



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA  
INSTITUTO DE FÍSICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

---

*Estudo ab initio dos acoplamentos nucleares indiretos  
em estruturas moleculares tipo boranos*

---

Antonio Pacifico Santos Neto

Salvador, maio de 2015.



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA  
INSTITUTO DE FÍSICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

---

*Estudo ab initio dos acoplamentos nucleares indiretos  
em estruturas moleculares tipo boranos*

---

Antonio Pacifico Santos Neto

Orientador: Dr. Roberto Rivelino de Melo Moreno

Dissertação apresentada ao Instituto  
de Física da Universidade Federal da  
Bahia como requisito parcial para a  
obtenção do grau de Mestre em Física.

Salvador, maio de 2015.

## AGRADECIMENTOS

---

Início meus agradecimentos por DEUS, já que Ele colocou pessoas tão especiais a meu lado, sem as quais certamente não teria dado conta!

Agradeço ao meu orientador Roberto Rivelino pela explanação dos meus questionamentos, pelo direcionamento quando na pesquisa, sempre disponível e disposto a ajudar, querendo que eu aproveitasse cada segundo dentro do mestrado para absorver algum tipo de conhecimento.

Aos meus pais, José Carlos e Rita de Cássia, e avós, Antonio Pacífico e Elza Coelho, meu infinito agradecimento. Sempre acreditaram em minha capacidade. Isso só me fortaleceu e me fez tentar, não ser O MELHOR, mas a fazer o melhor de mim. Obrigado!

A meus irmãos, Sávio e Améla, meu agradecimento especial, pois, a seu modo, sempre se orgulharam de mim e confiaram em meu trabalho. Obrigado pela confiança!

A meus tios, tias, que vibraram e torcem comigo, desde a aprovação no início do mestrado. Obrigado pela força e por todo apoio!

A minha namorada, Aracely, por ser tão importante na minha vida. Sempre a meu lado, me pondo para cima e me fazendo acreditar que posso mais que imagino. Além de ter compreendido e apoiado a minha decisão de cursar o mestrado em outra cidade.

Aos meus amigos por todo o companheirismo.

E finalmente agradeço ao CAPES pelo apoio financeiro.

## RESUMO

---

Estruturas moleculares do diborano têm sido propostas e investigadas na literatura há mais de 80 anos, principalmente devido a sua estrutura eletrônica não convencional. Esses estudos levam em consideração modelos com deficiência eletrônica para explicar a estabilidade do sistema molecular. Um dos casos mais emblemáticos é o do  $B_2H_6$ , para o qual são propostas ligações do tipo 3c-2e (três centros-dois elétrons), que explicam as ligações tipo B-H-B. Neste trabalho, inicialmente, investigamos a estabilidade e estrutura eletrônica de  $B_2H_2$ ,  $B_2H_4$ ,  $B_2H_6$ ,  $B_2Li_2H_4$ , dos íons  $B_2H_4^{2-}$  e  $B_2H_2^{2-}$  e de  $BH_3NH_3$  usando a teoria de perturbação de Møller-Plesset em segunda ordem (MP2), com diferentes bases da família aug-cc-pVXZ (X = D, T e Q). Analisamos também os possíveis estados de dimerização de  $B_2H_6$  e  $BH_3NH_3$  no nível MP2(full)/aug-cc-pVXZ. Em seguida, a estrutura eletrônica de todos os sistemas otimizados e localizados como mínimo energético (no nível MP2/aug-cc-pVXZ) foram estudados usando a teoria do funcional da densidade (DFT). Assim, investigamos as constantes de acoplamento nucleares spin-spin,  $J(H-H)$  e  $J(H-B)$   $J(N-B)$   $J(N-H)$ , as quais foram determinadas analiticamente com a teoria não-relativística de Ramsey implementada na DFT. Analisamos a dependência dessas constantes indiretas para cada sistema e comparamos com resultados experimentais disponíveis. Nossos resultados indicam qual a melhor metodologia descreve, em média, os valores das constantes de acoplamentos nucleares calculadas para os sistemas estudados.

## ABSTRACT

---

Molecular structures of diborane have long been proposed and investigated both experimentally and theoretically, mainly because of their nonconventional electronic structure. These studies take into account the electron-deficient models to explain the stability of distinct molecular systems. An emblematic case is that of  $B_2H_6$ , which requires 3c-2e (3-center 2-electron) bonds to describe the B-H-B hydrogen bridges. In this work, initially, we have investigated the stability and electronic structure of  $B_2H_2$ ,  $B_2H_4$ ,  $B_2H_6$ ,  $B_2Li_2H_4$ , of  $B_2H_4^{2-}$  and  $B_2H_2^{2-}$  ions and  $BH_3NH_3$ , using the Møller-Plesset perturbation theory second order (MP2), with different basis sets of the aug-cc-pVXZ family (X = D, T, and Q). Furthermore, we have analyzed the possible states of dimerization of  $B_2H_6$  and  $BH_3NH_3$  at the MP2(full)/aug-cc-pVXZ level. Considering the optimized structures of these systems, we have studied their electronic structure by employing methods of density functional theory (DFT). Thus, we have investigated the indirect nuclear spin-spin coupling constants,  $J(H-H)$ ,  $J(H-B)$ ,  $J(N-B)$ , and  $J(N-H)$ , which have been analyzed with the nonrelativistic Ramsey theory implemented in DFT. We have analyzed the dependence of these indirect constants on the geometrical configuration of each system, comparing to available experimental results. Our results indicate which methodology best describes, on average, the calculated values of the nuclear coupling constants for the studied systems.

# SUMÁRIO

---

Introdução.....	1
1. Fundamentação Teórica.....	4
1.1. O Problema Molecular.....	4
1.2. Aproximação de Born-Oppenheimer .....	6
1.3. Teorema Variacional .....	8
1.4. Método de Hartree-Fock.....	9
1.5. Teoria de Perturbação de Moller-Plesset .....	12
1.6. Teoria do Funcional da Densidade.....	14
1.6.1. Equações de Kohn-Sham .....	18
1.6.2. Métodos de Aproximação para a Energia de Troca e Correlação ...	20
1.6.3. Método de Funcional de Densidade Híbridos .....	21
1.7. Funções de Base.....	22
1.8. Ressonância Magnética .....	24
1.8.1. Spin Nuclear .....	24
1.8.2. Níveis de Energia.....	25
1.8.3. O Conceito da Constante Giromagnética .....	27
1.8.4. A Blindagem Magnética.....	28

1.8.5. Acoplamento entre spin Nucleares .....	29
2. Resultados .....	32
2.1. Análise das Estruturas e Energias Relativas .....	35
2.1.1. Efeitos de Base nas Geometrias Otimizadas .....	38
2.2. Análise dos Acoplamentos spin-spin Nucleares .....	42
2.2.1. Efeitos de Base nos Acoplamentos spin-spin Nucleares .....	43
2.2.2. Efeitos dos Funcionais nos Acoplamentos spin-spin Nucleares .....	51
2.3. Análise dos Termos e do Sinal dos Acoplamentos.....	55
3. Conclusões e Perspectivas .....	62
Referências Bibliograficas .....	65
Apêndice: Modos Vibracionais dos Sistemas Estudados.....	69

## INTRODUÇÃO

---

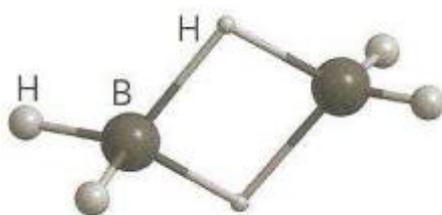
Entender a estrutura eletrônica das moléculas sempre foi um tema muito discutido entre físicos e químicos. Com o advento da teoria quântica, vários questionamentos foram solucionados e algumas teorias sobre a estrutura molecular surgiram, como as teorias do orbital molecular e de valência [1-3], por exemplo. Esse entendimento foi um dos maiores avanços realizados entre os séculos XIX e XX, permitindo compreender grande parte dos fenômenos químicos. Atualmente, é possível realizar diversos experimentos em escala molecular, corroborando a ideia de ligação química [4].

Apesar dos desenvolvimentos teóricos e experimentais, o conceito de estrutura molecular continua sendo um tema de intenso debate. Por isso, a descrição da estrutura molecular é um assunto que ainda desperta bastante interesse, visto que existem limitações nas teorias moleculares para explicar uma diversidade de sistemas moleculares conhecidos até agora. Por exemplo, novos compostos baseados no carbono [5] e até sistemas moleculares conhecidos há mais tempo, como é o caso dos boranos [6].

Nesse âmbito, a estrutura eletrônica dos compostos tipo diborano abre um capítulo à parte nos problemas de ligações químicas [7]. Isso porque as estruturas dos diboranos apresentam uma estrutura eletrônica com deficiência de elétrons e com um comportamento diferente dos sistemas bem comportados, i. e., descritos por modelos de preenchimento de valência [3]. Recentemente, devido a avanços em diversas técnicas espectroscópicas, a estrutura molecular de vários compostos eletrodeficientes vem sendo propostas e estudadas na literatura [8].

Em particular, o estudo dos boranos é tão importante que em 1976 foi atribuído o Prêmio Nobel de Química para William N. Lipscomb [9], por seus estudos sobre a estrutura eletrônica eletrodeficiente dos boranos. Com isso, os compostos dos diboranos passaram a ser continuamente estudados para uma melhor compreensão de suas ligações químicas [10]. A formação de orbitais moleculares pela combinação de vários orbitais atômicos explica simplificada e à existência

dos compostos deficientes de elétrons, os quais não possuem elétrons suficiente para que uma estrutura de Lewis seja escrita. Este ponto pode ser ilustrado mais facilmente com o diborano,  $B_2H_6$  (figura 1). Nesta molécula há somente 12 elétrons de valência, mas pelo menos sete pares de elétrons são necessários para ligar os oitos. As ligações B-H terminais são ligações 2c-2e, enquanto que as ligações em ponte B-H-B são ligações 3c-2e nas quais dois elétrons são “compartilhados” entre três átomos. As ligações em ponte no  $B_2H_6$  são também mais longas e mais fracas do que as ligações terminais. O fato de que dois elétrons possam ligar desta forma dois pares de átomo (B-H e H-B) não é descrito por um modelo simplificado como o de Lewis [11]. Por isso, a estrutura do  $B_2H_6$  é um dos casos representativo [12-13] desses compostos, refletindo essa eletrodeficiência [14].



**Figura 1:** Diborano,  $B_2H_6$

Outros compostos de interesse nessa linha, como o  $B_2H_4$ ,  $B_2H_2^{2-}$ ,  $B_2H_2$  e  $B_2H_4^{2-}$  são usualmente estudados em diversos níveis de teoria [15]. Alguns desses compostos e correlatos vêm sendo também estudado experimentalmente (e.g., via técnicas de ressonância magnética nuclear – RMN) e teoricamente (e.g., via a teoria do funcional da densidade – DFT) [16].

Desde a sua formulação feita por Purcel [17] e Bloch [18] em 1946, a RMN tem sido uma ferramenta indispensável para a análise da química estrutural. A RMN é capaz de nos fornecer propriedades como a blindagem nuclear e os acoplamentos nucleares. Estes parâmetros, por sua vez, fornecem informações sobre a estrutura e conformação de moléculas. Nesse contexto, a teoria do acoplamento spin-spin nuclear ganha uma grande importância no que tange a busca pelo entendimento da estrutura eletrônica das moléculas, uma vez que os cálculos dos acoplamentos são bastante sutis, conseqüentemente sua magnitude pode nos dar um perfil da

densidade eletrônica em torno dos núcleos [19]. Sabendo então que a RMN é uma das técnicas mais úteis para o estudo das estruturas eletrônicas das moléculas [20], estudar os compostos dos diboranos através dessa técnica torna-se uma alternativa interessante. Embora os acoplamentos spin-spin nucleares sejam um tema de muito interesse, e o estudo desses compostos de boro apresente essas peculiaridades, existem poucos trabalhos teóricos enfatizando o acoplamento spin-spin nuclear, em conexão com a estrutura eletrônica dos compostos [21].

Motivado por esse contexto, nossa proposta então foi investigar as constantes de acoplamento nuclear spin-spin dos compostos dos diboranos mais fundamentais,  $B_2H_4$ ,  $B_2H_6$ , dos íons  $B_2H_4^{2-}$  e  $B_2H_2^{2-}$ , além dos dímeros do  $B_2H_6$  e  $BH_3NH_3$ . Adicionalmente investigamos a substituição de dois átomos de hidrogênio por dois átomos de lítio no  $B_2H_6$ , formando o sistema  $Li_2B_2H_4$ . Para esse estudo, utilizamos a teoria do funcional da densidade (DFT), com implementações para cálculos de propriedades hiperfinas [20]. Com a informação de que a precisão dos cálculos depende de diferentes funcionais e também do conjunto-base empregado, realizamos um estudo comparativo considerando diferentes funcionais (B3LYP, PBE e PW91) [22-24] e diferentes bases (aug-cc-pVXZ (X = D, T e Q) e aug-cc-pVTZ-J) [25-27]. Nossos resultados, quando possível, foram comparados com valores experimentais [21], a fim de obter uma maior confiabilidade nos valores obtidos teoricamente.

Antes de iniciar a análise das constantes de acoplamento spin-spin nuclear calculadas com a DFT, fizemos um estudo sistemático, investigando inicialmente a estabilidade e estrutura eletrônica dos compostos propostos usando a teoria de perturbação de Møller-Plesset em segunda ordem (MP2), com diferentes bases da família aug-cc-pVXZ (X = D, T e Q). Então, a partir das geometrias otimizadas, calculamos as frequências vibracionais e seus respectivos pontos de mínimo para verificarmos a sua possível existência. As estruturas otimizadas obtidas foram consideradas nos cálculos de propriedades hiperfinas com a DFT.

## 2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

---

### 1.1 O PROBLEMA MOLECULAR

---

O problema em que estamos interessados é um problema da química quântica ou física molecular, e de maneira genérica, estamos interessados em obter propriedades eletrônicas de sistemas ao nível atômico e molecular, através da solução aproximada da equação de Schroedinger independente do tempo. Sendo assim, o primeiro ponto a discutirmos é a descrição da equação de Schroedinger, que é dada por:

$$\hat{H}(r, R)\Psi(r, R) = E\Psi(r, R) \quad (01)$$

onde  $r = (r_1, r_2, r_3 \dots)$  são as coordenadas dos elétrons e  $R = (R_1, R_2, R_3 \dots)$  são as coordenadas dos núcleos, o  $\hat{H}$  é o operador hamiltoniano do sistema contendo  $M$  núcleos e  $N$  elétrons na ausência de campos elétricos e magnéticos externos. O Hamiltoniano possui todas as interações existentes nos átomos ou moléculas, dado por:

$$\hat{H} = T_N + T_e + V_{Ne} + V_{NN} + V_{ee} \quad (02)$$

Cada termo de (02) representa uma parcela das interações existentes no sistema. A expressão individual de cada termo, em unidades atômicas, é expressa abaixo.

- Energia cinética dos núcleos;

$$T_N = -\frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 \quad (03)$$

- Energia cinética dos elétrons;

$$T_e = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 \quad (04)$$

- Energia potencial de atração núcleo-elétron;

$$V_{Ne} = - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} \quad (05)$$

- Energia potencial de repulsão núcleo-núcleo;

$$V_{NN} = \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (06)$$

- Energia potencial de repulsão elétron-elétron;

$$V_{ee} = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}} \quad (07)$$

O Hamiltoniano total pode ser escrito também da seguinte forma:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (08)$$

Porém existe um problema, visto que a equação de Schroedinger (01) não pode ser resolvida analiticamente para sistemas moleculares. Os casos em que podemos resolver analiticamente a equação de Schroedinger são poucos. Em geral, devido ao movimento correlacionado das partículas não é possível transformar a equação de Schroedinger em equações mais simples com solução exata conhecida [23]. Para resolver esse problema, precisamos lançar mão das aproximações e simplificações desenvolvidas que originaram os diversos métodos de estrutura eletrônica, que serão discutidas a partir da próxima seção.

## 1.2 APROXIMAÇÃO DE BORN-OPPENHEIMER

---

Essa é a primeira aproximação que usamos. Nesta aproximação o movimento nuclear é desacoplado do eletrônico, podendo separar o Hamiltoniano da equação (01) em duas partes: uma eletrônica e outra nuclear.

O argumento lógico para o uso dessa aproximação é que existe uma grande diferença entre as massas dos elétrons e dos núcleos, conseqüentemente os elétrons se movem muito mais rapidamente do que os núcleos, de modo que para um determinado conjunto de posições dos núcleos, os elétrons ajustam sua posição imediatamente. A separação entre os movimentos nucleares e eletrônicos pode ser feita, em particular, observando-se que ela é válida desde que não exista um acoplamento significativo entre diferentes estados eletrônicos [28].

Com o movimento nuclear desacoplado do eletrônico, a função de onda total passa a ser dada pela seguinte expressão:

$$\Psi(r, R) = \Psi_e(r; R)\Psi_N(R) \quad (09)$$

em que  $\Psi_e(r; R)$  corresponde a uma função eletrônica que depende parametricamente das coordenadas nucleares, o que significa dizer que para cada posição nuclear temos uma função de onda eletrônica; e  $\Psi_N(R)$  é a função que descreve os movimentos dos núcleos [29].

A equação de Schroedinger na aproximação de Born-Oppenheimer passa a ser escrita da seguinte forma:

$$(\hat{H}_{ele} + V_{NN})\Psi(r, R) = E\Psi(r, R) \quad (10)$$

onde  $\hat{H}_{ele}$  é parte eletrônica do Hamiltoniano e  $V_{NN}$  é a parte nuclear.

Substituindo então a equação (09) na equação (01) e escrevendo o Hamiltoniano  $\hat{H}$  como na equação (02), obtemos:

$$(T_N + T_e + V_{Ne} + V_{NN} + V_{ee}) \Psi_e(r; R)\Psi_N(R) = E\Psi_e(r; R)\Psi_N(R) \quad (11)$$

Lançando mão da aproximação adiabática que estabelece a seguinte relação:

$$T_N \Psi_e(r; R) \Psi_N(R) \approx \Psi_e(r; R) T_N \Psi_N(R) \quad (12)$$

ou seja, o operador energia cinética dos núcleos não atua sobre a função de onda eletrônica. Reestruturando a equação temos:

$$\Psi_e T_N \Psi_N + \Psi_N T_e \Psi_e + (V_{Ne} + V_{NN} + V_{ee}) \Psi_e \Psi_N = E \Psi_e \Psi_N \quad (13)$$

E continuando o processo de separação de variáveis:

$$\frac{1}{\Psi_N} T_N \Psi_N + \frac{1}{\Psi_e} T_e \Psi_e + (V_{Ne} + V_{NN} + V_{ee}) - E = 0 \quad (14)$$

$$\frac{1}{\Psi_e} T_e \Psi_e + (V_{Ne} + V_{NN} + V_{ee}) = E - \frac{1}{\Psi_N} T_N \Psi_N = E(R) \quad (15)$$

E enfim chegamos onde desejávamos. A equação separada para os elétrons e núcleos.

- Hamiltoniano da parte eletrônica:

$$(T_e + V_{Ne} + V_{NN} + V_{ee}) \Psi_e(r; R) = H_e \Psi_e(r; R) = E(R) \Psi_e(r; R) \quad (16)$$

- Hamiltoniano da parte nuclear:

$$[T_N + E(R)] \Psi_N(R) = H_n \Psi_N(R) = E \Psi_N(R) \quad (17)$$

As soluções da parte eletrônica da equação de Schroedinger para cada configuração nuclear resultam no valor da superfície de energia potencial (PES). A variação das posições dos núcleos permite obter as geometrias das moléculas no equilíbrio ou simplesmente dita de geometria otimizada [30]. É importante ainda deixar claro que a aproximação de Born-Oppenheimer possui críticas [30]. Problemas podem surgir dependendo de peculiaridades de algum sistema, sobretudo, ela funciona bem de maneira geral. A aproximação de Born-Oppenheimer simplifica bastante a resolução da equação de Schroedinger, separando-a em duas partes: uma eletrônica e outra nuclear.

Mesmo com a aproximação de Born-Oppenheimer, só é possível obter soluções exatas da equação para o sistema molecular monoelétrônico. Para os problemas de sistemas multieletrônicos, surge a interação elétron-elétron, assim, a dificuldade matemática na resolução de problemas de muitos corpos nos impede de termos uma solução exata para o problema. Portanto, são necessárias aproximações adicionais para resolver o problema eletrônico. E são essas aproximações que vamos começar discutir.

As aproximações que utilizam o princípio variacional tentam encontrar as autofunções e autovalores de  $\hat{H}$  utilizando parâmetros para cada valor esperado onde a energia seja a menor possível [28]. As aproximações que fazem uso da teoria de perturbação dividem o hamiltoniano em uma parte que possui autofunções conhecidas (não perturbada) e uma parte chamada de perturbação. Tem-se que a perturbação seja pequena de modo que pouco difira da solução exata não perturbada e assim espera-se que haja uma convergência da série perturbativa [30].

### 1.3 TEOREMA VARIACIONAL

---

O método variacional [29] é uma ferramenta essencial quando estamos estudando Química Quântica, isso porque, ela nos permite obter soluções aproximadas para a Equação de Schroedinger. Além disso, o método variacional também nos fornece o critério do valor da mínima energia. Este método consiste em aplicar a função teste com um ou mais parâmetros a fim de minimizar o funcional energia, ou seja, a função teste conduz à menor energia. Considerando a equação de Schroedinger.

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (18)$$

onde  $E$  e  $\psi$  são autovalor e autofunções do Hamiltoniano  $\hat{H}$ , que é o operador Hamiltoniano. Em geral, o Hamiltoniano é de tal forma que a equação (18) não é

separável. Por essa razão não é possível pensarmos em obter uma expressão analítica exata para  $\psi$ . Dessa forma, podemos escrever  $E(\psi)$  como:

$$E(\Psi) = \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad \text{onde : } \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \int \Psi^* \hat{H} \Psi d^3r \quad (19)$$

Essa é a integral variacional. Uma função qualquer, que seja normalizada, bem comportada e que satisfaz as condições de contorno do problema, pode mostrar que a função admite que o valor esperado do operador Hamiltoniano para uma função de onda aproximada é sempre maior que a energia exata  $E_0$  corresponde a esse Hamiltoniano.

$$E_0 = \min E(\Psi) \quad (20)$$

A igualdade se verifica quando  $\psi$  for igual à função de onda do estado fundamental. Este método é extremamente útil, mas é a uma formulação equivalente à solução da equação de Schroedinger, ou seja, ela tem que satisfazer as mesmas condições impostas às soluções aceitáveis da equação de Schroedinger [28].

## 1.4 O MÉTODO DE HARTREE-FOCK

---

O método de Hartree-Fock, em estrutura eletrônica, busca uma solução aproximada para o estado fundamental de um sistema de elétrons num átomo, numa molécula ou em um sólido considerando apenas um determinante de Slater [28]. Porém, essa simplificação acarreta em uma diferença entre a energia exata (não relativística) e a energia encontrada pelo método, como será discutido mais adiante.

Para obter a melhor aproximação possível nessa forma monodeterminantal é preciso desenvolver um critério de escolha das funções do estado de uma partícula, i.e, dos spin-orbitais, que comporão o determinante de Slater. Esse critério é obtido usando o método variacional [30].

Admitindo a aproximação de Born-Oppenheimer e desprezando quaisquer efeitos relativísticos, o problema consiste em resolver a eq. de Schroedinger eletrônica:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (21)$$

com  $\hat{H}$  dado por :

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^M \frac{1}{r_{ij}} \quad (22)$$

A principal complicação em cálculos de estrutura eletrônica é a presença da energia potencial de repulsão elétron-elétron, a qual depende da interação  $r_{ij}$  como dado pelo terceiro termo na eq. (22). A função de onda para um sistema multieletrônico tem que obedecer ao princípio da exclusão de Pauli e ser antissimétrica, i.e, a função de onda adequada deve mudar o sinal com relação a permuta de dois elétrons quaisquer. Uma função de onda com tais características pode ser construída por meio do determinante de Slater, então a função de onda fica:

$$\Phi_0 = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(x_1) & \Psi_2(x_1) & \cdots & \Psi_N(x_1) \\ \Psi_1(x_2) & \Psi_2(x_2) & \cdots & \Psi_N(x_2) \\ \Psi_1(x_3) & \Psi_2(x_3) & \cdots & \Psi_N(x_3) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \Psi_1(x_N) & \Psi_2(x_N) & \cdots & \Psi_N(x_N) \end{vmatrix} \quad (23)$$

onde os  $\Psi$ 's são funções spin-orbitais, uma vez que constituem o orbital  $x_i$  por uma função de spin (alfa e beta) [31].

Usando o método variacional, o problema de muitos elétrons pode ser convertido em problemas de um único elétron conhecido como equações de Hartree-Fock. Isto resulta em spin-orbitais que são autofunções do operador de Fock, o qual definiremos abaixo:

$$\mathfrak{F}i\psi_i = \varepsilon_i\psi_i \quad (24)$$

onde  $\varepsilon_i$  corresponde à energia orbital do respectivo spin-orbital. O operador de Fock é definido da seguinte maneira:

$$\mathfrak{F}(i) = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{j=1}^N \{J_j(i) - K_j(i)\} \quad (25)$$

onde  $\hat{J}_i$  é o operador de Coulomb e  $\hat{K}_i$  é o operador de troca.

A energia eletrônica total do sistema, neste caso, torna-se:

$$E_{HF} = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}) \quad (26)$$

Ao resolver a equação de autovalor de Hartree-Fock nota-se que a energia eletrônica total não será igual à soma das energias orbitais. Como as energias dos estados eletrônicos ocupados dependem das funções que incluem a energia de repulsão entre um dado elétron e todos os demais, essa soma vai implicar na contabilização dobrada da energia de repulsão elétrons-elétron, necessitando de uma correção para compensar. É importante notar que:

$$E_0 = E_{HF} \neq \sum_{i=1}^N \varepsilon_i \quad (27)$$

significando que a energia do estado fundamental não é simplesmente a soma das energias dos orbitais.

O operador de Fock depende das soluções da eq. (18), ou seja, dos spin-orbitais moleculares onde há uma equação para cada orbital que depende dos outros orbitais. Com isso, as equações devem ser resolvidas de forma acoplada, por meio de aproximações (solução iterativa). Por esta razão, diz-se que o método HF é um método autoconsistente, pois os mesmos orbitais (que geram as soluções da eq. (18) no final do processo) são os mesmos usados para obter o operador de Fock.

## 1.5 TEORIA DE PERTURBAÇÃO MØLLER-PLESSET

---

O método de Hartree-Fock negligencia os efeitos de correlação eletrônica, visto que é uma aproximação de campo médio produzido por todos os elétrons. A interação elétron-elétron é contabilizada de forma média, obtida por iterações autoconsistentes. É necessário buscarmos alternativas em outros métodos para a inclusão desse efeito. Os métodos perturbativos fazem parte dessas alternativas. Em 1934, Møller e Plesset desenvolveram um método perturbativo para sistemas atômicos e moleculares no qual a função de onda não perturbada é a função de onda de Hartree-Fock. Com a Teoria de Perturbação de Møller-Plesset (MPPT) é possível obter a energia de correlação eletrônica de um sistema de N elétrons, a qual discutiremos agora.

A MPPT baseia-se na teoria de Rayleigh-Schroedinger [32] considerando uma separação conveniente do hamiltoniano em duas partes:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \cdot \hat{V} \quad (28)$$

A teoria MPPT considera como  $\hat{H}_0$  o hamiltoniano não perturbado, a soma de operadores de Fock,

$$\hat{H}_0 = \sum_{\mu=1}^N \hat{F}(\mu) \quad (29)$$

$$\hat{H}_0 = \sum_{\mu=1}^N \hat{h}(\mu) + \sum_{\mu} \sum_j [2 \hat{J}_j(\mu) - \hat{K}_j(\mu)] \quad (30)$$

A perturbação  $\hat{V}$  é obtida como:

$$\hat{V} = \hat{H} - \hat{H}_0 \quad (31)$$

$$\hat{V} = \sum_{\mu} \sum_{v>\mu} \frac{1}{r_{\mu v}} - \sum_{\mu} \sum_j [2 \hat{J}_j(\mu) - \hat{K}_j(\mu)] \quad (32)$$

Vemos então que o potencial perturbativo  $\hat{V}$ , é a diferença entre o hamiltoniano molecular  $\hat{H}$  verdadeiro e  $\hat{H}_0$ . É importante destacar que a perturbação  $\hat{V}$  é a diferença entre um operador de repulsão (correlação) eletrônica e os operadores de Fock, os quais são obtidos usando uma teoria de campo médio.

Atuando  $\hat{H}_0$  na função de onda de Hartree-Fock  $\phi_0$ , obtemos:

$$\hat{H}_0 \phi_0 = E_0^0 \phi_0 \quad (33)$$

A correção de primeira ordem para a energia do estado fundamental na MPPT é dada então por:

$$E_0^1 = \langle \phi_0^0 | \hat{V} | \phi_0^0 \rangle \quad (34)$$

Os índices inferiores e superiores, respectivamente, denotam a função de onda do estado fundamental e a ordem de perturbação. De forma que:

$$E_0^0 + E_0^1 = \langle \phi_0^0 | \hat{H}_0 + \hat{V} | \phi_0^0 \rangle = \langle \phi_0^0 | \hat{H} | \phi_0^0 \rangle \quad (35)$$

Mas, o resultado da equação (anterior) é a integral variacional para a função de Hartree-Fock  $\phi_0^0$ , que é igual a energia de Hartree-Fock  $E_{HF}$ . De forma que:

$$E_0^0 + E_0^1 = E_{HF} \quad (36)$$

Com esse resultado, energia corrigida é a mesma de Hartree-Fock, concluímos que para correção de primeira ordem, não temos contribuição no método HF, precisamos então considerar correções de ordem superiores. Para correção de segunda ordem da energia eletrônica, temos:

$$E_0^2 = \sum_{n \neq 0} \frac{|\langle \phi_n^0 | \hat{V} | \phi_0^0 \rangle|^2}{E_0^0 - E_n^0} \quad (37)$$

Note que o termo  $|\langle \phi_n^0 | \hat{V} | \phi_0^0 \rangle|$  pela teoria de Briollouin [28] anula-se com as excitações simples  $|\langle \phi_i^a | \hat{V} | \phi_0^0 \rangle|$ . As regras de seleção de Condon-Slater [32],

também tem contribuições nulas as excitações de ordem superiores ou igual a três. Assim, só nos preocupamos com os determinantes duplamente excitados,  $\phi_{ij}^{ab}$ .

E as energias moleculares são dadas então por:  $E_0^0 + E_0^1 + E_0^2 = E_{HF} + E_0^2$ . Temos assim a aproximação MP2, o que indica uma correção de segunda ordem para energia.

## 1.6 TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE

---

Até então, para todos os métodos aqui discutidos, a função de onda é quem guarda as informações das propriedades dos sistemas moleculares. Porém, do ponto de vista numérico, à medida que melhoramos a descrição eletrônica o problema torna-se computacionalmente muito “caro” para tratar sistemas grandes com alta precisão. Isso se deve ao fato de que dentro dessa abordagem temos um número muito grande de coordenadas de integração, pois a função de onda de um sistema de N elétrons depende de 3N coordenadas de todos os N elétrons. Uma maneira alternativa de resolver esse problema baseia-se em descrever o sistema atômico ou molecular a partir da sua densidade eletrônica, incorporados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT) [28].

Os avanços na DFT surgem motivados pela busca de funções que dependam de menos variáveis, diminuindo conseqüentemente o custo computacional. Esta teoria tem como principio básico, a ideia de que a energia de um sistema eletrônico pode ser definida em termos da densidade eletrônica,  $\rho(r)$ , que depende apenas das três coordenadas espaciais. Thomas e Fermi [30] foram pioneiros com essas ideias de um funcional para energia, propiciando os ingredientes importantes para a moderna Teoria do Funciona da Densidade. Apenas em 1964 é que Hohenberg e Kohn [33] vão sedimentar a DFT, mostrando que a energia do estado fundamental pode ser unicamnete determinada pela densidade eletrônica  $\rho(r)$ , sendo esta a base para a DFT.

A teoria DFT usual está baseada então, em 2 teoremas fundamentais demonstrados por Hohenberg e Kohn [33]:

**Teorema 1:** A densidade eletrônica  $n(r)$  do estado fundamental determina unicamente o potencial sentido pelos elétrons (a menos de uma constante aditiva).

A função de onda eletrônica é um autovalor do hamiltoniano eletrônico:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_i v(r_i) + \sum_i \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}} \quad (38)$$

Estamos chamando de potencial externo:  $v(r_i) = -\sum_k \frac{Z_k}{r_{ik}}$ , e depende apenas das coordenadas eletrônicas em relação ao núcleo.

O teorema 1 garante, quase que automaticamente, que a energia do estado fundamental é um funcional da densidade. Isso porque, dado um problema de N elétrons, a função de onda depende somente do potencial externo. Se o potencial externo for determinado pela densidade, então ela é que determina a função de onda. Como todas as propriedades dependem da função de onda, então consequentemente elas irão depender da densidade. A prova desse teorema é por contradição, supondo que o potencial não é determinado unicamente pela densidade do estado fundamental, então uma mesma densidade poderá ser associada a dois potenciais diferentes. Ou seja,  $v(\vec{r})$  e  $\tilde{v}(\vec{r})$  são capazes de gerar a mesma densidade eletrônica  $\rho(\vec{r})$ . Obviamente, a função de onda em cada caso será diferente, digamos  $\psi$  e  $\tilde{\psi}$ . Como temos potenciais diferentes, os hamiltonianos também serão diferentes,  $H$  e  $\tilde{H}$ , onde:

$$H\psi = E\psi \quad \longrightarrow \quad E = \langle \psi | H | \psi \rangle$$

e,

$$\tilde{H}\tilde{\psi} = \tilde{E}\tilde{\psi} \quad \longrightarrow \quad \tilde{E} = \langle \tilde{\psi} | \tilde{H} | \tilde{\psi} \rangle.$$

Como  $\psi$  é o estado fundamental do hamiltoniano  $H$ , podemos seguramente afirmar que:

$$E < \langle \tilde{\psi} | H | \tilde{\psi} \rangle \quad (39)$$

e analogamente,

$$\tilde{E} < \langle \psi | \tilde{H} | \psi \rangle \quad (40)$$

Somando as duas desigualdades, obtemos:

$$E + \tilde{E} < \langle \tilde{\psi} | H | \tilde{\psi} \rangle + \langle \psi | \tilde{H} | \psi \rangle \quad (41)$$

Escrevendo:

$$H = \tilde{H} + (H - \tilde{H}) \quad (42)$$

Temos:

$$E + \tilde{E} < \langle \tilde{\psi} | \tilde{H} | \tilde{\psi} \rangle + \langle \psi | H | \psi \rangle + \langle \tilde{\psi} | H - \tilde{H} | \tilde{\psi} \rangle - \langle \psi | H - \tilde{H} | \psi \rangle \quad (43)$$

$$E + \tilde{E} < E + \tilde{E} + \langle \tilde{\psi} | H - \tilde{H} | \tilde{\psi} \rangle - \langle \psi | H - \tilde{H} | \psi \rangle \quad (44)$$

Mas a única diferença entre os hamiltonianos é devido ao potencial externo, logo:

$$\langle \tilde{\psi} | H - \tilde{H} | \tilde{\psi} \rangle = \int \tilde{\psi} \left[ \sum_{i=1}^n (v_{ext}(r_i) - \tilde{v}(r_i)) \right] \tilde{\psi} d^3 r_1 \dots d^3 r_n \quad (45)$$

$$\langle \psi | H - \tilde{H} | \psi \rangle = \int \left[ \sum_{i=1}^n (v_{ext}(r_i) - \tilde{v}(r_i)) \right] |\psi|^2 d^3 r_1 \dots d^3 r_n \quad (46)$$

$$\langle \tilde{\psi} | H - \tilde{H} | \tilde{\psi} \rangle = N \int (v_{ext}(r_i) - \tilde{v}(r_i)) |\tilde{\psi}|^2 d^3 r_1 \dots d^3 r_n \quad (47)$$

$$\langle \tilde{\psi} | \tilde{H} - H | \tilde{\psi} \rangle = \int [(v_{ext}(r_i) - \tilde{v}(r_i)) n(r)] d^3 r . \quad (48)$$

Analogamente,

$$\langle \psi | H - \tilde{H} | \psi \rangle = \int (v_{ext}(r_i) - \tilde{v}(r_i)) n(r) d^3 r \quad (49)$$

**Teorema 2:** Trata sobre o princípio variacional, que estabelece que, para qualquer densidade eletrônica  $\rho'(\vec{r})$  de modo que  $\rho'(\vec{r}) \geq 0$ , a energia total será sempre maior ou igual a energia exata do sistema, ou seja,  $E_v[\rho'(\vec{r})] \geq E_0$ .

Para provar este teorema imaginamos uma função de onda tentativa  $\tilde{\psi}$ . Note que, o teorema anterior assegura que  $\tilde{\psi}$  determina  $\rho'(\vec{r})$  que determina  $v'(\vec{r})$ .

Aplicando o teorema variacional:

$$\begin{aligned} E[\tilde{\psi}] &= \langle \tilde{\psi} | H | \tilde{\psi} \rangle = \int v(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} + F_{HK}[\rho'(\vec{r})] \\ &= E_v[\rho'] \geq E_0[\rho] \end{aligned} \quad (50)$$

Os dois teoremas de HK mostram como se pode determinar o estado fundamental de um sistema com um dado potencial externo, usando-se a densidade eletrônica como variável básica, em vez de fazer uso da função de onda de N-elétron, o que é muito mais complicado.

## 1.6.1 EQUAÇÕES DE KOHN-SHAM

---

A teoria de Hohenberg e Kohn não prediz satisfatoriamente a construção do funcional  $F_{HK}$ . Em 1965, Kohn e Sham [34] foram os primeiros a apresentar uma forma de contornar o problema de se encontrar o funcional de energia exato. O principal feito dessa teoria foi à introdução da ideia dos orbitais monoelétrônicos, os quais podem ser construídos rigorosamente. Eles usaram o formalismo de HK para obter um conjunto de equações autoconsistentes que inclua, de uma forma aproximada, os efeitos de troca e correlação.

Usando um sistema de referência não-interagente de  $N$  partículas, Kohn e Sham (KS) introduziram o seguinte hamiltoniano:

$$H_{KS} = T + V_{KS} = \sum_i^N \left( -\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) + \sum_i^N v_{KS}(\vec{r}) \quad (51)$$

onde de acordo com o primeiro teorema de HK, existe um único funcional de energia para o qual o princípio variacional produz a densidade  $\rho(\vec{r})$  exata do estado fundamental correspondente ao hamiltoniano  $H$ . A principal afirmação do modelo de KS é:

*“Para qualquer sistema de partícula interagentes, existe um potencial monoelétrônico “local”  $v_s(\vec{r})$  (potencial fictício) tal que a exata densidade do estado fundamental  $\rho(\vec{r})$  do sistema interagente satisfaz  $\rho(\vec{r}) = \rho_s(\vec{r})$ , onde  $\rho(\vec{r})$  é a densidade real de carga do gás de elétrons não-homogêneo”*

O determinantal do estado fundamental do sistema não-interagente é:

$$\psi_{KS} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det[\phi_1(\vec{r}_1) \phi_2(\vec{r}_2) \dots \phi_N(\vec{r}_N)] \quad (52)$$

As funções de onda monoelétrica  $\phi_i$ , assumindo serem não degenerados, definem  $\rho_s$  como:

$$\rho_{KS}(\vec{r}) = \sum_i^N |\phi_i(\vec{r})|^2 \quad \rightarrow (\phi_i \text{ são os orbitais de Kohn - Sham}) \quad (53)$$

Os  $N$  orbitais ocupados são obtidos resolvendo a equação de Schroedinger de uma partícula:

$$h_{KS}\phi_i = \left\{ -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + v_{KS}(\vec{r}) \right\} \phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad (54)$$

O funcional da energia cinética  $T_{KS}[\rho(\vec{r})]$  pode ser escrito como:

$$T_{KS}[\rho(\vec{r})] = \langle \psi_{KS} | \sum_i^N \left( -\frac{1}{2}\nabla_i^2 \right) | \psi_{KS} \rangle = \sum_i^N \langle \phi_i | \left( -\frac{1}{2}\nabla^2 \right) | \phi_i \rangle \quad (55)$$

Com isso, separando as componentes do funcional  $F_{HK}[\rho]$ , podemos reescrever:

$$F_{HK}[\rho] = T_{KS}[\rho] + U_H[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad \text{onde} \quad E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_{KS}[\rho] + U_{ee}[\rho] - U_H[\rho] \quad (56)$$

A quantidade  $E_{xc}[\rho]$  é a energia de troca e correlação. Este termo contém a diferença entre  $T$  e  $T_{KS}$  (supostamente pequena) e também a parte não clássica do funcional  $U_{ee}[\rho]$ . Da condição de extremo

$$\delta(E[\rho] - \mu \int \rho(\vec{r}) d\vec{r}) = 0 \quad (57)$$

Obtemos:

$$\mu = v_{ef}(\vec{r}) + \frac{\delta T_{KS}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (58)$$

sendo  $v_{ef}$  o potencial efetivo de Kohn-Sham definido por:

$$v_{ef} = v(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_2 + v_{xc}(\vec{r}) \quad \Rightarrow v_{ef} = v_{KS} \quad (59)$$

onde  $v_{xc}$  é o potencial de troca e correlação:

$$v_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (60)$$

Se  $E_{xc}$  é conhecido, então  $v_{xc}$  é imediatamente obtido. Portanto, dado um potencial  $v_{ef}$  obtém-se  $\rho(\vec{r})$  que satisfaz a equação (54) resolvendo as  $N$  equações de um elétron:

$$\left( -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_{KS}(\vec{r}) \right) \phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad (61)$$

onde  $\varepsilon_i$  são as energia dos orbitais de KS. As equações (61), (59) e (53) são conhecidas como equações de Kohn-Shm auto-consistente (KS-SCF).

## 1.6.2 MÉTODOS DE APROXIMAÇÃO PARA A ENERGIA DE TROCA E CORRELAÇÃO

A teoria do funcional da densidade é uma teoria formalmente exata, visto que tratamos um modelo de gás uniforme de elétrons não-interagentes. Até então não fizemos nenhuma aproximação sem ter descontado seus erros dentro do formalismo. A perda da correlação e da antissimetria das funções de onda devido ao mapeamento por um sistema de partículas independentes é considerada no termo da energia de troca-correlação como um funcional da densidade. A dependência desse termo com a densidade não é conhecido exatamente até agora. Por isso devemos trata-lo por meio de aproximações, nos levando à aproximação conhecida como aproximação local da densidade (LDA - *Local Density Approximation*), que é uma representação simples do potencial de correlação e troca com caráter local. A energia de correlação e troca total é obtida integrando a densidade de energia de correlação e troca ponderada pela densidade local em todo o espaço:

$$E_{XC}^{LDA} = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{XC}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (62)$$

onde  $\epsilon_{XC}$  é a energia de correlação e troca por partícula do gás de elétrons de densidade  $\rho$  associada ao potencial LDA.

$$V_{XC}^{LDA}(\mathbf{r}) = \epsilon_{XC}[\rho(\mathbf{r})] + \rho(\mathbf{r}) \frac{\partial \epsilon_{XC}(\mathbf{r})[\rho(\mathbf{r})]}{\partial \rho(\mathbf{r})} \quad (63)$$

Essa aproximação funciona bem para sistemas cujas densidades eletrônicas não variam rapidamente dentro de uma região pequena. Para os casos onde a densidade eletrônica varia no espaço de forma menos suave, inclui-se a dependência da primeira derivada espacial da densidade:

$$E_{XC}^{GGA}[\rho] = \int f(\rho(\mathbf{r}), \nabla \rho(\mathbf{r})) d^3 \mathbf{r} \quad (64)$$

Essa é a chamada Aproximação do Gradiente Generalizado, GGA, do inglês Generalized Gradient Approximation. Nela, a energia de troca-correlação por elétron é substituída por uma função local da densidade eletrônica e do gradiente da densidade. Com o termo do gradiente da densidade eletrônica presente no funcional de troca-correlação espera-se que uma melhor descrição dos sistemas não homogêneos seja obtida.

Como exemplo de funcionais de troca temos: Becke88 (B), Perdew-Wang (PW) e Perdew-Wang modificado (mPW). Becker86(B86), Perdew 86 (P), Perdew-Burker-Ernzerhof (PBE) e Perdew-Burker-Ernzerhof modificado (mPBE). Para o funcional de correlação temos como exemplo: Becke 88 (B88), Perdew 86, Perdew-Wang 91 (PW91) e Lee Yang Parr (LYP) [35].

### 1.6.3 MÉTODOS DE FUNCIONAIS DA DENSIDADE HÍBRIDOS

---

Os funcionais de densidade híbridos são formados por uma combinação linear do funcional de troca obtido pelo método Hartree-Fock e os funcionais de exchange do método DFT. Esse procedimento é feito partindo de dados experimentais de sistemas moleculares bem conhecidos, e, portanto contém parâmetros ajustáveis, constituindo uma forma semi-empírica de tratar o problema.

Os parâmetros relacionados à quantidade de cada funcional podem ser arbitrariamente atribuídos e normalmente é bem ajustado para reproduzir alguns conjuntos de observáveis.

Atualmente os funcionais híbridos tem sido amplamente utilizados, uma vez que proporcionam uma melhoria significativa no método GGA [36] para muitas propriedades moleculares, tais como energia de atomização, comprimentos de ligação, frequências vibracionais, etc. Como exemplos têm o funcional B3LYP (Becke, de três parâmetros, Lee-Yang-Parr), B3PW91, B3P86, O3LYP, etc. O funcional B3LYP, usado na maioria dos cálculos do presente trabalho, apresenta a seguinte estrutura:

$$E_{XC}^{B3LYP} = E_{XC}^{LDA} + a_0(E_x^{HF} - E_x^{LDA}) + a_x(E_x^{GGA} - E_x^{LDA}) + a_c(E_c^{GGA} - E_c^{LDA}) \quad (65)$$

onde,  $a_0 = 0,20$ ,  $a_x = 0,72$ ,  $a_c = 0,81$  são parâmetros determinados empiricamente,  $E_x^{GGA}$  e  $E_c^{GGA}$  são aproximações de LYP [37].

## 1.7 FUNÇÕES DE BASE

---

Assim como a escolha do funcional de troca e correlação é importante e decisivo para obter valores melhores, a escolha do conjunto de função de base é também importante. E as funções de base são conjuntos de funções usados para criar os orbitais moleculares, os quais são expandidos como uma combinação linear de tais funções, com os pesos ou coeficientes de ser determinados. Como a densidade eletrônica é escrita em termos de orbitais atômicos, quanto mais próximos do conjunto completo, melhores serão os orbitais e conseqüentemente mais precisos os cálculos.

A introdução de orbitais do tipo funções gaussianas (GTO, do inglês *Gaussian-type orbitals*) desempenhou um papel importante para tornar os cálculos

*ab initio* computacionalmente viáveis, pois é mais fácil de calcular integrais (e sobreposições) com esse tipo de funções [38].

Uma função tipo gaussiana escrita em coordenadas cartesianas é definida como:

$$g(x, y, z) = Nx^l y^m z^n e^{-\alpha r^2} \quad (66)$$

onde  $l$ ,  $m$  e  $n$  são números inteiros,  $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$  e  $N$  é uma constante de normalização. Funções tipo gaussianas cartesianas podem ser classificadas de acordo com a convenção:

- $l + m + n = 0 \rightarrow$  função tipo  $s$
- $l + m + n = 1 \rightarrow$  função tipo  $p$
- $l + m + n = 2 \rightarrow$  função tipo  $d$
- $l + m + n = 3 \rightarrow$  função tipo  $f$

Cada camada de valência orbital é representada por dois tipos de funções: primitivas e contraídas. As primitivas são primeiro otimizadas em um cálculo SCF prévio sobre os átomos, e os conjuntos de funções contraídas são então utilizados no cálculo molecular [38].

Como dito já a escolha de funções de base apropriadas é de muita importância nos cálculos de estrutura eletrônica, é importante também escolher uma função de base apropriada para obter uma boa descrição do problema de interesse. Dunning e colaboradores [25] desenvolveram conjunto de funções gaussianas contraídas para serem usadas com métodos que considerem correlação eletrônica. Essas funções estão sendo modificadas [39], desenvolvidas com o intuito de estudo de propriedades magnéticas nucleares em átomos e moléculas. A proposta das funções do tipo aug-cc-pVTZ-J [26], é contrair ainda mais as funções gaussianas do tipo  $s$ , para descrever os elétrons mais próximos aos núcleos, já que o acoplamento entre spins nucleares dependem fortemente dos orbitais com simetria esférica.

## 1.8 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

---

A Ressonância Magnética Nuclear (RMN) é uma técnica espectroscópica de absorção, que trata da interação da radiação eletromagnética com a matéria ao nível dos núcleos [40]. Isso só é possível quando temos núcleos que possuem momentos magnéticos, sujeitos a aplicação de um campo magnético. Tal campo excitará os núcleos atômicos dos átomos que compõem o sistema, os quais absorvem e emitem energia. Se os núcleos não possuem momento magnético, nenhum espectro RMN pode ser observado. A RMN baseia-se nas transições ente níveis de energia de um núcleo com seu spin nuclear sujeito a um campo magnético externo.

Com isso vemos que a RMN é uma ferramenta valiosa também para deduzir informação relativa à estrutura eletrônica das moléculas. Além de medir o deslocamento químico, experiências de RMN podem ser utilizadas para determinar as constantes de acoplamento spin-spin nuclear entre os átomos nas moléculas; constantes que podem nos dar uma visão sobre a estrutura eletrônica [41].

### 1.8.1 SPIN NUCLEAR

---

A grandeza física envolvida em RMN é o spin nuclear. O conceito de spin nuclear provém da Mecânica Quântica, não possuindo conceito equivalente na Mecânica Clássica. Esse conceito é fundamental para a compreensão do fenômeno e pode ser compreendido como uma propriedade que determinados núcleos apresentam. Tais núcleos, devido à sua configuração nuclear, assumem um comportamento característico de momento angular, capaz de gerar um momento magnético (figura 1.1), pois uma carga em movimento gera um campo magnético. O momento magnético  $\mu$  gerado pode ser descrito em termos do número de spin  $I$ , cujos valores, calculados pela mecânica quântica [44] podem ser 0, 1/2, 1, 3/2 etc. Como se sabe, núcleos que apresentam tanto massas atômicas quanto números atômicos pares não possuem spin, sendo, conseqüentemente, o número de spin igual a zero. É o caso do  $^{12}\text{C}$ ,  $^{16}\text{O}$ ,  $^{32}\text{S}$  etc. (Tabela 1.1). Esses núcleos não têm

momento angular associado e, portanto, não exibem propriedades magnéticas, o que implica a ausência de sinais detectáveis por RMN. Núcleos com spin  $I \neq 0$  são, em princípio, detectáveis por RMN. Dentre os diferentes núcleos detectáveis por RMN, núcleos com  $I = \frac{1}{2}$  são bastante apropriados para uma compreensão mais simplificada da técnica.



**Figura 1.1:** Momento magnético gerado a partir do momento angular.

### 1.8.2 NÍVEIS DE ENERGIA EM UM CAMPO MAGNÉTICO

---

Quando um núcleo magnético é submetido a um campo magnético externo  $B_0$ , de alta intensidade e homogêneo, os spins nucleares tendem a assumir determinadas orientações. Segundo a mecânica quântica, o número de spin  $I$  determina o número de orientações que um núcleo pode assumir diante de um campo magnético externo pela relação:

$$\text{número de orientações possíveis} = 2I + 1$$

Se escolhermos de forma arbitrária como orientação o eixo z, as energias são dadas por:

$$-u_z B_0 \tag{67}$$

onde  $u_z$  é a componente z do momento magnético nuclear. Um núcleo com  $2I+1$  componentes, os níveis de energia dos vários estados serão igualmente espaçados e dados por:

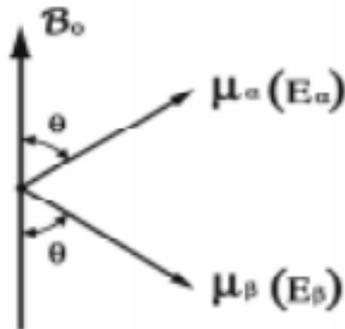
$$-u_z B_0, \frac{I-1}{I} u B_0, \dots, -\frac{I-1}{I} u B_0, \frac{I+1}{I} u B_0, u B_0. \tag{68}$$

Essa separação entre os níveis de energia é conhecida como Efeito Zeeman nuclear, com clara analogia ao seu análogo eletrônico.

No caso de um núcleo com número de spin  $I = \frac{1}{2}$ , apenas duas orientações são possíveis, quando há aplicação de um campo magnético: uma parcialmente alinhada com o campo magnético aplicado e outra parcialmente contra o campo magnético (Figura 1.2) [42].

**Tabela 1.1:** Classificação do spin nuclear segundo o número de massa e número atômico de um átomo

Número de massa (A)	Número atômico (Z)	Spin nuclear (I)
ímpar	par ou ímpar	meio inteiro
par	ímpar	inteiro
par	par	zero



**Figura 1.2:** Direções quantizadas assumidas pelos spins sob a ação de um campo magnético.

### 1.8.3 O CONCEITO DE CONSTANTE GIROMAGNÉTICA

Na ausência do campo magnético externo  $B_0$ , os estados  $\alpha$  e  $\beta$  são degenerados, uma vez que não há distinção de energia. Aplicando-se o campo  $B_0$ , entretanto, um estado é mais estável que o outro, devido a uma interação entre o campo e o momento magnético associado ao spin nuclear. A absorção em RMN é, portanto, uma consequência das transições entre o nível de menor energia e o de maior energia, possíveis pela aplicação de um segundo campo magnético na região da radiofrequência. O momento angular  $L$  e o momento magnético  $\mu$  podem ser representados por vetores e a proporcionalidade entre eles é chamada de constante (ou razão) giromagnética. Essa constante, que determina a frequência de ressonância do núcleo, constitui um parâmetro muito importante em RMN e é representada por  $\gamma$ , apresentando um valor próprio para cada núcleo, podendo ser expressa pela relação:

$$\gamma = \frac{2\pi\mu}{h\nu} \quad (69)$$

onde  $h$  é a constante de Plank  $\Delta E = h\nu$ .

Se a constante giromagnética  $\gamma$  for positiva, o estado  $+1/2$  representa um nível de menor energia. Caso a constante giromagnética seja negativa, ocorre o oposto [40]. Além de ser responsável pela frequência de ressonância de cada núcleo, a constante giromagnética influencia outros fenômenos importantes da Ressonância Magnética Nuclear [40], como é o caso do acoplamento de spins, da sensibilidade dos núcleos, em processos de polarização cruzada, entre outros.

Substituindo-se as equações (69) e  $\Delta E = h\nu$ , pode se chegar a:

$$\nu = \frac{\gamma B_0}{2\pi} \quad (70)$$

que é a equação fundamental utilizada em RMN e que define a condição de ressonância para um núcleo com spin  $I = 1/2$ .

#### 1.8.4 BLINDAGEM MAGNÉTICA NUCLEAR

---

Esse fenômeno pode ser compreendido levando-se em conta a vizinhança (núcleos e elétrons) na qual se encontra o núcleo que está sendo objeto de análise. Cada uma dessas partículas carregadas está sujeita à influência de campos magnéticos. Tomando como exemplo um átomo de hidrogênio em uma molécula, observa-se que, quando ela é submetida a um campo magnético, o campo induz uma circulação dos elétrons em torno do hidrogênio, em um plano perpendicular ao campo externo. Essa carga circulante gerada é tal que o campo magnético gerado (chamado induzido),  $\vec{B}_{loc}$ , pode se opor ou não ao campo externo. No primeiro caso, diz-se que os elétrons produzem um efeito de blindagem sobre o hidrogênio, no segundo, o efeito é de desblindagem desse núcleo. Uma vez que as correntes induzidas são proporcionais ao campo magnético aplicado,  $B_0$ , a magnitude do campo secundário também é proporcional ao campo aplicado, sendo dada por:

$$\vec{B}_{loc} = \vec{B} - \sigma\vec{B} \quad \Rightarrow \quad \vec{B}_{loc} = \vec{B}(1 - \sigma) \quad (71)$$

onde  $\sigma$  é chamada de constante de blindagem nuclear que é uma quantidade adimensional e independe do campo  $\vec{B}$ .

A expressão geral para a blindagem magnética sobre um dado núcleo foi primeiro deduzida por Ramsey [43]. A blindagem é escrita como um tensor de segunda ordem, já que as propriedades magnéticas, em geral, dependem da orientação molecular em relação ao campo aplicado. Assim podemos escrever:

$$\sigma = \begin{bmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{bmatrix} \quad (72)$$

O número de componentes independentes deste tensor pode ser reduzido escolhendo um sistema de referência que reflete a simetria da molécula.

### 1.8.5 ACOPLAMENTO ENTRE SPINS NUCLEARES

---

As constantes de acoplamento spin-spin nuclear indiretos é um dos parâmetros fundamentais que caracterizam a ressonância magnética nuclear de alta resolução. Dentro da aproximação de Born- Oppenheimer, essas constantes podem ser calculados como propriedades de segunda ordem independente do tempo, onde a perturbações é o campo magnético aplicado [44]. No entanto, na prática, o cálculo das constantes de acoplamento spin-spin provou ser consideravelmente mais difícil do que o cálculo de outras propriedades de segunda ordem, tais como constantes polarizabilidade, magnetizabilidades e blindagens magnéticas nucleares [45]. As razões para essas dificuldades são as seguintes: O mecanismo de spin-orbital diamagnético (DSO) e paramagnético (PSO), os termos de contato de Fermi (FC) e o acoplamento spin-dipolo (SD) [46]. Todos eles são importante e nenhum deles pode ser a priori negligenciado. Em segundo lugar, as constantes de acoplamentos spin-spin indiretos envolvem excitações triplas, com isso requerem níveis de cálculos altamente apurados. E, em terceiro lugar, a contribuição FC, dominante na maioria

dos casos, dependente criticamente da densidade de elétrons nos núcleos, assim a convergência do conjunto de base é lenta e bases muito maiores precisam ser empregadas para obtermos bons resultados.

Na presente seção, vamos avaliar a expressão de Ramsey [43] para as constantes de acoplamento spin-spin indiretos. As constantes de acoplamento spin-spin indiretos são avaliados como derivados da energia eletrônica. Para resumir, lembramos que os momentos magnéticos nucleares:

$$\mu = \gamma \hbar I \quad (73)$$

Os acoplamentos normal e reduzido são dados por:

$$J_{KL} = h \frac{\gamma_k}{2\pi} \frac{\gamma_L}{2\pi} K_{KL} = h \frac{\gamma_k}{2\pi} \frac{\gamma_L}{2\pi} \frac{d^2 E}{d\mu_k d\mu_L} \quad (74)$$

Na aproximação de Born- Oppenheimer, o hamiltoniano não-relativística toma a seguinte forma , na presença de momentos magnéticos nucleares (unidades atômicas):

$$H = \frac{1}{2} \sum_i [p_i + A(r_i)][p_i + A(r_i)] + \sum_i s_i B(r_i) + V_{en} + V_{ee} + V_{nn} \quad (75)$$

Onde  $p_i$  e  $s_i$  são, o momento conjugado do elétron e seu spin, respectivamente. O vetor  $A(r_i)$  e o campo magnético  $B = \nabla \times A(r_i)$  são dados por:

$$A(r_i) = \alpha^2 \sum_k \frac{\mathbf{u}_k \times \mathbf{r}_{iK}}{r_{iK}^3} \quad (76)$$

$$B(r_i) = \frac{8\pi\alpha^3}{3} \sum_k \delta(r_{iK}) \mu_k + \alpha^2 \sum_k \frac{3r_{ik} r_{iK}^T - r_{iK}^2 I_3}{r_{iK}^5} \mu_k \quad (77)$$

onde  $\alpha$  é a constante de estrutura fina e  $r_{ik}$  é a posição do elétron  $i$  em relação ao núcleo  $K$ . Ao inserir o vetor potencial e o campo magnético no hamiltoniano acima,

obtemos:

$$H = \frac{1}{2} \sum_i [p_i^2 + V_{en} + V_{ee} + V_{nn} + \sum_{KL} \mu_K^T (h_K^{PSO} + h_K^{DSO} + h_K^{FC} + h_K^{SD}) \mu_L] \quad (78)$$

aqui introduzimos os termos de spin-orbital paramagnético (PSO) e diamagnético (DSO):

$$h_K^{DSO} = \frac{\alpha^4}{2} \sum_i \frac{(r_{iK}^T r_{iL}) I_3 - r_{iK} r_{iL}^T}{r_{iK}^3 r_{iL}^3} \quad (79)$$

$$h_K^{PSO} = \alpha^2 \sum_i \frac{r_{iK} \times p_i}{r_{iK}^3} \quad (80)$$

bem como os termo de contato de Fermi (FC) e o acoplamento spin-dipolo (SD):

$$h_K^{FC} = \frac{8\alpha^3}{3} \sum_i \delta(r_{iK}) s_i \quad (81)$$

$$h_K^{SD} = \frac{\alpha^4}{2} \sum_i \frac{3(s_i^T r_{iL}) r_{iK} - r_{iK} s_i}{r_{iK}^5} \quad (82)$$

No formalismo tradicional descrito por Ramsey, conduzindo as expressões acima a constante reduzida de acoplamento:

$$K_{KL} = \langle 0 | h^{DSO} | 0 \rangle + 2 \sum_{s>0} \frac{\langle 0 | h^{PSO} | s \rangle \langle s | h_L^{PSO} | 0 \rangle^T}{E_0 - E_s} + 2 \sum_t \frac{\langle 0 | h_K^{FC} | t \rangle \langle t | h_K^{SD} | 0 \rangle^T}{E_0 - E_t} \quad (83)$$

onde a primeira soma é superior e cobre todos os estados de singleto diferentes do estado de referência e, o segundo somatório considera todos os estados de tripleto.

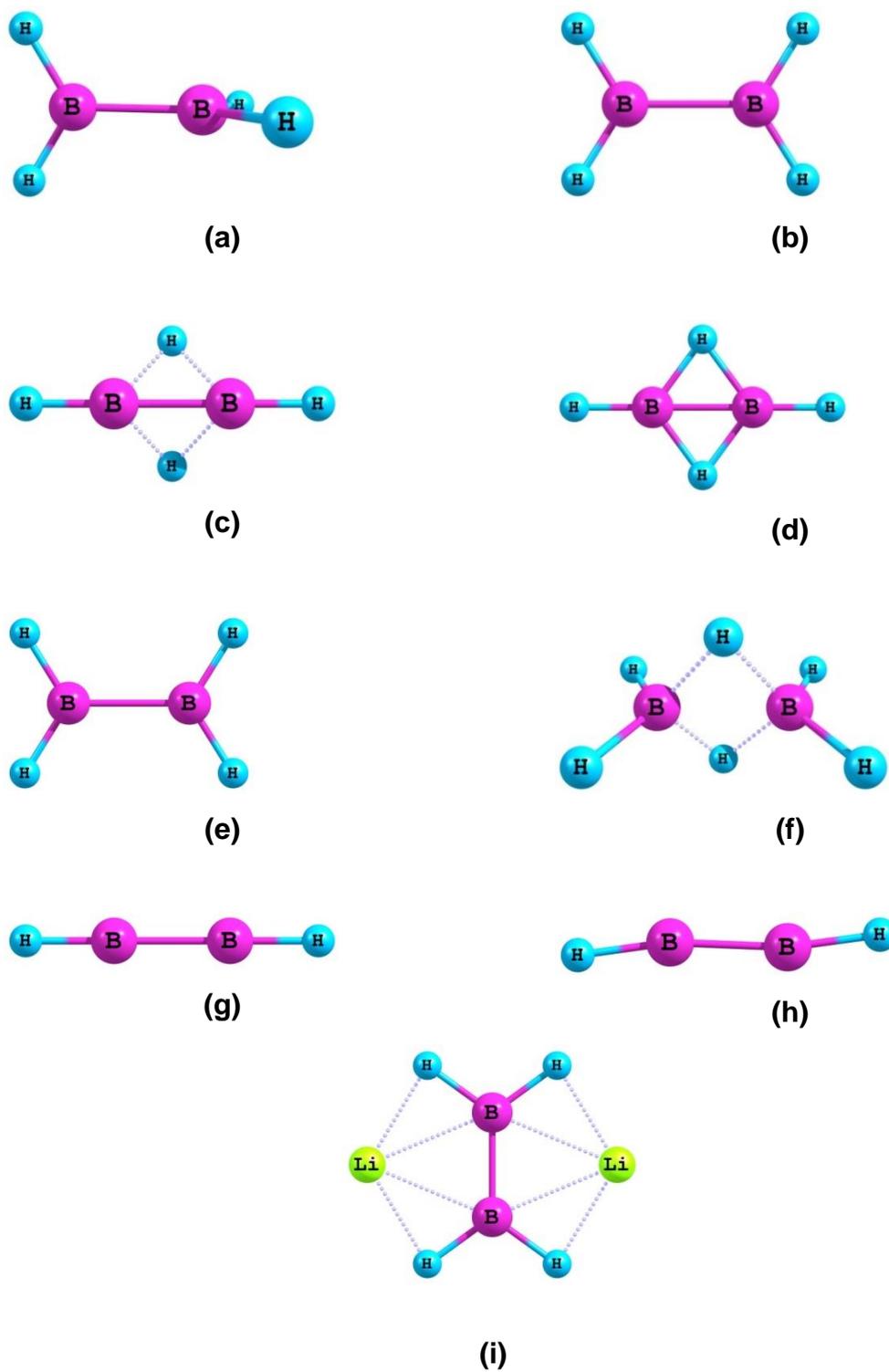
## 2. RESULTADOS

---

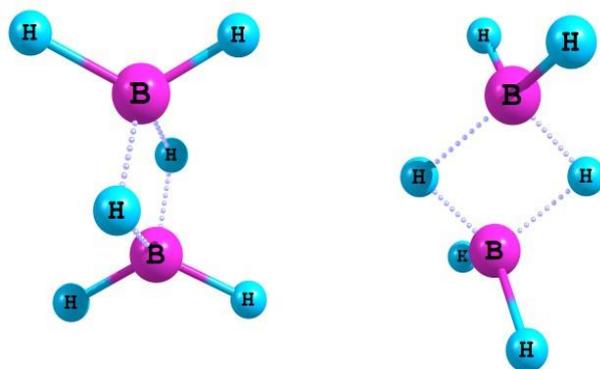
Devido à importância dos boranos na síntese química de compostos derivados de boro [10], há um amplo interesse em entender estruturas moleculares dos boranos mais simples, bem como de seus derivados. O estudo desses compostos tem sido tema de interesse e especulação por conta da sua estrutura eletrônica não convencional, geralmente apresentando deficiência de elétrons. Na maioria dos casos, os boranos têm estruturas moleculares que não obedecem a regras simples de ligação química [47-50].

Inicialmente, estudamos a estabilidade e estrutura eletrônica dos sistemas  $B_2H_4$  (1A),  $B_2H_4$  (1B),  $B_2H_4$  (2A),  $B_2H_4$  (2B),  $B_2H_4^{2-}$  (3),  $B_2H_6$  (4),  $B_2H_2$  (5),  $B_2H_2^{2-}$  (6),  $Li_2B_2H_4$  (7), como esquematizados na figura 2.1, e dos dímeros do  $B_2H_6$  (simetria  $C_{2v}$  (8); simetria  $D_{2d}$  (9)) e  $BH_3NH_3$  (10), como esquematizados na figura 2.2. A maioria desses compostos apresentam estrutura eletrônica não convencional, apenas os sistemas 3 e 6 possuem estrutura eletrônica mais definida. Porém essas estruturas podem ser interessantes, visto que são isoeletrônicos do acetileno e eteno (compostos de Carbono), e esses sistemas são bem comportados e possuem estrutura eletrônica bem definida.

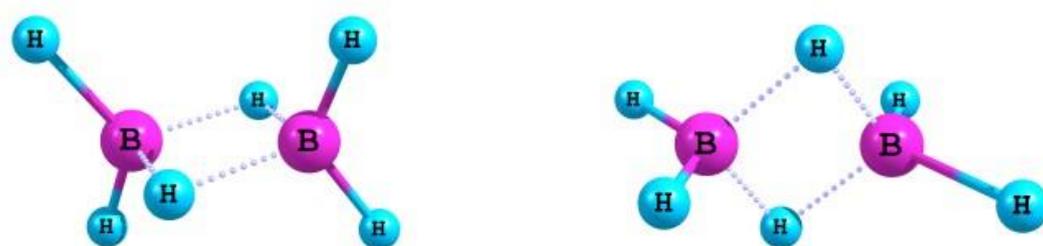
Nosso método computacional para a análise sistemática das propriedades eletrônicas e estruturais seguiu o seguinte esquema: (i) todas as geometrias dos sistemas foram completamente otimizadas utilizando a teoria de perturbação de Møller-Plesset em segunda ordem (MP2), com diferentes bases da família aug-cc-pVXZ (X = D, T e Q); (ii) a partir das geometrias otimizadas, calculamos as frequências vibracionais e seus respectivos ponto de mínimo; (iii) a estrutura eletrônica de todos os sistemas otimizadas e localizados como mínimo energético (no nível MP2/aug-cc-pVXZ) foram estudados usando a teoria do funcional da densidade (DFT). Assim, investigamos as constantes de acoplamento nuclear spin-spin,  $J(H-H)$  e  $J(H-B)$   $J(N-B)$   $J(N-H)$ , as quais foram determinadas analiticamente com a teoria não relativística de Ramsey implementada na DFT, utilizando três diferentes funcionais: B3LYP, PW91 e PBE.



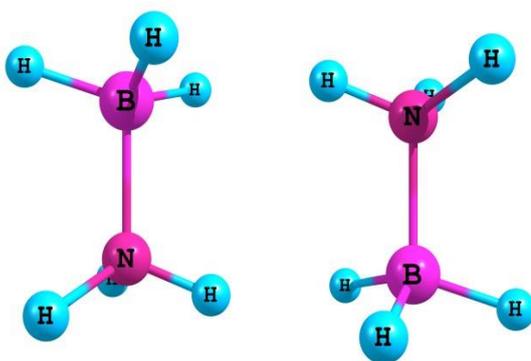
**Figura 2.1.** Estruturas de equilíbrio (MP2/aug-cc-pVQZ) para os boranos: **(a)**  $B_2H_4$  **(b)**  $B_2H_4$  **(c)**  $B_2H_4$  **(d)**  $B_2H_4$  **(e)**  $B_2H_4^{2-}$  **(f)**  $B_2H_6$  **(g)**  $B_2H_2$  **(h)**  $B_2H_2^{2-}$  **(i)**  $Li_2B_2H_6$  (7).



(a)



(b)



(c)

**Figura 2.2.** Estruturas de equilíbrio (MP2/aug-cc-pVDZ) para os dímeros: **(a)**  $(B_2H_6)_2$   $C_{2v}$  **(b)**  $(B_2H_6)_2$   $D_{2d}$  **(c)**  $H_3B-NH_3$ .

## 2.1 ANÁLISE DAS ESTRUTURAS E ENERGIAS RELATIVAS

---

A verificação do valor de mínima energia para as estruturais das moléculas de interesse é de extrema importância para determinarmos as propriedades das estruturas mais estáveis. Como isso, iniciamos o estudo investigando a estabilidade e a estrutura eletrônica dos sistemas do  $B_2H_2$ ,  $B_2H_4$ ,  $B_2H_6$ ,  $B_2H_2Li_2$ ,  $B_2Li_2H_4$  dos íons  $B_2H_2^{2-}$  e  $B_2H_4^{2-}$ , e dos dímeros do  $B_2H_6$  e  $BH_3NH_3$ . Esse estudo inicial, utilizando o método MP2, foi realizado a fim de encontrar as geometrias de equilíbrio, as frequências vibracionais e conseqüentemente os pontos de mínimos dessas estruturas.

Verificamos que quase todas as estruturas de interesse possuem frequências reais (positivas), conseqüentemente caracterizando mínimos energéticos. Porém, duas estruturas apresentaram frequências imaginárias (reportadas como números negativos), o que significa que são estados de transição (TS). A tabela 2.1 reporta esses dados.

Observamos na tabela 2.1, quatro estruturas diferentes para a molécula do  $B_2H_4$ , sendo as estruturas 1A [figura 2.1(a)] e 2A [figura 2.1(b)] mínimos energéticos, com frequências de 412 e 579  $cm^{-1}$ , respectivamente, e as estruturas 1B [figura 2.1(c)] e 2B [figura 2.1(d)] estados de transição, com frequências de -554 e -1053  $cm^{-1}$ , respectivamente. É interessante destacar que nossa previsão está totalmente de acordo com a literatura [51], que prevê também as quatro diferentes formas dessas estruturas, sendo duas estados de transição. Na tabela 2 mostramos a energia relativa entre esses isômeros, note que entre as estruturas que apresentam mínimos energéticos (1A e 2A) apresentam uma diferença de energia de 16.01 kcal/mol, para os cálculos utilizando o nível de teoria MP2(full)/aug-cc-pVQZ, o que está bem próximo dos resultados reportados na literatura [50-51].

A estrutura 3 [figura 2.1(e)], o íon  $B_2H_4^{2-}$  também possui mínimo energético, com frequência mínima em 409  $cm^{-1}$ , como reportado na tabela 2.1. Essa estrutura, entretanto, não é eletro-deficiente como os demais boranos, porém pode ser um

importante sistema de referência para entender o comportamento eletrônico geral desses sistemas.

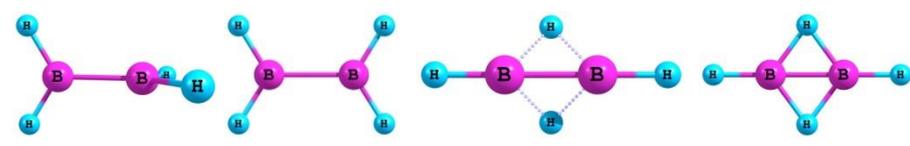
**Tabela 2.1:** Cálculos de Frequências Vibracionais e Momento de Dipolo.

Sistema	Fórmula	$\nu_{min} \text{ cm}^{-1}$	Dipolo (debye)
1A	B <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	412	0,00
1B	B <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	-554	0,00
2A	B <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	579	0,80
2B	B <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	-1053	0,00
3	B <sub>2</sub> H <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	409	-
4	B <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	368	0,00
5	B <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	409	0,00
6	B <sub>2</sub> H <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	508	-
7	Li <sub>2</sub> B <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	91	0,00
8	(B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> - C <sub>2v</sub>	31	0,19
9	(B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> - D <sub>2d</sub>	14	0,00
10	Dímero do H <sub>3</sub> B-NH <sub>3</sub>	72	0,00

A estrutura 4 [figura 2.1(f)], a molécula do B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, além de ser estrutura mais emblemática [49], por exibir ligações do tipo 3c-2e (três centros-dois elétrons), que explicam ligações tipo B-H-B, pode ser fundamental no entendimento dessas ligações eletrodeficientes [51]. Ela também apresenta mínimo energético como reporta a tabela 2.1, com frequência mais baixa em 368 cm<sup>-1</sup>.

Os sistemas B<sub>2</sub>H<sub>2</sub> e Li<sub>2</sub>B<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, estruturas 5 [figura 2.1(g)] e 7 [figura 2.1(i)], respectivamente, também são pontos de mínimos, como vemos na tabela 2.1, com frequências mais baixas em 409, e 91 cm<sup>-1</sup>, respectivamente. Essas estruturas também possuem eletro deficiência na sua estrutura eletrônica de ligação, com isso é de nosso interesse estudar sua estrutura, e como vimos ambas as estruturas possuem mínimos energéticos.

**Tabela 2.2:** Energias Relativas em kcal/mol.



	(1A)	(1B)	(2A)	(2B)
mp2(full)/aug-cc-pvdz	0	10,59	18,14	41,65
mp2(full)/aug-cc-pvtz	0	10,56	16,15	38,68
mp2(full)/aug-cc-pvqz	0	10,57	16,01	38,46

A estrutura 6 [figura 2.1(h)],  $B_2H_2^{2-}$ , assim como a molécula do  $B_2H_4^{2-}$ , não é eletro deficitária, mas é também um importante sistema de referências para os estudos das demais estruturas. Como podemos ver na tabela 2.1, ela apresenta mínimo energético, com frequência mais baixa de  $508\text{ cm}^{-1}$ .

Dímeros formados por essas estruturas mais básicas, também são de nosso interesse, sendo alguns reportados pela literatura [50]. Verificar o comportamento dos valores das constantes de acoplamento spin nuclear, nas diferentes bases e funcionais quando acontece a formação dos dímeros, bem como se existe alguma mudança nas estruturas eletrônicas é um dos nossos objetivos. As estruturas 8 [figura 2.2(a)], 9 [figura 2.2(c)] e 10 [figura 2.2(b)] são os dímeros estudados e de interesse. Todos eles possuem também frequências mais baixas,  $31\text{ cm}^{-1}$  para o sistema 8,  $14\text{ cm}^{-1}$  para sistema 9, e  $72\text{ cm}^{-1}$  para o sistema 10. Vale a pena destacar que os dímeros do  $B_2H_6$  possuem duas diferentes geometrias de equilíbrio, o primeiro com simetria  $C_{2v}$  e o segundo com simetria  $D_{2d}$ , ilustrados na figura 2.2(a) e figura 2.2(b). Os modos vibracionais de todas as estruturas aqui discutidas estão descritos no Apêndice.

## 2.2 EFEITO DE BASE NAS GEOMETRIAS OTIMIZADAS

---

Ainda utilizando a teoria de perturbação de Møller-Plesset em segunda ordem (MP2), com diferentes bases da família aug-cc-pVXZ ( $X = D, T$  e  $Q$ ), investigamos o conjunto de base que melhor descreve as estruturas moleculares otimizadas. Um estudo comparativo entre as bases foi realizado aqui. As tabelas 2.3, 2.4 e 2.5 reportam as distâncias entre os átomos ( $r$ ) e os ângulos de ligação ( $\alpha$ ), de todas as estruturas estudadas, nos diferentes conjuntos de funções-bases propostos.

Comparando as geometrias das diferentes estruturas nas diversas bases estudadas, observam-se algumas variações. Entre as bases aug-cc-pVDZ e aug-cc-pVTZ, a distância B-B diminui 0,03 Å para todas as estruturas. A distância entre B-H<sub>t</sub> diminui 0,01 Å para as estruturas 2A, 5 e 6; e 0,02 Å para as estruturas 1A, 2, 3, 4 e 7. A distância B-H<sub>b</sub> para as estruturas 2A e 4, diminui 0,03 e 0,02 Å, respectivamente. Na estrutura 7, a distância L-B diminui 0,01 Å, e para a distância L-H<sub>t</sub>, 0,02 Å. Em todas as estruturas os ângulos de ligação ( $\alpha$ ) não sofrem nenhum tipo de variação (ver tabelas 2.3, 2.4 e 2.5).

Entre as bases aug-cc-pVTZ e aug-cc-pVQZ, percebe-se que a variação é ainda menor e só existe para algumas estruturas. A distancia B-B diminui em 0,02 Å na estrutura 3, em 0,01 Å na estrutura 4, e em 0,01 Å para estrutura 7. A distancia B-H<sub>t</sub> varia 0,02 Å na estrutura 3. Já, a distancia B-H<sub>b</sub> não sofre variação em nenhuma das estruturas, bem como os ângulos de ligação ( $\alpha$ ). Para as distâncias L-B e L-H<sub>t</sub> da estrutura 7, ela diminuem em 0,04 Å, e 0,02 Å, respectivamente.

Como vimos, em média, não observamos grandes variações nas geometrias otimizadas das estruturas estudadas, conforme variamos a função de base. O que verificamos nessa análise é que a distância entre os átomos vai diminuindo conforme mudamos a função de base. Como essa variação é muito pequena, poderíamos então utilizar qualquer uma das geometrias otimizadas para prosseguirmos com nosso estudo. Contudo, optamos pela escolha da função de base aug-cc-pVQZ, quando possível, pois ela possui mais funções de base

primitivas e contraídas (ver tabela 2.6), e essa razão nos dá fortes indícios que ela seja a que melhor faça a descrição para as estruturas.

Entretanto, reforço que utilizando as funções de bases aug-cc-pVDZ e aug-cc-pVTZ obtemos geometrias otimizadas bastante similares, com variações bem pequenas àquelas obtidas com a base com aug-cc-pVQZ, o que pode ser uma alternativa interessante visto que o custo computacional das bases aug-cc-pVDZ e aug-cc-pVTZ é muito menor do que a aug-cc-pVQZ.

**Tabela 2.3:** Geometrias Otimizadas em Diferentes Bases nos Boranos.

Sis.	Fórmula	Conjunto de Base	Geometria (r em Å)						
			$r(BB)$	$r(BH_t)$	$r(BH_b)$	$r(XB)$	$r(XH_t)$	$\alpha(H_tBH)$	$\alpha(diedro)$
1A	$B_2H_4$	aug-cc-pVDZ	1,67	1,21	-	-	-	116°	90°
		aug-cc-pVTZ	1,64	1,19	-	-	-	116°	90°
		aug-cc-pVQZ	1,64	1,19	-	-	-	117°	90°
2A	$B_2H_4$	aug-cc-pVDZ	1,49	1,18	1,36	-	-	119°	179°
		aug-cc-pVTZ	1,46	1,17	1,33	-	-	119°	179°
		aug-cc-pVQZ	1,46	1,17	1,33	-	-	119°	179°
3	$B_2H_4^{2-}$	aug-cc-pVDZ	1,68	1,27	-	-	-	124°	0°
		aug-cc-pVTZ	1,65	1,25	-	-	-	124°	0°
		aug-cc-pVQZ	1,63	1,23	-	-	-	124°	0°
4	$B_2H_6$	aug-cc-pVDZ	1,78	1,20	1,32	-	-	119°	180°
		aug-cc-pVTZ	1,75	1,18	1,30	-	-	119°	180°
		aug-cc-pVQZ	1,74	1,18	1,30	-	-	119°	180°
5	$B_2H_2$	aug-cc-pVDZ	1,55	1,18	-	-	-	0°	180°
		aug-cc-pVTZ	1,52	1,17	-	-	-	0°	180°
		aug-cc-pVQZ	1,52	1,17	-	-	-	0°	180°
6	$B_2H_2^{2-}$	aug-cc-pVDZ	1,53	1,21	-	-	-	0°	170°
		aug-cc-pVTZ	1,50	1,20	-	-	-	0°	161°
		aug-cc-pVQZ	1,50	1,20	-	-	-	0°	164°

**Tabela 2.4:** Geometrias Otimizadas em Diferentes Bases da Molécula de  $Li_2B_2H_4$ .

			Geometria (r em Å)						
Sis.	Fórmula	Conjunto de Base	$r(BB)$	$r(BH_t)$	$r(BH_b)$	$r(XB)$	$r(XH_t)$	$\alpha(H_tBH)$	$\alpha(diedro)$
		aug-cc-pVDZ	1,63	1,25	-	2,07	1,79	0°	0°
7	$Li_2B_2H_4$	aug-cc-pVTZ	1,60	1,22	-	2,06	1,77	0°	0°
		aug-cc-pVQZ	1,59	1,22	-	2,02	1,75	0°	0°

**Tabela 2.5:** Geometrias Otimizadas em Diferentes Bases dos Dímeros.

			Geometria (r em Å)						
Sis	Fórmula	Conjunto de Base	$r(BB)$	$r(BH_t)$	$r(BH_b)$	$r(XB)$	$r(XH_t)$	$\alpha(H_tBH)$	$\alpha(diedro)$
		aug-cc-pVDZ	1,77	1,20	1,32	-	-	118°	180°
8	$(B_2H_6)_2$	aug-cc-pVTZ	-	-	-	-	-	-	-
	$C_{2v}$	aug-cc-pVQZ	-	-	-	-	-	-	-
		aug-cc-pVDZ	1,78	1,20	1,32	-	-	118°	180°
9	$(B_2H_6)_2$	aug-cc-pVTZ	-	-	-	-	-	-	-
	$D_{2d}$	aug-cc-pVQZ	-	-	-	-	-	-	-
		aug-cc-pVDZ	1,64	1,22	-	-	1,03	-	179°
10	$H_3B-NH_3$	aug-cc-pVTZ	1,62	1,21	-	-	1,02	-	179°
		aug-cc-pVQZ	-	-	-	-	-	-	-

## 2.3 ANÁLISE DOS ACOPLAMENTOS SPIN-SPIN NUCLEARES

---

Após uma análise sobre uma perspectiva dos mínimos energéticos, e um estudo do efeito de base propostos nas geometrias dessas estruturas, analisamos as constantes de acoplamentos spin-spin nuclear  $J(\text{H-H})$ ,  $J(\text{H-B})$ ,  $J(\text{N-B})$  e  $J(\text{N-H})$ , como uma tentativa de entender porque essas estruturas não obedecem aos mecanismos convencionais de ligações.

Para esse estudo utilizamos a teoria do funcional da densidade (DFT), e determinamos essas constantes analiticamente com a teoria não relativística de Ramsey implementada na DFT [43].

Assim como no tópico anterior, aqui os cálculos foram realizados em diferentes métodos e níveis de teoria, com intuito de identificar aquele que melhor descreve os sistemas moleculares de interesse. Assim, verificamos o efeito das bases nas otimizações das geometrias e nos acoplamentos nucleares J-J dessas estruturas. Analisamos também o efeito de três diferentes funcionais da densidade: B3LYP, PW91 e PBE, nas propriedades estudadas. Após isso definimos o melhor nível de cálculo, comparando os nossos resultados teóricos com resultados experimentais disponíveis [21].

## 2.4 EFEITO DE BASE NOS ACOPLAMENTOS NUCLEARES INDIRETOS

---

Nessa seção analisamos o efeito das funções de base da família aug-cc-pVXZ (X = D, T e Q) e do conjunto de base aug-cc-pVTZ-J sobre as constantes de acoplamentos nucleares indiretos. O funcional B3LYP foi escolhido nessa análise, pois como veremos mais adiante é o funcional que melhor descreve as constantes de acoplamento.

As tabelas 2.7, 2.8 e 2.9 reportam os valores de J (em Hertz) obtidos a partir do funcional B3LYP, utilizando quatro conjuntos de funções-bases diferentes, três da família aug-cc-pVXZ (X = D, T e Q) de Dunning, e um do conjunto de base aug-cc-pVTZ-J, desenvolvido por F. Provasi e Stephan P.A Sauer [26]. Dessa forma, foram avaliados de forma comparativa os conjuntos de bases que melhor descrevem as estruturas estudadas, a fim de obter uma maior confiabilidade dos resultados para a análise da estrutura eletrônica. Esses resultados também foram comparados com dados experimentais [21] com o objetivo de analisar o que apresenta melhor concordância, para assim, definirmos o conjunto de base que melhor descreve os acoplamentos nucleares, e conseqüentemente fazer uma análise mais precisa da estrutura eletrônica dos sistemas.

- **Análise entre as bases aug-cc-pVDZ e aug-cc-pVTZ:**

Observa-se nessa análise (ver tabela 2.7), uma brusca variação no valor da constante de acoplamento spin nuclear (J), essa variação é mais acentuada para as distancias entre os átomos centrais (B-B), sendo elas da ordem de -54,1; +76,2; -79,4; -23,3; +61,6; +105,6 Hz, para as estruturas 1A, 2A, 3, 4, 5 e 6 respectivamente. Entre os demais átomos da estrutura também ocorre variações, porém são mais suaves quando comparadas com a ligação B-B.

**Tabela 2.6:** Funções de Base Primitivas e Contraídas.

Bases	Elementos	Primitivas	Contraídas
	H	5s,2p	3s,2p
aug-cc-pVDZ (Dunning)	B	10s,5p,2d	4s,3p,2d
	Li	10s,5p,2d	4s,3p,2d
	N	10s,5p,2d	4s,3p,2d
	H	6s,3p,2d	4s,3p,2d
aug-cc-pVTZ (Dunning)	B	11s,6p,3d,2f	5s,4p,3d,2f
	Li	12s,6p,3d,2f	5s,4p,3d,2f
	N	11s, 6p, 3d,2f	5s, 4p, 3d,2f
	H	7s,4p,3d,2f	5s,4p,3d,2f
aug-cc-pVQZ (Dunning)	B	13s,7p,4d,3f,2g	6s,5p,4d,3f,2g
	Li	13s,7p,4d,3f,2g	6s,5p,4d,3f,2g
	N	13s,7p,4d,3f,2g	6s,5p,4d,3f,2g
	H	13s,3p,1d	6s,3p,1d
aug-cc-pVTZ-J (Provazi)	B	21s,9p,3d,1f	9s,5p,3d,1f
	Li	-	-
	N	21s,8p,3d,1f	9s,5p,3d,1f

Entre os átomos B-H<sub>t</sub>, para as estruturas 1A, 2A, 3, 4, 5 e 6 temos uma variação de +6,6; -20,3; +3,8; +6,8; -15,8 e -2,6 Hz nesta ordem. Para as ligações B-H<sub>b</sub>, as variações são de -11,9 e -3,3 Hz, para as estruturas 2A e 4 na devida ordem.

O sistema 7, a molécula de  $Li_2B_2H_4$  (ver tabela 2.8), segue a mesma natureza das anteriores, tendo variação mais acentuada também entre os átomos B-B, sendo essa variação de -47,8 Hz. Entre os átomos Li-B, a variação é de -17,4 Hz. Entre a ligação B- H<sub>t</sub> a diferença é de +12,4 Hz, e para Li-H<sub>t</sub> de +0,9 Hz.

Para os dímeros, também observamos através da tabela 2.9 uma variação mais acentuada nos valores de  $J(BB)$ , -28,9 Hz para o sistema 8 e -30,7 Hz para o sistema 9. Para os valores de  $J(NB)$  no sistema 10, a variação é de -6,2 Hz. Para aos valores de  $J(BH_b)$  as variações são menores, +12,4; +12,5 e +3,8 Hz para os sistemas 8, 9 e 10, respectivamente. Para  $J(NB_b)$ , sistema 10, a variação é de -8,5 Hz.

Essa mudança acentuada que ocorre, entre as bases aug-cc-pVDZ e aug-cc-pVTZ, para os valores das constantes de acoplamento spin-spin nuclear ( $J$ ) acontece porque a base aug-cc-pVTZ descreve melhor a densidade eletrônica próxima do núcleo atômico (elétrons nos orbitais  $s$ ). Então, como aumenta uma função tipo  $s$  (ver tabela 2.6), de uma base para outra, os valores das constantes de acoplamento são obtidos com melhor precisão.

Se compararmos os valores obtidos pelas duas bases analisadas aqui, com os valores experimentais mostrados na tabela 2.7, concluímos que realmente a base que possui mais funções  $s$ , descrevem com melhor precisão os valores das constantes de acoplamento  $J$ . Nesse caso, o conjunto de funções de base aug-cc-pVTZ tem uma descrição bem mais precisa que o conjunto de funções de base aug-cc-pVDZ.

**Tabela 2.7:** Constantes de Acoplamentos Nucleares spin-spin Indireto dos Boranos (B3LYP) em Hz.

Sist.	Fórmula	J-J	aug-cc- pVDZ	aug-cc- pVTZ	aug-cc- pVQZ	aug-cc- pVTZ-J	EXP. <sup>[19]</sup>
1A	B <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	J(BB)	114,1	60,0	64,9	66,8	72,0
		J(BH <sub>t</sub> )	113,6	120,2	115,4	123,3	110,8
		J(BH <sub>b</sub> )	-	-	-	-	-
2A	B <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	J(BB)	14,8	91,0	90,8	94,0	-
		J(BH <sub>t</sub> )	213,4	193,1	192,7	209,1	-
		J(BH <sub>b</sub> )	46,6	34,7	30,1	34,7	-
3	B <sub>2</sub> H <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	J(BB)	166,4	87,0	110,3	57,8	-
		J(BH <sub>t</sub> )	96,7	100,5	98,4	99,4	-
		J(BH <sub>b</sub> )	-	-	-	-	-
4	B <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	J(BB)	17,4	-5,9	-5,6	-5,8	-5,3
		J(BH <sub>t</sub> )	123,6	130,4	127,2	140,0	128,8
		J(BH <sub>b</sub> )	54,9	51,6	46,5	53,3	46,4
5	B <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	J(BB)	160,1	221,7	234,8	236,5	-
		J(BH <sub>t</sub> )	233,5	217,6	220,5	232,2	-
		J(BH <sub>b</sub> )	-	-	-	-	-
6	B <sub>2</sub> H <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	J(BB)	120,5	226,1	227,1	248,1	-
		J(BH <sub>t</sub> )	176,1	173,5	170,6	183,5	-
		J(BH <sub>b</sub> )	-	-	-	-	-

- **Análise entre as bases aug-cc-pVTZ e aug-cc-pVQZ:**

Como vimos, temos uma melhora (valores mais próximos dos experimentais) na descrição dos valores das constantes de acoplamento spin-spin nuclear (J) conforme vamos acrescentando funções s. Com isso, é razoável esperar que a função de base aug-cc-pVQZ, descreverá melhor os valores de J, visto que essa possui uma função s a mais que a função de base aug-cc-pVTZ (ver tabela 2.6).

Nossos resultados mostram exatamente isso, os valores de J, da base aug-cc-pVQZ se aproximam mais dos valores experimentais (ver tabelas 2.7, 2.8 e 2.9). Porém, a variação aqui já é bem menos acentuada do que na análise anterior, mesmo que para os átomos centrais (B-B). Entre a ligação B-B, temos variações da ordem de +4,9; -0,2; +23,3; +0,3; +13,1 e +1,0 Hz, para as estruturas 1A, 2A, 3, 4, 5 e 6 respectivamente. Facilmente, vemos que as variações já são bem mais suaves quando comparamos com a análise anterior. Para a ligação B-H<sub>t</sub>, entre as estruturas 1A, 2A, 3, 4, 5 e 6, as variações são da ordem de -4,8; -0,4; -2,1; -3,2; -2,9 e -2,9 Hz respectivamente. E para a ligação B-H<sub>b</sub>, as variações são de -4,6 e -5,1 Hz, para as estruturas 2A e 4 na devida ordem.

O mesmo acontece para a estrutura 7 (Li<sub>2</sub>B<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), visto que entre a ligação B-B a variação é de +8,6 Hz, na ligação B-H<sub>t</sub> de -5,2 Hz, para Li-H<sub>t</sub> +3,0 Hz, e para Li-H<sub>t</sub> -0,2 Hz.

Para os sistemas 8, 9 e 10 (dímeros) observamos na tabela 2.9 que as variações são ainda menores. Para J(BB) as variações são de +0,1 e -0,1 Hz para os sistemas 8 e 9, respectivamente. Para os valores de J(NB) no sistema 10, a variação é de +0,3 Hz. Para os valores de J(BH<sub>b</sub>) as variações são de -2,3; -0,2 e -1,7 Hz para os sistemas 8, 9 e 10, respectivamente. Para os valores de J(BH<sub>t</sub>) a variação é de -4,2 e -0,6 Hz, para os sistemas 8 e 9, nessa ordem. Para J(NH<sub>b</sub>), sistema 10, a variação é de +0,7 Hz.

**Tabela 2.8:** Constantes de Acoplamento Nucleares spin-spin Indireto (B3LYP) em Hz.

Sist.	Fórmula	J-J	aug-cc- pVDZ	aug-cc- pVTZ	aug-cc- pVQZ	aug-cc- pVTZ-J
		$J(BB)$	123,4	75,6	84,2	-
<b>7</b>	$Li_2B_2H_4$	$J(BH_b)$	107,2	94,8	89,6	-
		$J(LiB)$	-0,5	16,9	19,9	-
		$J(LiH_b)$	18,5	19,4	19,2	-

**Tabela 2.9:** Constantes de Acoplamentos Nucleares spin-spin Indireto dos Dímeros (B3LYP) em Hz.

Sist.	Fórmula	J-J	aug-cc- pVDZ	aug-cc- pVTZ	aug-cc- pVQZ	aug-cc- pVTZ-J
		$J(BB)$	19,7	-7,6	-7,5	-7,7
<b>8</b>	$(B_2H_6)_2$ $C_{2v}$	$J(BH_b)$	124,6	137,0	134,7	149,1
		$J(BH_b)$	56,1	49,7	45,5	52,3
		$J(BB)$	23,2	-7,5	-7,6	-7,8
<b>9</b>	$(B_2H_6)_2$ $D_{2d}$	$J(BH_b)$	125,0	137,5	137,3	149,4
		$J(BH_b)$	49,8	49,8	49,2	51,9
		$J(NB)$	7,6	1,4	1,7	2,4
<b>10</b>	$H_3B-NH_3$	$J(BH_b)$	100,8	104,6	102,9	102,7
		$J(NH_b)$	54,8	46,3	47,0	51,2

Concluimos assim, que os valores das constantes de acoplamento spin-spin nucleares ( $J$ ), calculados utilizando o conjunto de função de base aug-cc-pVQZ, se aproximam mais dos valores experimentais como podemos ver na tabela 2.7. Porém, vale ressaltar que a variação dos valores de  $J$ , entre as bases aug-cc-pVTZ e aug-cc-pVQZ não são muito altas, como as apresentadas quando comparamos as bases aug-cc-pVDZ e aug-cc-pVTZ.

- **Análise entre as aug-cc-pVQZ e aug-cc-pVTZ-J:**

Com intuito de encontrar a função de base que melhor reporte os valores das constantes de acoplamentos nuclear spin-spin, utilizamos ainda a função de base aug-cc-pVTZ-J [26] (adaptação da função de base aug-cc-pVTZ) em nossos cálculos e comparamos com a função de base aug-cc-pVQZ e resultados experimentais.

Entre a ligação B-B, as variações são de: +1,9; +3,2; -52,5; -0,2; +1,7 e +21,0 Hz, para os sistemas 1A, 2A, 3, 4, 5 e 6, respectivamente. Para B-H<sub>t</sub>, observamos variações da ordem de +7,9; +16,4; +1,0; +12,8; +11,7; e +12,9 Hz, para os sistemas 1A, 2A, 3, 4, 5 e 6, nesta ordem. Entre os átomos B-H<sub>b</sub> as diferenças são de +4,6 e +6,8 Hz para os sistemas 2A e 4, respectivamente.

No caso dos dímeros, como reportados na tabela 2.9, as variações para os valores de  $J(BB)$  são de -0,2 Hz para os sistemas 8 e 9. Para o valor de  $J(NB)$ , sistema 10, a variação é de +0,7 Hz. Para os valores de  $J(BH_b)$  as variações são de +14,4; +12,1 e -0,2 Hz para os sistemas 8, 9 e 10, respectivamente. Para os valores de  $J(BH_t)$  +6,8 e +2,7 Hz, para os sistemas 8 e 9, respectivamente. Para  $J(NB_b)$ , sistema 10, a variação é de +4,2 Hz.

Observamos que entre a função de base aug-cc-pVTZ-J e aug-cc-pVQZ as variações são bem pequenas para a maioria das estruturas. Apenas para os sistemas 3 e 6 observamos mudanças mais significativas. Quando comparamos com os resultados experimentais [21], observamos que a base aug-cc-pVTZ-J apresenta uma pequena melhora apenas para o valor de  $J(BB)$  do sistema 1A, 4.9 Hz. Mas, o

mesmo já não acontece para o valor de  $J(BH_t)$  desse sistema, visto que a base aug-cc-pVQZ já reporta um valor mais próximo do experimental. No sistema 4 também não verificamos melhora dos valores das constantes de acoplamento  $J$  na base aug-cc-pVTZ-J quando comparamos com a base aug-cc-pVQZ.

Concluimos que a função de base aug-cc-pVQZ é a que melhor descreve os valores das constantes de acoplamento  $J$ , uma vez que os valores obtidos por essa função de base, em média, estão mais próximos dos resultados experimentais [21]. Sobretudo como já destacado, a função de base aug-cc-pVTZ-J também tem uma descrição muito boa dos valores de  $J$ , com uma diferença muito pequena em relação a aug-cc-pVQZ.

Note que não realizamos os cálculos para o sistema 7 com a função de base aug-cc-pVTZ-J [26]. Isso se deve ao fato de que não possui uma função de base disponível para o átomo de Litio (Li).

## 2.5 EFEITO DOS FUNCIONAIS NOS ACOPLAMENTOS NUCLEARES INDIRETOS

---

Realizamos nessa seção um estudo sobre o efeito causado por três diferentes funcionais: B3LYP, PW91 e PBE. Vimos na sessão anterior que a função de base que melhor descreve os valores do acoplamentos J é a aug-cc-pVQZ. Dessa forma, analisamos o comportamento dos valores das constantes de acoplamento nuclear através dos três funcionais, utilizando a função de base aug-cc-pVQZ, para verificarmos de forma comparativa qual o nível de teoria que melhor descreve as estruturas que estamos interessadas. Os resultados podem ser visualizados nas tabelas 2.10, 2.11 e 2.12.

As tabelas 2.10, 2.11 e 2.12, reportam os valores de J nos três funcionais distintos na base aug-cc-pVQZ. A diferença dos valores de J entre os funcionais PBE e PW91 para qualquer ligação em qualquer uma das estruturas é muito pequena, não chegando a ultrapassar 3,1 Hz em nenhum caso.

A variação já aparece de forma mais significativa, quando comparamos o funcional B3LYP com os demais (PBE e PW91). Para as ligações B-B, os valores de J variam -7,6 Hz para o sistema 1A, -9,2 Hz para o sistema 2A, -31,8 Hz para o sistema 3, -1,1 Hz para o sistema 4, +1,9 Hz para o sistema 5 e 6,0 Hz para o sistema 6. Nas ligações  $BH_t$ , a variação é +9,8 Hz para o sistema 1A, -15 Hz para o sistema 2A, -7,7 Hz para o sistema 3, -10,5 Hz para o sistema 4, -10,7 Hz para o sistema 5 e -13,8 Hz para o sistema 6. Para as ligações  $BH_b$ , temos uma diferença de -2,4 e -3,7 Hz para os sistemas 2A e 4 respectivamente; no sistema 7 as variações apresentam valores de -8,6 e -7,6 Hz para o valor de J(BB) e J( $BH_t$ ), respectivamente, -3,2 Hz no valor de J(LiH<sub>t</sub>), e -0,6 Hz para J(LiB), como pode ser visto na tabela 2.11. Para os dímeros, sistemas 8, 9 e 10, as variações nos valores de J para qualquer ligação, não ultrapassam 10 Hz (ver tabela 2.11).

**Tabela 2.10:** Constantes de Acoplamentos J dos Boranos na Base pVQZ em Hz.

Sistema	J-J	B3LYP	PBE	PW91	EXP. <sup>[19]</sup>
1A	$J(BB)$	64,9	57,3	56,5	<b>72,0</b>
	$J(BH_t)$	115,4	105,6	106,1	<b>110,8</b>
	$J(BH_b)$	-	-	-	-
2A	$J(BB)$	90,8	81,6	81,1	-
	$J(BH_t)$	192,7	177,7	178,7	-
	$J(BH_b)$	30,1	27,7	26,5	-
3	$J(BB)$	110,3	78,5	76,8	-
	$J(BH_t)$	98,4	90,7	90,1	-
	$J(BH_b)$	-	-	-	-
4	$J(BB)$	-5,6	-6,7	-7,2	<b>-5,3</b>
	$J(BH_t)$	127,2	116,7	116,7	<b>128,8</b>
	$J(BH_b)$	46,5	42,8	42,0	<b>46,4</b>
5	$J(BB)$	234,8	236,7	238,0	-
	$J(BH_t)$	220,5	209,8	211,5	-
	$J(BH_b)$	-	-	-	-
6	$J(BB)$	227,1	211,1	208,9	-
	$J(BH_t)$	170,6	156,8	156,4	-
	$J(BH_b)$	-	-	-	-

Vemos que as variações são pequenas quando analisamos o efeito dos funcionais. Entre os funcionais PBE e PW91 a variação é praticamente nula, existindo uma variação um pouco maior para o funcional B3LYP. Quando comparamos os resultados dos três diferentes funcionais com os resultados experimentais reportados na tabela 2.10, concluímos que o funcional B3LYP é o que melhor descreve os valores de J, pois é o que mais se aproxima dos valores experimentais [21].

**Tabela 2.11:** Constantes de Acoplamentos J da Molécula de na Base pVQZ em Hz.

<b>Sistema</b>	<b>J-J</b>	<b>B3LYP</b>	<b>PBE</b>	<b>PW91</b>
	$J(BB)$	84,2	75,6	77,4
<b>7</b>	$J(BH_{\gamma})$	89,6	82,0	83,9
	$J(LiB)$	20,0	19,4	20,2
	$J(LiH_{\gamma})$	19,2	16,0	17,6

**Tabela 2.12:** Constantes de Acoplamentos J dos Dímeros na Base pVQZ em Hz.

<b>Sistema</b>	<b>J-J</b>	<b>B3LYP</b>	<b>PBE</b>	<b>PW91</b>
	$J(BB)$	-7,5	-8,6	-9,2
8	$J(BH_b)$	134,7	127,0	126,5
	$J(BH_\gamma)$	45,5	46,3	45,2
	$J(BB)$	-7,6	-8,9	-9,1
9	$J(BH_b)$	137,3	128,3	128,7
	$J(BH_\gamma)$	49,2	49,5	49,5
	$J(NB)$	1,7	0,7	0,9
10	$J(BH_b)$	102,9	97,7	99,5
	$J(NH_b)$	47,0	42,2	45,3

## 2.6 ANÁLISE DOS TERMOS E DO SINAL DAS CONSTANTES DE ACOPLAMENTOS NUCLEARES SPIN-SPIN (J)

---

Para compreender a sensibilidade da constante de acoplamento relacionada à estrutura eletrônica da ligação, vários cálculos teóricos das constantes de acoplamento têm sido realizados [53-56]. Teoricamente, pode-se decompor a constante de acoplamento em quatro contribuições distintas (como discutido no capítulo anterior), e cada contribuição é sensível ao tipo de ligação envolvida [41]. Nessa seção analisamos cada uma dessas contribuições individualmente, com o objetivo de analisar melhor a estrutura eletrônica desses sistemas moleculares, pois as constantes de acoplamento spin-spin são uma ferramenta valiosa para deduzir informação relativa à estrutura eletrônica das moléculas [41].

### A. Diboranos e $\text{Li}_2\text{B}_2\text{H}_4$

Os valores dos quatro termos (FC, SD, PSO e DSO) das constantes de acoplamentos dos diboranos e da molécula de  $\text{Li}_2\text{B}_2\text{H}_4$  são mostrados nas tabelas 2.13, 2.14, 2.15, 2.16 e 2.17. Podemos notar que o termo de contato de Fermi (FC) é dominante em todos os casos, i.e, ele tem a maior contribuição para o valor total de J [40]; e os termos orbitais (PSO e DSO) e o SD, em geral, contribuem muito menos. Na tabela 2.13, reportamos os valores das constantes J entre os átomos centrais (B-B). Vemos que para as estruturas 1A o valor da contribuição FC é de 66,9 Hz, para o termo SD é de 0,3 Hz, 0,0 para o termo DSO, e -2,3 para o termo PSO, ficando evidente que o termo FC é o de maior contribuição. Comparando com os resultados experimentais mostrados na tabela, vemos também que nossos resultados estão bem próximos do resultado experimental, que é de 72,0 Hz.

**Tabela 2.13:** Valores Calculados de J(BB) em Hertz para os Diboranos e  $\text{Li}_2\text{B}_2\text{H}_4$  no Nível MP2/aug-cc-pVQZ//B3LYP/aug-cc-pVQZ.

	<b>FC</b>	<b>SD</b>	<b>PSO</b>	<b>DSO</b>	<b>TOTAL</b>	<b>EXP</b>
<b>1A</b>	66,9	0,3	-2,3	0,0	64,9	<b>72,0</b>
<b>2A</b>	88,9	1,5	0,3	0,0	90,8	-
<b>3</b>	94,4	13,4	2,4	0,1	110,3	-
<b>4</b>	-2,9	-0,1	-2,6	0,1	-5,5	<b>-3,8</b>
<b>5</b>	152,9	7,6	61,2	-0,0	221,8	-
<b>6</b>	162,0	5,7	41,2	0,0	208,9	-
<b>7</b>	86,3	0,1	-3,0	0,1	84,2	-

Na [figura 2.1(b)] e [figura 2.1(f)], podemos ver que os sistemas 2A e 4, possuem uma ligação do tipo 3 centros 2 elétrons (3c -2e), com isso é interessante analisarmos além dos valores das constantes J entre os átomos centrais (B-B), os valores das constantes J entre os átomos  $\text{BH}_b$ , bem como  $\text{H}_b\text{H}_b$ , reportados nas tabelas 2.14 e 2.15.

Como no caso do sistema 1A, os sistemas 2A e 4 possuem maior contribuição do termo FC para os valores de J(BB), (ver tabela 2.13). Os valores apresentados são de 88,9 e -2,9 Hz, respectivamente. Na tabela 2.14, vemos que como esperado o termo dominante também é o FC, apresentando valor de 28,8 e 46,0 Hz para os sistemas 2A e 4, nesta ordem. Os termos SD, PSO e DSO são bem menores, com valores de 0,0; 0,8 e 0,5, respectivamente para o sistema 2A, e -0,1; 0,1 e 0,5 respectivamente para o sistema 4.

A tabela 2.15, que reporta os valores de J( $\text{H}_b\text{H}_b$ ), e como esperado, apresenta também como termo dominante o FC. Os valores são de -8,5 e 16,3 Hz para os sistemas 2A e 4, respectivamente. Os demais termos também possuem contribuições bem menores, com valores de 0,6; 1,8 e -0,8 Hz para as contribuições SD, PSO e DSO do sistema 2A, respectivamente e, 0,9; 2,4 e -1,8 Hz para os termos SD, PSO e DSO do sistema 4, nesta ordem. Com isso, podemos ver que, os

valores das constantes J entre os átomos BH<sub>b</sub>, bem como H<sub>b</sub>H<sub>b</sub>, tem contribuições apreciáveis para essas estruturas.

**Tabela 2.14:** Valores Calculados de J(BH<sub>b</sub>) em Hertz para os Diboranos no Nível MP2/aug-cc-pVQZ//B3LYP/aug-cc-pVQZ.

	<b>FC</b>	<b>SD</b>	<b>PSO</b>	<b>DSO</b>	<b>TOTAL</b>	<b>EXP</b>
<b>2A</b>	28,8	0,0	0,8	0,5	30,1	-
<b>4</b>	46,0	-0,1	0,1	0,5	46,5	46,4

**Tabela 2.15:** Valores Calculados de J(H<sub>b</sub>H<sub>b</sub>) em Hertz para os Diboranos no Nível MP2/aug-cc-pVQZ//B3LYP/aug-cc-pVQZ.

	<b>FC</b>	<b>SD</b>	<b>PSO</b>	<b>DSO</b>	<b>TOTAL</b>
<b>2A</b>	-10,1	0,6	1,8	-0,8	-8,5
<b>4</b>	14,8	0,9	2,4	-1,8	16,3

Antes de discutirmos os sistemas 3, e 6, é interessante chamarmos atenção para os compostos de carbono (acetileno, etano, etileno, eteno, etc) que por serem sistemas bem comportados possuem estrutura eletrônica mais definida. Os compostos de carbono apresentam contribuições mais apreciáveis para os termos orbitais (PSO e DSO) e o SD em ligações múltiplas [5]. Recordemos que os sistemas 3 e 6, isoeletrônicos do acetileno e eteno, respectivamente, foram aqui usados como sistema de referência para análise das estruturas eletrônicas dos diboranos eletro deficitários.

Veja que esses sistemas (3 e 6) apesar de apresentarem também maior contribuição para o termo FC, com valores de 94,4 e 162,0 Hz (tabela 2.13), respectivamente. Eles se comportam de forma análoga ao eteno e acetileno, pois as contribuições SD e PSO apresentam valores significantes em relações ao demais sistemas: sendo de 13,4 e 2,4 Hz, respectivamente para o sistema 3; e 5,7 e 41,2 Hz, respectivamente para o 6 (valores reportados na tabela 2.13).

Ainda que eletro deficitária, a estrutura 5, apresenta um comportamento semelhante aos sistemas 3 e 6, essa conclusão vem em decorrência das contribuições do SD e PSO, cujos valores 7,6 e 61,2 Hz são bastante significativos, indicando que pode haver uma ligação múltipla também para essa estrutura.

A molécula de  $\text{Li}_2\text{B}_2\text{H}_4$ , sistema 7, assim como os demais sistemas também tem contribuição de maior relevância para o termo FC, na tabela 2.13 podemos ver que esse valor é de 86,3 Hz, já para os termos SD, PSO e DSO, os valores são de 0,1; -3,0 e 0,1 Hz, respectivamente. Esse sistema, assim como os sistemas 2A e 4, também possuem outras ligações que podem ser interessantes. As tabelas 2.16 e 2.17 apresentam então, os valores das constantes de acoplamento  $J(\text{BLi})$  e  $J(\text{LiLi})$ . Mais uma vez o termo FC é o mais dominante, e os termos orbitais e de spin dipolar são praticamente nulos. Apesar do valor de  $J(\text{BLi})$ , 19,9 Hz (ver tabela 2.16), ser bem menor quando comparado com o valor de  $J(\text{BB})$ , 84,2 Hz (ver tabela 2.13), apresenta um valor significativo, mostrando que a ligação B-Li tem uma contribuição apreciável nesse sistema. Já o valor de  $J(\text{LiLi})$  é bem menos significativo, 2,2 Hz (ver tabela 2.17).

Quando comparamos nossos resultados com os experimentais [7], observamos que estão muito próximos, note que os valores obtidos das estruturas 1A e 4 teoricamente são bem próximos dos valores experimentais; para os valores de  $J(\text{BB})$  a margem de erro é de 5,1 Hz para a estrutura 1A, e menos de 1,0 Hz para a estrutura 4; para os valores de  $J(\text{BH}_b)$  para o sistema 4, a margem de erro é de apenas 0,1 Hz (ver tabela 2.14) . Isso nos permite ter confiabilidade garantir a análise das demais estruturas que não possuem valores experimentais para essas constantes.

O sinal e a magnitude das constantes de acoplamento são, em geral, semelhante ao sinal do termo FC, indicando que esse termo possui uma maior contribuição no acoplamento nuclear. Em alguns casos, vemos que o valor da constante  $J$  apresenta sinal negativo, ao passo que em outros positivos. O modelo vetorial de Dirac [57] é uma das formas de interpretar esse fenômeno, ele nos diz, em resumo, que entre um par de átomos com ligações simples os valores são

positivos, para ligações duplas negativas, triplas positivas, etc. Contudo, essa regra é violada, já que em nosso sistema 3, que possui ligação dupla, apresenta sinal positivo na constante J, quando pelo modelo vetorial de Dirac ele teria que apresentar sinal negativo. Ficando claro que essa regra é muitas vezes violada, como já previsto em teoria [58].

**Tabela 2.16:** Valores Calculados de J(BLi) em Hertz para  $\text{Li}_2\text{B}_2\text{H}_4$  no Nível MP2/aug-cc-pVQZ//B3LYP/aug-cc-pVQZ.

	<b>FC</b>	<b>SD</b>	<b>PSO</b>	<b>DSO</b>	<b>TOTAL</b>
<b>7</b>	19,8	0,1	-0,1	0,1	19,9

**Tabela 2.17:** Valores Calculados de J(LiLi) em Hertz para  $\text{Li}_2\text{B}_2\text{H}_4$  no Nível MP2/aug-cc-pVQZ//B3LYP/aug-cc-pVQZ.

	<b>FC</b>	<b>SD</b>	<b>PSO</b>	<b>DSO</b>	<b>TOTAL</b>
<b>7</b>	2,2	-0,0	0,1	-0,1	2,2

## B. Dímeros

Nas tabelas 2.18, 2.19 e 2.20 reportamos os valores dos quatro termos (FC, SD, PSO e DSO) das constantes de acoplamentos dos dímeros estudados. A tabela 2.18 mostra os valores desses termos entre os átomos centrais (B-B) para os sistemas 8 e 9, e (N-B) para o sistema 10. Vemos que assim como no caso dos monômeros, para os dímeros também o termo dominante é o FC para as três estruturas, com valores de -5.1, -5.0 e 7.2 Hz, para os sistemas 8, 9 e 10, respectivamente. As contribuições dos demais termos também são menores; para o termo SD temos valores de -0,1 Hz para os sistemas 8 e 9, nessa ordem; e 0,2 Hz para o sistema 10; para o termo PSO, os valores são de -2,4 para os sistemas 8 e

9, e de 0,1 Hz para o sistema 10; por fim o termo DSO, apresentando valor de 0,1 Hz para os dímeros do B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, e nulo para o dímero do H<sub>3</sub>B-NH<sub>3</sub>.

**Tabela 2.18:** Valores Calculados de J(BX) em Hertz para os Dímeros no Nível MP2/aug-cc-pVDZ//B3LYP/aug-cc-pVQZ.

	<b>FC</b>	<b>SD</b>	<b>PSO</b>	<b>DSO</b>	<b>TOTAL</b>
<b>8</b>	-5,1	-0,1	-2,4	0,1	-7,6
<b>9</b>	-5,0	-0,1	-2,4	0,1	-7,5
<b>10</b>	7,2	0,2	0,1	0,0	7,5

Assim como no caso do B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, em que fizemos uma análise dos valores de J(BH<sub>b</sub>) e J(H<sub>b</sub>H<sub>b</sub>), reportamos também para os seus dímeros. Esses valores são reportados nas tabelas 2.19 e 2.20, com objetivo de analisar qual a contribuição dessas ligações os dímeros. Para os dímeros do B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> os valores do termo FC aqui também é o dominante, e as contribuições dos valores de J(BH<sub>b</sub>) e J(H<sub>b</sub>H<sub>b</sub>) são também significativas.

**Tabela 2.19:** Valores Calculados de J(BH<sub>b</sub>) em Hertz para os Dímeros no Nível MP2/aug-cc-pVDZ//B3LYP/aug-cc-pVQZ.

	<b>FC</b>	<b>SD</b>	<b>PSO</b>	<b>DSO</b>	<b>TOTAL</b>
<b>8</b>	49,3	-0,1	0,1	0,6	49,9
<b>9</b>	49,1	-0,1	0,1	0,6	49,7

**Tabela 2.20:** Valores Calculados de J(H<sub>b</sub>H<sub>b</sub>) em Hertz para os Dímeros no Nível MP2/aug-cc-pVDZ//B3LYP/aug-cc-pVQZ.

	<b>FC</b>	<b>SD</b>	<b>PSO</b>	<b>DSO</b>	<b>TOTAL</b>
<b>8</b>	14,2	0,9	2,0	-1,7	15,5
<b>9</b>	13,5	0,9	2,1	-1,6	14,8

Na tabela 2.19, vemos que os valores das contribuições FC, SD, PSO e DSO, são de 49,3; -0,1; 0,1 e 0,6 Hz, respectivamente para o sistema 8, e de 49,1; -0,1; 0,1 e 0,6 para o sistema 9. Na tabela 2.20, que reporta os valores de J(H<sub>b</sub>H<sub>b</sub>), os

valores dos termos FC, SD, PSO e DSO são de 14,2; 0,9; 2,0 e -1,7 Hz para o sistema 8, e de 13,5; 0,9; 2,1 e -1,6 Hz, nesta ordem.

Podemos ver que não se observa mudanças significativas entre as estruturas 8 e 9, dímeros do  $B_2H_6$ , que diferem apenas pela geometria. Quando comparamos esses dímeros com o monômero do  $B_2H_6$ , percebemos algumas variações nos valores das constantes J. Entre os átomos B-B a variação é de 2,1 Hz, para as ligações  $BH_b$ , é de 20,0 Hz, aproximadamente, e para os valores de  $J(H_bH_b)$  é de 0,7 Hz.

### 3. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

---

Neste trabalho, investigamos as estruturas moleculares para diversos compostos de diborano:  $B_2H_2$ ,  $B_2H_4$ ,  $B_2H_6$ , para a molécula do  $Li_2B_2H_4$ , os íons do  $B_2H_2^{2-}$  e  $B_2H_4^{2-}$ , e dos dímeros do  $B_2H_6$  e  $BH_3NH_3$ . Inicialmente, otimizamos as geometrias de equilíbrio dos sistemas utilizando a teoria de perturbação de Møller-Plesset em segunda ordem (MP2), com diferentes bases da família aug-cc-pVXZ (X = D, T e Q). Os pontos de energia mínima para cada um deles foram avaliados pelo cálculo das frequências vibracionais na aproximação harmônica. Além disso, realizamos um estudo comparativo do desempenho de diferentes bases de Dunning com objetivo de analisar o efeito de base causado nesses cálculos e encontrar a melhor geometria possível. Com a análise desses resultados, observamos que o conjunto de base aug-cc-pVQZ foi o que melhor descreveu as estruturas estudadas. Entretanto, usando-se a base aug-cc-pVTZ obtivemos geometrias otimizadas bastante similares, com variações bem pequenas àquelas obtidas com a base com quadrupla-zeta. Isto indica que o uso da base aug-cc-pVTZ pode ser uma alternativa interessante para tratar sistemas maiores, visto que o seu custo computacional é bem menor do que a base aug-cc-pVQZ.

A obtenção de geometrias moleculares de equilíbrio com métodos correlacionados confiáveis, tal como o MP2, nos permitiu a realização dos cálculos dos acoplamentos spin-spin nucleares, utilizando a teoria de não relativística de Ramsey implementada ao nível da DFT. Com o intuito de analisar o efeito causado pelas diferentes funções de bases e funcionais, investigamos alguns casos de métodos comumente considerados na literatura. A partir desse estudo, identificamos quais funcionais e bases apresentam, em média, resultados melhores (quando comparados aos resultados experimentais disponíveis).

Especificamente, sabendo que o valor das constantes de acoplamentos spin-spin nucleares são altamente dependentes do conjunto de base empregado [12], determinamos qual função de base melhor descreveu as constantes de acoplamento nucleares. Como esperado [12], o conjunto de base que possui mais funções contraídas do tipo "s", descreve melhor os valores das constantes J. Quando

comparamos com resultados experimentais obtidos observamos que a função de base aug-cc-pVQZ da família de Dunning é a que melhor descreveu essas constantes, embora a função de base aug-cc-pVTZ-J também dê uma boa descrição desses valores. É importante destacar que mesmo sendo uma base modificada para melhor descrever os valores das constantes de acoplamento spin-spin nuclear, ainda assim, a base aug-cc-pVQZ descreveu com mais precisão.

Com a verificação do efeito de base, fizemos um estudo comparativo, de forma análoga, com os funcionais (B3LYP, PBE e PW91). Verificamos que os efeitos nos valores das constantes de acoplamento spin-spin nucleares são pequenos quando comparamos os funcionais PBE e PW91, tendo uma variação é praticamente nula. Quando comparamos os resultados obtidos por esses dois funcionais com o funcional B3LYP já observamos uma mudança mais significativa, porém ainda assim não é de grande magnitude. Comparando os resultados dos três diferentes funcionais com os resultados experimentais disponíveis, concluímos que o funcional B3LYP combinado com a base aug-cc-pVQZ, em média, é o que melhor descreve os valores das constantes J, mesmo quando consideramos bases adaptadas para o cálculo de propriedades magnéticas.

Com o nível de teoria definido e com alguns resultados bem próximos dos resultados experimentais, analisamos a estrutura eletrônica desses sistemas moleculares através dos valores das quatro contribuições distintas das constantes de acoplamento spin-spin nuclear, uma vez que elas são sensíveis a cada tipo de ligação envolvida [95]. Vimos que o termo de contato de Fermi (FC), como esperado, é o termo que deu maior contribuição no valor total das constantes de acoplamento para todas as estruturas. Para os casos dos íons  $B_2H_2^{2-}$  e  $B_2H_4^{2-}$ , percebemos que os termos SD, bem como os termos orbitais passam a ter uma contribuição mais expressiva. Concluímos comparando com um estudo sobre compostos de carbono e obtivemos indicação de que pode haver ligações múltiplas para as estruturas ionizadas [11]. Finalmente, para o caso dos dímeros, vimos que não se observa mudanças significativas entre os dímeros do  $B_2H_6$ , em suas duas diferentes simetrias. Porém quando comparamos esses dímeros com o monômero do  $B_2H_6$ , observamos mudanças significativas para os valores das constantes  $J(BB)$  e  $J(BH_b)$ .

Como perspectivas do trabalho, esperamos fazer uma conexão entre os acoplamentos spin-spin nucleares ( $J$ ) calculados e a natureza das ligações químicas nesses sistemas. De forma sistemática, a fim de encontrar uma relação direta entre essas duas quantidades, chegamos em uma metodologia adequada que permitirá obter tal relação. Outro ponto de interesse é a análise dessas constantes para outros sistemas análogos, com estrutura eletrônica deficiente, como fizemos, por exemplo, para a molécula do  $\text{Li}_2\text{B}_2\text{H}_4$ . Isto permitirá a partir de uma quantidade de resultados suficientes, chegar a uma descrição da estrutura eletrônica em conexão com os acoplamentos nucleares indiretos.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

- [1] Bader, R.F.W. *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*. Oxford: Oxford University Press (1990).
- [2] Pople, J.A.; Beveridge, D.L. *Approximate Molecular Orbital Theory*. New York: McGraw-Hill (1970).
- [3] Coulson, C.A. *Valence*. Oxford: Oxford University Press (1952).
- [4] (a) Oteyza, G. D., *et al.* *C. Science*, **340**, 1434 (2013). (b) Srinivasu, K.; Ghosh, S.K. *Int. J. Hydrogen Energ.*, **24**, 15681 (2011).
- [5] Stock, A. *Hydrides of Boron and Silicon*. New York: Cornell University Press (1933).
- [6] Eaton, G.R.; Lipscomb, W.N. *NMR Studies of Boron Hydrides and Related Compounds*. New York: W. A. Benjamin (1969).
- [7] Ihde, A.J. *The Development of Modern Chemistry*. New York: Harper & Row (1964).
- [8] Santos, F.P.; Ducati, L.C.; Tormena, C.F.; Rittner, R. *Quim. Nova*, **30**, 1681 (2007).
- [9] Nobelprize.org. The Nobel Prize in Chemistry 1976. Disponível em: <[http://www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/chemistry/laureates/1976/](http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1976/)>. Acesso em: 07 de Julho de 2015.
- [10] (a) Siebert, W. *Advances in Boron Chemistry*. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 1997. (b) Dembitsky, V.M.; Ali, H.A.; Srebnik, M. *Adv. Organomet. Chem.* **51**, 193 (2004).
- [11] Atkins, P.W.; Shriver, D.F. *Química Inorgânica*. Porto Alegre: Bookman (2008).
- [12] Kuchitsu, K. *J. Chem. Phys.*, **49**, 4456 (1968).

- [13] Brown, H.C. *Hydroboration*. New York: W. A. Benjamin (1962).
- [14] Lipscomb, W.N. *Boron Hydrides*. New York: W. A. Benjamin (1963).
- [15] (a) Shoji, Y.; Matsuo, T.; Hashizume, D.; Fueno, H.; Tanaka, K.; Tamao, k. *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 8258 (2010). (b) Provasi, P.F.; Aucar, G.A.; Sanchez, M.; Alkorta, I.; Elguero, J.; Sauer, S.P.A. *J. Phys. Chem. A*, **29**, 6555 (2005).
- [16] (a) Kaupp, M.; Bühl, M.; Malkin, V.G. *Calculation of NMR and EPR Parameters: Theory and Applications*. Weinheim: Wiley-VCH, 2006. (b) Gester, R.M.; Georg, H.C.; Canuto, S.; Caputo, M.C.; Provasi, P.F. *J. Phys. Chem. A*, **52**, 14936 (2009).
- [17] Purcel, E.M.; Torrey, H.C.; Pound, R.V. *Phys. Rev.*, **69**, 37 (1946).
- [18] Bloch, F.; Hansen, W.; Packard, M.E. *Phys. Rev.*, **69**, 127 (1946).
- [19] Perera, S.A.; Noojien, M.; Bartlett, R.J. *J. Chem. Phys.*, **104**, 3290 (1996).
- [20] Cheeseman, J.R.; Frisch, M.J. *J. Chem. Theory Comput.*, **2**, 1028 (2006).
- [21] (a) Wrackmeyer, B. *Z. Naturforsch.*, 1192 - 1199 (2004). (b) Provasi, P.F.; Sauer, S.P.A. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **20**, 3987 (2009).
- [22] (a) Perdew, J.P.; Burke, K.; Ernzenhof, M. *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 3865 (1996). (b) Perdew, J.P.; Burke, K.; Ernzenhof, M. *Phys. Rev. Lett.*, **78**, 1396 (1997).
- [23] (a) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R.G. *Phys. Rev. B.*, **37**, 785 (1988). (b) Becke, A.D. *J. Chem. Phys.* **98**, 5648 (1993).
- [24] Perdew, J.P.; Wang, Y. *Phys. Rev. B.*, **33**, 88001 (1986).
- [25] Dunning Jr., T.H. *J. Chem. Phys.*, **90**, 1007-23 (1989).
- [26] Provasi, P.F.; Aucar, G.A.; Sauer, S.P.A. *J. Chem. Phys.*, **115**, 1324 (2001).
- [27] Basis Set Exchange. aug-cc-pVTZ-J. Disponível em: <<https://bse.pnl.gov/bse/portal>>. Acesso em: 10 de Janeiro de 2015.

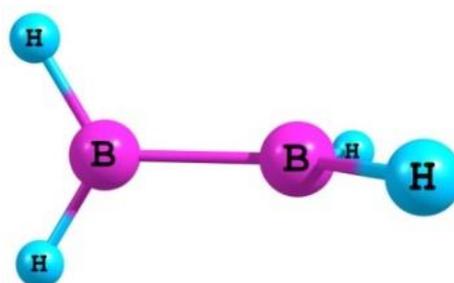
- [28] Vianna, J.D.M.; Fazzio, A.; Canuto, S. *Teoria Quântica de Sólidos e Moléculas: Simulação Computacional*. São Paulo: Livraria da Física (2004).
- [29] Szabo, A.; Ostlund, N.S. *Modern Quantum Chemistry: Introduction of Advanced Electronic Structure Theory*. New York: McMillan (1989).
- [30] Morgon, N.H.; Coutinho, K. (Orgs.). *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular*. São Paulo: Livraria da Física (2007).
- [31] Slater, J.C. *Phys. Rev.*, **34**, 1293 (1929).
- [32] Levine, I.N. *Quantum Chemistry*. New York: Prentice Hall (2000).
- [33] Hohenberg, P.; Kohn, W. *Phys. Rev.*, **136**, B864 (1964).
- [34] Kohn, W.; Sham, L. *Phys. Rev.*, **140**, A1133 (1965).
- [35] Martin, R.M. *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods*. Cambridge: Cambridge University Press (2004).
- [36] Perdew, J.P.; Burke, K.; Ernzenhof, M. *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 3865 (1996).
- [37] (a) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R.G. *Phys. Rev. B*, **37**, 785 (1988). (b) Becke, A.D. *J. Chem. Phys.*, **98**, 5648 (1993).
- [38] Atkins, P.W.; Friedman, R.S. *Molecular Quantum Mechanics*. New York: Oxford University Press (1997).
- [39] Helgaker, T.; Jaszunski, M.; Ruund, K. *Chem. Rev.*, **99**, 293 (1999).
- [40] Bathista, A.L.B.S. *Princípios Básicos da Ressonância Magnética Nuclear do Estado Sólido: Ressonância Magnética Nuclear*. São Paulo: Instituto de Física de São Carlos (2005).
- [41] Venanzi, T.J. *J. Chem. Educ.*, **59**, 144 (1982).

- [42] Harris, R.K. *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy: A Physicochemical View*. London: Longman Pub Group (1986).
- [43] (a) Ramsey, N.F. *Phys. Rev.*, **78**, 699 (1950). (b) Ramsey, N.F. *Phys. Rev.*, **91**, 303 (1953).
- [44] Helgaker, T.; Jaszunski, M.; Ruund, K. *Chem. Rev.*, **99**, 293 (1999).
- [45] Helgaker, T.; Watson, M.; Handy, N.C.J. *Chem. Phys.*, **113**, 9402 (2000).
- [46] Derome, A.E. *Modern NMR Techniques for Chemistry Research*. Oxford: Pergamon Press (1995).
- [47] Walsh, A.D. *J. Chem. Soc.*, 89 (1947).
- [48] Mulliken, R.S. *J. Chem. Rev.*, **41**, 207 (1947).
- [49] Vincent, M.A.; Schaefer, H.F. *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 5677 (1981).
- [50] Bauer, S.H.; *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 1096 (1937).
- [51] Mohr, R.R.; Limpscomp, W.N. *Inorg. Chem.*, **25**, 1053 (1986).
- [52] Ruscic, B.; Schwarz, M.; Berkowitz, J. *J. Chem. Phys.*, **91**, 4576 (1989).
- [53] Karplus, M.; Anderson, D.H.; Farrar, T.C.; Gutowsky, H.S. *J. Chem. Phys.*, **27**, 597 (1957).
- [54] Blizzard, A.C.; Santry, D.P. *J. Chem. Phys.*, **55**, 950 (1971).
- [55] Schulman, J.M.; Newton, M.D. *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 6295 (1974).
- [56] Schulman, J.M.; Newton, M.D. *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 4701 (1976).
- [57] Vleck, J.H.V. *Phys. Rev.*, **45**, 405 (1934).
- [58] Del Bene, J.E.; Elguero, J. *Chem. Phys. Lett.*, **382**, 100 (2003).

## APÊNDICE – Modos Vibracionais dos Sistemas Estudados

---

- Estrutura otimizada no nível MP2/aug-cc-pVQZ para o sistema 1A ( $B_2H_4$ ).



---

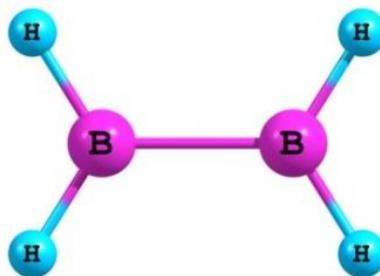
**Tabela A1.** Modos Vibracionais Calculados para o Sistema 1A.

---

modo	$\nu_{min} \text{ cm}^{-1}$
1	412
2	412
3	544
4	873
5	1019
6	1019
7	1182
8	1246
9	2616
10	2638
11	2698
12	2698

---

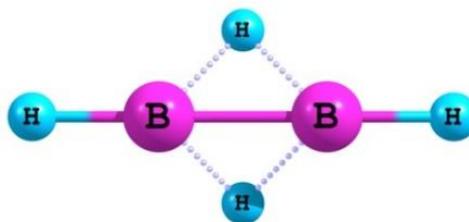
- Estrutura otimizada no nível MP2/aug-cc-pVQZ para o sistema 1B (B<sub>2</sub>H<sub>4</sub>).



**Tabela A2.** Modos Vibracionais Calculados para o Sistema 1B.

<b>modo</b>	<b><math>\nu_{min}</math> cm<sup>-1</sup></b>
1	-553
2	573
3	785
4	847
5	954
6	1071
7	1245
8	1293
9	2630
10	2652
11	2705
12	2724

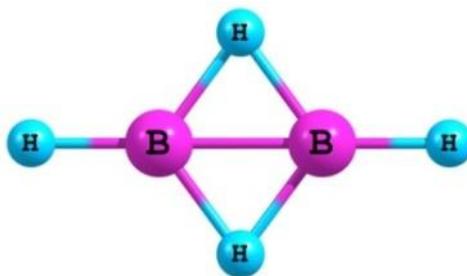
- Estrutura otimizada no nível MP2/aug-cc-pVQZ para o sistema 2A ( $B_2H_4$ ).



**Tabela A3.** Modos Vibracionais Calculados para o Sistema 2A.

<b>modo</b>	<b><math>\nu_{min}</math> <math>cm^{-1}</math></b>
1	579
2	722
3	743
4	816
5	1116
6	1374
7	1425
8	1464
9	2204
10	2207
11	2832
12	2882

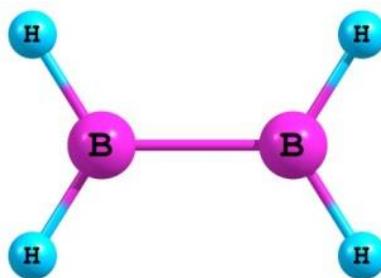
- Estrutura otimizada no nível MP2/aug-cc-pVQZ para o sistema 2B ( $B_2H_4$ ).



**Tabela A4.** Modos Vibracionais Calculados para o Sistema 2B.

<b>modo</b>	<b><math>\nu_{min}</math> <math>cm^{-1}</math></b>
1	-1053
2	401
3	643
4	813
5	820
6	1254
7	1898
8	2134
9	2457
10	2471
11	2868
12	2906

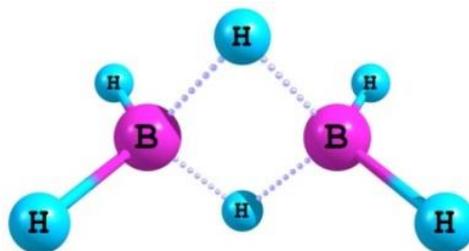
- Estrutura otimizada no nível MP2/aug-cc-pVQZ para o sistema 3 ( $B_2H_4^{2-}$ ).



**Tabela A5.** Modos Vibracionais Calculados para o Sistema 3.

modo	$\nu_{min} \text{ cm}^{-1}$
1	409
2	527
3	553
4	873
5	921
6	1007
7	1144
8	1213
9	2309
10	2315
11	2316
12	2350

- Estrutura otimizada no nível MP2/aug-cc-pVQZ para o sistema 4 ( $B_2H_6$ ).



**Tabela A6.** Modos Vibracionais Calculados para o Sistema 4.

modo	$\nu_{min} \text{ cm}^{-1}$
1	368
2	829
3	883
4	929
5	953
6	970
7	1013
8	1069
9	1227
10	1237
11	1795
12	1966
13	2077
14	2240
15	2660
16	2677
17	2760
18	2774

- Estrutura otimizada no nível MP2/aug-cc-pVQZ para o sistema 5 ( $B_2H_2$ ).



**Tabela A7.** Modos Vibracionais Calculados para o Sistema 5.

modo	$\nu_{min} \text{ cm}^{-1}$
1	409
2	599
3	659
4	835
5	1243
6	2841
7	2890

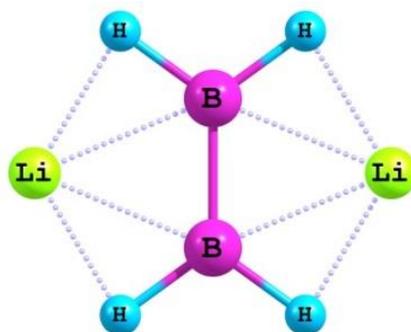
- Estrutura otimizada no nível MP2/aug-cc-pVQZ para o sistema 6 ( $B_2H_2^{2-}$ ).



**Tabela A8.** Modos Vibracionais Calculados para o Sistema 6.

modo	$\nu_{min} \text{ cm}^{-1}$
1	508
2	553
3	651
4	1238
5	2559
6	2578

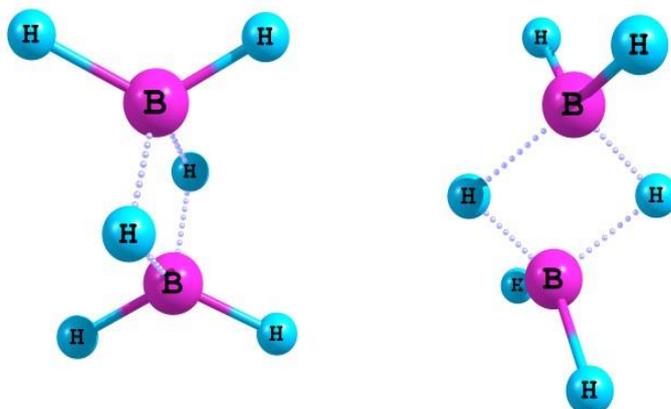
- Estrutura otimizada no nível MP2/aug-cc-pVQZ para o sistema 7 ( $B_2H_2^{2-}$ ).



**Tabela A9.** Modos Vibracionais Calculados para o Sistema 7.

modo	$\nu_{min} \text{ cm}^{-1}$
1	91
2	293
3	464
4	529
5	626
6	685
7	691
8	770
9	786
10	901
11	1032
12	1102
13	1389
14	1409
15	2407
16	2444
17	2457
18	2458

- Estrutura otimizada no nível MP2/aug-cc-pVDZ para o sistema 8 (B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>)<sub>2</sub> C<sub>2v</sub>.



**Tabela A10.** Modos Vibracionais Calculados para o Sistema 8.

modo	$\nu_{min} \text{ cm}^{-1}$
1	31
2	58
3	64
4	82
5	112
6	143
7	379
8	382
9	821
10	824
11	852
12	853
13	895
14	898
15	927
16	938
17	971

---

18	973
19	994
20	996
21	1068
22	1078
23	1190
24	1200
25	1204
26	1213
27	1751
28	1768
29	1923
30	1924
31	2024
32	2034
33	2195
34	2203
35	2632
36	2639
37	2648
38	2654
39	2728
40	2733
41	2745
42	2747

---

- Estrutura otimizada no nível MP2/aug-cc-pVDZ para o sistema  $(B_2H_6)_2$   $D_{2d}$ .



**Tabela A11.** Modos Vibracionais Calculados para o Sistema 9.

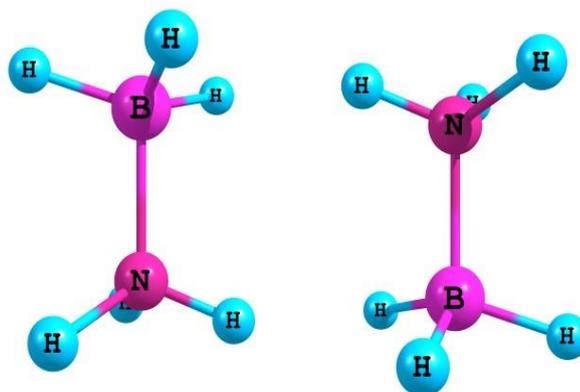
modo	$\nu_{min}$ $cm^{-1}$
1	14
2	14
3	52
4	66
5	66
6	75
7	378
8	378
9	820
10	822
11	855
12	858
13	900
14	900
15	939
16	939
17	967
18	967
19	997
20	997

---

21	1075
22	1079
23	1194
24	1195
25	1205
26	1206
27	1758
28	1771
29	1926
30	1926
31	2024
32	2024
33	2202
34	2202
35	2635
36	2638
37	2651
38	2652
39	2732
40	2732
41	2750
42	2750

---

- Estrutura otimizada no nível MP2/aug-cc-pVTZ para o sistema 10 (dímero do  $\text{H}_3\text{B-NH}_3$ ).



**Tabela A12.** Modos Vibracionais Calculados para o Sistema 10.

modo	$\nu_{min} \text{ cm}^{-1}$
1	72
2	83
3	144
4	170
5	208
6	246
7	298
8	331
9	680
10	685
11	719
12	728
13	749
14	753
15	1091
16	1095

---

17	1100
18	1110
19	1205
20	1215
21	1253
22	1258
23	1272
24	1273
25	1396
26	1409
27	1663
28	1665
29	1668
30	1675
31	2456
32	2464
33	2502
34	2511
35	2564
36	2568
37	3403
38	3420
39	3555
40	3555
41	3617
42	3617

---