta maior estabilidade é o complexo de HCN-B com 42,63 kcal/mol. Considerando os complexos interagindo com metais o sistema mais estável é o HCN-Al, com energia de dissociação de 24,15 kcal/mol. O complexo menos estável foi o de HCN-Na, com 1,72 kcal/mol. Observamos que nessa estrutura a molécula de HCN não sofre uma deformação angular, e possui uma distância metal-molécula maior, comparados aos outros complexos. Também, no complexo de HCN-Na o valor da frequência referente ao estiramento C-N, denotado por $\nu_5(a')$ varia apenas -6 cm^{-1} com relação ao HCN isolado (Tabela 4.19). Para o lítio essa variação é de -447 cm^{-1} , sendo o maior deslocamento produzido entre os metais analisados.

Tabela 4.19: Frequências vibracionais (cm^{-1}) dos complexos de HCN-Me (Li, Be, B, Al, Ga) calculadas com B3PW91/6-311++G(3df,3pd).

Frequências	HCN-Li	HCN-Na	HCN-Be	HCN-B	HCN-Al	HCN-Ga
$\nu_1(a')$	175	57	246	165	147	110
$\nu_2(a')$	205	110	269	187	185	143
$\nu_3(a')$	581	751	947	954	545	394
$\nu_4(a')$	831	769	1013	1066	943	879
$\nu_5(a')$	1759	2200	1953	1946	1877	1859
$\nu_6(a')$	2745	3437	2947	3043	2933	2943
$\Delta\nu(\text{CN})$	-447	-6	-253	-260	-329	-347

Os valores das frequências vibracionais para a molécula de HCN isolada calculadas com B3PW91/6-311++G(3df, 3pd) são: $\nu_1(\pi) = 760 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_2(\pi) = 760 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_3(\sigma) = 2206 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_4(\sigma) = 3451 \text{ cm}^{-1}$.

Como mostram os resultados apresentados na Tabela 4.19, todos os complexos estudados apresentam frequências positivas com o método B3PW91/6-311++G(3df,

3pd), o que caracteriza um mínimo de energia para cada sistema. O modo vibracional referente ao estiramento $C\equiv N$ sofre um maior deslocamento para a molécula de HCN-Li. O menor deslocamento é encontrado para o complexo de HCN-Na.

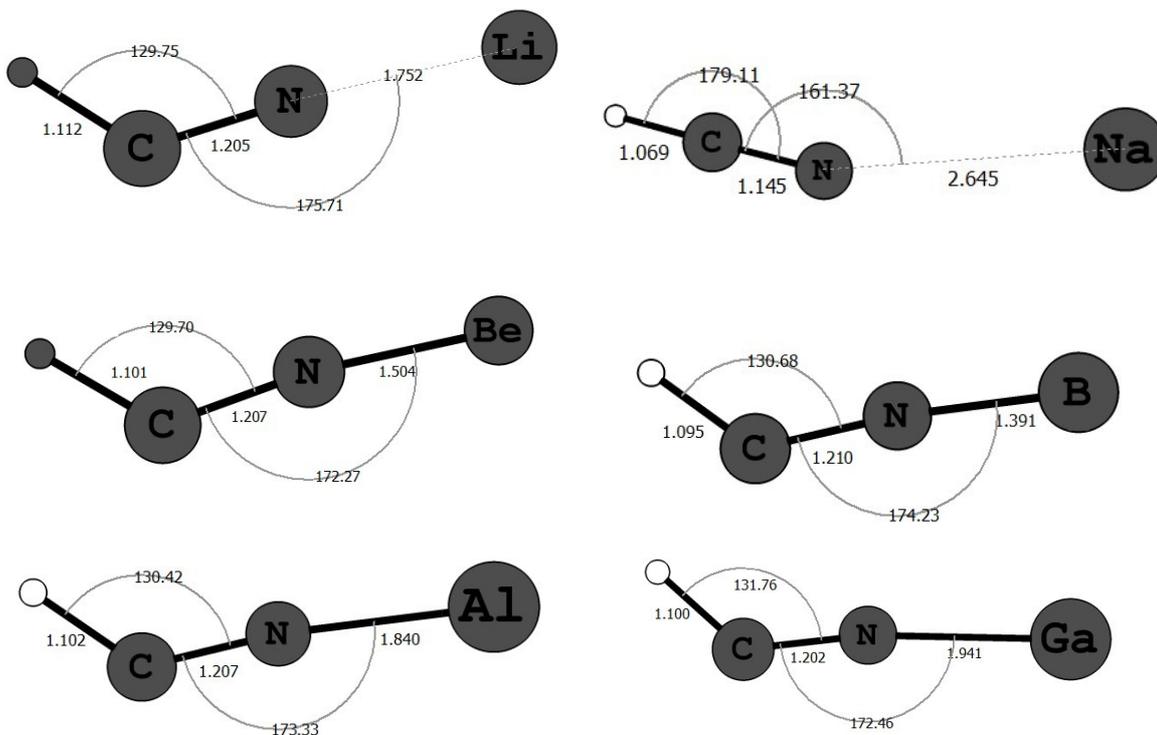


Figura 4.9: Geometrias otimizadas para os complexos de HCN-Me (Li, Na, Be, B, Al, Ga) com B3PW91/6-311++G(3df,3pd).

Observamos nos complexos acima mostrados na Figura 4.9 que os metais alcalinos e o grupo do boro levam a estruturas similares. Nestes complexos há uma distorção angular na molécula de HCN de aproximadamente 50° , sendo a maior distorção obtida para o berílio. A maior distância metal-molécula é obtida para o gálio, elemento de maior número atômico da série considerada. Os resultados teóricos mostram que as distâncias D_{N-Me} nos complexos lineares da família dos metais alcalinos HCN-Me (Me = Li, Na, K, Rb, Cs) variam de forma crescente com o período [70]. No grupo do boro nossos resultados mostram que as distâncias também aumentam com o número atômico. Notamos que no caso da interação HCN-Na, não houve uma distorção angular da molécula de HCN, indicando uma interação relativamente fraca com esse metal quando comparada com as outras estruturas da Figura 4.9. Conseqüentemente a variação calculada para o modo vibracional CN é baixa comparada com os outros complexos.

Vamos analisar agora a variação do termo isotrópico devido a interação do metal com a molécula de HCN. Considerando inicialmente os metais alcalinos, os resultados

obtidos dos acoplamentos hiperfinos para os complexos de HCN-Li e HCN-Na, mostram que para o Li, a interação com o HCN produz uma redução do termo isotrópico de ~31 Gauss, quando comparado com o cálculo do átomo de Li isolado no mesmo nível de teoria. Para o Na essa diferença é de ~54 Gauss. Esses metais isolados possuem apenas contribuição isotrópica (A_{FC}). Entretanto, a interação com HCN produz uma contribuição anisotrópica (spin-dipolar) para o tensor de acoplamento hiperfino.

Considerando a interação da molécula de HCN com o metal alcalino terroso berílio, observamos que o termo isotrópico varia de -35,5 Gauss (Figura 4.10). No caso do Ga a variação do termo isotrópico é de -79,9 Gauss, enquanto o valor absoluto no complexo HCN-Ga é somente -1,8 Gauss. Isto é um indicativo de que a interação da molécula de HCN com metais mais pesados do mesmo grupo produz uma interação hiperfina mais forte. A Figura 4.9 mostra a variação para os diferentes metais (incluindo o boro que é um semi-metal).

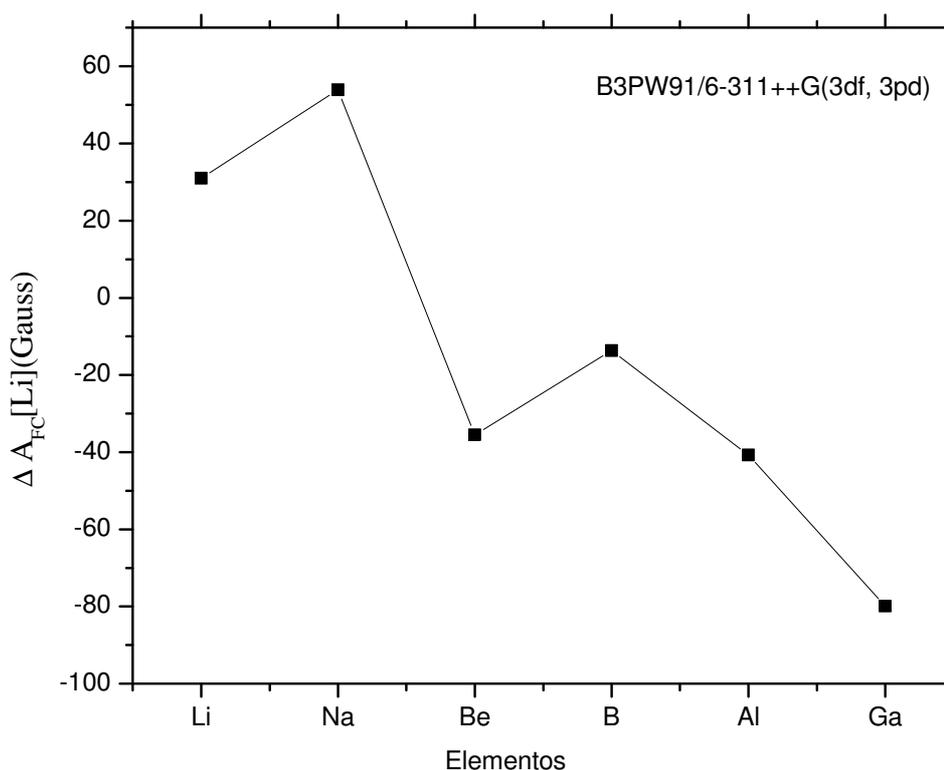


Figura 4.10: Variação de termo de contato de Fermi, A_{FC} , nos elementos (Li, Na, Be, B, Al, Ga) devido a interação com o cianeto de hidrogênio.

Capítulo V - Conclusão

5.1 Conclusões

Nesta dissertação apresentamos um estudo teórico das propriedades hiperfinas de sistemas moleculares interagindo com diferentes metais. Para os cálculos realizados utilizamos diferentes aproximações da DFT (LSDA, GGA, e funcionais híbridos) combinadas com funções-base do tipo gaussiana. Os resultados obtidos com a DFT para o isômero de LiO_2 (C_{2v}) no estado dubleto, fornecem uma boa concordância com os resultados experimentais para parâmetros estruturais e frequências vibracionais. Por outro lado, alguns funcionais não descrevem bem a transferência de carga entre metal e molécula, principalmente neste complexo iônico. Como consequência, o cálculo da densidade de spin torna-se muito aproximado. Observamos também que as funções-base gaussianas apresentam dificuldades para descrever as propriedades hiperfinas. Para os cálculos das constantes de acoplamento hiperfina via DFT, os melhores desempenhos foram obtidos com um conjunto de funções-base otimizadas para cálculos correlacionados. Verificamos também que para o LiO_2 , os funcionais falham ao descrever simultaneamente as propriedades estruturais e hiperfinas, e que uma boa descrição de uma propriedade não necessariamente implica numa boa descrição da outra. Verificamos também que as aproximações da DFT possuem desempenhos distintos ao calcular as contribuições isotrópicas nos isômeros estruturais de LiO_2 .

Na análise dos complexos I (tipo van der Waals) e II (tipo iônico) de HCN-Li , mostramos que alguns métodos da DFT empregados falham ao descrever as propriedades energéticas do complexo I. Entretanto, estas propriedades podem ser bem descritas com o método MP2, enquanto os funcionais híbridos descrevem um estado de transição. Apesar destes complexos terem suas propriedades descritas com o método MP2, a estabilidade relativa é invertida. Para descrevê-la corretamente é necessário introduzir ordens mais altas na teoria de perturbação, por exemplo MP4(SDQ) que dá uma estabilidade relativa mais apropriada para estes sistemas.

Os parâmetros estruturais calculados com a DFT são próximos daqueles obtidos com métodos perturbativos. As propriedades hiperfinas são razoavelmente bem descritas com a DFT para o complexo II do HCN-Li , quando se considera a margem de

erro experimental. Observamos que os valores das componentes tendem a ficar mais negativos com o aumento do conjunto base na série aug-cc-pVXZ (X = D,T e Q).

Ao analisar o complexo linear de Li-HCN, obtivemos uma energia de dissociação bastante baixa, indicando que este complexo não deve existir em condições ambientes. Por outro lado, tal estrutura pode ser encontrada em matrizes inertes a baixas temperaturas. Para este complexo o tensor de acoplamento hiperfino no Li é essencialmente isotrópico e seu valor é similar ao do metal isolado. Um quarto complexo entre HCN e Li também foi obtido na série HCN-Me

Analizamos outros complexos do tipo HCN-Me (Me = Li, Na, Be, B, Al e Ga). Determinamos suas estruturas, espectro vibracional e estudamos a dependência dos termos de acoplamento hiperfino com o número atômico e com a natureza do elemento envolvido. Nossos resultados mostram que para o Li, a interação com o HCN produz uma redução do termo isotrópico de ~31 Gauss, enquanto para o Na essa diferença é de ~54 Gauss. Considerando a interação da molécula de HCN com o berílio, observamos que a variação do termo isotrópico é de -35,5 Gauss. O valor absoluto no complexo é de -43,8 Gauss. Considerando a interação da molécula de HCN com os metais do grupo do boro, observamos que o valor absoluto da diferença aumenta drasticamente com o aumento do número atômico.

Como perspectiva, investigaremos a dependência dos métodos da DFT para a descrição da interação de moléculas com metais mais pesados, a fim de estabelecer uma metodologia apropriada para a descrição da estrutura hiperfina de pequenos agregados metálicos com sistemas moleculares, bem como de metais interagindo com sistemas moleculares de interesse biológico.

Bibliografia

- [1] C. Puzzarini e V. Barone, *J. Chem. Phys.* **129**, 084306 (2008).
- [2] C. Puzzarini e V. Barone, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10**, 6991 (2008).
- [3] R. Improta e V. Barone, *Chem. Rev.* **104**, 1231 (2004).
- [4] M. Zbiri, *Inorg. Chem. Acta.* **359**, 3865 (2006).
- [5] A. N. Egorochkin, O. V. Kuznetsova, N. M. Khamaletdinova, Y. A. Kurskii, L. G. Domratcheva-Lvova e G. A. Domrachev, *Magn. Reson. Chem.* **47**, 782 (2009).
- [6] L. Pazderski, T. Pawlak, J. Sitkowski, L. Kozerski e E. Szlyk, *Magn. Reson. Chem.* **47**, 982 (2009).
- [7] O. L. Malkina, M. Hricovíni, F. Bízík e V. G. Malkin, *J. Phys. Chem A.* **105**, 9198 (2001).
- [8] A Szabo e N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, Dover, New York (1996).
- [9] N. H. Morgon e R. Coutinho, *Métodos de Química Quântica e Modelagem Molecular*, Editora Livraria da Física, São Paulo (2007).
- [10] J. Vaara, J. Joksaari, R. E. Wasylishen e D. L. Bryce, *Progr. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **41**, 233 (2002).
- [11] J. O Pennanen e J. Vaara, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 133002 (2008).
- [12] C. Moller e M. S. Plesset, *Phys. Rev.* **46**, 618 (1934).
- [13] R. J. Bartlett, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **32**, 359 (1981).
- [14] J. S. Binkley e J. A. Pople, *Int. J. Quantum Chem.* **9**, 229 (1975).
- [15] J. A. Pople, J. S Binkley e R Seeger, *Int. J. Quantum Chem. Quantum Chem. Symp.* **10**, 1 (1976).
- [16] K. Koch e M. C. A. Holthausen, *A Chemists Guide to Density Functional Theory*, Wiley-VCH, Weinheim (2001).
- [17] J. P. C. Oliveira e R. Rivelino. *J. Phys. B: At.Mol. Opt. Phys.* **43**, 095101 (2010).
- [18] L. Andrews, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 7368 (1968).
- [19] L. Andrews *J. Chem. Phys.* **50**, 4288 (1969).
- [20] D. M. Lindsay, D. R. Herschbach e A.L. Kwiram, *J. Chem. Phys.* **60**, 315 (1974).
- [21] L. Andrews, *J. Mol. Spectrosc.* **61** 337 (1976).
- [22] D. M. Lindsay e D. A. Garland, *J. Phys. Chem.* **91**, 6158 (1987).
- [23] L. Andrews e X. Wang, *Mol. Phys.* **107**, 739 (2009)

- [24] C. K. Jen, V. A. Bowers, E. L. Cochran e S. N. Foner, *Phys. Rev.* **126**, 1749 (1962).
- [25] P. H. Kasai, *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 7884 (1998).
- [26] P. W. Atkins e R. S. Friedman, *Molecular Quantum Mechanics (3ed)*, Oxford, New York (1996).
- [27] M. Kaupp, M. Bühl e V. G. Malkin, *Calculation of NMR and EPR Parameters: Theory and Applications*, Wiley-VCH, Weinheim (2004).
- [28] A. John Weil e James R. Bolton, *Electron Paramagnetic Resonance: Elementary Theory and Practical Applications*, Wiley-Interscience, New York (2007).
- [29] W. Wolney. Filho, *Mecânica Quântica*, Editora da UFG, Goiânia (2002).
- [30] M. Born e J. R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* **84**, 425 (1927).
- [31] M. Born e K. Huang, *Dynamical Theory of Cristal Lattices*, Oxford University Press, London (1954).
- [32] D. R. Hartree, *Proc. Camb. Phil. Soc.* **24**, 111 (1928).
- [33] V. A. Fock, *Z. Phys.* **61**, 126 (1930).
- [34] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **34**, 1293 (1929).
- [35] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **35**, 210 (1930).
- [36] J. D. Viana, A. Fazzio e S. Canuto, *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos*, Livraria da Física, São Paulo (2004).
- [37] L. H. Thomas, *Proc. Camb. Phil. Soc.* **23**, 542 (1927).
- [38] E. Fermi, *Z. Phys.* **48**, 73 (1928).
- [39] P. A. M. Dirac, *Proc. Camb. Phil. Soc.* **26**, 376 (1930).
- [40] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **81**, 385 (1951).
- [41] P. Hohenberg e W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, 864 (1964).
- [42] W. Kohn e L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, 1133 (1965).
- [43] C. F. von Weizsäcker, *Z. Phys.* **96**, 431 (1935).
- [44] S. H. Vosko, L. Wilk e M. Nusair, *Can. J. Phys.* **58**, 1200 (1980).
- [45] K. Burke, J. P. Perdew e Y. Wang, *Electronic Density Functional Theory: Recent Progress and New Directions*, eds. J. F. Dobson, G. Vignale e M. P. Das, Plenum, New York (1998).
- [46] J. P. Perdew, K. Burke e Y. Wang, *Phys. Rev. B* **54**, 16533 (1996).
- [47] J. P. Perdew, K. Burke e M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [48] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98**, 5648 (1993).
- [49] J. Harris, *Phys. Rev. B* **29**, 648 (1984).
- [50] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **88**, 1053 (1988).

- [51] C. Lee, W. Yang e R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **37**, 785 (1988).
- [52] D. G. Truhlar, <http://comp.chem.umn.edu/info/G03.html> (acessado em dezembro, 2009).
- [53] C. Adamo e V. Barone, *J. Chem. Phys.* **108**, 664. (1988).
- [54] M. S. Gordon, J. S. Binkley, J. A. Pople, W. J. Pietro e W. J. Hahre, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 2797 (1982).
- [55] R. A. Kendal, T. H. Dunning Jr e R. J. Harrison, *J. Chem. Phys.* **96**, 6796 (1992).
- [56] R. McWeeny, *Methods of Molecular Quantum Mechanics*, Academic Press, San Diego (1992).
- [57] P. Hrobarik, R. Reviakine e A. V. Arbuznikov, *J. Chem. Phys.* **126**, 024107 (2007).
- [58] M. J. Frisch, *et al.* Gaussian 03; Revisions D.01, Inc.: Wallingford CT, (2004).
- [59] S. V. O'Neil, H. F. Schaefer III e C. F Bender, *J. Chem. Phys.* **59**, 3608 (1973).
- [60] D. T. Grow e R. M. Pitzer, *J. Chem. Phys.* **67**, 4019 (1977).
- [61] W. D. Allen, D. A Horner, R. L Dekock, R. B. Remington e H. F. Schaefer III *Chem. Phys.* **133**, 11 (1989).
- [62] C. W. Bauschlicher, M. Sodupe, H. Partridge e S. D. Langhoff, *Chem. Phys. Lett.* **197**, 213 (1992).
- [63] P. J. Bruna e F. Grein, *Mol. Phys.* **97**, 321 (1999).
- [64] P. J. Bruna e F. Grein, *J. Phys. Chem. A* **103**, 3294 (1999).
- [65] Z. J. Yang, Q. H. Gao, Y. D. Guo, X.L. Cheng, Z. H. Zhu e X. D. Yang, *Acta Phys. Sinica* **56**, 5723 (2007).
- [66] S. E. Wheeler, A. C. Simmonett e H. F Schaefer III, *J. Phys. Chem. A* **111**, 4551 (2007).
- [67] E. Rissi, R. Rivelino, S. Canuto, *Int. J. Quantum Chem.* **91**, 575 (2003).
- [68] N. J. Fitzpatrick e J.P. Deignan, *J. Mol. Struct.* **505**, 133 (2000).
- [69] C. K. Jen, V. A. Bowers, E. L. Cochran e S. N. Foner, *Phys. Rev.* **126**, 1749 (1962).
- [70] G. E. Douberly. e R. E. Miller, *J. Phys. Chem. A*, **111**, 7292 (2007).

Apêndice A

Método Perturbativo de Møller-Plesset

Este método visa melhorar o método HF adicionando o termo de correlação eletrônica utilizando a teoria da perturbação. Nesta dissertação, foram feitos alguns cálculos utilizando termos de segunda e quarta ordem (MP2 e MP4(SDQ)). Essa teoria permite que façamos o seguinte: O método HF não perturbado dado pelo operador H é somado a uma pequena perturbação de modo que

$$H = H_0 + \lambda W \quad (\text{A.1})$$

onde λ é uma constante arbitrária. A perturbação é a diferença entre o operador Hamiltoniano exato H e o operador H_0 . Para a correção de primeira ordem ($N=1$) temos a energia de HF. Para ir além do tratamento de HF é necessário termos de segunda ordem, terceira ordem, quarta ordem, etc. H_0 é o operador de Fock, que é representado por;

$$H_0 = \sum_i^N f(i) = \sum_i^N [h(i) + v^{HF}(i)] \quad (\text{A.2})$$

onde a diferença do termo de repulsão eletrônica e o potencial de Hatree-Fock é representado por V , ou seja,

$$V = \sum_{i<j} r_{ij}^{-1} - \sum_i v^{HF}(i) \quad (\text{A.3})$$

Para levarmos em conta a correlação eletrônica, dentro desta metodologia, as autofunções e autovalores (Hamiltoniano não perturbado) devem ser conhecidos. Deste modo queremos resolver um problema de autovalor do tipo:

$$H|\phi_i\rangle = (H_0 + V)|\phi_i\rangle = E_i|\phi_i\rangle \quad (\text{A.4})$$

Se a perturbação V for pequena, então espera-se que $|\phi_i\rangle$ e E_i sejam próximos de $|\phi_i^0\rangle$ e E_i^0 respectivamente. Podemos fazer a expansão das autofunções e os autovalores em uma série,

$$|\phi_N\rangle = |\phi_i^0\rangle + \lambda|\phi_i^1\rangle + \lambda^2|\phi_i^2\rangle + \dots \quad (\text{A.5})$$

$$E_N = E_i^0 + \lambda E_i^1 + \lambda^2 E_i^2 \dots \quad (\text{A.6})$$

Para o caso de E_N^1 , determina-se a energia de primeira ordem e a correção de primeira ordem também da função de onda. Neste caso segue a expansão de modo a encontrar correções para a N-ésima ordem para energia e para a função de onda. O problema maior agora é encontrar a energia e os elementos de matriz da perturbação V entre a função de onda não perturbada, $\langle \phi_i | V | \phi_j \rangle$.

Estamos interessados que as equações (A.5) e (A.6) leve a convergência para $\lambda = 1$, de maneira que a pequena perturbação ocorrida com os primeiros termos da série, sejam considerados. É claro, entretanto, para que ocorra uma boa aproximação tem-se que estas se aproximem da solução exata. Exige-se é claro que as funções de onda sejam orto-normalizadas $\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij}$, de modo que tem-se também uma normalização do tipo

$$\langle \phi_N^0 | \phi_N \rangle = 1 \quad (\text{A.7})$$

Multiplicando a equação por $\langle \phi_N^0 |$ temos,

$$\langle \phi_N^0 | \phi_N \rangle = \langle \phi_N^0 | \phi_N^0 \rangle + \lambda \langle \phi_N^0 | \phi_N^1 \rangle + \lambda^2 \langle \phi_N^0 | \phi_N^2 \rangle + \dots = 1 \quad (\text{A.8})$$

Conseqüentemente, os coeficientes de λ^2 devem ser iguais, então temos

$$\langle \phi_i^0 | \phi_i^N \rangle = 0 \quad \text{para } N=1, 2, 3\dots \quad (\text{A.9})$$

Substituindo as equações (A.7) e (A.8) em (A.6),

$$(H_0 + V) \left(|\phi_i^0\rangle + \lambda |\phi_i^1\rangle + \lambda^2 |\phi_i^2\rangle + \dots \right) = (E_i^0 + \lambda E_i^1 + \lambda^2 E_i^2 \dots) \quad (\text{A.10})$$

Equacionando os coeficientes de λ^N , temos:

$$H_0 |\phi_i^0\rangle = E_i^0 |\phi_i^0\rangle, \text{ para } N=0 \quad (\text{A.11})$$

$$H_0 |\phi_i^1\rangle + V |\phi_i^0\rangle = E_i^0 |\phi_i^1\rangle + E_i^1 |\phi_i^1\rangle, \text{ para } N=1 \quad (\text{A.12})$$

$$H_0 |\phi_i^2\rangle + V |\phi_i^1\rangle = E_i^0 |\phi_i^2\rangle + E_i^1 |\phi_i^2\rangle + E_i^2 |\phi_i^2\rangle, \text{ para } N=2 \quad (\text{A.13})$$

Multiplicando estas equações por $\langle \phi_i^0 |$ e usando a relação de ortogonalidade, obtém-se as energias da N-ésima ordem:

$$E_i^0 = \langle \phi_i^0 | H_0 | \phi_i^0 \rangle \quad (\text{A.14})$$

$$E_i^1 = \langle \phi_i^0 | V | \phi_i^0 \rangle \quad (\text{A.15})$$

$$E_i^2 = \langle \phi_i^0 | V | \phi_i^1 \rangle \quad (\text{A.16})$$

As correções superiores a segunda ordem podem ser utilizadas para resolver o conjunto de equações (A.10) para $|\phi_i^N\rangle$ e concomitantemente determinar a energia da N-ésima ordem. Reescrevendo a equação (A.12), podemos determinar a função de onda de primeira ordem, $|\phi_i^1\rangle$, ou seja

$$(E_i^0 - H_0) |\phi_i^1\rangle = (V - E_i^1) |\phi_i^0\rangle = (V - \langle \phi_i^0 | V | \phi_i^0 \rangle) |\phi_i^0\rangle. \quad (\text{A.17})$$

Não é sempre possível obter a solução exata $|\phi_i^0\rangle$ das equações diferenciais não homogêneas (A.17). Se $|\phi_i^0\rangle$ for a solução completa do problema não perturbado, podemos resolver as equações expandindo $|\phi_i^N\rangle$ num conjunto completo de funções de bases. Desta forma temos:

$$|\phi_i^1\rangle = \sum_j c_j^1 |\phi_j^0\rangle \quad (\text{A.18})$$

Multiplicando a esquerda por $\langle \phi_i^0 |$, obtemos os coeficientes da expansão

$$\langle \phi_i^0 | \phi_i^1 \rangle = \langle \phi_i^0 | \sum_j c_j^1 |\phi_j^0\rangle = c_j^1 \quad (\text{A.19})$$

de modo que as autofunções de H_0 são ortonormais. Entretanto temos da equação (A.19) que $c_j^1 = 0$, então podemos escrever

$$|\phi_i^0\rangle = \sum_{j \neq N} |\phi_i^0\rangle \langle \phi_j^0 | \phi_i^1 \rangle \quad (\text{A.20})$$

O símbolo \prime no somatório indica que o termo $j=N$ é excluído. Se multiplicarmos a equação (A.20) por $\langle \phi_j^0 |$ e usando o fato de que as funções de onda de H_0 são ortogonais, temos

$$(E_i^0 - E_j^0) = \langle \phi_j^1 | \phi_i^1 \rangle = \langle \phi_j^0 | V | \phi_i^0 \rangle \quad . \quad (\text{A.21})$$

Se utilizarmos a equação (A.20) na expressão da energia de segunda-ordem, temos

$$E_i^2 = \langle \phi_i^0 | V | \phi_i^1 \rangle = \sum_j' \langle \phi_i^0 | V | \phi_j^1 \rangle \langle \phi_j^0 | \phi_i^1 \rangle. \quad (\text{A.22})$$

com a utilização da equação (A.22), obtemos a correção de segunda-ordem da energia, ou seja

$$E_i^2 = \sum_j' \frac{\langle \phi_i^0 | V | \phi_j^0 \rangle \langle \phi_j^0 | \phi_i^0 \rangle}{E_i^0 - E_j^0} = \sum_j' \frac{|\langle \phi_i^0 | V | \phi_j^0 \rangle|^2}{E_i^0 - E_j^0}. \quad (\text{A.23})$$

A correção da energia de primeira-ordem é conseguida com exatidão, uma vez que envolve apenas a integral $\langle \phi_i^0 | V | \phi_i^0 \rangle$. De acordo com as equações (A.14) e (A.16), para se obter a solução da energia de primeira-ordem é necessário o conhecimento de, $|\phi_i^N\rangle$ que implica a solução de N equações diferenciais não homogêneas.

É um tanto difícil se obter a solução exata de $|\phi_0^N\rangle$. Como temos $|\phi_i^0\rangle$, a solução completa do problema não perturbado e sabendo que ela forma um conjunto completo, é possível expandir $|\phi_0^N\rangle$ nesta base. Neste caso, podemos escrever a correção da energia de segunda ordem somente em termos de uma soma excitações duplas. Em concordância com o teorema de Brillouin, somente as duplas excitações podem interagir diretamente com o determinante de Hartree-Fock. Neste caso apenas o operador de duas partículas em V contribui e pode ser escrita como

$$E_0^2 = \sum_{\substack{a < b \\ r < s}} \frac{|\langle ab | rs \rangle|^2}{\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_r - \epsilon_s}, \quad (\text{A.24})$$

onde ϵ_i refere-se a energia do orbital molecular i . Tem-se que a soma se estende sobre todos orbitais moleculares ocupados ($a; b; \dots$) e os virtuais ($r; s; \dots$).

Apêndice B

Prova dos Teoremas de Hohenberg-Kohn

Prova do Teorema I: Considere dois potenciais externos, que por hipótese são distintos V_{ext} e V'_{ext} . Estes potenciais fixam os seguintes Hamiltonianos H e H' e, para o estado fundamental, tem como solução da equação de Schrödinger as funções de ondas distintas ψ_0 e ψ'_0 , com energias $E_0 = \langle \psi_0 | H | \psi_0 \rangle$ e $E'_0 = \langle \psi'_0 | H' | \psi'_0 \rangle$, respectivamente. Vamos supor, por hipótese, que os dois potenciais levam a mesma densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$. Podemos utilizar a função teste $\tilde{\psi}_0$ para o problema determinado pelo Hamiltoniano, H que juntamente com o princípio da mínima energia para o estado fundamental fornecem

$$\begin{aligned} E_0 = \langle \psi_0 | H | \psi_0 \rangle &< \langle \tilde{\psi}_0 | H | \tilde{\psi}_0 \rangle = \langle \tilde{\psi}_0 | H' | \tilde{\psi}_0 \rangle + \langle \tilde{\psi}_0 | H - H' | \tilde{\psi}_0 \rangle \\ &< E'_0 + \int \rho(\mathbf{r}) [V_{ext} - V'_{ext}] d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (\text{B.1})$$

Utilizando agora ψ_0 como uma função teste para o problema determinado para H' , novamente para o princípio da mínima energia para o estado fundamental obtemos:

$$\begin{aligned} E'_0 = \langle \psi'_0 | H' | \psi'_0 \rangle &< \langle \psi_0 | H | \psi_0 \rangle = \langle \psi_0 | H' | \psi_0 \rangle + \langle \psi_0 | H - H' | \psi_0 \rangle \\ &< E'_0 + \int \rho(\bar{\mathbf{r}}) [V_{ext} - V'_{ext}] d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (\text{B.2})$$

Somando as equações (B.1) e (B.2) membro a membro chegamos a uma relação contraditória, ou seja,

$$E_0 + E'_0 < E'_0 + E_0 \quad (\text{B.3})$$

Assim, dois potenciais distintos não podem levar a mesma densidade. De uma forma geral, o primeiro teorema de Hohenberg-Kohn mostra que a função de onda de n elétrons é um funcional único da densidade do estado fundamental, implicando que o

valor médio de qualquer observável físico designado pelo operador O , no estado fundamental, também é um funcional único da densidade eletrônica nesse estado,

$$O[\rho(\mathbf{r})] = \langle \psi'_0[\rho(\mathbf{r})] | H | \psi'_0[\rho(\mathbf{r})] \rangle. \quad (\text{B.4})$$

Podemos escrever a energia total como um funcional da densidade de estado fundamental

$$E_0[\rho(\mathbf{r})] = T[\rho(\mathbf{r})] + E_{EE}[\rho(\mathbf{r})] + E_{NE}[\rho(\mathbf{r})], \quad (\text{B.5})$$

onde, para o estado fundamental de um sistema de n elétrons, os funcionais são: energia eletrônica total $E_0[\rho(\mathbf{r})]$, energia cinética do sistema interagente real $T[\rho(\mathbf{r})]$, contribuição clássica (interação Coulombiana) e quântica (troca e correlação eletrônica) para a energia de interação elétron-elétron $E_{EE}[\rho(\mathbf{r})]$ e energia potencial externa $E_{NE}[\rho(\mathbf{r})]$.

Prova do Teorema II: Aqui $\rho(\mathbf{r})$ é a densidade de um determinado estado $\psi[\rho(\mathbf{r})]$, não necessariamente a densidade proveniente de $T + U_{EE} + V_{NE}$ que é $\rho_0(\mathbf{r})$. Então:

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{r}) \neq \rho_0(\mathbf{r}) &\Rightarrow \psi \neq \psi_0, \text{ ou seja, } E > E_0 \\ \rho(\mathbf{r}) = \rho_0(\mathbf{r}) &\Rightarrow \psi = \psi_0, \text{ ou seja, } E = E_0 \end{aligned} \quad (\text{B.6})$$

Dito de outra maneira, o **teorema II** expressa que o funcional $E[\rho]$ é um funcional de $\rho(\mathbf{r})$ e o valor mínimo é obtido através da densidade eletrônica do estado fundamental.

Podemos reescrever a equação (3.26) na forma

$$E[\rho(\mathbf{r})] = \langle \psi | T + U_{EE} | \psi \rangle + \langle \psi | V_{NE} | \psi \rangle \quad (\text{B.7})$$

ou

$$E[\rho(\mathbf{r})] = F[\rho] + \langle \psi | V_{NE} | \psi \rangle, \quad (\text{B.8})$$

onde $F[\rho]$ é definido como o funcional universal válido para qualquer sistema coulombiano, independente do potencial externo em questão V_{NE} . Analogamente a (B.8) temos:

$$E_0[\rho(\mathbf{r})] = F_0[\rho] + \langle \psi_0 | V_{NE} | \psi_0 \rangle \quad (\text{B.9})$$

onde ψ_0 é a função de onda no estado fundamental. Como ψ_0 determina ρ_0 e ψ determina ρ , assumindo que os ρ 's são determinados por algum potencial externo \hat{V}_{ext} , então podemos aplicar o teorema variacional, isto é:

$$E[\psi_0] < E[\psi]$$

$$F_0[\rho] + \langle \psi_0 | V_{NE} | \psi_0 \rangle < \langle \psi | V_{NE} | \psi \rangle$$

ou

$$E[\rho_0] < E[\rho] \quad (\text{B.10})$$