

**APRIMORAMENTOS AO MÉTODO DA
COORDENADA GERADORA E O ESTUDO DO
CAMPO DE REAÇÃO AUTOCONSISTENTE COMO
PERTURBAÇÃO DA FUNÇÃO PESO**

Julio Murilo Trevas dos Santos

Dissertação de Mestrado

**Prof.Dr. Rogério Custodio
Orientador**



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE FÍSICO-QUÍMICA**

Programa de Pós-Graduação em Química

**Aprimoramentos ao Método da Coordenada Geradora e o estudo
do Campo de Reação Auto Consistente como perturbação da
Função Peso**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química, área de concentração Físico-Química.



Campinas - SP
29 de junho de 1995



Cam 00075571.9

UNIDADE	I 6
N.º CHAMADA:	T. V. U. S. CAMP
	25 270
V. Ex.	
TOMBO BC/	25 270
PROC.	433 / 95
C	<input type="checkbox"/> O <input checked="" type="checkbox"/> XI
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	10/08/95
N.º CPD	

Ontem eu fui
Ontem eu fiz
por mim

Hoje eu sou
Hoje eu faço
por você,
ALIK

AGRADECIMENTOS

É muito difícil agradecer à nossa própria família. Há tanto o que lembrar, o que dizer, que acabamos não sabendo por onde começar nem terminar. Os sentimentos são únicos e eternos (“... enquanto dure”, já dizia Vinícius de Moraes), e estarão contidos em quaisquer que sejam as palavras de agradecimento. Ao Seu Rubens, Dona Milza (pais), Kiko e Rubinho (irmãos), Tia Cema e Dona Baixinha (‘vó), o meu MUITO OBRIGADO por tudo.

Rogério não foi simplesmente o “Prof. Dr. Orientador”, foi o amigo que esteve ao meu lado nos momentos alegres e me apoiou nos momentos difíceis da estadia em Campinas; que me transformou em um amigo de sua própria família; foi o mestre transmitindo conhecimentos; e foi o orientador, me concedendo a liberdade suficiente e indicando os caminhos a seguir no desenvolvimento deste trabalho.

Não posso esquecer de pessoas que contribuíram significativamente para que esse trabalho fosse concluído : Prof. Pedro Vazquez, Paulo Guadagnini (ambos nos aspectos computacionais) e Prof. Roy Bruns. Não posso esquecer daquelas que contribuíram em minha formação durante esse curto período : Professores Aécio, Davanzo, Hase, Takahata, Bertran, Volpe, Simoni. Muito menos daquelas que contribuíram durante o período em que estive no IQ/UFRJ : Professores Ira Brinn, Omar, Sergio, Bicca, Kover, Carlinhos e Chaer; e João “Cabeça” Otávio.

Sempre que aportamos em algum lugar, fazemos novas amizades. Amizades que esperamos manter por longo tempo. Que mantenham-se os laços de amizade com: a minha “família”, Leandro, Patrícia e Daniel; os amigos de “pós”, Nelson, Marcelo, Idê, Anselmo, Ester, Jair, Cristina, Rosana, Luciene, Aline, Lucília, Márcio, Denilson, Paulo “lo”; e outros tantos como, Valdir, Ottero, etc. Sempre que partimos de algum lugar, carregamos as amizades conquistadas. Do IQ/UFRJ : Edilson, Lauande, Cristiane “Catatau”, Marcão, Gustavo, Nello, Felipe, Clarissa, Oscar, Célia, Bianca (UFF), Lúcia (BIQ), Rose (BIQ), etc.

Agradeço também aos funcionários do IQ/UNICAMP (CPG, CG, BIQ e “xerox”) que sempre me atenderam muito bem e prontamente.

Ao CNPq, por ter me oferecido o apoio financeiro, através de uma bolsa, para que conseguisse realizar meus estudos em Campinas. E ao CENAPAD/SP pela utilização dos recursos computacionais, vitais para este trabalho.

A todos aqueles, que tenha esquecido de mencionar, peço desculpas e deixo registrado o meu agradecimento.

Julio M. Trevas dos Santos - junho/1995

ÍNDICE

Seção	Tópico	Página
	Índice	1
	Índice de Tabelas	3
	Índice de Figuras	6
	Resumo	8
	Capítulo I : Aspectos Gerais	
1.1	Introdução	9
1.2	Química Quântica	10
1.3	Método da Coordenada Geradora	16
1.3.1	Formulação	16
1.3.2	Discretização	17
	Capítulo II : Os Objetivos	
2.1	Histórico	19
2.2	Objetivos	23
2.3	Filosofia de Trabalho	24
	Capítulo III : Aprimoramentos ao MCG	
3.1	A Escolha do Sistema Químico	25
3.2	A Escolha da Base	26
3.3	Metodologia	27
3.4	Resultados	29
3.5	Conclusões	41
	Capítulo IV : Aplicações a outros sistemas	
4.1	Introdução	42
4.2	Resultados	43
4.3	Comprimentos de ligação e constantes de força	65
4.4	Conclusões	76
	Capítulo V : O estudo do SCRF	
5.1	Introdução	77
5.2	O modelo do Campo de Reação	78
5.2.1	Formalismo SCRF	79

5.3	Resultados	82
5.4	Conclusões	105
Capítulo VI : Epílogo		
6.1	Considerações finais	106
6.2	Sugestões para trabalhos futuros	108
Apêndice		
Referências		
R.1	Quântica	120
R.2	Método da Coordenada Geradora	120
R.3	Efeitos de Solvente	122
R.4	Hidretos	123
R.5	Programas de cálculo	124
<i>Mensagem</i>		
		125

ÍNDICE de TABELAS

Tabela		Página
Capítulo III		
3.1	Aprimoramentos da base HD para os elementos H, C, N, e O em suas moléculas diatômicas no estado fundamental	26
3.2	Modificação da base 3-21G para os átomos Oxigênio e Hidrogênio sobre o radical OH no estado fundamental	29
3.3	Modificação da base 3-21G, com uniformização de expoentes, para os átomos Oxigênio e Hidrogênio sobre o radical OH no estado fundamental	35
3.4	Comprimentos de ligação de equilíbrio, R_e , e constantes de força, k_e , para o radical OH, obtidos de ajuste polinomial sobre curvas de potencial	41
Capítulo IV		
4.1	Modificação da base 3-21G para os átomos Flúor e Hidrogênio sobre a molécula FH	43
4.2	Parâmetros de escalonamento determinados sobre as moléculas OH e FH	45
4.3	Modificação de base 3-21G para os átomos Hidrogênio, Enxofre e Cloro sobre as moléculas SH e ClH	45
4.4	Parâmetros de escalonamento determinados sobre as moléculas SH e ClH	48
4.5	Modificação de base 3-21G para os átomos Selênio e Bromo sobre as moléculas SeH e BrH	50
4.6	Parâmetros de escalonamento sobre as moléculas SeH e BrH	51
4.7	Comparação entre o uso de três e o de quatro expoentes nas malhas d das bases 3-21G-HF dos átomos Se e Br sobre as moléculas SeH e BrH	54
4.8	Re-escalonamento das bases 3-21G-HF para Se e Br sobre as moléculas SeH e BrH	55
4.9	Parâmetros de escalonamento para as malhas s das moléculas SeH e BrH	55
4.10	Parâmetros de escalonamento determinados sobre as moléculas SeH e BrH	58
4.11	Modificação de bases 3-21G sobre as moléculas SeH e BrH	61

4.12	Parâmetros de escalonamento sobre as bases 3-21G-HF para as moléculas SH e ClH	65
4.13	Modificação das bases 3-21G-HF sobre as moléculas SH e ClH	65
4.14	Comprimentos de ligação de equilíbrio, R_e , e constantes de força, k_e , para as moléculas FH, SH, ClH, SeH e BrH.	74

Capítulo V

5.1	Comparação entre o raio de cavidade, a_0 , dado pelo comprimento de ligação experimental, r_e^{exp} , adicionado de 0.37, raio covalente do Hidrogênio, e a_0 igualado ao raio de Van der Waals, r_{vdw} , do átomo pesado.	91
5.2	Equações $a_0=c_1+c_2\ln(DE)$	98
5.3	Valores de envelope de densidade eletrônica, $e/bohr^3$, para os raios de cavidade determinados na Tab5.1	98

Apêndice

A.1	Função de base HD aprimorada sobre a molécula H_2	109
A.2	Função de base HD aprimorada sobre a molécula C_2	110
A.3	Função de base HD aprimorada sobre a molécula N_2	111
A.4	Função de base HD aprimorada sobre a molécula O_2	112
A.5	Funções de base ccdz sobre o radical OH	113
A.6	Funções de base 3-21G-escl.parcial sobre o radical OH	114
A.7	Funções de base 3-21G-escl.parcial sobre a molécula FH	115
A.8	Funções de base 3-21G-escl.parcial sobre o radical SH	116
A.9	Funções de base 3-21G-escl.parcial sobre a molécula ClH	117
A.10	Funções de base 3-21G-escl.parcial sobre o radical SeH	118
A.11	Funções de base 3-21G-escl.parcial sobre a molécula BrH	119

ÍNDICE de FIGURAS

Figura		Página
Capítulo III		
3.1	Funções peso comparando as bases 3-21G descontráida e 3-21G-HF sobre o radical OH	31
3.2	Funções peso comparando as bases 3-21G-HF, 3-21G-escl. e 3-21G-escl.parcial sobre o radical OH	33
3.3	Curvas de potencial comparando as bases 3-21G descontráida, 3-21G-escl.parcial e ccdz sobre o radical OH	34
3.4	Curvas de potencial para o radical OH, em cálculo UHF, comparando as bases 3-21G descontráida, 3-21G-escl.parcial e ccdz	37
3.5	Funções peso para o radical OH, comparando as bases 3-21G-HF, 3-21G-escl. e 3-21G-escl.parcial.	38
3.6	Funções peso para o radical OH comparando-se as bases 3-21G-escl.parcial e ccdz.	39
3.7	Curvas de potencial para o radical OH em cálculos a nível UHF e MP2, comparando as bases 3-21G-escl.parcial e ccdz	40
Capítulo IV		
4.1	Funções peso comparando as bases 3-21G descontráida, 3-21G-HF e 3-21G-escl.parcial sobre a molécula FH	44
4.2	Funções peso comparando as bases 3-21G descontráida, 3-21G-HF e 3-21G-escl.parcial sobre o radical SH	46
4.3	Funções peso comparando as bases 3-21G descontráida, 3-21G-HF e 3-21G-escl.parcial sobre a molécula ClH	47
4.4	Funções peso comparando as bases 3-21G descontráida, 3-21G-HF e 3-21G-escl.parcial sobre o radical SeH	52
4.5	Funções peso comparando as bases 3-21G descontráida, 3-21G-HF e 3-21G-escl.parcial sobre a molécula BrH	53
4.6	Funções peso comparando as bases 3-21G-HF e 3-21G-escl.parcial sobre o radical SeH	56
4.7	Funções peso comparando as bases 3-21G-HF e 3-21Gescl.parcial sobre a molécula BrH	57

4.8	Funções peso comparando as bases 3-21G-HF e 3-21G-escl.parcial sobre o radical SeH	59
4.9	Funções peso comparando as bases 3-21G-HF e 3-21G-escl.parcial sobre a molécula BrH	60
4.10	Funções peso comparando as bases 3-21G-HF e 3-21G-escl.parcial sobre o radical SH	63
4.11	Funções peso comparando as bases 3-21G-HF e 3-21G-escl.parcial sobre a molécula ClH	64
4.12	Curvas de potencial para a molécula FH em cálculos a nível RHF e MP2, comparando as bases 3-21G e 3-21G-escl.parcial	66
4.13	Curvas de potencial para o radical SH em cálculos a nível UHF e MP2, comparando as bases 3-21G e 3-21G-escl.parcial	67
4.14	Curvas de potencial para a molécula ClH em cálculos a nível RHF e MP2, comparando as bases 3-21G e 3-21G-escl.parcial	68
4.15	Curvas de potencial para o radical SeH em cálculos a nível UHF e MP2, comparando as bases 3-21G e 3-21G-escl.parcial	69
4.16	Curvas de potencial para o radical SeH em cálculos a nível UHF e MP2, bases 3-21G-escl.parcial	70
4.17	Curvas de potencial para a molécula BrH em cálculos a nível RHF e MP2, comparando as bases 3-21G e 3-21G-escl.parcial	71
4.18	Curvas de potencial para a molécula BrH em cálculos a nível RHF e MP2, bases 3-21G-escl.parcial	72
4.19	Gráfico $k_{calculada}$ X $k_{experimental}$.	75

Capítulo V

5.1	Representação esquemática do modelo de Campo de Reação de Onsager.	78
5.2	Superfície de potencial, Energia Total X comprimento de ligação X a_0 , obtida para o radical OH em cálculo UHF-SCRF	83
5.3	Superfície de potencial, Energia Total X comprimento de ligação X a_0 , obtida para a molécula FH em cálculo RHF-SCRF	84

5.4	Superfície de potencial, Energia Total X comprimento de ligação X a_0 , obtida para o radical SH em cálculo UHF-SCRF	85
5.5	Ampliação de escala da superfície de potencial para o radical SH	86
5.6	Superfície de potencial, Energia Total X comprimento de ligação X a_0 , obtida para a molécula ClH em cálculo RHF-SCRF	87
5.7	Superfície de potencial, Energia Total X comprimento de ligação X a_0 , obtida para o radical SeH em cálculo UHF-SCRF	88
5.8	Superfície de potencial, Energia Total X comprimento de ligação X a_0 , obtida para a molécula BrH em cálculo RHF-SCRF	89
5.9	Gráfico a_0 X $\ln(\text{DE})$ sobre o radical OH	92
5.10	Gráfico a_0 X $\ln(\text{DE})$ sobre a molécula FH	93
5.11	Gráfico a_0 X $\ln(\text{DE})$ sobre o radical SH	94
5.12	Gráfico a_0 X $\ln(\text{DE})$ sobre a molécula ClH	95
5.13	Gráfico a_0 X $\ln(\text{DE})$ sobre o radical SeH	96
5.14	Gráfico a_0 X $\ln(\text{DE})$ sobre a molécula BrH	97
5.15	Funções peso comparando o radical OH, sem perturbação (isolado) e perturbado pelo campo de reação (na presença de solvente)	99
5.16	Funções peso comparando a molécula FH, sem perturbação (isolado) e perturbada pelo campo de reação (na presença de solvente)	100
5.17	Funções peso comparando o radical SH, sem perturbação (isolado) e perturbado pelo campo de reação (na presença de solvente)	101
5.18	Funções peso comparando a molécula ClH, sem perturbação (isolado) e perturbada pelo campo de reação (na presença de solvente)	102
5.19	Funções peso comparando o radical SeH, sem perturbação (isolado) e perturbado pelo campo de reação (na presença de solvente)	103
5.20	Funções peso comparando a molécula BrH, sem perturbação (isolado) e perturbada pelo campo de reação (na presença de solvente)	104

RESUMO

Palavras Chave : MCG, SCRF, Função Peso, 3-21G, OH, FH, SH, ClH, SeH, BrH

Neste trabalho é proposta uma nova metodologia, baseada no Método da Coordenada Geradora (MCG), para o aprimoramento de conjuntos de funções de base conhecidos. No desenvolvimento desta metodologia, utilizou-se a base 3-21G que é, ao contrário de outras bases, definida para grande parte dos átomos da tabela periódica. Todo este processo foi acompanhado observando-se o comportamento da função de onda eletrônica, valores de energia total, campo elétrico e comprimento de ligação do radical OH; e comparando-se estes mesmos resultados com aqueles oriundos da base CCDZ, uma base double zeta otimizada para cálculos incluindo efeitos de correlação. O composto OH foi escolhido para esta etapa por sua simplicidade e principalmente pela gama de estudos, teóricos e experimentais, publicados. Para verificar a validade da metodologia desenvolvida sobre o radical OH para qualquer outro sistema, aplicou-se a mesma a hidretos contendo os elementos S, Se, F, Cl, e Br. Foram realizados ajustes chegando-se à forma final da metodologia. A metodologia foi capaz de apontar as deficiências da base 3-21G durante o processo de ajuste das funções de base, as tendências periódicas corretas, além de permitir a estimativa da constante de força da molécula SeH no valor de 3.69 mdyne/angstrom.

Posteriormente aplicou-se o modelo do Campo de Reação Auto Consistente (SCRF) como método perturbativo da função de onda eletrônica. O objetivo principal desta segunda parte do trabalho consistia em avaliar se funções de base desenvolvidas e modificadas para sistemas no vácuo, poderiam ser utilizadas em cálculos incluindo perturbação causada pela presença de um solvente, representado pelo modelo SCRF. Verificou-se que as bases modificadas anteriormente são perfeitamente adequadas a estudos de compostos na presença de solvente. Um outro aspecto extremamente interessante foi a determinação de um vínculo entre o raio de cavidade e o envelope de densidade eletrônica. Observou-se ser possível a obtenção de valores de raio de cavidade compatíveis com o sistema em estudo, e consequentemente a determinação de um valor limite de densidade eletrônica. Este valor limite poderá ser usado na definição de valores de raio de cavidade para sistemas mais complexos.

CAPÍTULO I

Aspectos Gerais

1.1 Introdução

A literatura em Química Quântica contém referências a inúmeros e variados conjuntos de funções de base [1.3,1.4]. Enquanto os químicos quânticos se familiarizam com vários desses conjuntos em seus trabalhos, um usuário ocasional pode acabar por ignorar a maioria e restringir-se a um pequeno número de conjuntos, os quais geram resultados razoáveis para certas propriedades físico-químicas de um determinado tipo de sistema, e tornam-se de uso habitual. Essa escolha deveria seguir critérios mais rígidos, segundo as limitações da base, mas normalmente o interesse por uma propriedade em particular e os recursos computacionais disponíveis é que são determinantes. Contribui também para essa situação a enorme dificuldade em encontrar um conjunto de base flexível o suficiente para gerar “bons” resultados para uma gama de propriedades físico-químicas e ser ao mesmo tempo computacionalmente econômica (e viável).

Se por um lado a construção de um conjunto de funções de base, adequada as condições e exigências do pesquisador, seria uma solução ao problema; por outro lado essa tarefa é, na grande maioria dos casos, impraticável visto o tempo e controle cuidadoso no processo de otimização que se exigem do pesquisador. Opcionalmente, pode-se ofertar ao pesquisador a possibilidade de aperfeiçoar “com as próprias mãos” um conjunto de base adequado as suas necessidades. Deve-se colocar ao seu dispor regras simples e que não requeiram grande esforço computacional.

Considerando-se essas idéias, especulou-se a utilização do Método da Coordenada Geradora [2.1-2.15], recentemente aplicado no desenvolvimento de conjuntos de funções de base e no aperfeiçoamento de bases pré-concebidas. Através do estudo e direcionamento do Método da Coordenada Geradora a esse tipo de aplicação, conseguiu-se determinar regras simples destinadas ao melhoramento de conjuntos de funções de base.

1.2 Química Quântica

O objetivo desta seção é fornecer subsídios à compreensão do Método da Coordenada Geradora (MCG). Para isso serão apresentados resumidamente alguns conceitos básicos e notações da Química Quântica, com maior ênfase a tópicos julgados importantes. Uma abordagem mais completa da Química Quântica e seus fundamentos, pode ser encontrada em livros-texto como Szabo & Ostlund[1.2], e Levine[1.1].

Esta introdução começa pela apresentação do principal interesse da Quântica: encontrar soluções aproximadas da equação de Schrödinger não-relativística independente do tempo,

$$\mathcal{H} | \Phi_0 \rangle = \mathcal{E} | \Phi_0 \rangle \quad (1.1)$$

onde \mathcal{H} e Φ são respectivamente o operador Hamiltoniano e a função de onda, de um sistema constituído por núcleos e elétrons. A função de onda (ou função de estado) é a entidade básica da Quântica, pois ela contém toda a informação que se pode determinar sobre o sistema estudado. Deve-se salientar, que pelo fato da Quântica ser probabilística em sua natureza, são obtidos em geral, valores médios para as propriedades calculadas. A obtenção dessas propriedades passa, obviamente, pelo tratamento da Eq1.1. Esta equação, com exceção dos casos mais simples, não pode ser resolvida exatamente, daí a necessidade de algumas aproximações.

A primeira destas aproximações diz respeito ao fato de não ser conhecida a forma ou expressão exata da função de onda. Modela-se então funções tentativa que sejam autofunções do Hamiltoniano e capazes de gerar resultados comparáveis aos exatos. É pelo princípio variacional pode-se mostrar que a energia obtida na Eq1.1 com a função de onda aproximada é maior que a energia exata. Mas não é essa aproximação que realmente simplifica a resolução da Eq1.1, pois a mesma continua descrevendo um sistema de muitos corpos (M núcleos e N elétrons). Busca-se então transformar a descrição de um sistema de muitos corpos para sistemas de menos de três corpos, onde o primeiro passo é tratar separadamente núcleos e elétrons. Sabendo que os núcleos têm massa muito maior que a dos elétrons, e por isso movem-se mais lentamente, pode-se considerar que os elétrons movem-se num campo de núcleos fixos. Com isso pode-se definir o Hamiltoniano como,

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\text{nuc}} + \mathcal{H}_{\text{el}} \quad (1.2)$$

enquanto a função de onda,

$$\Phi = \Phi_{\text{nucl}} \Phi_{\text{el}} \quad (1.3)$$

e a esse procedimento chamamos "Aproximação de Born-Oppenheimer".

Como as atenções são concentradas sobre o problema eletrônico, todo o tratamento a ser realizado daqui por diante será em relação a função de onda eletrônica. Definindo-se uma função monoelétrica $\chi(x)$, spin orbital, que depende das coordenadas espaciais(r) e de spin (ω) representadas por "x"

$$\chi(x) = \begin{cases} \psi(r)\alpha(\omega) \\ \psi(r)\beta(\omega) \end{cases} \quad (1.4)$$

a função de onda do sistema de N-elétrons satisfazendo a condição de antisimetria, passa a ser descrita por um "determinante de Slater" formado por spins orbitais,

$$|\Psi\rangle = |\chi_1 \chi_2 \dots \chi_N\rangle \quad (1.5)$$

De acordo com o princípio variacional, os spin orbitais devem ser tais que minimizem a energia eletrônica,

$$E = \langle \Psi | \mathcal{H} | \Psi \rangle \quad (1.6)$$

podendo ser variados até que seja encontrado um valor de energia mínimo. Neste processo obtém-se uma equação que define os spin orbitais que minimizam a energia, definidos em função da equação integro-diferencial de Hartree-Fock,

$$\begin{aligned} & \left[-\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{1A}} \right] \chi_a(1) + \sum_{b \neq a} \left[\int dx_2 |\chi_b(2)|^2 r_{12}^{-1} \right] \chi_a(1) - \\ & - \sum_{b \neq a} \left[\int dx_2 \chi_b^*(2) \chi_a(2) r_{12}^{-1} \right] \chi_b(1) = \varepsilon_a \chi_a(1) \end{aligned} \quad (1.7)$$

que pode ser reescrita como :

$$\left[h(1) + \sum_{b \neq a} J_b(1) - \sum_{b \neq a} K_b(1) \right] \chi_a(1) = \epsilon_a \chi_a \quad (1.8)$$

são introduzidos então os operadores de um elétron (core Hamiltonian), $h(1)$, de Coulomb, $J_b(1)$, e de troca, $K_b(1)$, sendo

$$h(1) = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_A \frac{z_A}{r_{1A}} \quad (1.9)$$

e os demais operadores melhor definidos quando aplicados a um spin orbital $\chi_a(1)$

$$J_b(1) \chi_a(1) = \left[\int dx_2 \chi_b^*(2) r_{12}^{-1} \chi_b(2) \right] \chi_a(1) \quad (1.10)$$

$$K_b(1) \chi_a(1) = \left[\int dx_2 \chi_b^*(2) r_{12}^{-1} \chi_a(2) \right] \chi_b(1) \quad (1.11)$$

rearranjando os termos da Eq1.8, a mesma pode ser reescrita

$$h(1) + \sum_b \left(J_b(1) - K_b(1) \right) \chi_a(1) = \epsilon_a \chi_a(1) \quad (1.12)$$

ou

$$f(1) \chi_a(1) = \epsilon_a \chi_a(1) \quad (1.13)$$

onde $f(1)$ é o operador de Fock.

Mas ainda assim precisa-se resolver a Eq1.13. Por simplificação omite-se o spin (pode-se mostrar formalmente a validade dessa operação) e a Eq1.13 passa a

$$f(r_1) \psi_i(r_1) = \epsilon_i \psi_i(r_1) \quad (1.14)$$

As funções ψ_i podem ser expandidas num conjunto de K funções de base conhecidas $\phi_\mu(r)$, convertendo a equação diferencial num conjunto de equações algébricas resolvíveis por técnicas matriciais

$$\psi_i(r) = \sum_{\mu=1}^K C_{\mu i} \phi_{\mu}(r), \quad i=1,2,\dots,K \quad (1.15)$$

Comparando a equação acima e a Eq1.6, conclui-se que são os elementos de matriz $C_{\mu i}$ que devem ser determinados de modo a minimizar a energia para um conjunto de funções ϕ . Substituindo a Eq1.15 na Eq1.14 e usando o índice v ,

$$f_i(1) \sum_v C_{vi} \phi_v(1) = \epsilon_i \sum_v C_{vi} \phi_v(1) \quad (1.16)$$

multiplica-se a equação pela esquerda por $\phi_{\mu}^*(1)$ e integra-se,

$$\sum_v C_{vi} \int dr_1 \phi_{\mu}^*(1) f(1) \phi_v(1) = \epsilon_i \sum_v C_{vi} \int dr_1 \phi_{\mu}^*(1) \phi_v(1) \quad (1.17)$$

definindo

$$S_{\mu v} = \int dr_1 \phi_{\mu}^*(1) \phi_v(1) \quad (1.18)$$

$$F_{\mu v} = \int dr_1 \phi_{\mu}^*(1) f(1) \phi_v(1) \quad (1.19)$$

como sendo os elementos das matrizes de recobrimento e Fock, respectivamente, transforma-se a equação integro-diferencial de Hartree-Fock numa simples equação matricial :

$$\sum_v F_{\mu v} C_{vi} = \epsilon_i \sum_v S_{\mu v} C_{vi}, \quad i=1,2,\dots,K \quad (1.20)$$

que são as chamadas equações de Roothaan. Essas equações são comumente representadas por :

$$FC=SC\epsilon \quad (1.21)$$

Até este ponto, praticamente foi solucionado o problema de encontrar resultados aproximados da equação de Schrödinger. É necessário ainda esclarecer um ponto introduzido anteriormente e que é o tema central desta dissertação : “os conjuntos de funções de base” (Eq1.15). Existem dois tipos de funções de base normalmente usados em Quântica: funções tipo Slater (STO's)

e funções Gaussianas (GTO's). Uma função tipo Slater normalizada e centrada num núcleo A, representando um orbital 1s tem a expressão :

$$\phi_{1s}^{\text{Slater}}(\zeta, r-R_A) = (\zeta^3/\pi)^{1/2} \exp(-\zeta|r-R_A|) \quad (1.22)$$

onde ζ é o expoente da função. Já o mesmo orbital 1s representado por uma Gaussiana normalizada e centrada sobre o núcleo A,

$$\phi_{1s}^{\text{Gaussiana}}(\alpha, r-R_A) = (2\alpha/\pi)^{3/4} \exp(-\alpha|r-R_A|^2) \quad (1.23)$$

sendo α o expoente da Gaussiana. Na representação de orbitais p, d e assim por diante, tanto as funções tipo Slater quanto as Gaussianas possuem polinômios nos componentes de $|r-R_A|$. Uma Gaussiana normalizada por um fator N', por exemplo, passa a ter genericamente a seguinte forma em coordenadas cartesianas :

$$\phi^{\text{Gaussiana}}(\alpha, r-R_A) = N' (x-X_A)^k (y-Y_A)^l (z-Z_A)^m \exp(-\alpha|r-R_A|^2) \quad (1.24)$$

e neste caso o somatório "k+l+m" fornece o número quântico azimutal ou momento angular (s, p, etc).

Esses dois tipos de funções possuem diferenças entre si que determinam as vantagens e desvantagens de seu uso. Uma função Gaussiana apesar de não descrever bem o comportamento da função de onda quando $r=0$ (derivada se anula), ou r aumenta muito (a função cai bruscamente), permite o cálculo rápido e eficiente de integrais de dois elétrons. Um meio de contornar as deficiências de uma Gaussiana é a simulação de uma função tipo Slater através da combinação linear de funções Gaussianas (chamadas agora primitivas). Essa combinação recebe o nome de contração, e as novas funções geradas chamadas de contraídas,

$$\phi_{\mu}^{\text{contraída}}(r-R_A) = \sum_p d_{p\mu} \phi_p^{\text{primitiva}}(\alpha_{p\mu}, r-R_A) \quad (1.25)$$

os expoentes $\alpha_{p\mu}$ devem ser ajustados de modo a se produzir a melhor aproximação a um função tipo Slater de expoente ζ . Inicialmente o ajuste é feito em relação a $\zeta=1$, posteriormente generaliza-se a um valor ζ qualquer. É onde surge uma relação e escalonamento entre ζ e α ,

$$\frac{\zeta'}{\zeta} = \left[\frac{\alpha'}{\alpha} \right]^{1/2} = \eta \quad (1.26)$$

onde η é o fator de escalonamento. As funções gaussianas não precisam simular funções STO. O escalonamento pode ser introduzido naturalmente como um meio de ajustar várias funções simultaneamente pelos mesmos parâmetros.

O nível e forma de contração de Gaussianas determinam os diferentes conjuntos de funções de base encontrados na literatura.

Posteriormente Nakatsuji e colaboradores[2.16,2.17] sugeriram um procedimento adicional para o melhoramento de conjuntos de funções de base, baseado no “Teorema Eletrostático de Hellmann-Feynman”. Segundo esse teorema, a força W_A que age sobre um núcleo A, de coordenadas R_A , é definida como :

$$W_A = -\langle \Psi | \partial H / \partial R_A | \Psi \rangle - 2 \langle \Psi | H | \partial \Psi / \partial R_A \rangle \quad (1.27)$$

onde o primeiro termo ($=\partial E / \partial R_A$) é a força de Hellmann-Feynman, que se torna zero quando o núcleo se encontra nas coordenadas de equilíbrio. O segundo termo é associado a erros na função de onda. Como exemplo de erros pode-se citar :

a) O fato de uma função de onda não ser exata (função de base finita), ou estar longe do limite Hartree-Fock;

b) Normalmente os centros dos conjuntos de funções de base não são ajustados variacionalmente, são fixos e coincidentes com os centros dos núcleos a que estão associados.

Apesar das funções GTO se enquadrarem nas duas opções acima é possível fazer com que o segundo termo da Eq1.27 tenda a zero, através da inclusão das derivadas de todas as primitivas na função de base com respeito aos respectivos centros. Representando uma Gaussiana por “g(k,l,m)”, sua derivada com respeito ao próprio centro é :

$$g'(k,l,m) = ag(k+1,l,m) + bg(k-1,l,m) \quad (1.28)$$

sendo “a” e “b” coeficientes de normalização.

A seguir são apresentados os conceitos básicos do “Método da Coordenada Geradora”, que com a incorporação do Teorema de H-Feynman,

Eq1.27, e o fator de escalonamento, Eq1.26, é uma poderosa ferramenta na construção e aprimoramento de conjuntos de funções de base.

1.3 O Método da Coordenada Geradora

O Método da Coordenada Geradora (MCG) foi introduzido na década de 50 por Griffin, Hill e Wheeler[2.2,2.4] com o objetivo de tratar o movimento coletivo de núcleos atômicos em processos de Física Nuclear. Posteriormente na década de 70, com a correlação entre o MCG e a solução da equação de Schrödinger bem como as aplicações em diversas áreas da Física[2.4], é que o método ganhou abrangência e importância. Neste trabalho o MCG é aplicado à resolução variacional da equação de Schrödinger independente do tempo, mais especificamente, na definição de orbitais atômicos monoelétrônicos.

1.3.1 Formulação

Aqui apresenta-se a formulação para um átomo de $2n$ elétrons com camada fechada, por motivos de simplicidade. Na abordagem de átomos com camada aberta, a formulação pode ser facilmente estendida[2.4].

Escolhe-se as funções espaciais de um elétron para o sistema de $2n$ elétrons como :

$$\psi_i(1) = \int \phi_i(1, \alpha) f_i(\alpha) d\alpha, \quad i=1, \dots, n \quad (1.29)$$

onde as $\phi_i(1, \alpha)$ são as chamadas funções geradoras, e normalmente representadas por STO's ou GTO's; $f_i(\alpha)$ (a partir daqui, "f" não mais representa operador de Fock) são funções peso; e α é a coordenada geradora. A função de onda tentativa para o método variacional é escrita como um determinante de Slater onde os spin-orbitais têm a Eq1.29 como parte espacial,

$$\psi(1, 2, \dots, 2n) = \left| \psi_1(1) \bar{\psi}_1(2) \dots \psi_n(2n-1) \bar{\psi}_n(2n) \right| \quad (1.30)$$

enquanto a energia total é definida pelo funcional

$$E[f_i(\alpha)] = \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \quad (1.31)$$

Minimizando a energia total com respeito as funções peso, $f_i(\alpha)$, chega-se às equações de Griffin-Hill-Wheeler-Hartree-Fock (GHW-HF) :

$$\int [F(\alpha, \beta) - \epsilon_i S(\alpha, \beta)] f_i(\beta) d\beta = 0, \quad i=1,2,\dots,n \quad (1.32)$$

as integrais de recobrimento e Fock são, respectivamente,

$$S(\alpha, \beta) = \langle \phi_i(1, \alpha) | \phi_i(1, \beta) \rangle \quad (1.33)$$

$$F(\alpha, \beta) = h(\alpha, \beta) + \sum_{j=1}^n [2J_j(\alpha, \beta) - K_j(\alpha, \beta)] \quad (1.34)$$

onde

$$\begin{bmatrix} h(\alpha, \beta) \\ J_j(\alpha, \beta) \\ K_j(\alpha, \beta) \end{bmatrix} = \langle \phi_i(1, \alpha) | \begin{matrix} \hat{h}(1) \\ \hat{J}_j(1) \\ \hat{K}_j(1) \end{matrix} | \phi_i(1, \beta) \rangle \quad (1.35)$$

com os operadores $\hat{h}(1)$, $\hat{J}_j(1)$ e $\hat{K}_j(1)$ mantendo suas definições usuais (Eq1.9-1.11).

1.3.2 Discretização

As equações GHW-HF, Eq1.32, não são passíveis de solução analítica. Na prática estas equações são integradas numericamente através de uma técnica conhecida por Discretização Integral (DI)[2.2,2.3], que reduz a Eq1.32 para:

$$\sum_1^i [F(\alpha_k, \beta_l) - \epsilon_i S(\alpha_k, \beta_l)] \bar{f}_i(\beta_l) = 0 \quad (1.36)$$

onde $\bar{f}_i(\beta_i)$ são os valores discretos das funções peso, $f_i(\beta)$, e “j” o número de pontos de discretização. Na prática o processo de discretização leva às equações Hartree-Fock-Roothaan, em que os valores discretos $\bar{f}_i(\beta_i)$ são equivalentes aos coeficientes C_{vi} (o conjunto de coeficientes tende a se aproximar do conjunto de valores discretos da função peso quando $j \rightarrow \infty$) na Eq1.20.

Quando do tratamento de conjuntos de funções de tipo GTO, foi proposto em trabalhos anteriores a redefinição da coordenada geradora, que passou a ser rotulada por Ω , como segue,

$$\Omega_j = \ln \alpha_j \quad (1.37)$$

Com a rotulação percebeu-se uma similaridade na formulação com a técnica “even-tempered”[1.4], logo admitiu-se um espaçamento constante entre os valores Ω_i , e obviamente no espaçamento exponencial entre α_i ,

$$\Omega_j = \Omega_0 + j\Delta\Omega \quad (1.38)$$

$$\alpha_j^{(k)} = a_k \exp[j\Delta\Omega^{(k)}] \quad (1.39)$$

onde

$$a_k = \exp(\Omega_0^{(k)}) = \alpha_0^{(k)}, \quad k = s, p, d, \text{ etc.} \quad (1.40)$$

A seqüência geométrica definida pela Eq1.38 também pode ser definida pela relação,

$$\alpha_{j+1}^{(k)} = \frac{(\alpha_j^{(k)})^2}{\alpha_{j-1}^{(k)}} \quad (1.41)$$

uma vez que

$$\frac{(\alpha_j^{(k)})^2}{\alpha_{j-1}^{(k)}} = \frac{\{a_k \exp[(j-1)\Delta\Omega^{(k)}]\}^2}{a_k \exp[(j-2)\Delta\Omega^{(k)}]} = a_k \exp(j\Delta\Omega^{(k)}) = \alpha_{j+1}^{(k)} \quad (1.42)$$

CAPÍTULO II Os Objetivos

2.1 Histórico

Foram Mohallem e colaboradores que propuseram um método que minimizou os problemas de dependência linear na representação contínua do MCG, em outras palavras, integração numérica acurada (DI) da Eq1.32, ao invés da otimização dos parâmetros não lineares α [2.2]. Esta aproximação leva formalmente às equações Hartree-Fock-Roothaan, com a vantagem de permitir usar os códigos HF disponíveis.

A versão integral das equações Hartree-Fock (GHW-HF Eq1.32) foi então aplicada à obtenção de conjuntos de funções de base universais STO e GTO para os átomos H a Xe[2.3-2.5]. Desta aplicação, Mohallem e cols. mostraram que a integração numérica cuidadosa das equações GHW-HF podia gerar conjuntos de funções de base acurados para vários átomos[2.3], e determinando também o papel fundamental das funções peso na DI. O tratamento de pontos igualmente espaçados e re-rotulação do espaço da coordenada geradora, bem como a escolha dos parâmetros de discretização Ω_0 , $\Delta\Omega$ e j , os quais determinam o intervalo de discretização, surgiram e foram guiados pela inspeção visual do contorno da função peso.

Através da inspeção visual é verificado se a função peso apresenta comportamento suave e contínuo, além dos valores mínimos à esquerda e decaimento à direita. O caráter quadrado integrável indica o comportamento regular e contínuo da função, enquanto a tendência a zero nos extremos mostra claramente a faixa de integração relevante para a correta integração numérica das equações GHW-HF[2.5]. Outra característica observável é o número de nós que cresce proporcionalmente ao número quântico principal[2.6]. Como o processo de discretização (DI) leva às equações HF, onde os autovetores (C_{vi} na Eq1.20) são equivalentes aos valores discretos da função peso, a obtenção desta função na prática (e de modo aproximado realmente) se dá por um gráfico " $f(\alpha)$ " ($=C_{vi}$) versus " $\ln(\alpha)$ " ($=\Omega$). Utilizando-se programas computacionais conhecidos (GAMESS[5.2] e Gaussian[5.1] como exemplos) determina-se a função de onda e os coeficientes, autovetores, que multiplicam as funções de base. No MCG os conjuntos de funções de base estão descontraídos, logo cada coeficiente está associado a um expoente α_j de uma função gaussiana.

Assinala-se os coeficientes no gráfico “ $f(\alpha) \times \ln(\alpha)$ ” e posteriormente ajusta-se (o grau de) uma curva polinomial de modo a se obter a melhor aproximação/representação da função peso.

Definida a extrema importância da função peso como critério de avaliação da qualidade do conjunto de funções de base, Mohallem e cols. seguiram na aplicação do MCG a outros sistemas e situações. Curiosos na possibilidade da aplicação do MCG a cálculos pós-HF, Trsic e col. resolveram investigar a transformada integral de orbitais naturais expandidos por gaussianas. Conseguiram mostrar que os orbitais atômicos naturais apresentam um caráter contínuo quando expandidos num conjunto de funções gaussianas selecionadas via discretização integral[2.7]. Num trabalho seguinte o MCG foi estendido a sistemas moleculares. Foram estudados os estados fundamentais de três espécies diatômicas: H_2 , LiH e Li_2 . Dos resultados obtidos Mohallem e cols. observaram que na aplicação do MCG a sistemas moleculares, valores de energia mais acurados são possíveis somente com a inclusão de funções de polarização e que as funções peso refletem o átomo no ambiente molecular[2.8]. Este fato é muito importante por abrir a perspectiva da aplicação do MCG a sistemas químicos em solução, ou seja, a possibilidade das funções peso refletirem o soluto no ambiente do solvente.

Posteriormente Custódio e cols., também envolvidos no desenvolvimento de bases universais, testaram o uso do método SIMPLEX[2.10,2.11] como procedimento de otimização dos parâmetros $\Omega_0^{(k)}$ e $\Delta\Omega^{(k)}$ [2.11,2.12]. Ao invés de definir $\Omega_0^{(k)}$ através de cálculos atômicos e reotimizar $\Delta\Omega^{(k)}$ para as diferentes simetrias simultaneamente, optou-se pela otimização da malha universal usando critério estatístico, a soma dos quadrados dos desvios da energia total. A análise das bases otimizadas mostrou que as malhas obtidas pelo critério de energia total mínima são acuradas com respeito a energia, mas deficientes na descrição de propriedades atômicas relacionadas a região de valência. Se o valor de $\Omega_0^{(k)}$ é alterado e $\Delta\Omega^{(k)}$ reotimizado produzindo uma melhor descrição da função peso e das propriedades atômicas, a energia acaba sofrendo perda em seu valor. Além disso, essas bases universais desenvolvidas em cálculos atômicos, quando transferidas de átomos para moléculas, não se apresentam adequadas nos cálculos moleculares.

Dos trabalhos descritos acima detectou-se, na aplicação do MCG à cálculos moleculares, a necessidade da inclusão de funções de polarização e da adoção de outro critério de avaliação da qualidade da função de onda, além do comportamento da função peso e energia total mínima, para a obtenção de valores de energia mais acurados e descrições melhoradas de outras propriedades eletrônicas que não só energia total. A inclusão de funções de

polarização via Eq1.39 requer a determinação de parâmetros de discretização adicionais. Pode-se, por exemplo, definir um número arbitrário de primitivas e então otimizar $\Omega_0^{(k)}$ e $\Delta\Omega^{(k)}$. Mas surgem questões, que se estendem também às outras malhas : qual o custo computacional na determinação de $\Omega_0^{(k)}$ e $\Delta\Omega^{(k)}$? qual o número razoável de primitivas na malha? Sabe-se que uma função de onda bem comportada deve tender a zero nos valores extremos de $\ln(\alpha)$, que qualquer desvio desse comportamento sugere que a função de onda precisa ser melhorada pela inclusão de mais primitivas, seja na região de valência ou interna. O critério de energia total mínima é um grande auxílio na inclusão de expoentes que geram valores altos de $\ln(\alpha)$ (região interna), mas falha no corte desses mesmos valores e no tratamento de expoentes mais difusos.

Custódio e cols.[2.13,2.14] encontraram no “Teorema de Hellmann-Feynman” o procedimento para adição de funções de polarização e o novo critério de avaliação da qualidade da função de onda. A adoção deste teorema mudou significativamente todo o processo de desenvolvimento e aprimoramento de conjuntos de funções de base pelo MCG. Segundo a Eq1.27, a força que age sobre um núcleo é composta por dois termos, o primeiro que representa a força de Hellmann-Feynman e o segundo representando erros na função de onda. Se o sistema foi otimizado de modo a atingir a geometria de equilíbrio, automaticamente assume-se que a força de H-Feynman foi anulada. Como a garantia da qualidade da função de onda é que na geometria de equilíbrio a força sobre o núcleo seja zero, ou bem próximo disso, segue que o segundo termo da Eq1.27 deve satisfazer esse requisito. Recorre-se à Eq1.28, ou seja, a inclusão das primeiras derivadas das funções de base para tentar minimizar os erros na função de onda. Mas Custódio e cols. perceberam que ao invés de iniciar com uma base completa, contendo funções de várias simetrias (s, p, etc), e adicionar as derivadas (p, d+s, etc), é suficiente apenas a malha tipo “s”, a partir da qual se inclui a primeira derivada, malha “p”, e assim por diante. Também não se faz necessária a inclusão de todos os expoentes na derivada; apenas aqueles relevantes para a satisfação da descrição da função peso, da energia total e campo elétrico sobre núcleo atômico mínimos. O campo elétrico sobre um núcleo é usado como variável de avaliação pois o seu valor multiplicado pela carga nuclear fornece a força que age sobre esse núcleo. Pelo acompanhamento do campo elétrico, a malha s também fica passível a correções pela adição de expoentes mais difusos.

O Teorema de Hellmann-Feynman ampliou, sem dúvida nenhuma, as potencialidades da aplicação do MCG no melhoramento de funções de base. Principalmente pela perspectiva de utilização do MCG por pesquisadores, os quais por diversos motivos não estão envolvidos no desenvolvimento de

funções de base, mas que podem melhorar bases convencionais de acordo com suas necessidades. As bases convencionais, desde que descontraídas, podem ser submetidas normalmente ao MCG. Porém requer-se especial cuidado nesse processo, pois a descontração dessas bases pode gerar problemas de dependência linear. Tais problemas surgem da presença de gaussianas primitivas com expoentes similares as quais perturbam a função peso produzindo oscilações e descrição incorreta[2.15]. Logo, as bases necessitarão de um préprocessamento visando eliminar os efeitos dos expoentes similares. Pode-se transformar os expoentes para o espaço logarítmico e remover uma ou mais primitivas com expoentes similares mantendo aquela com maior espaçamento entre vizinhas. No espaço logarítmico a identificação de expoentes similares é extremamente facilitada. Outra possibilidade é manter contraídas as funções relativas ao caroço do átomo e descontraídas as relativas aos orbitais de valência, os quais estão frequentemente associados a efeitos químicos. Este procedimento foi testado mostrando-se não alterar significativamente as funções peso[2.15]. Uma terceira alternativa, também atraente, é a conversão da malha descontraída numa sequência geométrica como segue:

$$\alpha_j = \alpha_0 \beta^j, \quad j=1,2,\dots,(q-2) \quad (2.1)$$

onde “q” é o número de expoentes da malha descontraída. A Eq2.1 é totalmente equivalente a Eq1.39, pois :

$$\beta = \exp[\Delta\Omega] \quad (2.2)$$

o que garante o espaçamento constante entre os expoentes no espaço logarítmico. Os expoentes extremos α_0 e α_{q-1} são preservados inalterados, enquanto os demais expoentes neste intervalo são substituídos pelos oriundos da Eq2.1.

Nota-se nesse processo evolutivo que o Método da Coordenada Geradora se tornou uma ferramenta poderosa. Por ser um processo evolutivo ainda há muito o que ser aperfeiçoado, mas dois pontos frágeis do método merecem atenção. O primeiro está relacionado aos valores acurados de energia total que são diretamente proporcionais ao número de primitivas das bases. As bases desenvolvidas e/ou modificadas de acordo com o MCG tendem a ficar muito extensas. Em cálculos atômicos o número muito grande de primitivas não é empecilho. Mas quando se trata de cálculos moleculares o problema passa a

ser preocupante à medida que o número de átomos aumenta, podendo inviabilizar o estudo. O uso do bom senso permite que se opere bases com número de primitivas compatível com o sistema molecular e recurso computacional disponível; e capaz de gerar valores de energia total, bem como outras propriedades eletrônicas, razoáveis.

O segundo ponto frágil diz respeito ao Teorema de H-Feynman. Quando a malha s , através de suas derivadas, é a geratriz das demais malhas (p , d , etc), em outras palavras, são criadas malhas de diferentes simetrias com expoentes em comum, ocorre uma perda na flexibilidade variacional das funções de base. Essa perda de flexibilidade pode acarretar num aumento da energia total do sistema. Indaga-se portanto, como proceder para recuperar, mesmo que parcialmente, a flexibilidade variacional. Uma sugestão é o re-escalamento dos expoentes das malhas segundo a Eq1.26. No re-escalamento o que se busca é ajustar o fator de escalonamento (η), inicialmente igual a um, de modo a minimizar a energia total. Naturalmente opta-se por ajustar um fator para toda base, um único valor afetando todos os expoentes de todas as malhas simultaneamente. Esse procedimento vai permitir a minimização, mas se a idéia é recuperar a flexibilidade variacional das malhas, pode-se propor o ajuste de valores distintos de η para cada malha da base (η_s , η_p , η_d , etc). Em qualquer dos dois casos o intuito do ajuste do fator de escalonamento, η , é funcionar como uma espécie de “ajuste fino” da base após aplicação do Teorema de Hellmann-Feynman.

2.2 Objetivos

Considerando-se as potencialidades do Método da Coordenada Geradora e as implementações que o mesmo necessita, é que finalmente apresenta-se os objetivos deste trabalho de Dissertação de Mestrado. Com a preocupação em mente de tentar recuperar a flexibilidade variacional, perdida na aplicação do Teorema de Hellmann-Feynman, propôs-se primordialmente avaliar os efeitos causados a função de onda pela introdução do escalonamento de funções de base. Buscou-se determinar também qual o procedimento mais adequado: o ajuste de apenas um fator de escalonamento ou o de valores distintos para cada malha da base. Simultaneamente à avaliação do escalonamento, voltou-se a atenção para o tratamento de conjuntos de bases convencionais. Como tais bases normalmente necessitam ser descontraídas para aplicação do MCG, verificou-se a validade da conversão das malhas descontraídas em sequências geométricas. Todos os pontos apresentados compõe o objetivo principal do

trabalho : obter uma técnica simples e confiável de melhoramento de conjuntos de funções de base convencionais.

Outro aspecto abordado foi a análise das funções peso geradas por um Hamiltoniano perturbado. Neste trabalho a perturbação representou o efeito de solvente descrito matematicamente pelo Campo de Reação Auto Consistente. A meta desse estudo foi verificar a viabilidade da aplicação do MCG a sistemas em solução, em outras palavras, verificar a validade do uso dos conjuntos de funções de base melhorados segundo o MCG modificado em cálculos incluindo o SCRF. Posteriormente serão descritos detalhadamente todos os aspectos envolvendo a perturbação do solvente.

2.3 Filosofia de Trabalho

Considerando-se os objetivos descritos acima, dividiu-se o trabalho em três partes :

a) aprimoramentos ao MCG - onde foi escolhido um sistema químico, o radical OH, sobre o qual testou-se todas as correções e implementações propostas ao MCG, de modo a torná-lo facilmente aplicável no aperfeiçoamento de funções de base. Escolheu-se, segundo motivos apresentados no capítulo seguinte, a base 3-21G para o estudo em questão.

b) aplicações a outros sistemas - tendo sido determinado um conjunto de regras para o melhoramento de funções de base, aplicou-se em seguida esse mesmo conjunto de regras a outros sistemas químicos. Uma vez que o desenvolvimento foi realizado sobre o radical OH, necessitava-se verificar se ocorreu contaminação das características deste radical no MCG (analogamente, seria uma "parametrização" do MCG para estudo do OH). Os sistemas investigados, mantendo-se a mesma base 3-21G, foram hidretos contendo os elementos : S, Se, F, Cl, Br.

c) estudo do SCRF - nesta última parte do trabalho verificou-se o efeito do Campo de Reação Auto Consistente (SCRF) sobre as funções peso obtidas a partir das bases modificadas para os hidretos mencionados anteriormente.

CAPÍTULO III Aprimoramentos ao MCG

3.1 A Escolha do Sistema Químico

Nesta primeira fase do trabalho o objetivo era aperfeiçoar o MCG, logo necessitava-se escolher, cuidadosamente, o sistema químico que iria guiar todo o desenvolvimento. Não convinha escolher qualquer sistema diante do esforço requerido pelo processo de aperfeiçoamento. Esse sistema deveria ser simples e bem conhecido. Simples ao possuir um número pequeno de núcleos e elétrons, adequado a um número razoável de funções de base e um custo computacional relativamente baixo. Esses requisitos de uma molécula diatômica contendo elementos dos dois primeiros períodos da tabela periódica seria a escolha mais apropriada. Mas qual molécula diatômica? Precisava-se de uma diatômica conhecida, ou seja, um composto intensivamente estudado tanto a nível experimental quanto teórico, com uma gama ampla de referências a seu respeito na literatura. Foi daí que optou-se pelo radical OH, um composto com estruturas eletrônica e molecular, e constantes espectroscópicas bem determinadas.

A observação do espectro do radical OH através de radiotelescópio, tornou este composto de grande importância na Astronomia. Este radical é encontrado em cometas, gases e nuvens no meio interestelar e até mesmo na atmosfera de algumas estrelas [4.1,4.2]. O radical OH tem sua importância também na química da atmosfera terrestre, onde é produzido através da reação de átomos de Hidrogênio e moléculas de ozônio, segundo o esquema [4.1,4.2,4.7],



De uma maneira geral, os estudos experimental e teórico se concentraram na investigação dos espectros de absorção e emissão, e do processo de fotodissociação do radical OH (cujo estado eletrônico fundamental é $1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi^3$ ou $(1s\sigma)^2 (2s\sigma)^2 (2p\sigma)^2 (2p\pi)^3 \ ^2\Pi$ [4.7]).

3.2 A Escolha da Base

Anteriormente a escolha do radical OH para estudo neste trabalho, foram realizados alguns cálculos visando avaliar o efeito do fator de escalonamento sobre bases modificadas segundo o MCG. Esses testes iniciais foram aplicados às bases de Huzinaga-Dunning (HD) sobre moléculas diatômicas homonucleares contendo os elementos : H, C, N, O [2.18]. As bases, descontraídas, foram expandidas conforme a Eq1.41 e em seguida sofreram re-escalonamento. Nesse caso foi aplicado um único parâmetro de escalonamento (η) para todos os expoentes das bases. Um resumo dos resultados encontra-se na Tab3.1

Tabela 3.1 - Aprimoramento da base HD para os elementos H, C, N, O em suas moléculas diatômicas no estado fundamental. Valores de Energia Total, E, e Campo Elétrico sobre núcleo, C, obtidos em cálculo Hartree-Fock para base HD descontraída, *original*, e base HD modificada segundo o MCG, *aprimorada* (ver apêndice).

Molécula	Base	E (hartree)	C (u.a.)
H ₂	original	-1.1266813	0.0769010
	aprimorada	-1.1331420	0.0004333
C ₂	original	-75.363801	0.0579830
	aprimorada	-75.398136	0.0002320
N ₂	original	-108.892464	0.1621220
	aprimorada	-108.977761	0.0041060
O ₂	original	-149.599476	0.1433570
	aprimorada	-149.673716	0.0035130

Nesses testes, o interesse estava única e exclusivamente em melhorar as bases sem qualquer preocupação em comparar os resultados com dados experimentais. Os resultados da Tab3.1 mostram uma melhora na energia na ordem de centésimos de hartree confirmando a boa qualidade das bases HD em relação a energia total. Entretanto, na mesma Tab3.1, verifica-se que o campo elétrico foi melhorado expressivamente.

As crescentes potencialidades do método, bem como novos ajustes eram evidentes. Porém a continuidade do desenvolvimento do MCG utilizando as bases HD era inviável. As bases HD são relativamente extensas, isto é, possuem um grande número de expoentes em suas malhas, e tendem a ser aumentadas após o remodelamento. Isso dificulta em muito o tratamento de átomos de outros períodos da tabela periódica. Para contornar o problema foi necessária a escolha de bases de dimensões mais moderadas e bastante testadas

[1.3], como por exemplo : 3-21G. A opção pelas bases 3-21G se deu por um fator decisivo : dentro de programas de cálculo como GAMESS93 [5.2], é a base definida para o maior número de elementos da tabela periódica.

3.3 Metodologia

Ao contrário dos cálculos para base HD, procurou-se no caso da base 3-21G comparar os resultados com dados experimentais, comprimento de ligação de equilíbrio e configuração eletrônica, e com resultados de outra base, ccdz. A base “correlation consistent” double zeta de Dunning, ccdz, foi concebida para gerar resultados acurados em cálculos incluindo efeitos de correlação [1.5]. É uma base um pouco mais sofisticada quando comparada à base HD.

Para iniciar o processo de aprimoramento de base sobre o radical OH, tomou-se a base 3-21G para os átomos O e H e desconstruiu-se todas as malhas em suas respectivas primitivas. Verificou-se a presença de expoentes similares na malha s, os quais podem causar dependência linear, e adotou-se duas posturas. Na primeira, simplesmente removeu-se expoentes procurando manter aqueles com maior espaçamento entre vizinhos. Na segunda, ao invés de remover alguns expoentes, removeu-se todos com exceção do primeiro e último transformando-se toda a malha numa sequência geométrica, Eq2.1, e mantendo-se o número de expoentes da malha original. Essas correções para evitar dependência linear são aplicadas somente a malha s, porque as demais malhas (p, d, etc), de acordo com o Teorema de Hellmann-Feynman, são reconstruídas a partir dela. Os resultados obtidos das duas vertentes determinaram o melhor procedimento a ser incorporado ao MCG.

Revolvendo a Eq1.28, percebe-se que a derivada de funções gaussianas s gera funções p, a derivada de funções p gera funções d + s, e assim sucessivamente. A fim de evitar problemas de dependência linear, onde derivadas acabam gerando funções já existentes (derivadas de p gerando funções s), despreza-se o segundo termo da Eq1.28, que gera funções com número quântico azimutal menor que a da função derivada. Sendo assim toma-se a base e elimina-se todas as malhas exceto a malha s. Constrói-se nova malha p com os mesmos expoentes da malha s. Para poupar tempo e reduzir custos computacionais, uma boa aproximação a nova malha é obtida alocando-se o mesmo número de expoentes da malha p original, e na medida do possível expoentes na mesma ordem de grandeza. Usa-se o mesmo raciocínio para as malhas subsequentes.

O passo seguinte refere-se ao corte de expoentes e adição de funções difusas e de polarização, visando corrigir a descrição da função peso, e a minimização da energia total e do campo elétrico sobre núcleos. Traça-se funções peso de alguns orbitais (os ocupados de maior energia são os mais importantes) sobre cada átomo. Pela inspeção visual do contorno das funções peso e dos valores de energia total e campo elétrico, julga-se a necessidade de inclusão ou corte (quando não há contribuição significativa na minimização da energia e do campo) de expoentes. Em caso positivo, retoma-se o cálculo Hartree-Fock repetindo o procedimento até a obtenção de resultados satisfatórios (critério do pesquisador). Em detrimento de bases modificadas de extensão moderada, é possível interromper a inclusão de novos expoentes.

O último passo é corrigir a região mais interna, próxima ao núcleo, e tentar recuperar a flexibilidade variacional. Isso é feito através do re-escalamento de expoentes, Eq1.26. Nos cálculos com a base HD, aplicou-se um único parâmetro de escalonamento, η , para todas as malhas da base. Mas de acordo com o enunciado no capítulo anterior, existe a possibilidade de aplicação de valores distintos de η , ou seja, um para cada malha da base (η_s , η_p , η_d , etc). Neste trabalho de Dissertação de Mestrado aplicou-se, paralela e simultaneamente, as duas alternativas para então averiguar qual a mais efetiva na recuperação da flexibilidade variacional. No ajuste de valores distintos de η , primeiro determina-se simultaneamente os valores η_s sobre as malhas s de cada átomo, respectivamente. Determina-se a geometria de equilíbrio em cálculo Hartree-Fock com as malhas s re-escaladas. Repete-se o procedimento na determinação dos valores η_p sobre as malhas p, e na sequência para as malhas d e etc. No escalonamento, se é aplicado um parâmetro η , toma-se o expoente de menor valor dentre todos os expoentes da base, fixa-se seu valor ($\eta=1$) e escalona-se os demais expoentes. Essa medida é necessária pois todos os expoentes poderiam ser escalonados de modo a passar a representar a região interna, próxima ao núcleo. Isso provém do fato dos expoentes de menor valor que representam a região mais externa, de valência, contribuírem muito pouco na minimização de energia, ao contrário dos expoentes de maior valor que representam a região próxima ao núcleo. No escalonamento com vários parâmetros η , fixa-se o menor dos expoentes na malha s, e caso exista dentre os menores expoentes das outras malhas algum que seja menor ou igual ao menor da malha s, esses serão também fixados.

Todos os cálculos acima descritos foram realizados com os pacotes GAMESS93 [5.2] e Gaussian92 [5.1].

3.4 Resultados

De acordo com a metodologia descrita na seção anterior, apresenta-se agora os resultados obtidos na modificação da base 3-21G para os átomos constituintes do radical OH. Esta fase está dividida, cronologicamente, em três ensaios. Os dois primeiros ensaios possuem diferença apenas na correção da base após a descontração. No primeiro ensaio retirou-se alguns expoentes similares, enquanto no segundo ocorreu a transformação em uma sequência geométrica. No último ensaio avalia-se a consistência da base modificada.

Convém esclarecer a nomenclatura adotada para a base 3-21G segundo a etapa de modificação. Designou-se “3-21G-HF” (Hellmann-Feynman) à base 3-21G que foi descontraída e sofreu a aplicação do teorema de Hellmann-Feynman, a malha s foi poupada e as demais reconstruídas a partir da primeira, assim como a inclusão de funções difusas e de polarização. A base 3-21G-HF foi então escalonada. Na aplicação de um único parâmetro sobre todas as primitivas obteve-se a base “3-21G-escl.” (escalonada), já na aplicação de diferentes parâmetros obteve-se a base “3-21G-escl.parcial” (escalonada parcialmente).

Pelo fato do radical OH no estado eletrônico fundamental apresentar multiplicidade eletrônica igual a dois, dublete, realizou-se cálculos em nível Hartree-Fock irrestrito (UHF). Na Tab3.2 listou-se os valores de energia total, E, e campo elétrico sobre cada núcleo, C, obtidos para a base 3-21G em cada etapa de sua modificação.

Tabela 3.2 - Modificação da base 3-21G para os átomos Oxigênio e Hidrogênio sobre o radical OH no estado fundamental.

Base	E (hartree)	C (u.a.)
3-21G descontraída ^(a)	-74.828180	0.156100/O 0.035113/H
3-21G-HF ^(b)	-74.937828	0.074067/O 0.048110/H
3-21G-escl.	-75.097031	0.032019/O 0.018923/H
3-21G-escl.parcial	-75.041200	0.020778/O 0.029240/H

(a) base (6s,3p)/O e (3s,1p)/H.; (b) base (8s,5p,2d)/O e (6s,2p)/H.

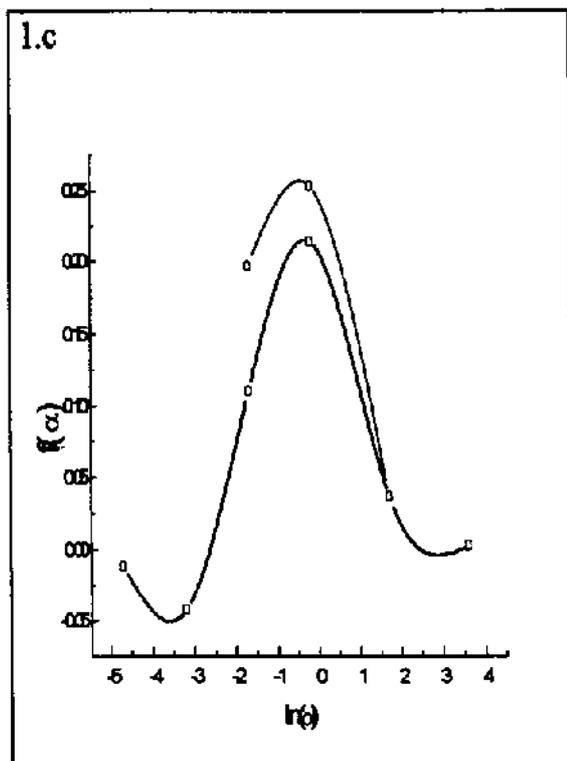
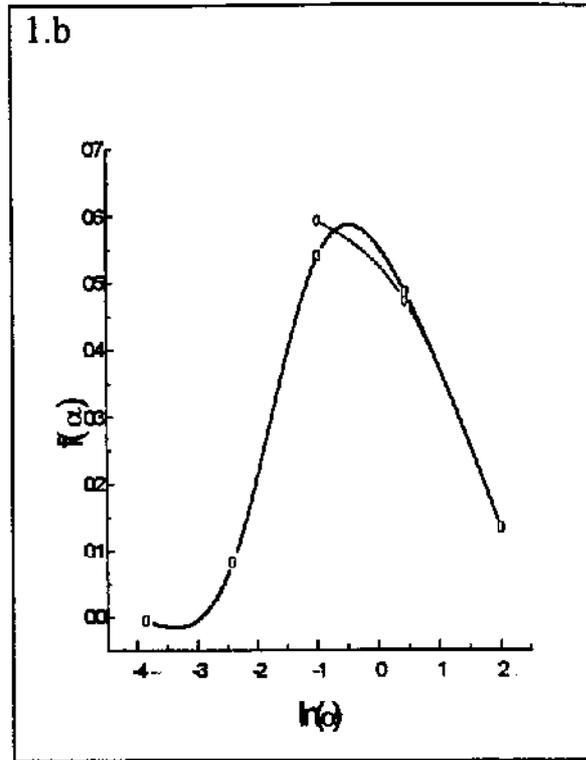
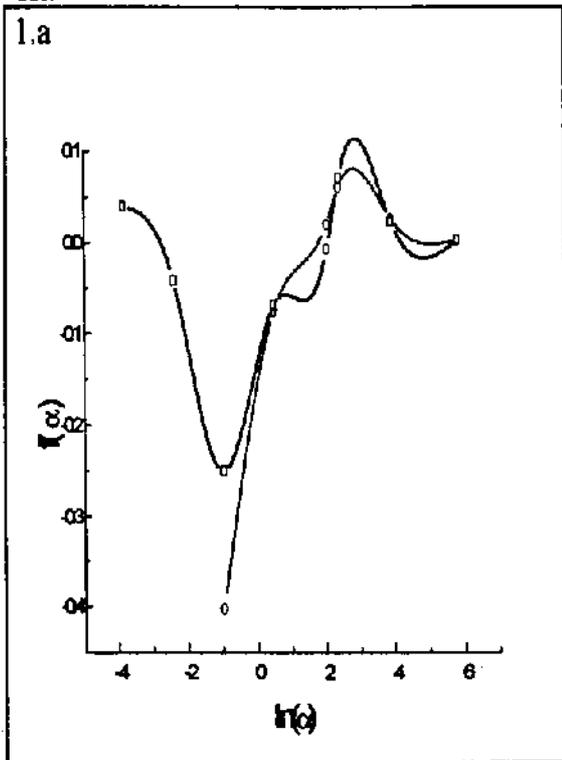
Nos cálculos realizados para a base HD, Tab3.1, percebeu-se que não houve mudança significativa no valor da energia total. Discutiu-se que esse

resultado era devido a boa qualidade da base HD. No caso da base 3-21G, na tabela acima, percebe-se melhora significativa na energia total, na ordem de décimos de hartree, e no campo elétrico sobre o Oxigênio. O campo elétrico sobre o Hidrogênio praticamente não sofre alteração, mas como o objetivo é a minimização da força que age sobre o núcleo, o campo sobre o Oxigênio será multiplicado por oito e o do Hidrogênio por um; a variação líquida global é drástica e satisfatória. No momento em que a base 3-21G-HF foi escalonada, surgiram resultados interessantes. Esperava-se que a energia total calculada para a base 3-21G-escl.parcial fosse menor que a calculada para a base 3-21G-escl., visto que a primeira teria maior flexibilidade para ajustar-se que a última. Mas esse resultado foi um primeiro indício de que a remoção de alguns expoentes a fim de evitar problemas de dependência linear, após a descontração da base 3-21G, não era o método mais adequado de resolução do problema.

Na preparação das bases 3-21G-HF usou-se um artifício não mencionado anteriormente. Ao invés da modificação das bases 3-21G para cada átomo ter sido realizada totalmente sobre o radical OH, obteve-se um “protótipo das bases 3-21G-HF obtidas em cálculos sobre as moléculas diatômicas homonucleares de cada átomo, respectivamente, O₂ e H₂. Depois o protótipo das bases foi finalmente lapidado sobre o radical OH, obtendo-se então as bases 3-21G-HF. Esse artifício simplifica (é gerada uma base voltada para ambiente molecular. É uma aproximação mais adequada que a base desenvolvida sobre sistema atômico) e reduz custos e tempo do processo.

Na Fig3.1 compara-se as funções peso obtidas com as bases 3-21G descontraídas e 3-21G-HF. Na realidade o que se está observando na Fig3.1 são os orbitais atômicos no ambiente molecular, e não os orbitais moleculares. Na Fig3.1.a, por exemplo, observa-se um orbital tipo s do Oxigênio no ambiente molecular. Na Fig3.1.b observa-se um orbital tipo p do Oxigênio, e Fig3.1.c orbital tipo s do Hidrogênio. Assim é possível a correção das bases para cada átomo no ambiente molecular.

Figura 3.1 - Funções peso comparando as bases 3-21G descontráida e 3-21G-HF sobre o radical OH.



Nos três gráficos, (O) representa a base 3-21G descontráida e (□) a base 3-21G-HF. $f(\alpha)$ é a função peso e os pontos assinalados correspondem a valores discretos de $f(\alpha)$, ou seja, os autovetores do cálculo Hartree-Fock.

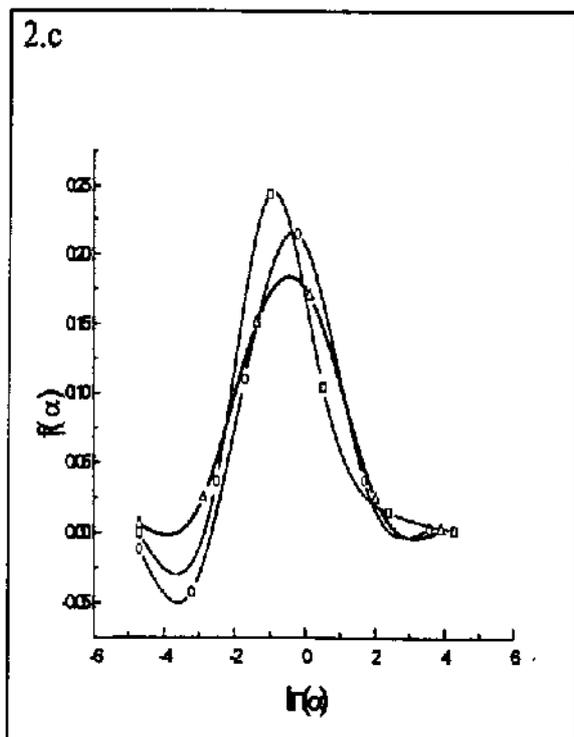
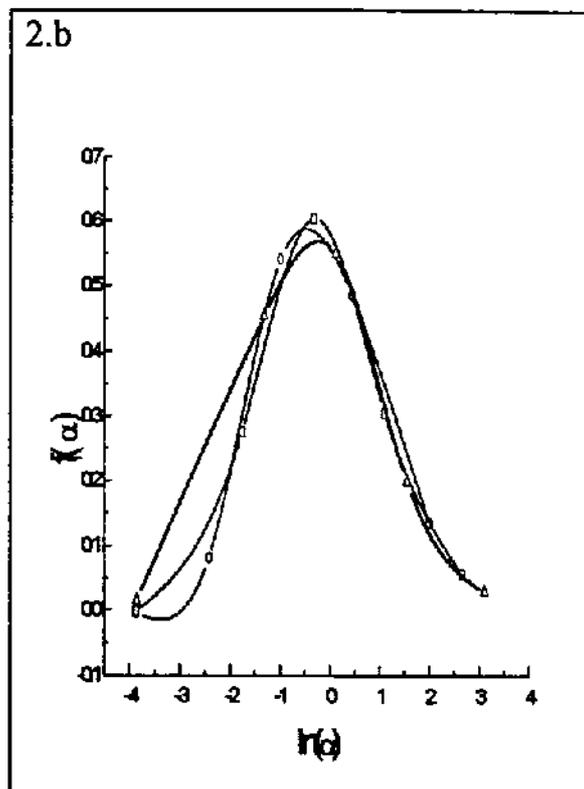
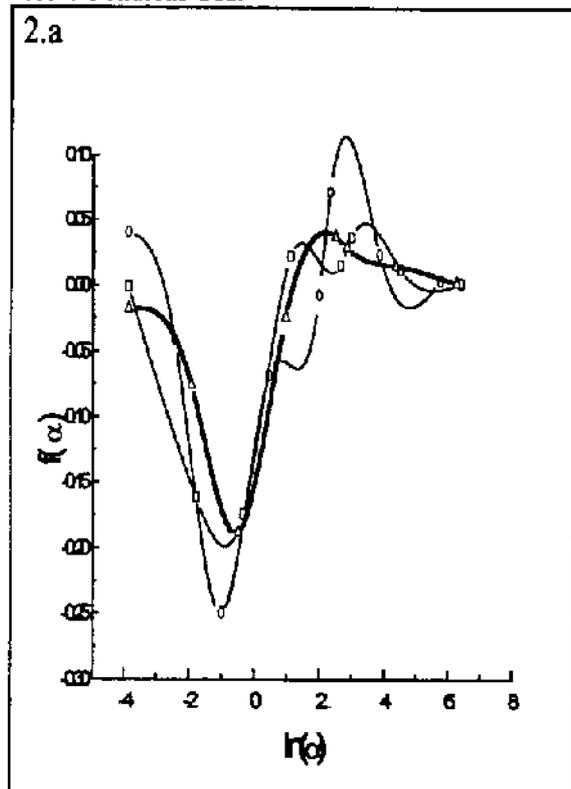
(1.a) funções peso para o orbital 3σ sobre o Oxigênio (autovetores relativos a malha s).
 (1.b) funções peso para o orbital π sobre o Oxigênio (autovetores relativos a malha p).
 (1.c) orbital 3σ sobre Hidrogênio.

Nos gráficos percebe-se que as bases 3-21G não descrevem corretamente a região de valência ($\ln(\alpha) < 0$), as funções peso não apresentam o comportamento convergente a zero à medida que $\ln(\alpha)$ diminui. Com a inclusão de funções difusas e de polarização, bases 3-21G-HF, atinge-se o comportamento convergente a zero nos extremos das funções peso. As bases 3-21G-HF são posteriormente escalonadas, obtendo-se 3-21G-escl. e 3-21G-escl.parcial, e as funções peso obtidas, Fig3.2, comparadas às bases não escalonadas. As funções peso para todas as bases, escalonadas e não escalonadas, apresentam as mesmas descrições e comportamento. Esse resultado por um lado é bom porque mostra que a minimização dos erros associados às funções de onda (Teorema de Hellmann-Feynman) não foi comprometida com o escalonamento. Por outro lado não foi possível identificar deficiências entre os dois tipos de escalonamento que pudessem contribuir na escolha de um dos dois.

Ainda avaliando o quanto a base 3-21G foi melhorada, curvas de potencial para as bases 3-21G, 3-21G-escl.parcial e ccdz foram traçadas. No gráfico, Fig3.3, fica mais evidente a diferença entre as bases 3-21G e ccdz, e a maneira pela qual o MCG melhorou a base 3-21G. A diferença de energia entre as bases 3-21G-escl.parcial e ccdz é grande, nesse ponto questiona-se por que bases relativamente parecidas (ccdz descontráida : (10s,5p,2d)/O e (5s,2p)/H) estariam gerando tamanha diferença. Imaginou-se que a resposta estaria no espaçamento entre os expoentes.

Se o espaçamento não uniforme entre os expoentes das bases 3-21G era o responsável pela diferença de energia total entre esta base e as bases ccdz, precisava-se comprovar esta suspeita. Retomou-se todo o processo de modificação de bases, em outras palavras, gerar novamente as bases 3-21G-HF e as bases escalonadas. A diferença para os cálculos anteriores estava no passo seguinte a descontração de base. Não removeu-se apenas alguns expoentes similares, mas sim todos aqueles entre o menor e maior expoentes. Em seguida “uniformizou-se” as malhas s, ou seja, as malhas foram transformadas em seqüências geométricas (espaçamento constante em $\ln(\alpha)$). Mantendo-se o mesmo número de expoentes da malha s original, utilizou-se a Eq2.1 no preenchimento da malha. Com as malhas uniformizadas o processo seguiu conforme o descrito na seção anterior.

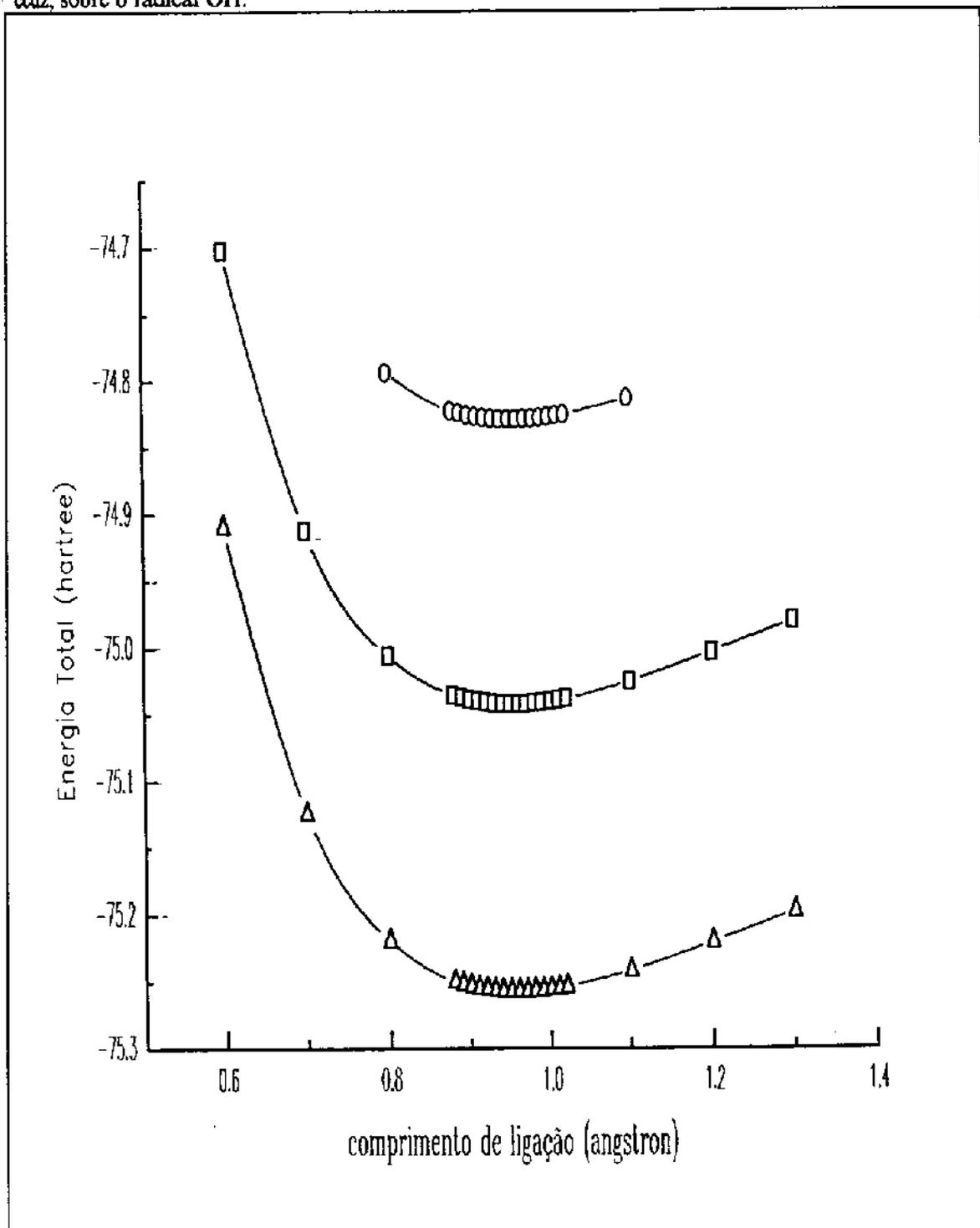
Figura 3.2 - Funções peso comparando as bases 3-21G-HF, 3-21G-escl. e 3-21G-escl.parcial sobre o radical OH.



Nos gráficos (O) representa a base 3-21G-HF, (□) representa a base 3-21G-escl. e (Δ) a base 3-21G-escl.parcial.

(2.a) funções peso do orbital 3σ sobre Oxigênio. (2.b) funções peso do orbital π sobre Oxigênio. (2.c) funções peso do orbital 3σ sobre Hidrogênio.

Figura 3.3 - Curvas de potencial comparando as bases 3-21G descontraida, 3-21G-escl.parcial e ccdz, sobre o radical OH.



(○) representa 3-21G, (□) 3-21G-escl.parcial e (△) ccdz.

Tabela 3.3 - Modificação da base 3-21G, com uniformização de expoentes, para os átomos Oxigênio e Hidrogênio sobre o radical OH no estado fundamental.

Base	E (hartree)	C (u.a.)
3-21G descontráida	-74.828180	0.156100/O 0.035113/H
3-21G-HF	-74.950315	0.095261/O 0.036969/H
3-21G-escl.	-75.201461	0.028134/O 0.051111/H
3-21G-escl.parcial ^a	-75.211085	0.038850/O 0.027258/H
ccd ^b	-75.256221	0.036669/O 0.032559/H

(a) base (8s,5p,2d)/O e (5s,2p)/H. Ver apêndice A.6

(b) base (10s,5p,2d)/O e (5s,2p)/H. Ver apêndice A.5

Os resultados com as novas bases modificadas encontram-se na Tab3.3, de onde é possível destacar algumas informações importantes. A energia total para a base 3-21G-HF praticamente não sofreu alteração, ao contrário das bases escalonadas que sofreram reduções significativas aproximando-se muito ao valor de energia para a base ccdz. A base 3-21G-escl.parcial apresenta um valor de energia menor que o da base 3-21G-escl., como esperado, e campo elétrico sobre os núcleos similar ao obtido com ccdz. Isso talvez sugira que os erros associados a função sejam menores para 3-21G-escl.parcial do que para ccdz. A redução da energia total para as bases escalonadas pode ser observada também na Fig3.4, enquanto na Fig3.5 percebe-se que as funções peso apresentam um comportamento bem mais suave que na Fig3.2.

O escalonamento com valores distintos de η para cada malha ("parcial"), aparentemente se configurou na melhor técnica. Um reforço a essa conclusão está na Fig3.5, onde as funções peso para as bases 3-21G-escl.parcial apresentam um comportamento mais suave e a função peso para a base 3-21G-escl. na Fig3.5.a apresenta comportamento divergente na região de valência.

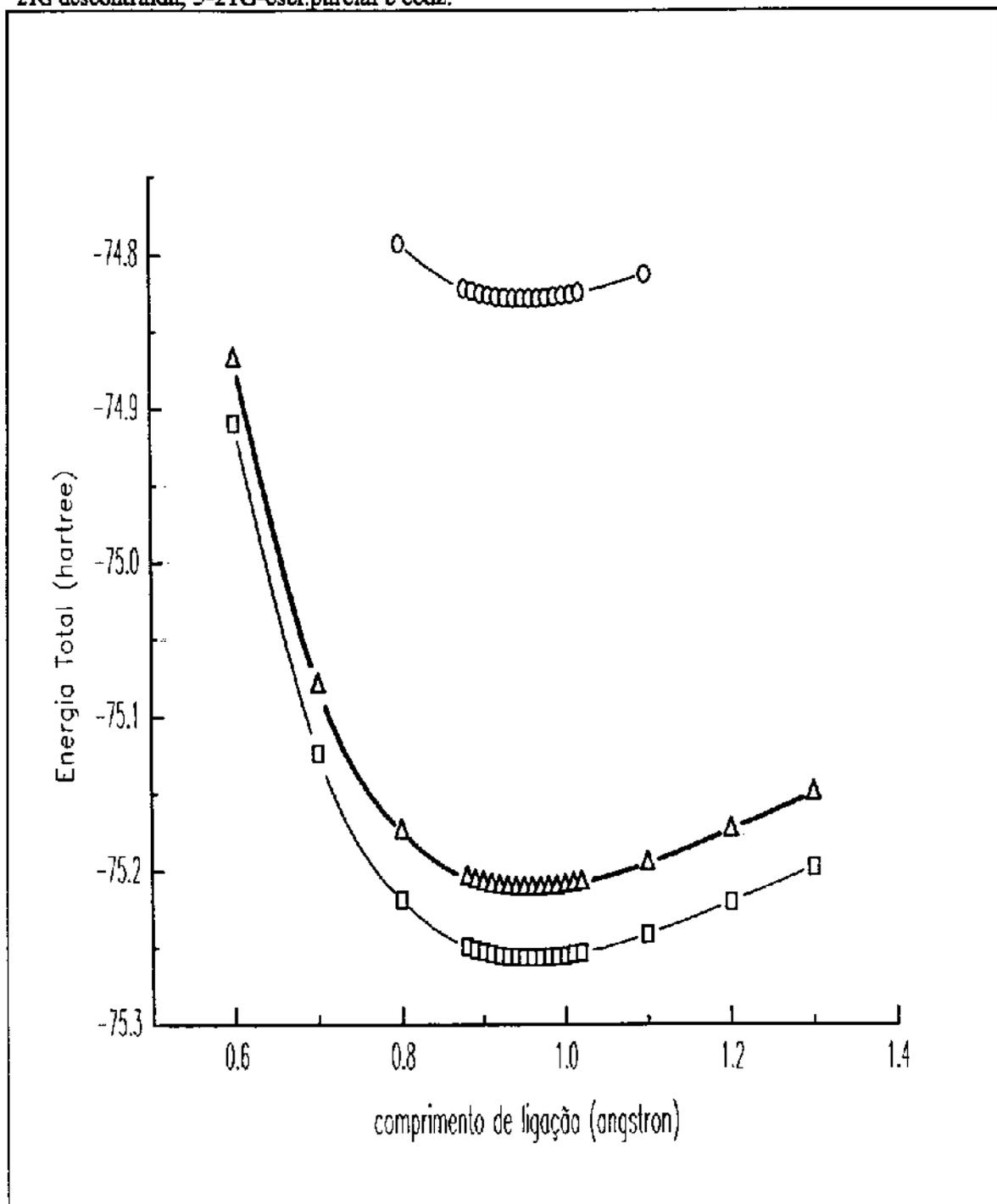
Extendendo-se a comparação entre as bases ccdz e 3-21G-escl.parcial, na Fig3.6 estão graficadas funções peso obtidas com estas duas bases. Nota-se que as curvas em cada caso são similares, o que também confirma a qualidade da base 3-21G modificada. Além disso verifica-se, que a base 3-21G-escl.parcial descreve melhor a região de valência, fato que pode ratificar a idéia desta base gerar erros associados à função de onda menores que aqueles

oriundos da base ccdz. Ao mesmo tempo que a base ccdz descreve melhor a região interna (Fig3.6.a e Fig3.6.c), o que explica o valor de energia total menor. A importância da comparação entre essas bases está no fato da base ccdz ter sido otimizada para descrever com consistência efeitos de correlação eletrônica. De acordo com Dunning, “bases que incluam funções com momento angular alto (d, f, g, ...), são requeridas para reduzir o erro na energia de correlação de 1kcal/mol ou menos” [1.5]. Sendo assim pode-se concluir que bases modificadas segundo a técnica aqui descrita, também são consistentes para cálculos incluindo efeitos de correlação. Confirmando esta conclusão, observa-se nas curvas de potencial da Fig3.7, que a diferença da energia total entre cálculos UHF e MP2 é maior para 3-21G-escl.parcial do que para ccdz. Em outras palavras, a inclusão de correlação a nível MP2 proporcionou diminuição de energia expressiva no cálculo com a base 3-21G-escl.parcial.

Sobre as regiões de mínimo das curvas de potencial da Fig3.7, ajustou-se polinômios de segundo grau. Aplicando-se a primeira e segunda derivadas sobre as funções polinômiais, obteve-se comprimentos de ligação de equilíbrio e constantes de força (segundo a aproximação do oscilador harmônico), tabelados na Tab3.4.

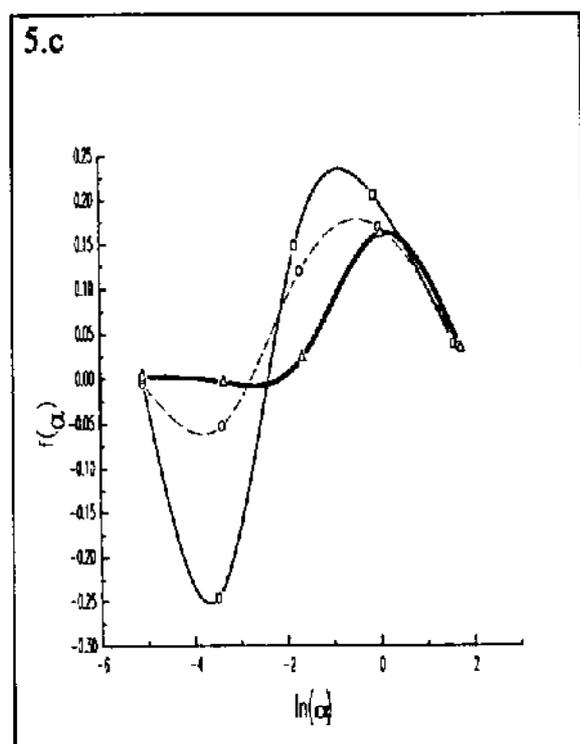
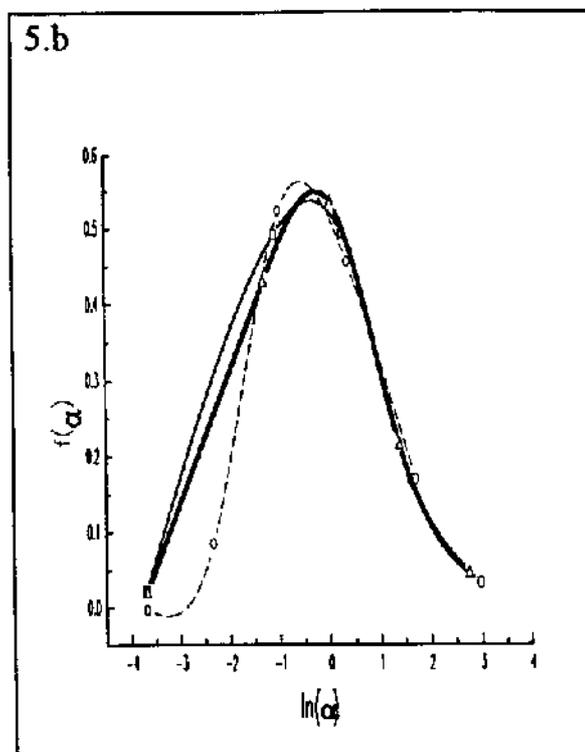
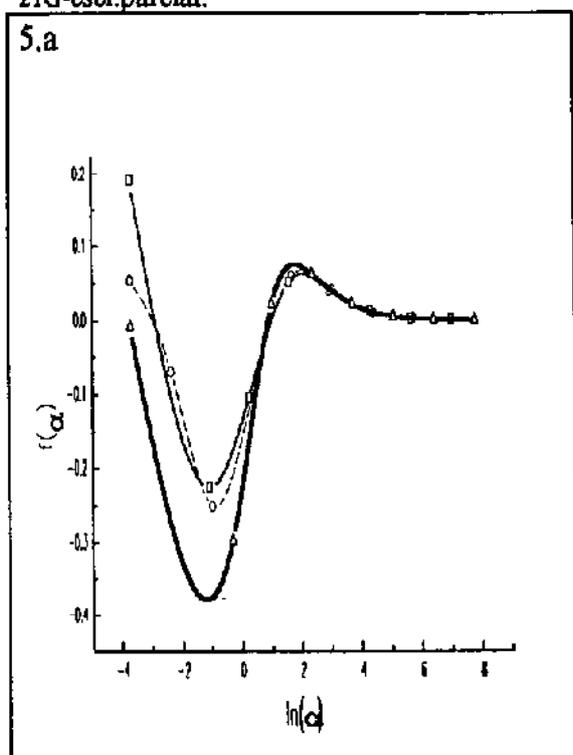
Dos dados da Tab3.4 verifica-se que com a inclusão de correlação as curvas de potencial forneceram comprimentos de ligação de equilíbrio, R_e , bem mais próximos do valor experimental. Em particular no caso da base 3-21G-escl.parcial pode-se considerar que R_e calculado é igual ao valor experimental (erro de aproximadamente 0.07%). Entretanto é possível que valor tão acurado seja proveniente de algum cancelamento de erros. Os resultados do próximo capítulo irão esclarecer a dúvida. Quanto aos valores das constantes de força, especula-se que níveis de correlação mais altos e utilização de aproximação anarmônica forneçam valores mais acurados.

Figura 3.4 - Curvas de potencial para o radical OH, em cálculo UHF, comparando as bases 3-21G descontráida, 3-21G-escl.parcial e ccdz.



(O) representa 3-21G descontráida; (Δ) 3-21G-escl.parcial e (□) ccdz.

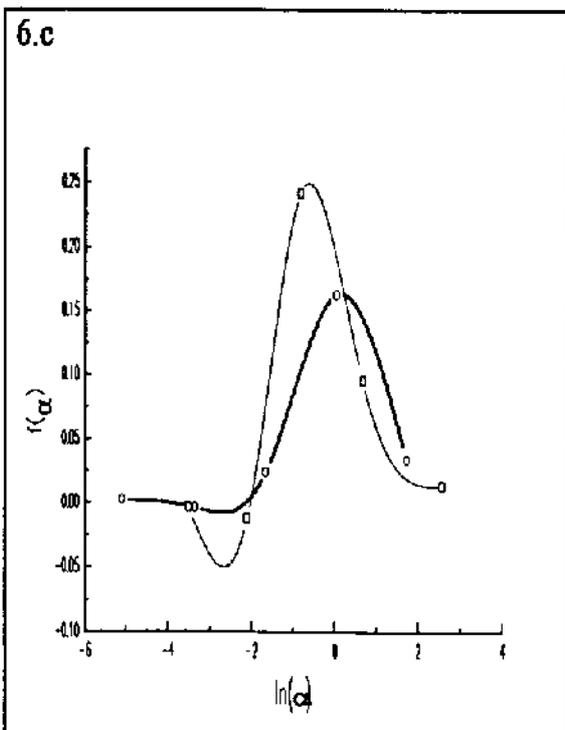
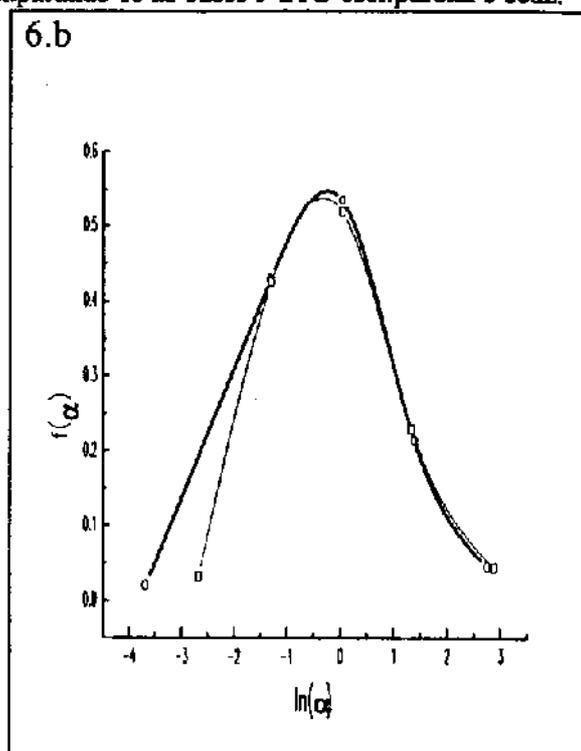
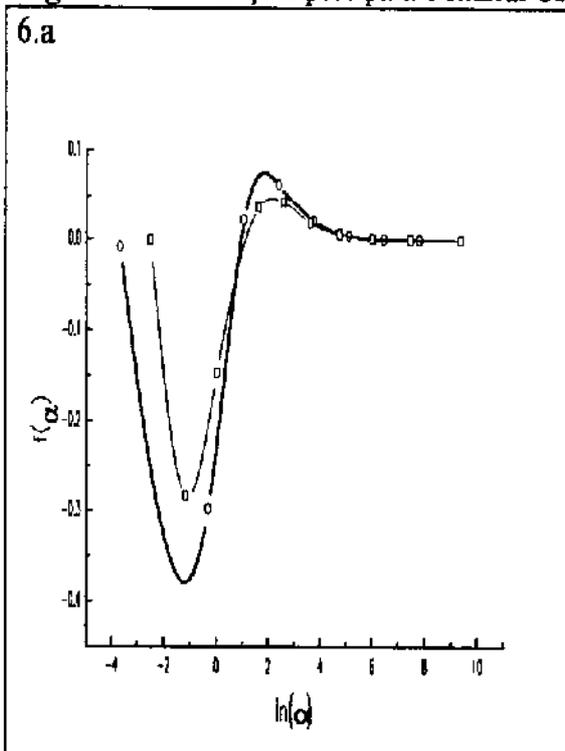
Figura 3.5 - Funções peso para o radical OH, comparando as bases 3-21G-HF, 3-21G-escl e 3-21G-escl.parcial.



(O) 3-21G-HF, (□) 3-21G-escl. e (Δ) 3-21G-escl.parcial.

(5.a) funções peso do orbital 3σ sobre Oxigênio. (5.b) funções peso do orbital π sobre Oxigênio. (5.c) funções peso do orbital 3σ sobre Hidrogênio.

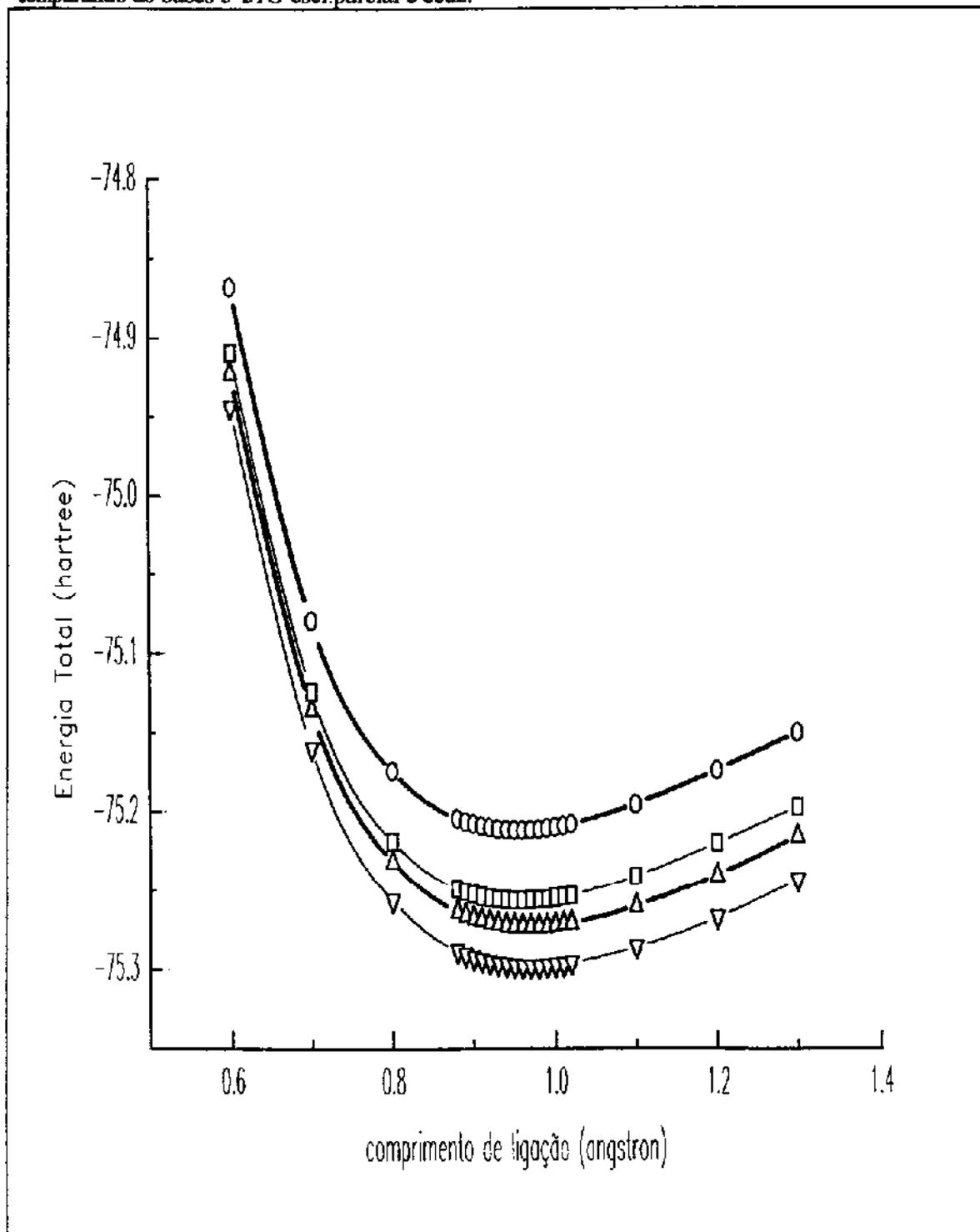
Figura 3.6 - Funções peso para o radical OH comparando-se as bases 3-21G-escl.parcial e ccdz.



Nos gráficos, (O) 3-21G-escl.parcial e (□) ccdz.

(6.a) funções peso para o orbital 3σ sobre Oxigênio; (6.b) funções peso para o orbital π sobre Oxigênio; (6.c) funções peso para o orbital 3σ sobre Hidrogênio.

Figura 3.7 - Curvas de potencial para o radical OH em cálculos em nível UHF e MP2, comparando as bases 3-21G-escl.parcial e ccdz.



(O) bases 3-21G-escl.parcial cálculo UHF, (Δ) 3-21G-escl.parcial cálculo MP2, (□) ccdz cálculo UHF, e (∇) ccdz cálculo MP2.

Tabela 3.4 - Comprimentos de ligação de equilíbrio, R_e , e constantes de força, k_e , para o radical OH, obtidos de ajuste polinomial sobre curvas de potencial.

Base/Cálculo	R_e (angstrom)	k_e (mdyna/angstrom)
experimental ^a	0.9707	7.8133
3-21G descontráida/UHF ^b	0.9570	9.3131
3-21G descontráida/MP2	0.9673	9.2604
3-21G-escl.parcial/UHF	0.9588	9.7773
3-21G-escl.parcial/MP2	0.9700	9.7345
cdz/UHF	0.9609	9.6900
cdz/MP2	0.9723	9.5589

(a) referência [4.2]

(b) curva na Fig3.4

3.5 Conclusões

Considerando-se os resultados apresentados para o radical OH no seu estado fundamental, os objetivos desta fase do trabalho foram plenamente satisfeitos. Primeiro determinou-se a necessidade da uniformização de malha, isto é, entre a descontração de base e a aplicação do teorema de Hellmann-Feynman impõe-se aos expoentes seguir uma progressão geométrica, a qual garante uma variação constante no espaço logarítmico. Em outro momento confirmou-se que a aplicação de parâmetros distintos de escalonamento sobre uma base é o procedimento mais adequado de re-escalonamento, visto que são garantidos a redução na energia total e a manutenção da correta descrição da função peso e valor mínimo do campo elétrico sobre núcleos. As duas metodologias passam a integrar um conjunto de regras simples e eficientes de aprimoramento de conjuntos de funções de base. Regras que a priori podem ser usadas na modificação de qualquer conjunto de funções de base para qualquer átomo sobre qualquer sistema químico. Ainda segundo os resultados, essas mesmas regras geram bases consistentes, bases que têm os erros associados a função de onda e o erro na energia de correlação minimizados. Também é evidente que a adição de mais expoentes, mesmo que não contribuam significativamente na energia total ou campo elétrico, poderá ser muito importante em cálculos com inclusão de efeitos de correlação eletrônica e na determinação de propriedades químicas.

Capítulo IV Aplicações a outros sistemas

4.1 Introdução

No capítulo anterior definiu-se um conjunto de regras para melhorar conjuntos de funções de base, mediante os estudos da base 3-21G para os átomos Oxigênio e Hidrogênio sobre o radical OH. A possibilidade que tais regras estivessem involuntariamente ajustadas a reproduzir uma função de onda de muito boa qualidade para o radical, ou em outra hipótese que tais regras ainda não eram definitivas; levou ao estudo de outros sistemas químicos. Para efeitos de comparação tomou-se hidretos dos elementos Flúor, Enxofre, Cloro, Selênio e Bromo : FH, SH, ClH, SeH e BrH. Todos esses hidretos têm suas configurações eletrônicas bem determinadas bem como algumas propriedades físico-químicas, as quais seguem um comportamento periódico. Logo as propriedades calculadas com as bases modificadas deveriam apresentar o mesmo comportamento periódico.

As bases desenvolvidas e apresentadas neste capítulo não sofreram as mesmas exigências que aquelas desenvolvidas no capítulo anterior, onde foi adicionado um certo número de funções difusas e polarização à base do Oxigênio que a tornaram comparável a base ccdz (proporcionalmente não foram acrescentadas tantas funções quanto para OH). Na aplicação aos outros hidretos o objetivo foi verificar a aplicabilidade e possíveis ajustes ao conjunto de regras definido sobre o radical OH. Apenas procurou-se obter bases um pouco melhores que as 3-21G originais sem a necessidade de serem comparáveis as bases ccdz. Adicionou-se, proporcionalmente, um número de funções difusas e polarização bem menor que o adicionado à base do Oxigênio. Essa medida levou a uma economia no tempo e custos computacionais.

Inicialmente aplicou-se aos hidretos FH, SH, ClH, SeH e BrH a mesma metodologia utilizada no melhoramento das bases 3-21G para OH. A análise dos resultados obtidos induziu a novas sugestões e correções ao método.

4.2 Resultados

Seguiu-se aqui a mesma nomenclatura para as bases modificadas, adotadas no capítulo anterior. A única exceção diz respeito as bases “3-21G-escl.”, que aqui não aparecem pelo fato de ter sido adotado o escalonamento com vários parâmetros, “escl.parcial”. Buscou-se também realizar comparações entre os hidretos por período da tabela periódica e posteriormente por família (calcogênios e halogênios).

Inicia-se esta fase do trabalho pela apresentação dos resultados para a molécula FH (configuração eletrônica no estado fundamental : $1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi^4$ ou $(1s\sigma)^2(2s\sigma)^2(2p\sigma)^2(2p\pi)^4 \ ^1\Sigma^+$ [4.7,4.9]) em cálculo Hartree-Fock-Restrito (RHF).

Tabela 4.1 - Modificação da base 3-21G para os átomos Flúor e Hidrogênio sobre a molécula FH

Base	E (hartree)	C (u.a.)
3-21G descontraída ^a	-99.465735	0.221888/F 0.099631/H
3-21G-HF	-99.750081	0.036420/F 0.042372/H
3-21G-escl.parcial ^b	-99.998862	0.024281/F 0.022172/H

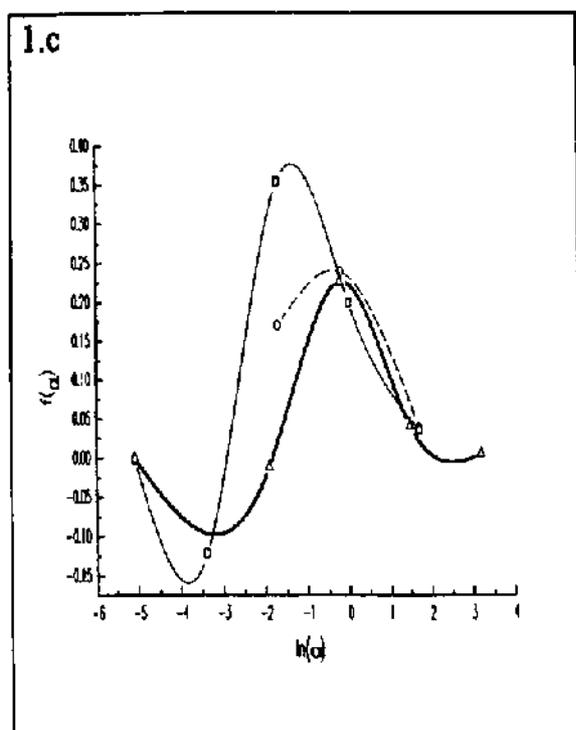
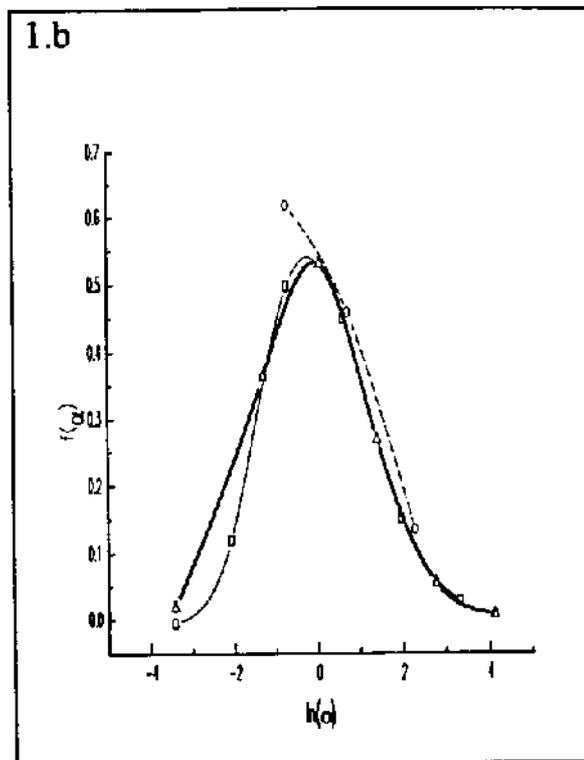
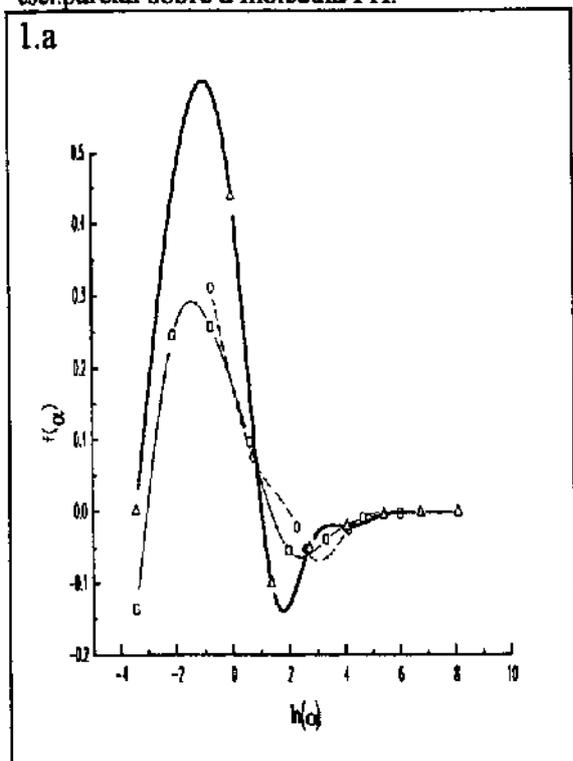
(a) base (6s,3p)/F e (3s)/H

(b) base (8s,6p,1d)/F e (5s,2p)/H. Ver apêndice A.7

Os resultados da Tab4.1 mostram valores semelhantes àqueles obtidos para o radical OH, ou seja, melhora acentuada na energia total e campo elétrico sobre núcleos. Os gráficos das funções peso na Fig4.1, confirmam que a base 3-21G foi corrigida de modo a apresentar o comportamento convergente a zero em suas extremidades. Esses resultados, para molécula FH, mostram que o conjunto de regras para modificação de bases, obtidas no capítulo anterior para o radical OH, parecem ser perfeitamente aplicáveis a outros sistemas.

Dos resultados para a molécula FH, destaca-se um outro fato curioso e importante, a existência de uma similaridade entre os parâmetros de escalonamento desta molécula com os parâmetros determinados para o radical OH, conforme observa-se na Tab4.2.

Figura 4.1 - Funções peso comparando as bases 3-21G descontraida, 3-21G-HF e 3-21G-escl.parcial sobre a molécula FH.



Nos gráficos (O) representa a base 3-21G descontraida, (□) representa a base 3-21G-HF, e (Δ) a base 3-21G-escl.parcial.

(1.a) funções peso do orbital 3σ sobre Flúor. (1.b) funções peso do orbital π sobre Flúor. (1.c) funções peso do 3σ sobre Hidrogênio.

Tabela 4.2 - Parâmetros de escalonamento determinados sobre as moléculas OH e FH

Malha	radical OH	molécula FH
s	2.751244/O 1.019642/H	2.835619/F 2.094632/H
p	1.673304/O 1.088467/H	1.483207/F 1.074166/H
d	0.989574/O	1.000000/F

Com exceção dos parâmetros de escalonamento sobre as malhas s do Hidrogênio, os demais valores são muito similares. É possível que este comportamento seja consequência do caráter periódico, o que seria observado para átomos num mesmo período. Mas também é possível que esse fenômeno seja peculiar as bases 3-21G. Somente um teste com diferentes tipos de base poderá elucidar essa dúvida.

Tabela 4.3 - Modificação de base 3-21G para os átomos Hidrogênio, Enxofre e Cloro sobre as moléculas SH e ClH

Molécula	Base	E (hartree)	C (u.a.)
SH	3-21G descontráida ^a	-396.422264	0.084538/S 0.121842/H
	3-21G-HF ^b	-396.495090	0.053220/S 0.011538/H
	3-21G-escl.parcial	-397.763763	0.032420/S 0.059579/H
ClH	3-21G descontráida ^c	-458.328244	0.100335/Cl 0.127194/H
	3-21G-HF ^d	-458.372081	0.056352/Cl 0.011773/H
	3-21G-escl.parcial	-459.817824	0.030518/Cl 0.059882/H

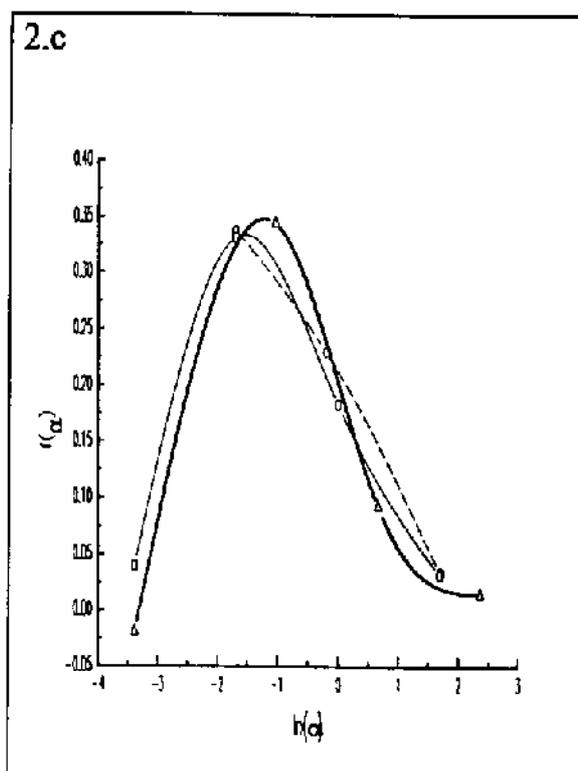
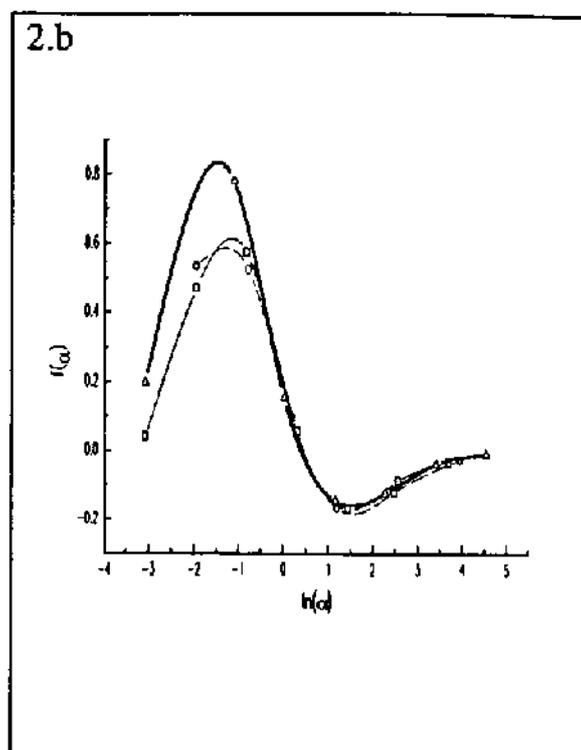
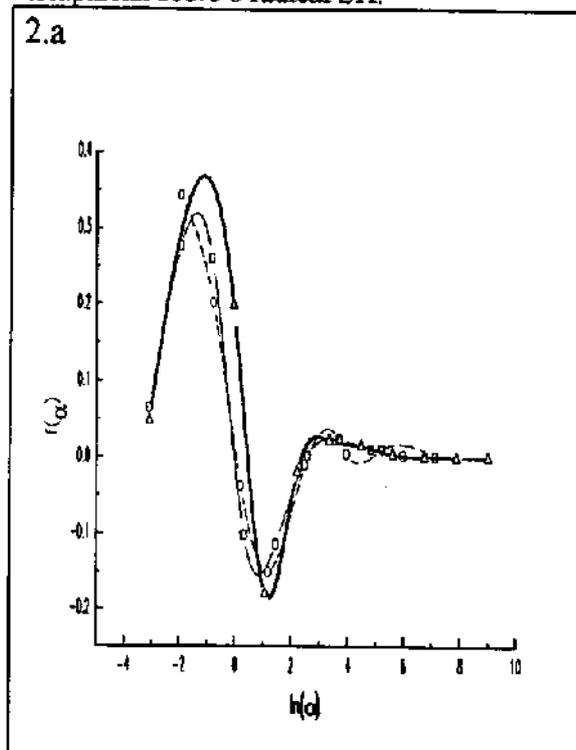
(a) base (9s,6p)/S e (3s)/H

(b) base (10s,7p,1d)/S e (4s,1p)/H

(c) base (9s,6p)/Cl e (3s)/H

(d) base (10s,7p,1d)/Cl e (4s,1p)/H

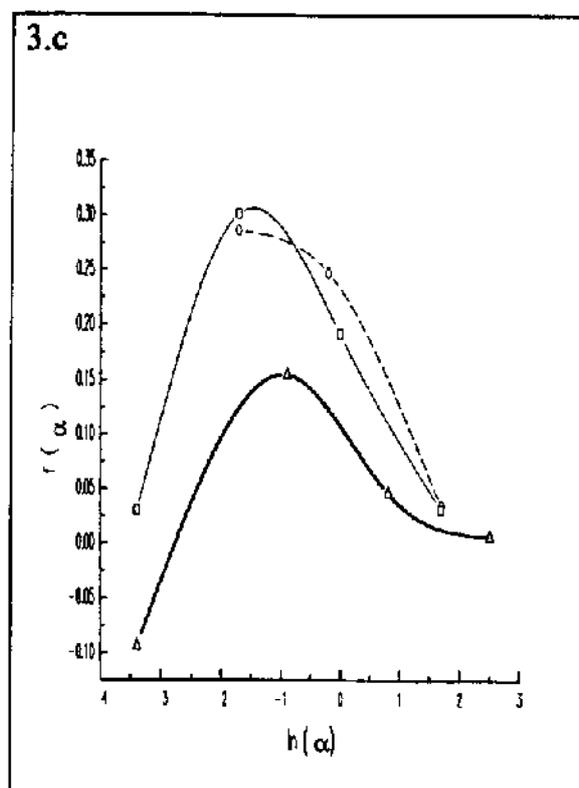
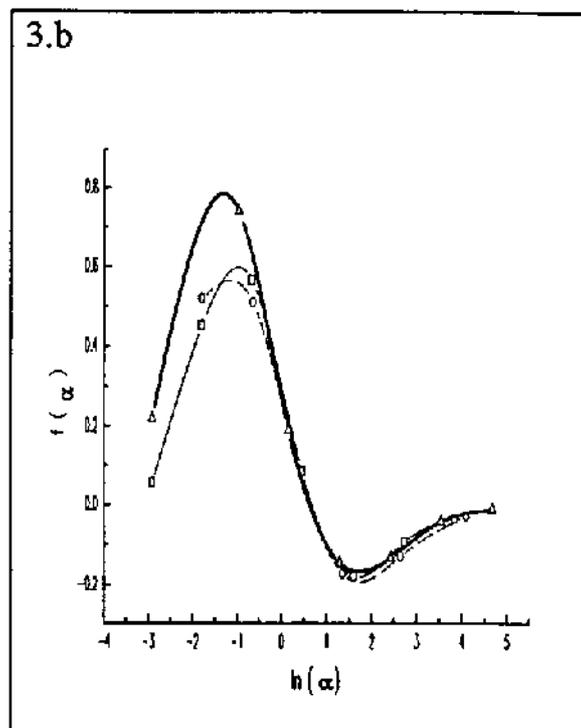
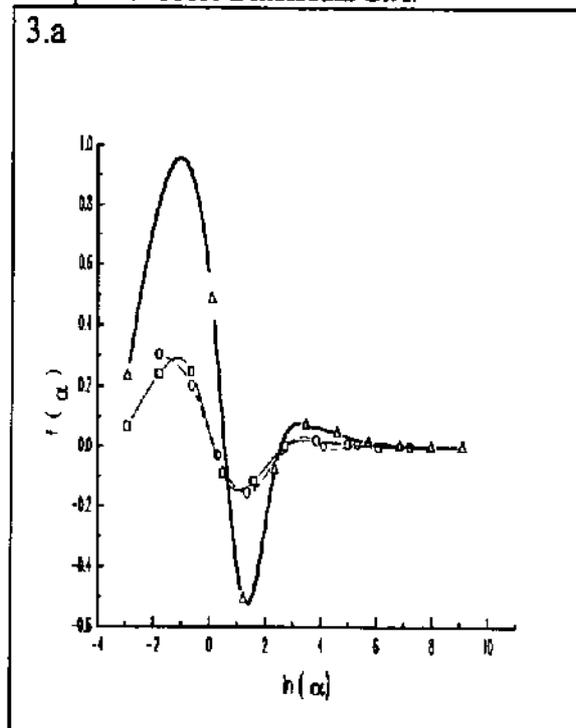
Figura 4.2 - Funções peso comparando as bases 3-21G descontráida, 3-21G-HF e 3-21G-escl.parcial sobre o radical SH.



Nos gráficos (O) representa a base 3-21G descontráida, (□) representa a base 3-21G-HF, e (Δ) representa a base 3-21G-escl.parcial.

(2.a) funções peso do orbital $3p\sigma$ sobre Enxofre. (2.b) funções peso do orbital $3p\pi$ sobre Enxofre. (2.c) funções peso do orbital $3p\sigma$ sobre Hidrogênio.

Figura 4.3 - Funções peso comparando as bases 3-21G descontráida, 3-21G-HF e 3-21G-escl.parcial sobre a molécula ClH.



Nos gráficos (O) representa a base 3-21G descontráida, (□) representa a base 3-21G-HF e (Δ) representa a base 3-21G-escl.parcial.

(3.a) funções peso para o orbital $3p\sigma$ sobre Cloro. (3.b) funções peso para o orbital $3p\pi$ sobre Cloro. (3.c) funções peso para o orbital $3p\sigma$ sobre Hidrogênio.

Tabela 4.4 - Parâmetros de escalonamento determinados sobre as moléculas SH e ClH

Malha	radical SH	molécula ClH
s	2.574390/S 1.391723/H	2.552465/Cl 1.498473/H
p	1.527353/S 0.371682/H	1.512309/Cl 0.417773/H
d	1.000000/S	1.049286/Cl

Seguindo no estudo dos hidretos, passou-se ao período seguinte da Tabela Periódica, ou seja, o também radical SH (configuração $KL(3s\sigma)^2(3p\sigma)^2(3p\pi)^3 \quad ^2\Pi$) e a molécula ClH (configuração $KL(3s\sigma)^2(3p\sigma)^2(3p\pi)^4 \quad ^1\Sigma^+$) [4.7,4.9]. A partir deste ponto surgiram os problemas na aplicação do conjunto de regras para modificação de bases. Na Tab4.3 estão listados valores de energia total e campo elétrico para os dois compostos, enquanto na Tab4.4 observa-se o mesmo comportamento entre parâmetros de escalonamento apresentado na Tab4.2. A evolução nos valores de energia e campo elétrico para os compostos SH e ClH é idêntica a evolução para os compostos OH e FH, isto é, melhora significativa nos valores tabelados. A contar com esses resultados poder-se-ia dizer que melhorou-se com sucesso bases 3-21G para os átomos S e Cl. Mas existem alguns aspectos a serem abordados que devem ser analisados antes de uma conclusão definitiva.

No que diz respeito ao número de expoentes, as bases para Enxofre e Cloro não sofreram grande alteração. Ao contrário das bases para Oxigênio e Flúor, adicionou-se, proporcionalmente, um número muito pequeno de funções difusas e polarização, o que não significa que as bases não foram corrigidas. Como pode ser observado na Fig4.2 e Fig4.3 as curvas de função peso relativas as bases 3-21G-HF apresentam o comportamento desejável. Percebe-se que foi adicionado o número de expoentes suficiente para que as funções peso apresentassem o comportamento convergente nas extremidades. Pode-se desconfiar que as bases 3-21G para Enxofre e Cloro, e provavelmente demais átomos do mesmo período, descrevem a região eletrônica de valência muito melhor que as bases 3-21G para os átomos do período anterior, Oxigênio, Flúor, etc. Nada impedia a adição de mais expoentes às bases de Enxofre e Cloro, mas por uma questão de tempo e custo computacional (são sistemas com número bem maior de elétrons) e lembrando a proposta original de que ficará a cargo do pesquisador a decisão de adicionar ou não mais expoentes, optou-se

pela configuração mencionada. Ao mesmo tempo seria possível especular se o número de funções difusas e polarização era um interferente no método de aperfeiçoamento de bases, e sugerir ajustes ao método de modo a torná-lo aplicável a qualquer número de expoentes adicionados.

Para todos os compostos estudados, as funções peso para as bases 3-21G-HF apresentam comportamento satisfatório. Para os compostos OH e FH verificou-se que o escalonamento das bases 3-21G-HF, produzindo 3-21G-escl.parcial, provocou uma melhora no comportamento e descrição das funções peso. Entretanto, observando-se a Fig4.2 e Fig4.3, nota-se que as funções peso representando orbitais π sobre os dois compostos, SH e ClH, com o escalonamento, apresentam um espaçamento maior entre as funções de base e conseqüentemente uma redução no número de funções que descrevem a região de valência. Esse resultado poderia estar indicando a necessidade de mais expoentes, como também poderia ser um sinal da necessidade de ajuste no processo de aprimoramento de base. Um outro resultado veio contribuir mais para a última suspeita : do cálculo com as bases 3-21G-escl.parcial para a molécula ClH surgiu uma inversão de orbitais. Os orbitais moleculares são dispostos em ordem crescente de energia, e quando um orbital de maior energia é disposto antecedendo um orbital de menor energia, diz-se que ocorreu inversão de orbitais. E foi o que aconteceu com os orbitais $(3s\sigma)^2$ e $(3p\sigma)^2$ que foram dispostos na ordem $(3p\sigma)^2(3s\sigma)^2$.

Retornando à Tab4.4 detecta-se um fato curioso, o qual poderia estar relacionado com os problemas mencionados acima : os fatores de escalonamento para a malha p sobre Hidrogênio são menores que a unidade. Citou-se anteriormente que a função dos fatores de escalonamento era de recuperar a flexibilidade variacional e corrigir a região próxima ao núcleo, sendo esses fatores ajustados de modo a minimizar a energia total. Mas sendo o resultado da Tab4.4 correto, o conceito da função dos parâmetros de escalonamento precisa ser reformulado, ou seja, recuperar a flexibilidade variacional e minimizar a energia total corrigindo a região interna ou de valência de acordo com a necessidade do átomo.

Uma outra informação muito importante que deve ser comentada é a dificuldade com que se determinou os fatores de escalonamento para as bases de S, Cl e H. Os cálculos não convergiram tão facilmente quanto para O e F. Isso poderia estar também relacionado com a necessidade de ajustes no processo.

Com todos os problemas acima mencionados, restava o estudo dos hidretos SeH (KLM $(4s\sigma)^2(4p\sigma)^2(4p\pi)^3$ $^2\Pi$) e BrH (KLM $(4s\sigma)^2(4p\sigma)^2(4p\pi)^4$

$^1\Sigma^+$) [4.7,4.9], onde a observação de resultados similares aos de SH e ClH e/ou surgimento de outros problemas, poderiam auxiliar nas correções ao MCG.

Tabela 4.5 - Modificação de base 3-21G para os átomos Selênio e Bromo sobre as moléculas SeH e BrH. R_e é o comprimento de ligação de equilíbrio calculado por otimização de geometria.

Molécula	Base	R_e (angstrom)	E (hartree)	C (u.a.)
SeH ^c	3-21G descontraida ^a	1.4674	-2391.064858	0.060155/Se 0.126990/H
	3-21G-HF ^b	1.4091	-2383.417623	0.042955/Se 0.018565/H
	3-21G-escl.parcial	1.1664	-2396.628231	0.021130/Se 0.450485/H
BrH ^e	3-21G descontraida ^e	1.4217	-2563.024322	0.069385/Br 0.137960/H
	3-21G-HF ^d	1.3704	-2555.299502	0.041398/Br 0.019920/H
	3-21G-escl.parcial	1.1252	-2569.010994	0.025213/Br 0.509050/H

(a) base (12s,9p,3d)/Se e (3s)/H

(b) base (13s,10p,3d)/Se e (4s,1p)/H

(c) base (12s,9p,3d)/Br e (3s)/H

(d) base (13s,10p,3d)/Br e (4s,1p)/H

(e) R_e experimental para SeH e' 1.4641 angstrom e para BrH 1.408 angstrom

Selênio e Bromo possuem orbitais tipo "d" ocupados, logo para esses átomos funções de polarização são funções do tipo "f". Como o objetivo do trabalho não é o de desenvolver as melhores bases, mas sim um método para melhorar bases, decidiu-se não adicionar funções de polarização a esses átomos. Para os átomos dos períodos anteriores foram adicionadas funções d que provocavam maior redução no campo elétrico e energia total. Com base nessa idéia fez-se um teste com os hidretos SeH e BrH. Ao invés de reconstruir a malha d com expoentes na mesma ordem de grandeza dos expoentes da malha "d" original, utilizou-se o critério de campo elétrico e energia total mínimos. Para o átomo Se foram selecionados os expoentes 6.5767617, 2.4989716 e 0.949534; para Br os expoentes 7.554546, 2.903166 e 1.115669.

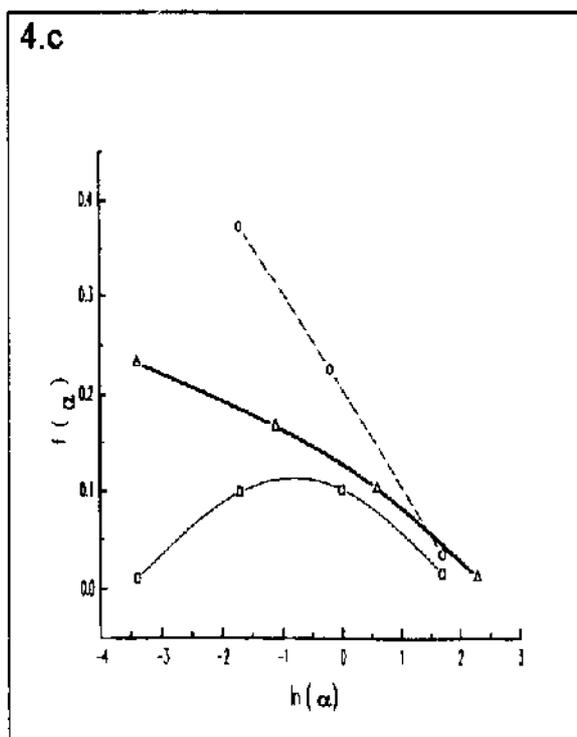
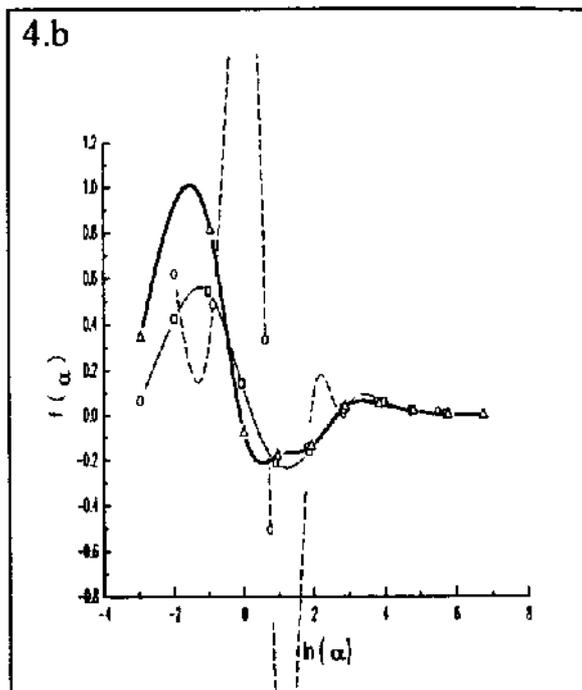
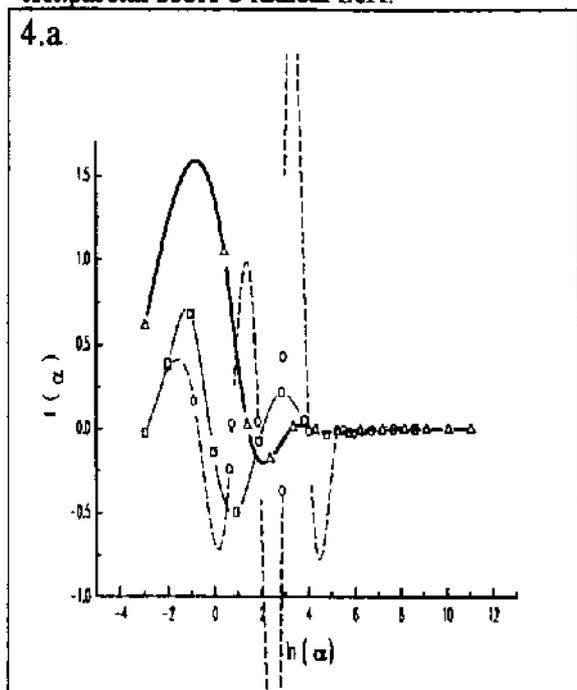
Tabela 4.6 - Parâmetros de escalonamento sobre as moléculas SeH e BrH

Malha	radical SeH	molécula BrH
s	3.329418/Se 1.341088/H	3.281213/Br 1.447169/H
p	1.668649/Se 0.462436/H	1.602772/Br 0.507366/H
d	1.667751/Se	1.652565/Br

Nota-se na Tab4.5 que as bases 3-21G-HF para SeH e BrH geraram um aumento na energia total. Um outro aspecto que indica uma deficiência na base pode ser observado para o radical SeH. No cálculo com as bases 3-21G-HF foi observada inversão entre os orbitais $(4s\sigma)^2$ e $(4p\sigma)^2$. Ainda assim, as bases 3-21G-HF foram escalonadas, Tab4.6, e os resultados na Tab4.5 mostram que apesar da energia ter sido reduzida a um valor menor que para as bases 3-21G descontraídas, os comprimentos de ligação foram reduzidos a valores absurdos. No estudo dos compostos OH, FH, SH e ClH apesar dos valores de comprimento de ligação otimizados não terem sido tabelados, foram devidamente acompanhados. Observou-se para todos os compostos uma variação média de comprimento de ligação de 0.05 angstrom, comparando-se as bases 3-21G descontraídas e 3-21G-escl.parcial. Isso é importante uma vez que os comprimentos de ligação calculados com as bases 3-21G estão próximos dos valores experimentais. Além do erro nos comprimentos de ligação, percebe-se na Fig4.4 e Fig4.5 que as bases 3-21G-escl.parcial pioraram a descrição das funções peso (ainda assim apresentam comportamento mais suave que as funções peso obtidas com as bases 3-21G descontraídas). Somados, esses fatos só vieram comprovar que o escalonamento deveria funcionar como um “ajuste fino”, e que não serve para corrigir base defeituosa.

Os resultados com as bases 3-21G-HF para as moléculas SeH e BrH, as quais não foram modificadas corretamente, mostram que o critério adotado na reconstrução das malhas d não foi adequado. Adicionou-se então um expoente de maior valor às malhas de valores 17.308638 e 19.658252 para Se e Br respectivamente. Com a adição melhorou-se significativamente o valor de energia total, além de aproximar os valores de comprimento de ligação àqueles obtidos com as bases 3-21G-descontraída, Tab4.7. Com isso conseguiu-se mostrar que é fundamental, durante o processo de reconstrução das malhas, selecionar expoentes na mesma ordem de grandeza da malha original. Certamente a adição de mais expoentes nos extremos das malhas d dos átomos Se e Br irão melhorar ainda mais os resultados. Porém por conveniência manteve-se as malhas com quatro expoentes d na sequência do trabalho.

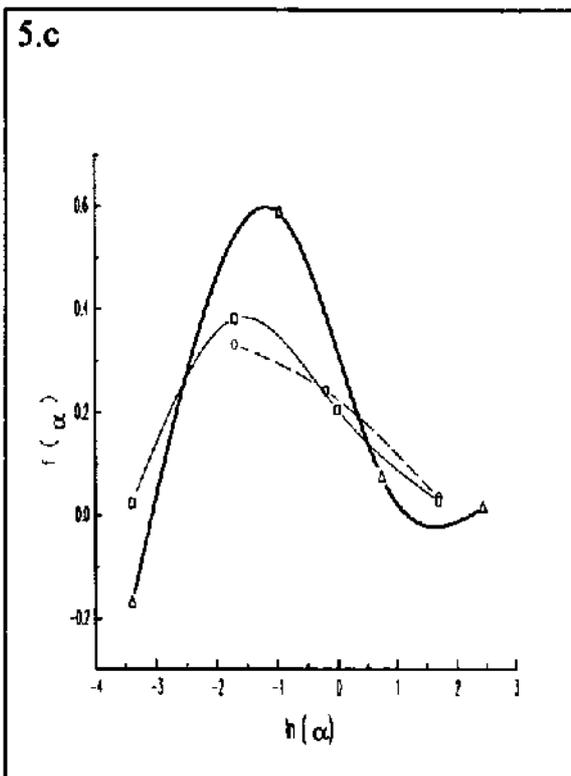
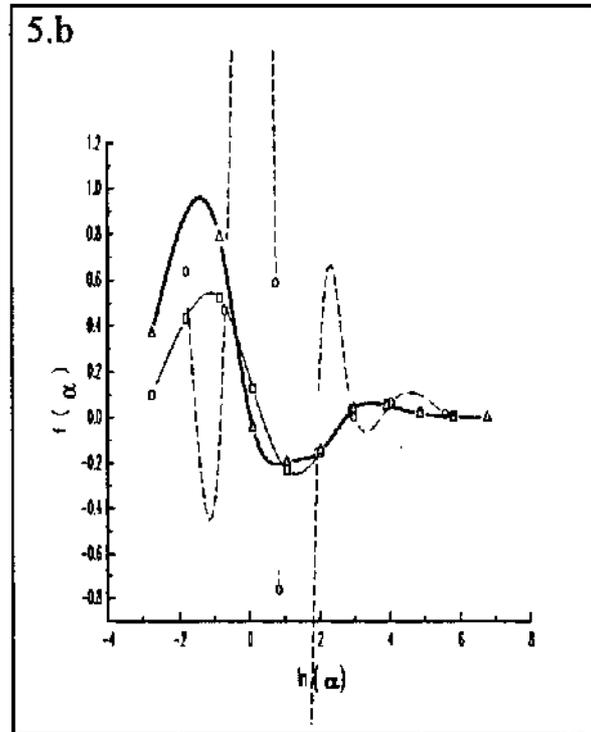
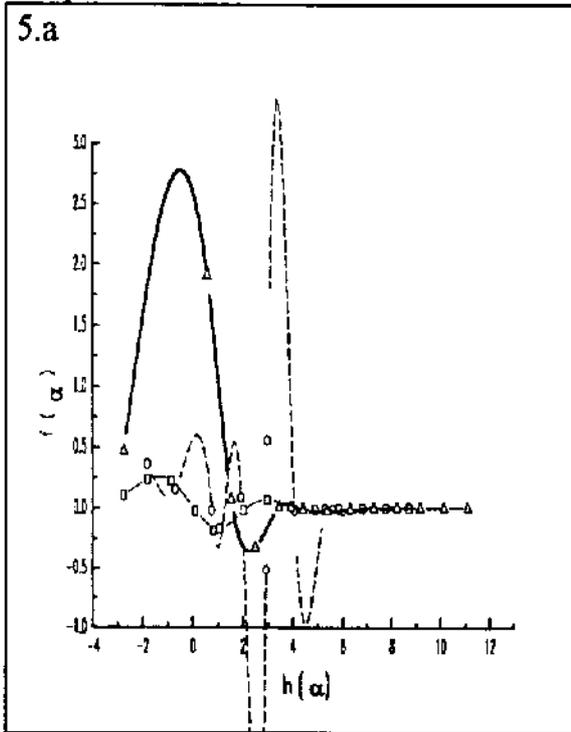
Figura 4.4 - Funções peso comparando as bases 3-21G descontráida, 3-21G-HF e 3-21G-escl.parcial sobre o radical SeH.



Nos gráficos (O) representa a base 3-21G descontráida, (□) representa a base 3-21G-HF e (Δ) representa a base 3-21G-escl.parcial.

(4.a) funções peso para o orbital $4p\sigma$ sobre Selênio. (4.b) funções peso para o orbital $4p\pi$ sobre Selênio. (4.c) funções peso para o orbital $4p\sigma$ sobre Hidrogênio.

Figura 4.5 - Funções peso comparando as bases 3-21G descontráida, 3-21G-HF e 3-21G-escl.parcial sobre a molécula BrH.



Nos gráficos (O) representa a base 3-21G descontráida, (□) representa a base 3-21G-HF e (Δ) representa a base 3-21G-escl.parcial.

(5.a) funções peso para o orbital $4p\sigma$ sobre Bromo. (5.b) funções peso para o orbital $4p\pi$ sobre Bromo. (5.c) funções peso para o orbital $4p\sigma$ sobre Hidrogênio.

Tabela 4.7 - Comparação entre o uso de três e o de quatro expoentes nas malhas d das bases 3-21G-HF dos átomos Se e Br sobre as moléculas SeH e BrH

Molécula	expoentes d	R_e (angstrom)	E (hartree)	C (u.a.)
SeH	3	1.4091	-2383.417623	0.042955/Se 0.018565/H
	4	1.4457	-2392.289508	0.038353/Se 0.020855/H
BrH	3	1.3704	-2555.299502	0.041398/Br 0.019920/H
	4	1.3973	-2564.691471	0.039665/Br 0.022839/H

Continuando o processo de melhoramento tomou-se as bases 3-21G-HF iniciando o re-escalamento. Na tentativa de determinação de fatores para as malhas s, obteve-se o valor absurdo de 8.638619 para Se e a não convergência para o sistema BrH. E qual seria a causa desses problemas? Uma possibilidade era a definição dos diferentes arranjos de funções d empregados. Tomando-se novamente a Eq1.24, vem a lembrança de o somatório “k+l+m” fornecer o momento angular, e que no caso de funções d esse valor é dois (k+l+m=2). Logo existem seis tipos de funções d, que são representadas por : d_x^2 , d_y^2 , d_z^2 , d_{xy} , d_{xz} e d_{yz} . Conforme ampla discussão encontrada na literatura [4.3,4.4], dos seis apenas cinco são linearmente independentes. A combinação de duas dessas funções fornece então os cinco tipos independentes : d_z^2 , $d_x^2-y^2$, d_{xy} , d_{xz} e d_{yz} . Também é possível mostrar que no uso de seis funções d, três podem se combinar gerando um orbital tipo s. Tome-se de maneira simplificada as funções d_x^2 , d_y^2 , d_z^2 centradas sobre o mesmo ponto, pelas gaussianas :

$$d_x^2 = x^2 \exp(-\alpha r^2) \quad (4.1)$$

$$d_z^2 = z^2 \exp(-\alpha r^2) \quad (4.2)$$

$$d_y^2 = y^2 \exp(-\alpha r^2) \quad (4.3)$$

a combinação linear que fornece $d_{x^2+y^2+z^2}$ é,

$$d_{x^2+y^2+z^2} = (x^2+y^2+z^2) \exp(-\alpha r^2) \quad (4.4)$$

onde $\exp(-\alpha r^2)$ é a função radial e $(x^2+y^2+z^2)$ a função esférica que em coordenadas polares é representada por r^2 . E a função,

$$d_{x^2+y^2+z^2} = r^2 \exp(-\alpha r^2) \quad (4.5)$$

representa uma função s. Consequentemente essa função $d_{x^2+y^2+z^2}$ pode se combinar com as funções da malha s e causar problemas de dependência linear. Note-se que esse tipo de problema também surgirá com funções "f", já que pela Eq1.24 existem dez funções e apenas sete são linearmente independentes.

Nos cálculos apresentados até o momento, foram utilizadas seis funções d, a mais provável fonte de erros nos resultados de SH, ClH, SeH e BrH. Retomando as bases 3-21G-HF para SeH e BrH e determinando novamente os fatores de escalonamento para as malhas s em cálculos com cinco funções d, obteve-se os resultados da Tab4.8 e Tab4.9.

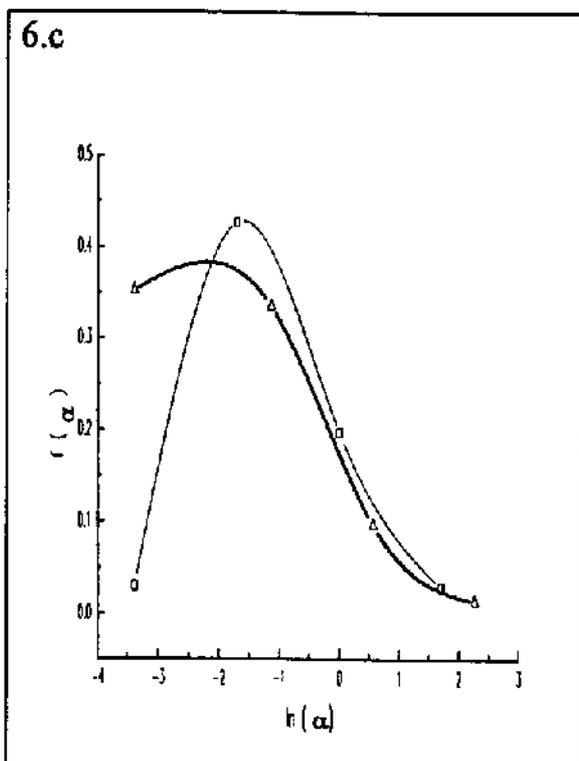
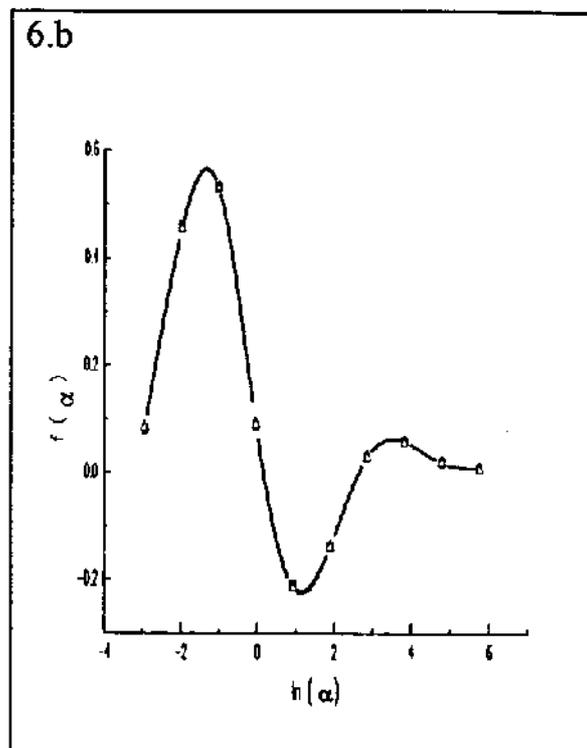
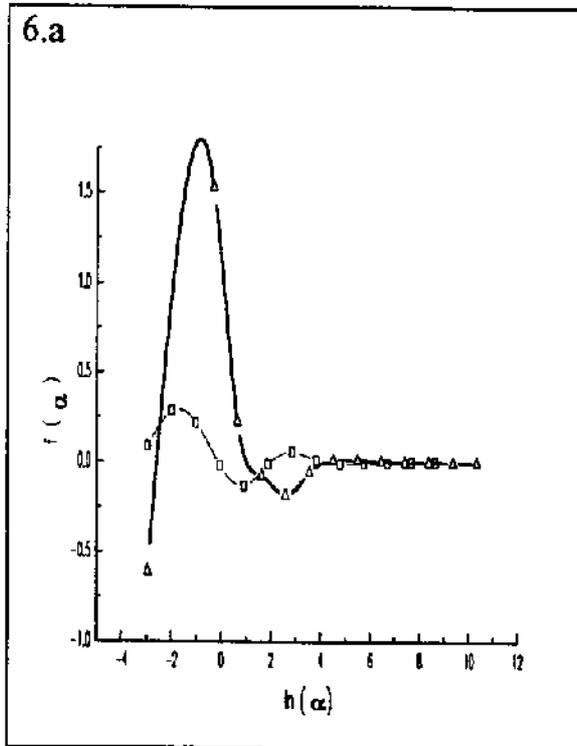
Tabela 4.8 - Re-escalonamento das bases 3-21G-HF para Se e Br sobre as moléculas SeH e BrH.

Molécula	R_c (angstrom)	E (hartree)	C (u.a.)
SeH	1.3683	-2395.975692	0.044931/Se 0.051674/H
BrH	1.3068	-2568.486655	0.046065/Br 0.072302/H

Tabela 4.9 - Parâmetros de escalonamento para as malhas s das moléculas SeH e BrH

molécula	parâmetros
SeH	2.291590/Se 1.325680/H
BrH	2.213123/Br 1.442931/H

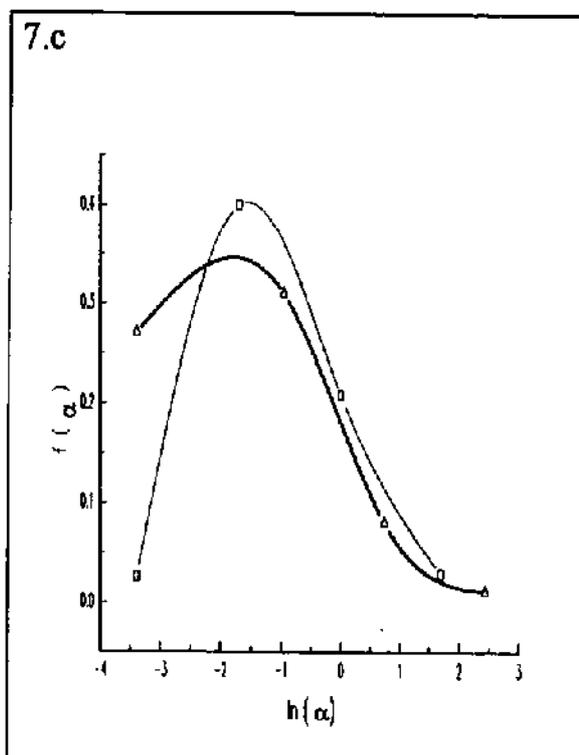
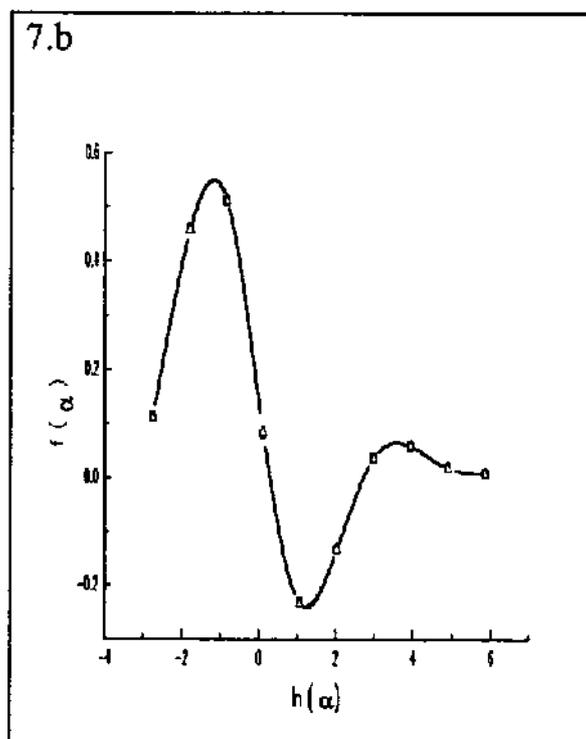
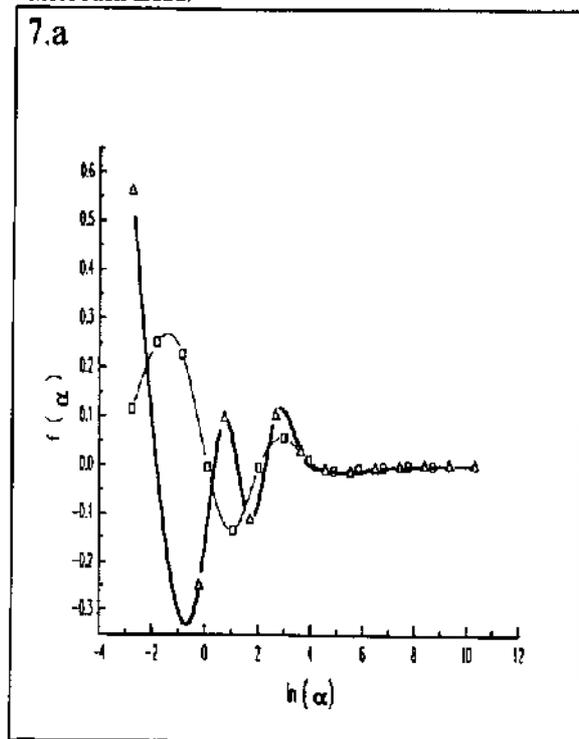
Figura 4.6 - Funções peso comparando as bases 3-21G-HF e 3-21G-escl.parcial sobre o radical SeH.



Nos gráficos (□) representa a base 3-21G-HF e (Δ) representa a base 3-21G-escl.parcial.

(6.a) funções peso para o orbital $4p\sigma$ sobre Selênio. (6.b) funções peso para o orbital $4p\pi$ sobre Selênio. (6.c) funções peso para o orbital $4p\sigma$ sobre Hidrogênio

Figura 4.7 - Funções peso comparando as bases 3-21G-HF e 3-21G-escl.parcial sobre a molécula BrH.



Nos gráficos (\square) representa a base 3-21G-HF e (Δ) representa a base 3-21G-escl.parcial.

(7.a) funções peso para o orbital $4p\sigma$ sobre Bromo. (7.b) funções peso para o orbital $4p\pi$ sobre Bromo. (7.c) funções peso para o orbital $4p\sigma$ sobre Hidrogênio.

A diferença entre fatores de escalonamento obtidos com cinco e com seis funções d determina a enorme influência do arranjo dessas funções nos cálculos. Incorpora-se no MCG mais um critério, o uso de cinco funções d (requerido principalmente no processo de escalonamento).

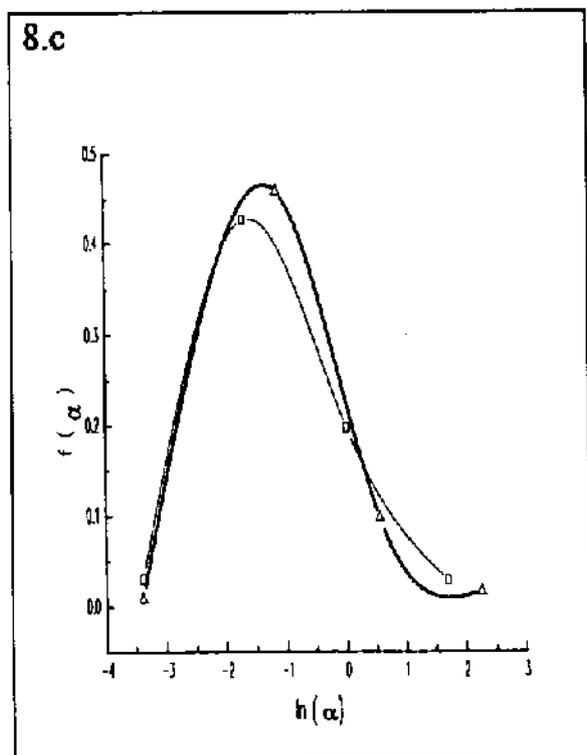
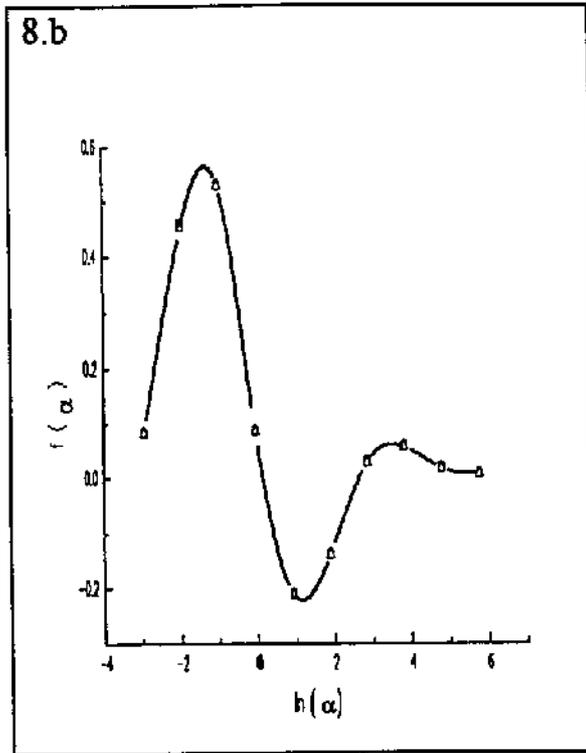
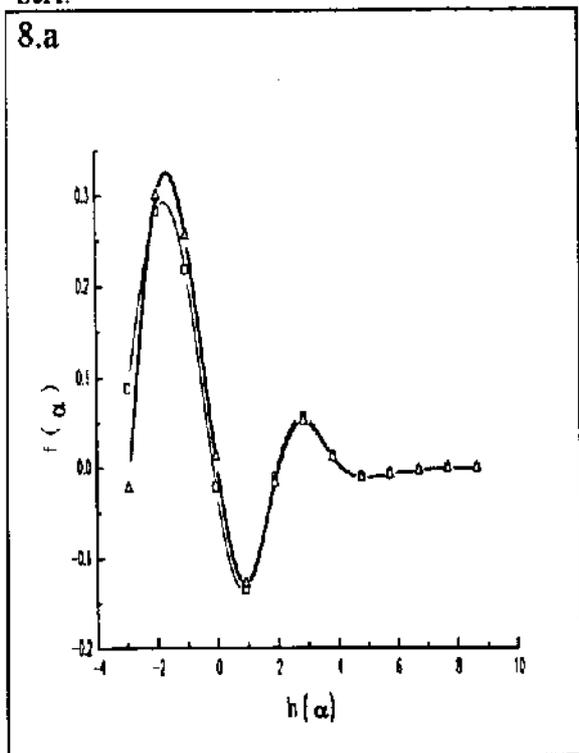
Os resultados para SeH e BrH mostram que ainda assim o escalonamento não foi adequado, os comprimentos de ligação ficaram muito aquém dos valores desejados e as funções peso, Fig4.6 e Fig4.7, perderam a correta descrição. Como o escalonamento não foi adequado, provavelmente pela falta de um número maior de expoentes, resolveu-se descartar tais parâmetros para as malhas s de Se e Br, determinando-se parâmetros apenas para as malhas s dos H. Obteve-se os valores de parâmetros de escalonamento de 1.317034 e 1.406144 sobre as malhas s de H em SeH e BrH, respectivamente. Note-se que esses valores não diferem daqueles listados na Tab4.9. No passo seguinte tentou-se determinar os parâmetros para as malhas p, sem sucesso. Igualmente para as malhas s, determinou-se somente os parâmetros para Hidrogênio : 0.689170 sobre SeH e 0.717383 sobre BrH. Por último, os parâmetros determinados para as malhas d, 1.414023/Se e 1.391950/Br, causaram variação significativa nos valores de comprimento de ligação e campo elétrico, forçando o descarte desses parâmetros.

Deste modo as bases melhoradas para Se e Br, nesse caso específico em que foi adicionado um número mínimo de expoentes às bases 3-21G originais, são as bases 3-21G-HF. Sobre as moléculas SeH e BrH, apenas as bases para Hidrogênio foram escalonadas. Os resultados comparando as bases 3-21G descontraidas, 3-21G-HF e 3-21G-escl.parcial (sobre Hidrogênio) encontram-se na Tab4.10, Tab4.11, Fig4.8 e Fig4.9.

Tabela 4.10 - Parâmetros de escalonamento determinados sobre as moléculas SeH e BrH

Malha	radical SeH	molécula BrH
s	1.317034/H	1.406144/H
p	0.689170/H	0.717383/H

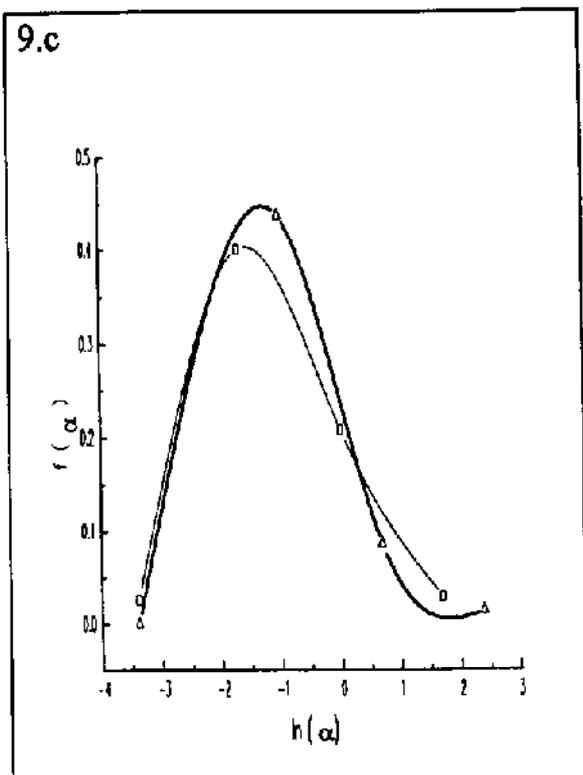
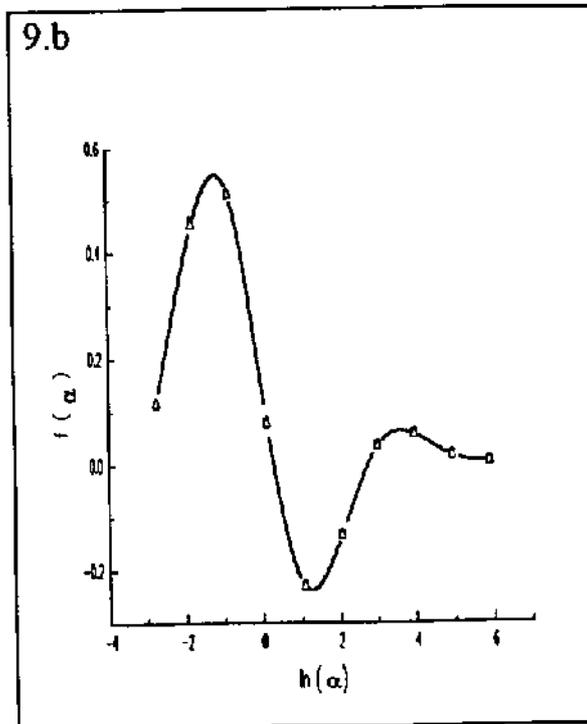
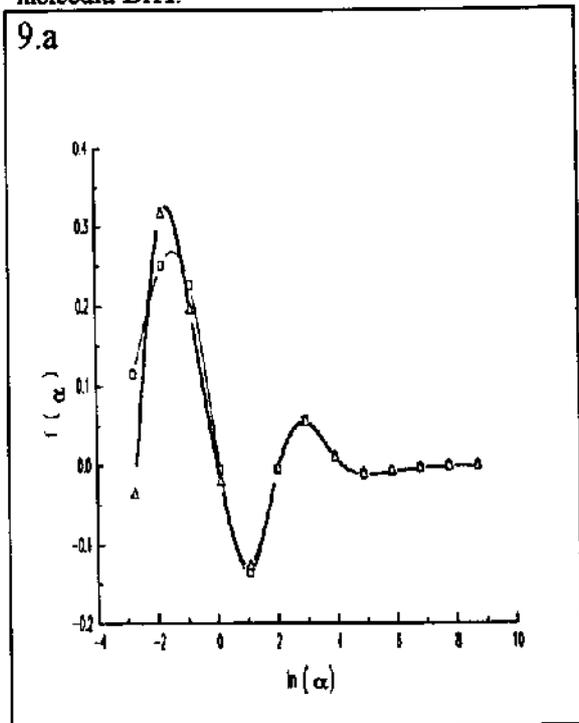
Figura 4.8 - Funções peso comparando as bases 3-21G-HF e 3-21G-escl.parcial sobre o radical SeH.



Nos gráficos (□) representa a base 3-21G-HF e (Δ) representa a base 3-21G-escl.parcial.

(8.a) funções peso para o orbital $4p\sigma$ sobre Selênio. (8.b) funções peso para o orbital $4p\pi$ sobre Selênio. (8.c) funções peso para o orbital $4p\sigma$ sobre Hidrogênio

Figura 4.9 - Funções peso comparando as bases 3-21G-HF e 3-21G-escl.parcial sobre a molécula BrH.



Nos gráficos (□) representa a base 3-21G-HF e (Δ) representa a base 3-21G-escl.parcial.

(9.a) funções peso para o orbital $4p\sigma$ sobre Bromo. (9.b) funções peso para o orbital $4p\pi$ sobre Bromo. (9.c) funções peso para o orbital $4p\sigma$ sobre Hidrogênio.

Tabela 4.11 - Modificação de base 3-21G sobre as moléculas SeH e BrH

Molécula	Base	E (hartree)	C (u.a.)
SeH	3-21G descontraída	-2391.064858	0.060155/Se 0.126990/H
	3-21G-HF	-2392.289508	0.038353/Se 0.020855/H
	3-21G-escl.parcial ^a	-2392.296469	0.031103/Se 0.024131/H
BrH	3-21G descontraída	-2563.024322	0.069385/Br 0.137960/H
	3-21G-HF	-2564.691471	0.039665/Br 0.022839/H
	3-21G-escl.parcial ^b	-2564.699620	0.030630/Br 0.024451/H

(a) base (13s,10p,4d)/Se e (4s,1p)/H. Ver apêndice A.10

(b) base (13s,10p,4d)/Br e (4s,1p)/H. Ver apêndice A.11

Diante de tudo que foi experimentado, tira-se conclusões importantes. A primeira é que realmente existe uma similaridade entre os fatores de escalonamento de átomos de um mesmo período que estejam em ambientes químicos idênticos (no presente caso, hidretos). Essa informação será importante no caso de ter sido aprimorado um conjunto de funções de base para um determinado átomo, e de posse dos parâmetros de escalonamento para esse determinado átomo saber-se-á que os parâmetros de escalonamento para outro átomo do mesmo período serão similares. Uma outra conclusão, ou melhor, confirmação diz respeito aos valores dos parâmetros de escalonamento que não precisam, obrigatoriamente, ser maiores que a unidade. Dependendo do ambiente químico de um átomo os parâmetros de escalonamento tenderão a corrigir a região de valência ou interna de acordo com a necessidade.

Percebeu-se também quando o parâmetro de escalonamento determinado para uma certa malha causa alterações “nocivas” às propriedades do sistema químico estudado, ou seja, aumento na energia total e campo elétrico, descrição incorreta das funções peso, inversões de orbitais, entre outras; deve-se optar pelo descarte desse parâmetro mantendo-se o valor original igual a um. Se o sistema químico estudado permitir ao pesquisador a utilização de bases mais extensas, talvez seja conveniente ao invés do escalonamento, ou antes dele, incluir expoentes de maior valor, os quais representam a região próxima ao núcleo, à malha em questão. Por exemplo, obteve-se parâmetros de escalonamento para as malhas *s* dos átomos O, F, S, Cl, Se e Br maiores que

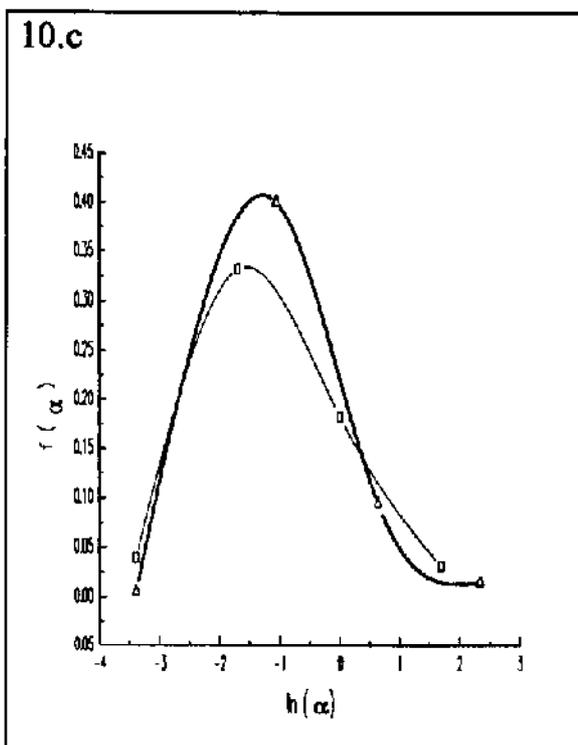
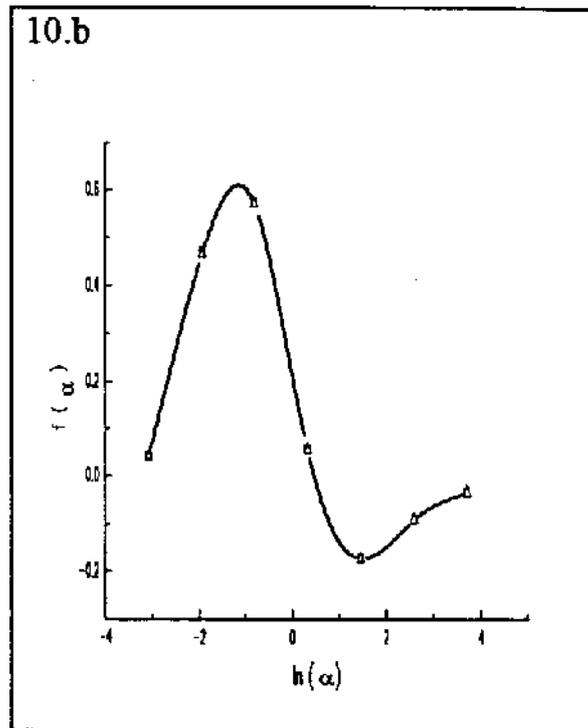
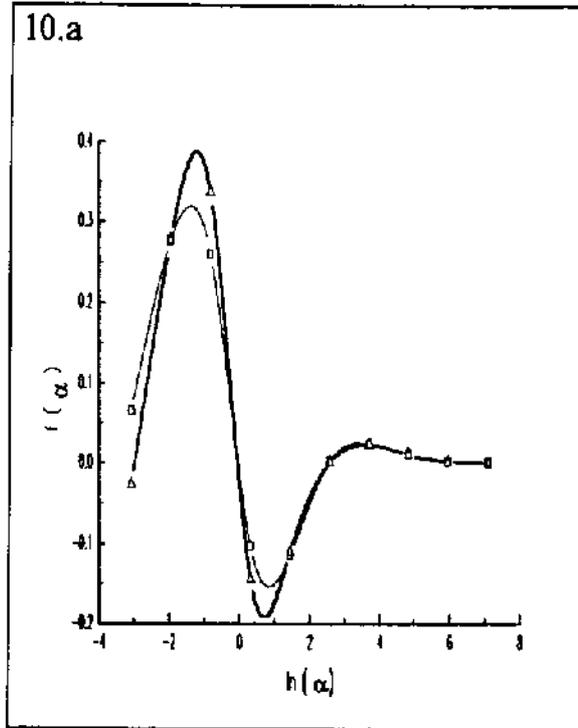
dois. Com exceção dos compostos OH e FH, para os quais as bases escalonadas aparentemente não apresentaram defeitos, todos os outros hidretos apresentaram problemas. Os valores altos para os parâmetros e escalonamento devem estar indicando a necessidade de pelos menos mais um expoente de maior valor (região interna) nas respectivas malhas. Posteriormente a adição, o escalonamento poderia gerar resultados sem quaisquer dos problemas verificados. Lembrando os objetivos deste trabalho, poder-se-ia sugerir uma variação “ideal” para os parâmetros de escalonamento no espaço de ± 0.5 unidades, ou seja, $0.5 \leq \eta \leq 1.5$.

Analisando as tabelas com parâmetros de escalonamento, pode-se dizer que os parâmetros determinados para o átomo de Hidrogênio são maiores quando esse átomo está ligado a um átomo de carga nuclear maior, comparando-se átomos de um mesmo período. Por exemplo, os parâmetros para Hidrogênio sobre BrH são maiores que os determinados sobre SeH (Tab4.10). O deslocamento da nuvem eletrônica do Hidrogênio em direção ao átomo pesado é maior para o átomo de maior carga nuclear, em outras palavras, os parâmetros de escalonamento refletiram o efeito de eletronegatividade. O efeito da carga nuclear sobre os parâmetros de escalonamento também é distinto de outra forma. Os parâmetros de escalonamento para a malha s do Hidrogênio na Tab4.9 são similares aos da Tab4.11. O escalonamento do Hidrogênio foi praticamente independente a malha do átomo pesado ter sido escalonada ou não. Considera-se então que a carga nuclear do átomo pesado foi determinante na obtenção dos parâmetros de escalonamento do Hidrogênio. Tudo isso só vem confirmar que o escalonamento de um determinado átomo seguirá as influências do ambiente químico.

Conhecendo-se as novas regras para aperfeiçoamento de funções de base, que dizem respeito especificamente ao escalonamento, e as conclusões mencionadas acima, decidiu-se por novo escalonamento das bases 3-21G-HF para SH e ClH (mostrou-se anteriormente que as bases 3-21G-escl.parcial para tais compostos apresentam deficiências). Aplicando-se cinco ao invés de seis funções d, do processo de re-escalonamento obteve-se bases 3-21G-escl.parcial em que as malhas s e p dos dois átomos pesados, S e Cl, mantiveram o valor original igual a um. Os parâmetros determinados, Tab4.12, se enquadram nas discussões realizadas anteriormente.

Os resultados, Tab4.13, Fig4.10 e Fig4.11, não apresentaram os problemas verificados anteriormente (inversão de orbitais, etc.) para esses mesmos compostos, confirmando a consistência das modificações ao MCG.

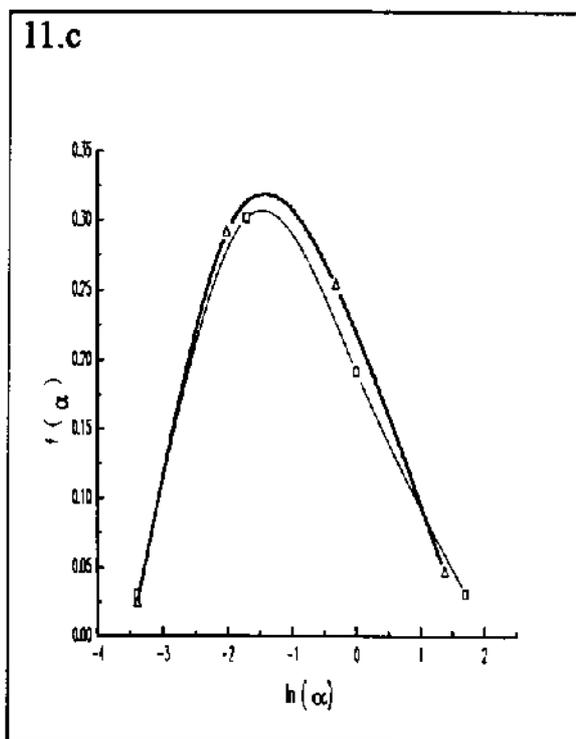
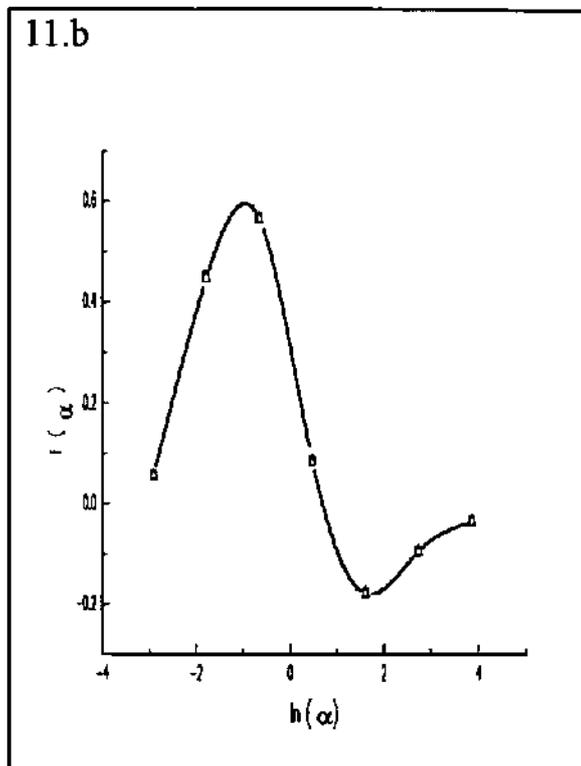
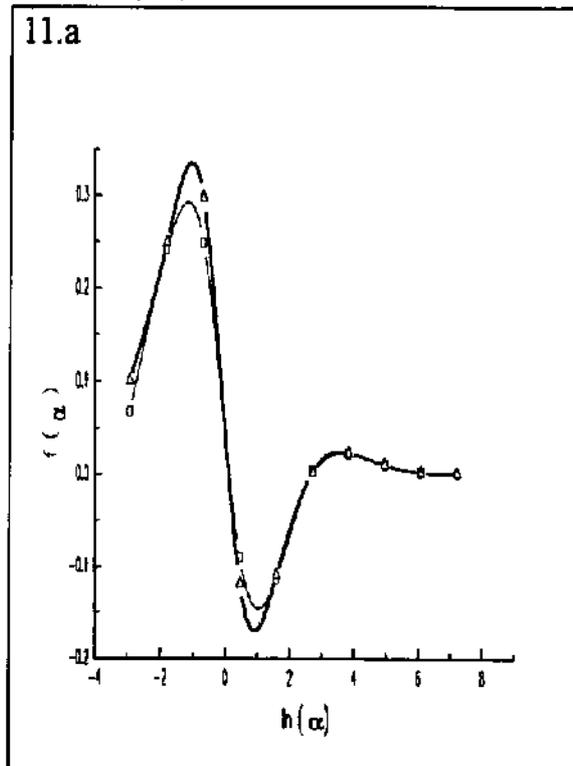
Figura 4.10 - Funções peso comparando as bases 3-21G-HF e 3-21G-escl.parcial sobre o radical SH.



Nos gráficos (□) representa a base 3-21G-HF e (Δ) representa a base 3-21G-escl.parcial.

(10.a) funções peso do orbital $3p\sigma$ sobre Enxofre. (10.b) funções peso do orbital $3p\pi$ sobre Enxofre. (10.c) funções peso do orbital $3p\sigma$ sobre Hidrogênio.

Figura 4.11 - Funções peso comparando as bases 3-21G-HF e 3-21G-escl.parcial sobre a molécula ClH.



Nos gráficos (□) representa a base 3-21G-HF e (Δ) representa a base 3-21G-escl.parcial.

(11.a) funções peso para o orbital $3p\sigma$ sobre Cloro. (11.b) funções peso para o orbital $3p\pi$ sobre Cloro. (11.c) funções peso para o orbital $3p\sigma$ sobre Hidrogênio.

Tabela 4.12 - Parâmetros de escalonamento sobre as bases 3-21G-HF para as moléculas SH e ClH

Malha	radical SH	molécula ClH
s	1.374571/H	1.852114/H
p	0.784347/H	0.830249/H
d	1.206249/S	1.161174/Cl

Tabela 4.13 - Modificação das bases 3-21G-HF sobre as moléculas SH e ClH

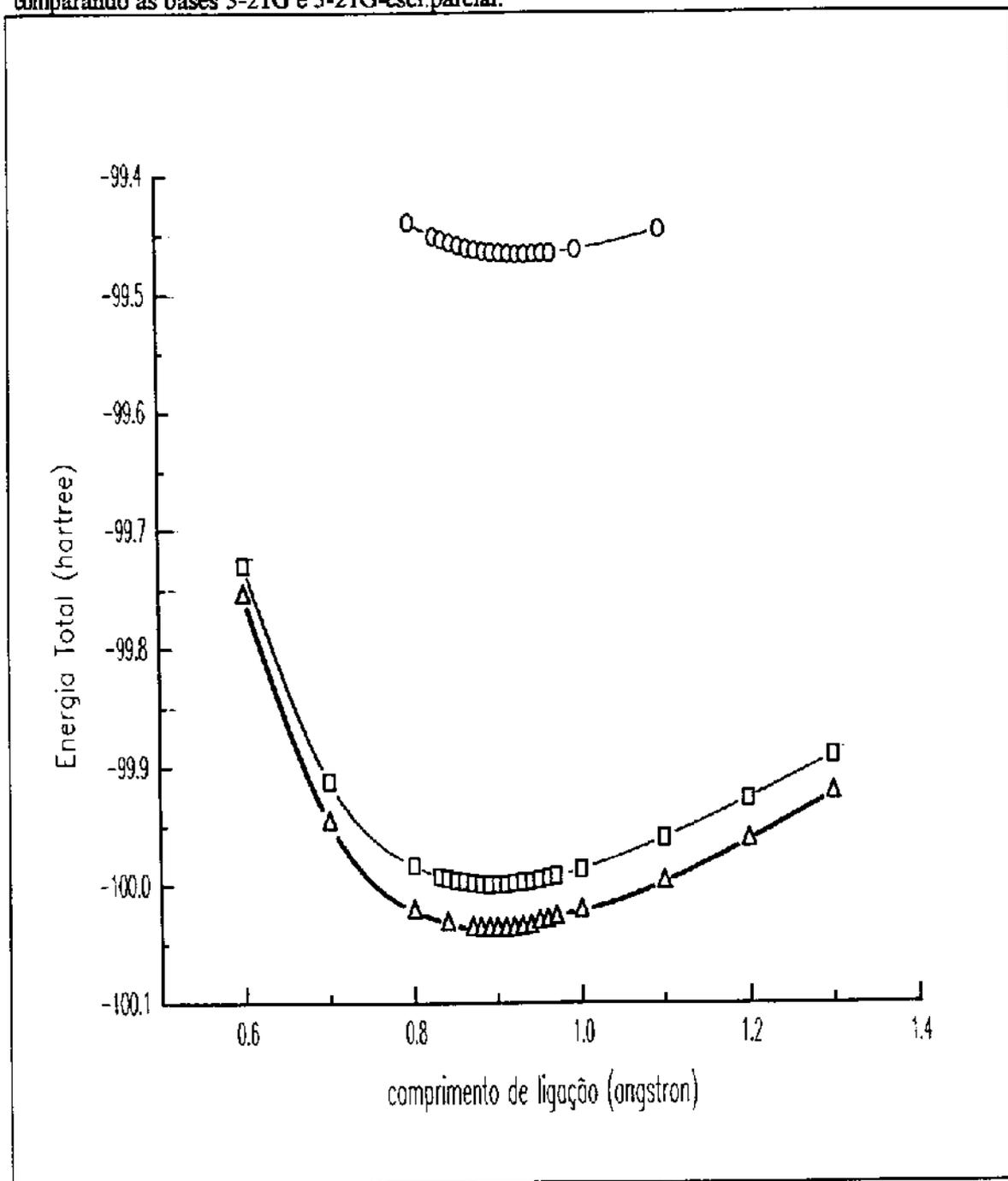
Molécula	Base	E (hartree)	C (u.a)
SH	3-21G-HF	-396.495090	0.053220/S 0.011538/H
	3-21G-escl.parcial ^a	-396.499324	0.049799/S 0.013354/H
ClH	3-21G-HF	-458.372081	0.056352/Cl 0.011773/H
	3-21G-escl.parcial ^a	-458.374717	0.051736/Cl 0.017459/H

(a) Conjuntos de funções de base nos apêndices A.8 e A.9.

4.3 Comprimentos de ligação e constantes de força

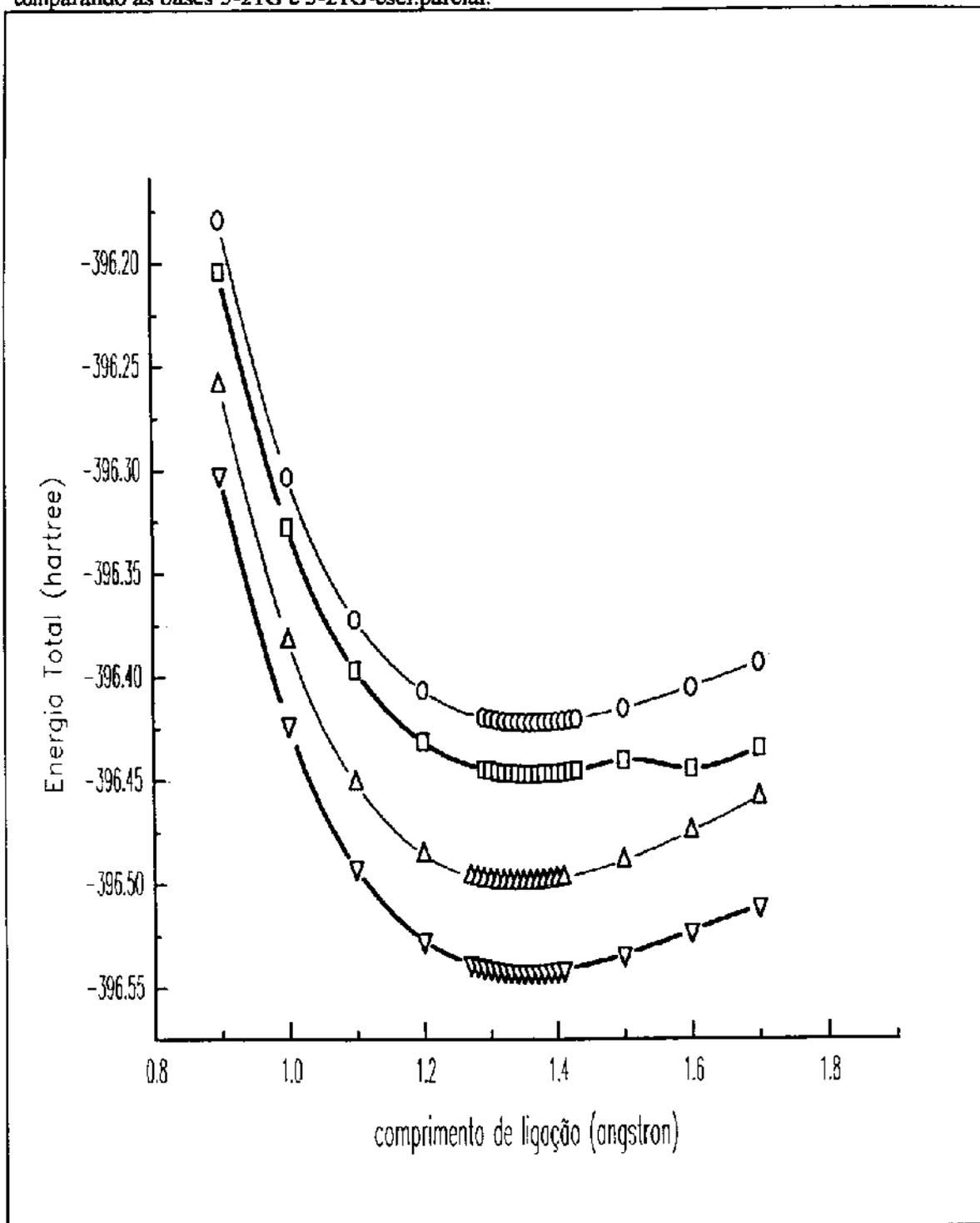
A partir das bases 3-21G-escl.parcial definidas para todos os compostos estudados neste capítulo, foram construídas curvas de potencial, Energia total versus Comprimento de ligação, as quais se encontram nas Fig4.12 a Fig4.18.

Figura 4.12 - Curvas de potencial para a molécula FH em cálculos em nível RHF e MP2, comparando as bases 3-21G e 3-21G-escl.parcial.



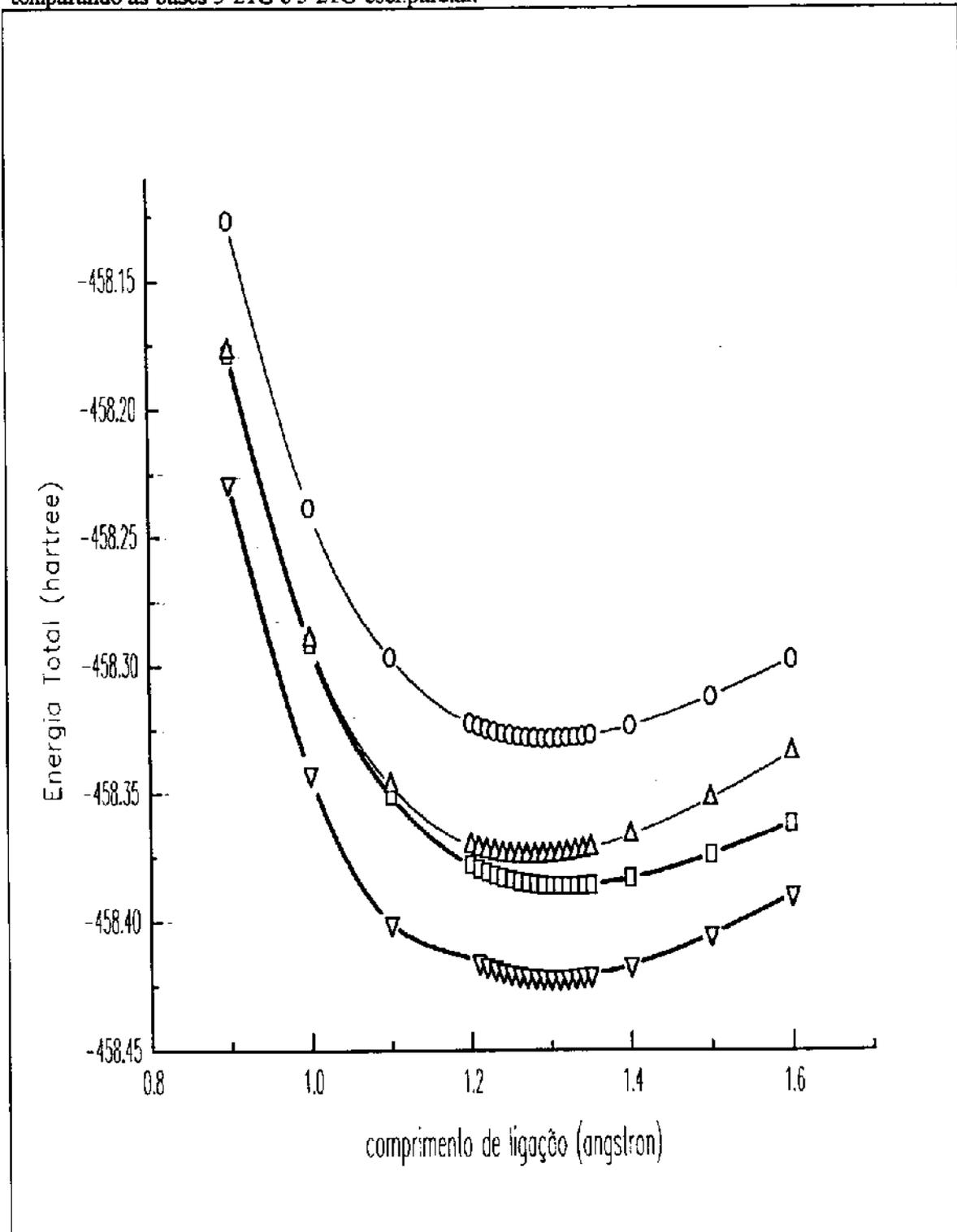
(O) bases 3-21G descontraidas cálculo RHF, (□) bases 3-21G-escl.parcial cálculo RHF, e (Δ) bases 3-21G-escl.parcial cálculo MP2.

Figura 4.13 - Curvas de potencial para o radical SH em cálculos em nível UHF e MP2, comparando as bases 3-21G e 3-21G-escl.parcial.



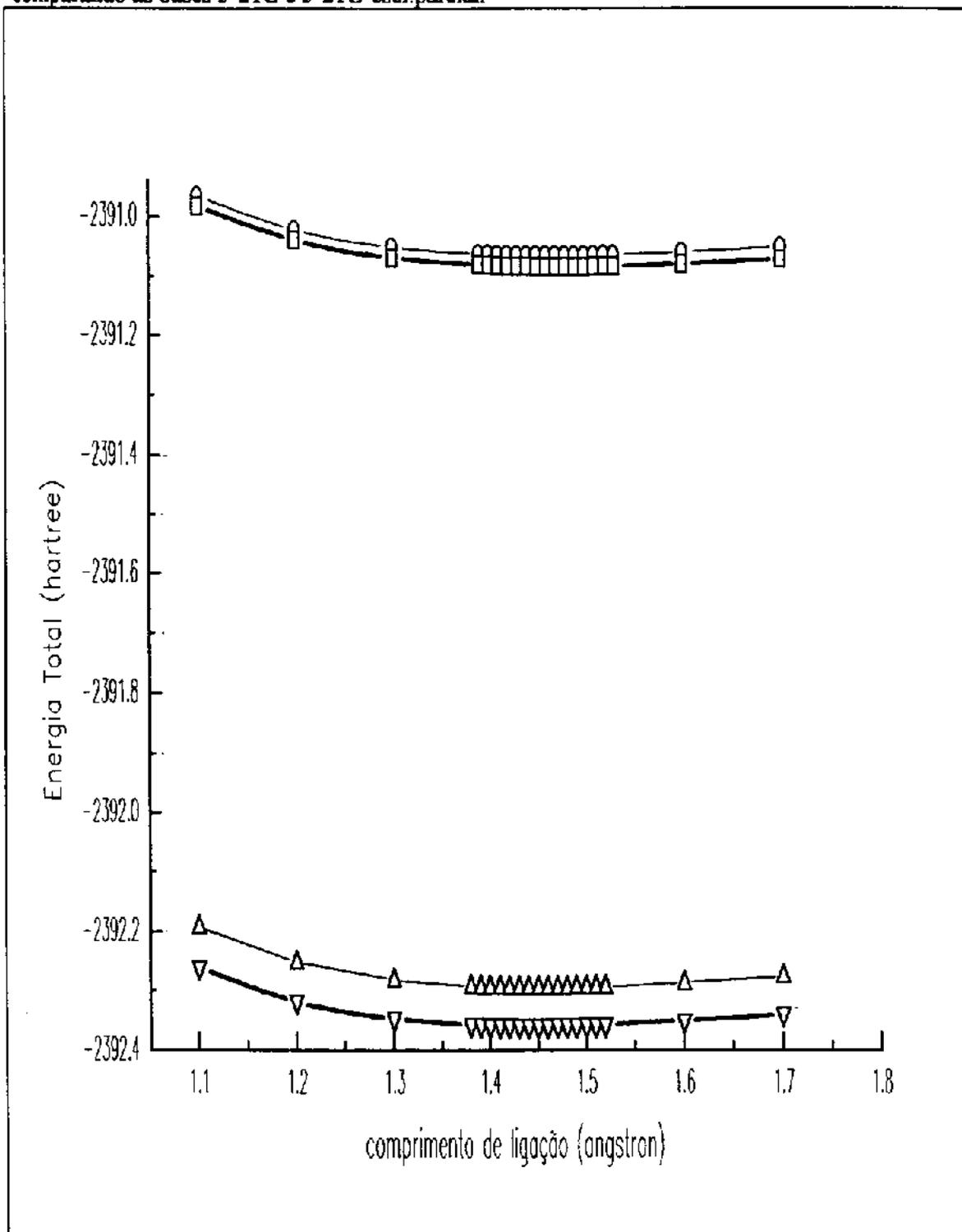
(O) bases 3-21G descontraidas cálculo UHF, (□) bases 3-21G descontraidas cálculo MP2, (Δ) bases 3-21G-escl.parcial cálculo UHF, e (▽) bases 3-21G-escl.parcial cálculo MP2.

Figura 4.14 - Curvas de potencial para a molécula CIH em cálculos em nível RHF e MP2, comparando as bases 3-21G e 3-21G-escl.parcial.



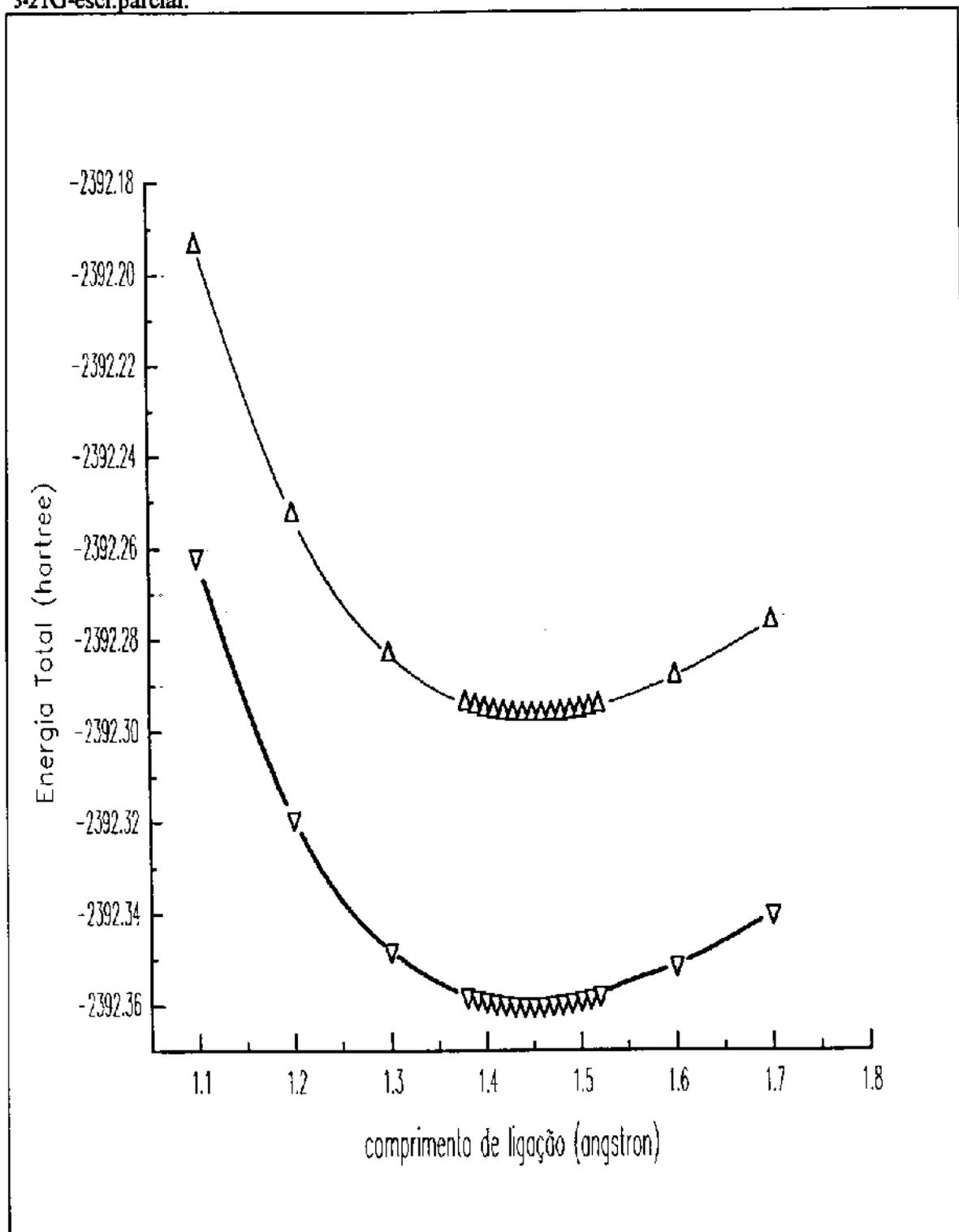
(O) bases 3-21G descontraidas cálculo RHF, (□) bases 3-21G descontraidas cálculo MP2, (Δ) bases 3-21G-escl.parcial cálculo RHF, e (▽) bases 3-21G-escl.parcial cálculo MP2.

Figura 4.15 - Curvas de potencial para o radical SeH em cálculos em nível UHF e MP2, comparando as bases 3-21G e 3-21G-escl.parcial.



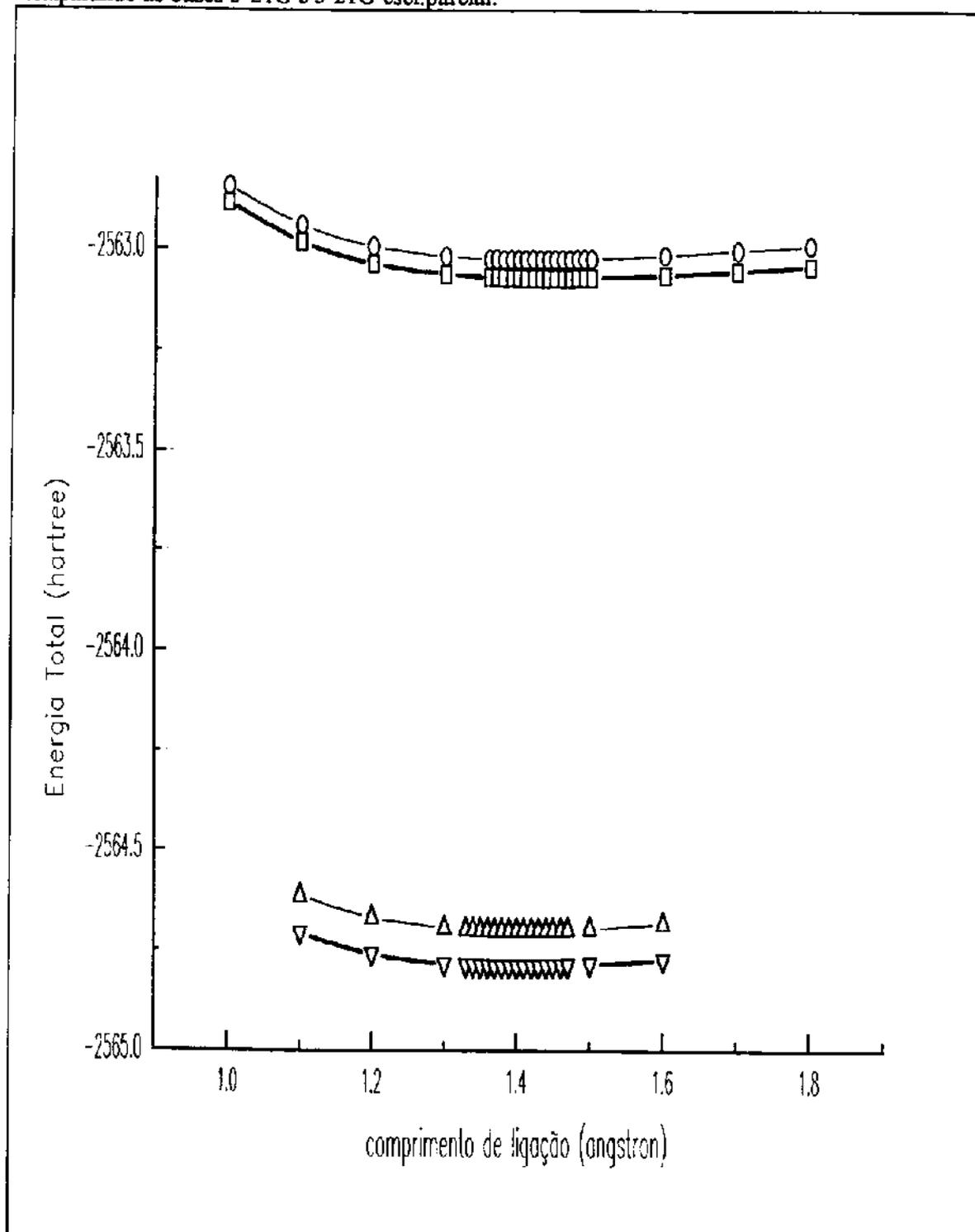
(○) bases 3-21G descontraidas cálculo UHF, (□) bases 3-21G descontraidas cálculo MP2, (Δ) bases 3-21G-escl.parcial cálculo UHF, e (▽) bases 3-21G-escl.parcial cálculo MP2.

Figura 4.16 - Curvas de potencial para o radical SeH em cálculos em nível UHF e MP2, bases 3-21G-escl.parcial.



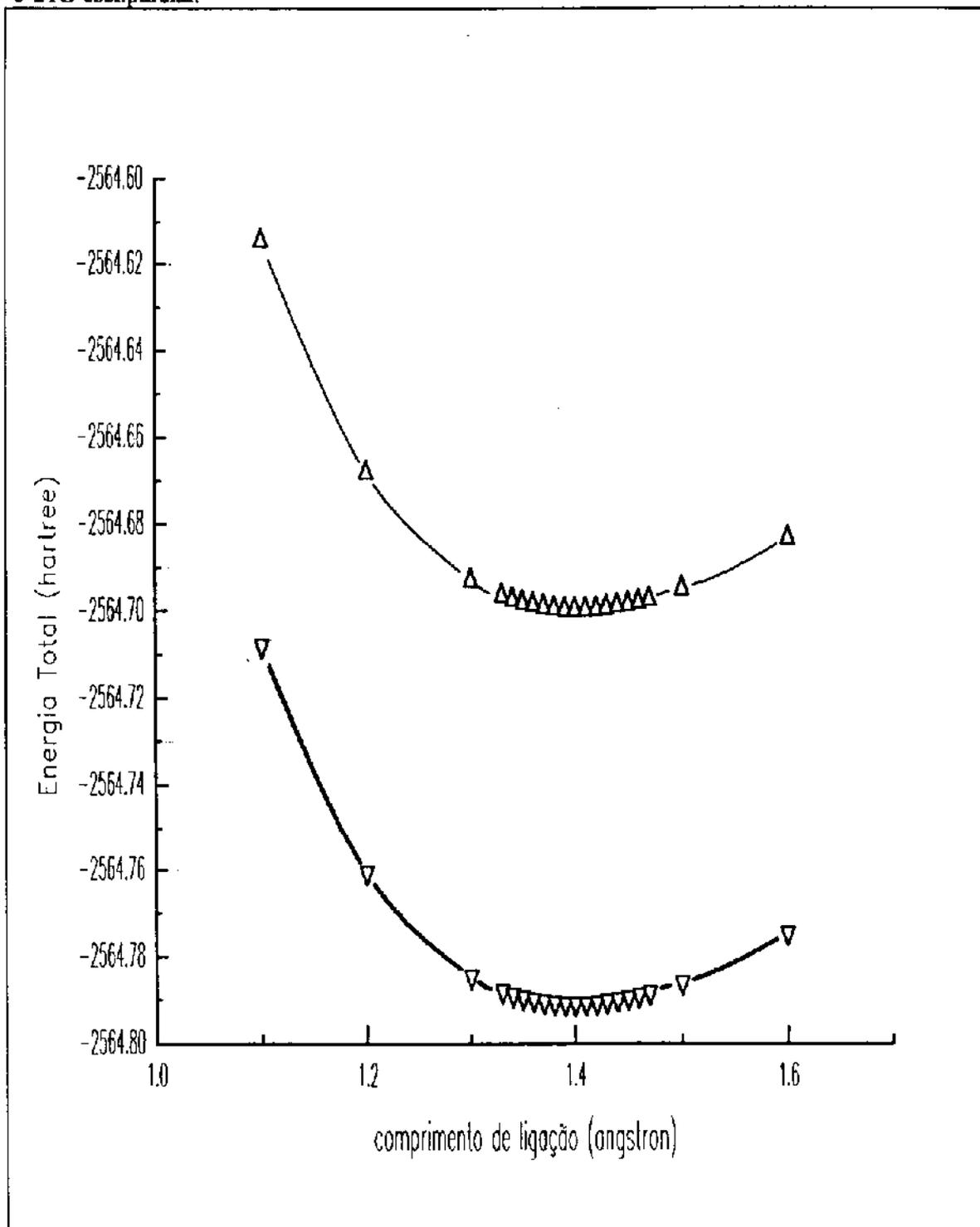
(Δ) bases 3-21G-escl.parcial cálculo UHF, e (∇) bases 3-21G-escl.parcial cálculo MP2.

Figura 4.17 - Curvas de potencial para a molécula BrH em cálculos em nível RHF e MP2, comparando as bases 3-21G e 3-21G-escl.parcial.



(O) bases 3-21G descontraidas cálculo RHF, (□) bases 3-21G descontraidas cálculo MP2, (Δ) bases 3-21G-escl.parcial cálculo RHF, e (▽) bases 3-21G-escl.parcial cálculo MP2.

Figura 4.18 - Curvas de potencial para a molécula BrH em cálculos em nível RHF e MP2, bases 3-21G-escl.parcial.



(Δ) bases 3-21G-escl.parcial cálculo RHF, e (▽) bases 3-21G-escl.parcial cálculo MP2.

Não se observa nas curvas de potencial as mesmas diferenças expressivas de energia registradas para o radical OH, nas curvas das moléculas SH e ClH. O fato é compreensível já que para os compostos aqui estudados, não foi aplicada a mesma filosofia no aprimoramento das bases 3-21G. Porém é surpreendente a melhora de energia das bases modificadas em relação as bases 3-21G descontraídas. Esse resultado deve estar refletindo a grande deficiência das bases 3-21G, como também foi observado na descrição das funções peso, Fig4.4 e Fig4.5. As curvas mostram que todas as observações, conclusões e sugestões para a obtenção de bases melhores estão corretas; isto é, a necessidade de maior número de expoentes, nos extremos das malhas ou como funções de polarização, e re-escalamentos. Ainda assim, essas curvas são capazes de fornecer informações a respeito do comportamento periódico dos compostos. Do ajuste de funções quadráticas sobre as regiões de mínimo das curvas, obteve-se comprimentos de ligação de equilíbrio e constantes de força (segundo aproximação do oscilador harmônico), que se encontram na Tab4.14.

Nota-se que os valores de R_e obtidos com as bases 3-21G-escl.parcial estão bem mais próximos dos valores experimentais que os obtidos com as bases 3-21G (com exceção do resultado para SeH). Em contrapartida as bases 3-21G parecem fornecer constantes de força bem mais próximas dos valores experimentais. Também fica fácil concluir que o valor de R_e tão acurado calculado para OH, Tab3.4, se deve a cancelamento de erros. No comportamento periódico, as relações decrescentes de comprimento de ligação de equilíbrio por período são mantidos, ou seja, $R_{OH} > R_{FH}$, $R_{SH} > R_{ClH}$ e $R_{SeH} > R_{BrH}$. Igualmente as relações crescentes de R_e numa mesma família, $R_{OH} < R_{SH} < R_{SeH}$ e $R_{FH} < R_{ClH} < R_{BrH}$, são mantidas. O mesmo tipo de discussão pode ser aplicada as constantes de força, sendo obtidas relações contrárias aquelas para os comprimentos de ligação : $k_{OH} < k_{FH}$, $k_{SH} < k_{ClH}$, $k_{SeH} < k_{BrH}$, $k_{OH} > k_{SH} > k_{SeH}$ e $k_{FH} > k_{ClH} > k_{BrH}$. Ainda manipulando as k_e 's observa-se um comportamento interessante. Tomando as constantes de força calculadas com as bases 3-21G-escl.parcial e as constantes experimentais (para as moléculas OH, FH, SH, ClH e BrH), traça-se o gráfico $k_{calculada}$ versus $k_{experimental}$, Fig4.19. Percebe-se que os pontos estão distribuídos segundo uma função polinomial do primeiro grau, de onde se obtém a equação " $k_{calculada} = -0.94764 + 1.3686k_{experimental}$ ". Substituindo-se a constante de força calculada com as bases 3-21G-escl.parcial do composto SeH, na equação, pode-se estimar o valor experimental de $k_e = 3.69$, para SeH. As constantes espectroscópicas do estado fundamental (ω_e , α_e , etc) até agora não foram estabelecidas. Existe uma estimativa do valor de ω_e para SeH de 2004cm^{-1} [4.11,4.12], obtida através do escalonamento isotópico da constante ω_e da molécula SeD. Através desse valor

estimado calcula-se uma constante de força aproximada para o radical SeH de 3.4 mdyna/angstron.

Tabela 4.14 - Comprimentos de ligação de equilíbrio, R_e , e constantes de força, k_e , para as moléculas FH, SH, ClH, SeH e BrH. Valores calculados a partir de ajuste de funções quadráticas as curvas de potencial das Fig4.12 a Fig4.16.

Molécula	Base/Cálculo	R_e (angstron)	k_e (mdyna/angstron)
FH	experimental	0.917 ^a	9.66 ^c
	3-21G descontráida/rhf	0.9392	10.7256
	3-21G-escl.parcial/rhf	0.9009	12.3139
	3-21G-escl.parcial/mp2	0.8983	13.9770
SH	experimental	1.350 ^a	4.201 ^d
	3-21G descontráida/uhf	1.3637	4.0008
	3-21G descontráida/mp2	1.3630	4.0452
	3-21G-escl.parcial/uhf	1.3442	4.8123
	3-21G-escl.parcial/mp2	1.3577	4.6766
ClH	experimental	1.274 ^a	5.16 ^c
	3-21G descontráida/rhf	1.2982	5.5397
	3-21G descontráida/mp2	1.3141	5.4746
	3-21G-escl.parcial/rhf	1.2788	5.7830
	3-21G-escl.parcial/mp2	1.3037	5.7114
SeH	experimental	1.4641 ^b	----- ^e
	3-21G descontráida/uhf	1.4700	3.3262
	3-21G descontráida/mp2	1.4778	3.2659
	3-21G-escl.parcial/uhf	1.4528	4.0984
	3-21G-escl.parcial/mp2	1.4469	3.9667
BrH	experimental	1.408 ^a	4.12 ^c
	3-21G descontráida/rhf	1.4246	3.5605
	3-21G descontráida/mp2	1.4420	3.5092
	3-21G-escl.parcial/rhf	1.4037	4.9392
	3-21G-escl.parcial/mp2	1.4010	4.7916

(a) referência [4.6]

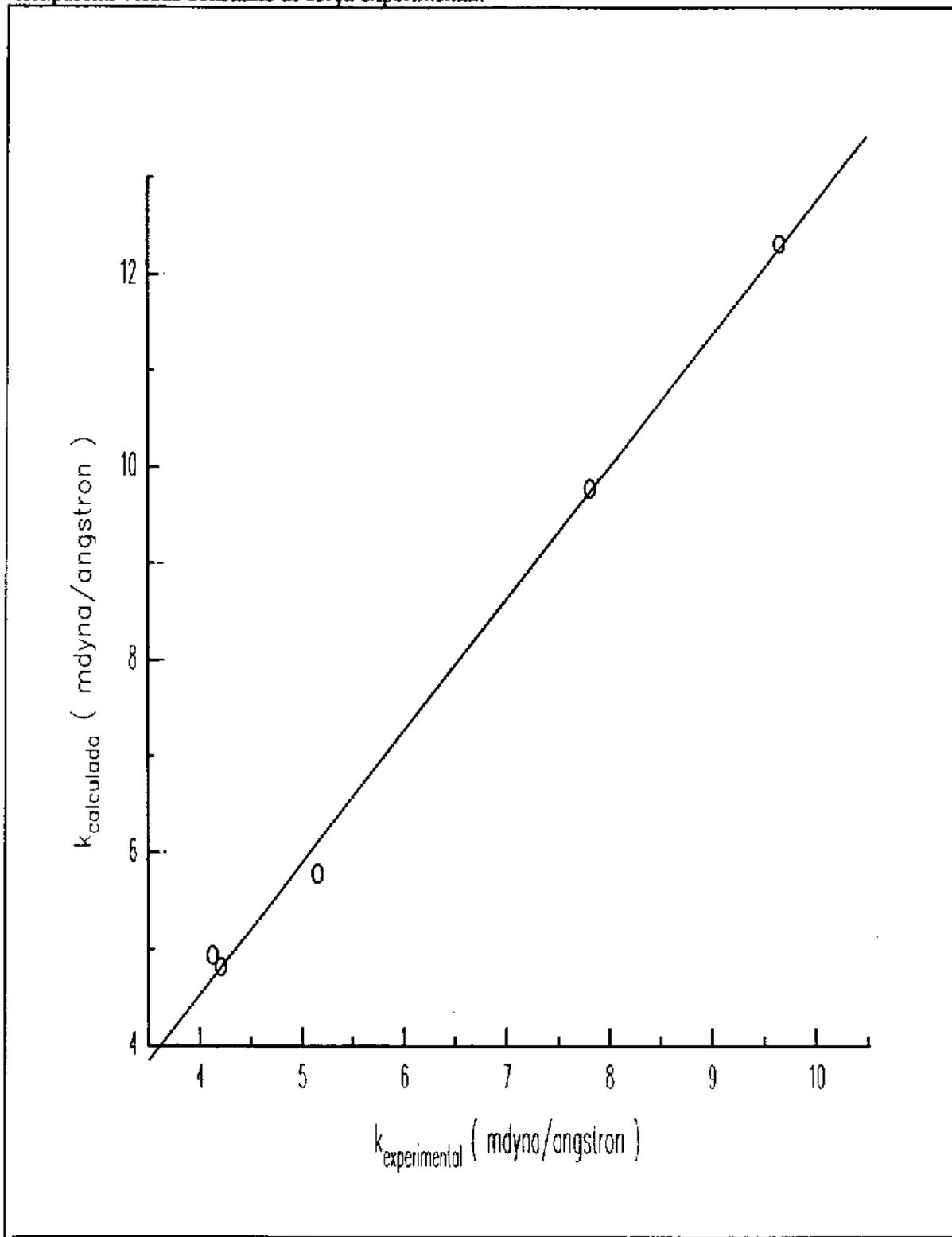
(b) referência [4.10]

(c) referência [4.9]

(d) referência [4.8]

(e) valor estimado para essa constante é de 3.4 mdyna/angstron. Ver referências [4.11,4.12]

Figura 4.19 - Gráfico $k_{\text{calculada}} \times k_{\text{experimental}}$. Constantes de força calculadas com as bases 3-21G-escl.parcial versus constante de força experimental.



4.4 Conclusões

O estudo de outros sistemas químicos permitiu novos ajustes ao conjunto de regras para melhoramento de funções de base, acopladas ao MCG. Observou-se que na reconstrução de malhas de uma base, Eq1.28, é importante alocar expoentes da mesma ordem de grandeza da malha original. Mais adiante no processo, o re-escalamento é a fase que requer mais cuidados. O primeiro, e importantíssimo, cuidado é utilizar, quando for o caso, séries de cinco funções d . Essa medida visa eliminar, ou minimizar, efeitos de dependência linear em relação a funções s . A extensão às funções f é inevitável, onde será requerido o uso das sete funções linearmente independentes. Se mesmo com o uso do número correto de funções (d,f) o novo parâmetro de escalonamento causar prejuízos à descrição das funções peso, aumento na energia total e campo elétrico, desvios significativos em comprimentos de ligação, inversão de orbitais, entre outras; o mesmo deverá ser descartado. Também se inclui neste caso, parâmetros de escalonamento de valor muito alto. Para isso sugere-se utilizar, dentro do possível, valores no intervalo $0.5 \leq \eta \leq 1.5$. Nos casos de descarte do parâmetro de escalonamento, a adição de expoentes mais internos e nova tentativa de escalonamento são alternativas mais atraentes. Outro fato verificado é que parece não ser obrigatória a determinação simultânea de parâmetros de escalonamento para malhas de mesma simetria (por exemplo malhas s em diferentes átomos). Aparentemente o parâmetro para a malha de um átomo independe do parâmetro para a malha do outro átomo, onde a grande influência sobre tal parâmetro se deve a carga nuclear do átomo vizinho ou ligado. Verificou-se também que átomos de um mesmo período da Tabela Periódica em ambientes químicos idênticos, terão parâmetros de escalonamento similares, podendo os desvios caracterizar comportamento periódico.

Na determinação de comprimentos de ligação de equilíbrio, R_e , e constantes de força, k_e , em curvas de potencial, foi verificado que as bases modificadas geram valores de R_e mais próximos dos valores experimentais. Através das mesmas bases modificadas, estabeleceu-se uma relação linear entre $k_{\text{calculado}}$ e $k_{\text{experimental}}$, e com essa relação pode-se fazer a estimativa do valor experimental de $k_e=3.69$ para a molécula SeH.

Com base na metodologia de aperfeiçoamento de funções de base fica fácil avaliar que a obtenção de valores mais acurados para as propriedades físico-químicas dos sistemas estudados neste trabalho, está vinculada à adição de mais expoentes, nos extremos das malhas ou sob a forma de funções de polarização, e níveis mais altos de correlação.

CAPÍTULO V O Estudo do SCRF

5.1 Introdução

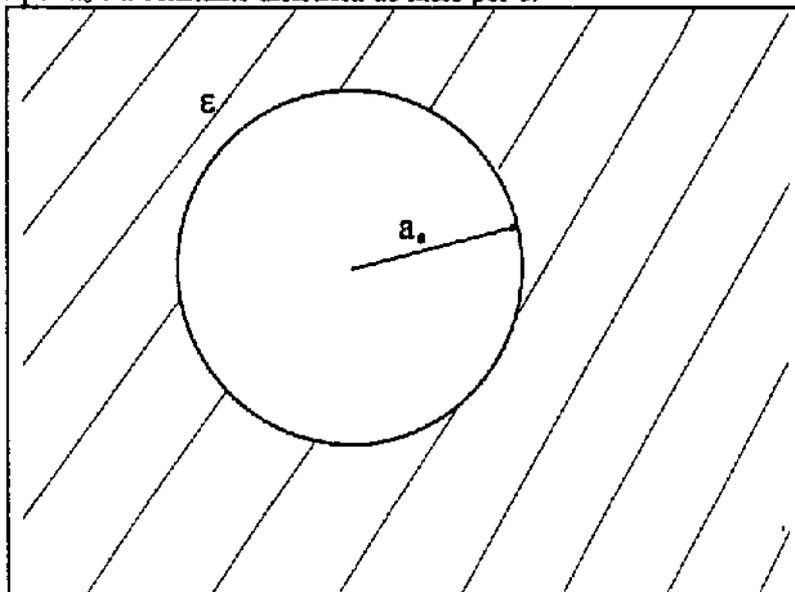
Apesar das técnicas de desenvolvimento de funções de base, e até mesmo a inclusão de efeitos de correlação, se apresentarem como fatores importantíssimos no sentido de produzir tendências corretas nas propriedades moleculares, por si só têm-se limitado apenas a sistemas isolados. Mas como grande parte dos processos químicos, assim como os biológicos, ocorrem em fase condensada, onde as interações com solvente exercem influência significativa sobre o comportamento e propriedades do soluto, deve-se buscar então a incorporação dos efeitos de solvente nos cálculos teóricos.

Diversos foram os modelos desenvolvidos para representar os efeitos de solvente, contudo eles podem ser classificados em duas estratégias básicas. A primeira estratégia concentra a atenção nas interações microscópicas do soluto com um número limitado de moléculas de solvente. Pode-se destacar dentro deste grupo a Dinâmica Molecular [3.13,3.14] e o Método de Monte Carlo [3.15,3.16], aplicados em simulações computacionais de líquidos. O solvente é explicitamente representado pelas espécies que o constituem, as interações moleculares entre diferentes moléculas são representadas por funções de energia potencial. A segunda estratégia tenta introduzir direta e estatisticamente informações sobre os efeitos do solvente pela substituição da descrição microscópica por um meio contínuo macroscópico com certas propriedades (constante dielétrica, coeficiente de expansão térmica, etc). Porém a substituição do solvente por um contínuo homogêneo introduz problemas especialmente na descrição de interações soluto-solvente a distâncias curtas. As principais razões pela escolha desse modelo são sua simplicidade e sentido físico que tornam possível a inclusão de aspectos básicos do modelo em tratamentos mais especializados, auxiliando na solução de problemas específicos como a determinação de estruturas geométricas em solução, estudo de reações químicas em solução, etc.

5.2 O modelo do Campo de Reação

Foi Onsager quem concatenou teorias sobre propriedades eletrostáticas de moléculas, gases e líquidos, em um modelo capaz de mostrar as interações, eletrostáticas, entre um soluto e um solvente [3.2]. Na construção de seu modelo, Onsager partiu de algumas hipóteses primordiais, entre elas, a de que moléculas possuem momento elétrico permanente, e que existe um “campo interno”. Esse “campo interno”, que polariza uma molécula num dielétrico, iguala-se ao campo externo, aumentado de $4\pi/3$ vezes o momento elétrico induzido numa unidade de volume de dielétrico. De maneira mais simples, o dipolo do soluto induzirá um dipolo no meio, e o campo elétrico aplicado ao soluto pelo dipolo do solvente, “campo de reação”, irá interagir com o dipolo do soluto. Já que na teoria original o campo interno não era aplicável a dipolos permanentes, Onsager dividiu-o em duas partes : uma que ele chamou de “campo de cavidade”, que trata o campo elétrico do soluto, e outra restante de “campo de reação”, que trata o campo elétrico do solvente. Com isso chega-se ao modelo de Onsager para o sistema soluto-solvente : o soluto ocupa uma cavidade esférica de raio a_0 , imersa num meio contínuo de constante dielétrica ϵ , que é o valor do solvente, Fig5.1.

Figura 5.1 - Representação esquemática do modelo de Campo de Reação de Onsager. O raio da cavidade é dado por a_0 e a constante dielétrica do meio por ϵ .



O raio da cavidade pode ser definido por :

$$a_0^3 = \frac{3V_m}{4\pi N} \quad (5.1)$$

onde V_m é o volume molar do soluto e N o número de Avogadro. Por ser um modelo simples, o Campo de Reação de Onsager tem suas restrições, que são a não aplicabilidade a campos fortes, saturação; a não descrição de outras interações específicas soluto-solvente, como as ligações Hidrogênio e as transferências de carga; descrição muito pobre da superfície de interface soluto-solvente, uma vez que muitas moléculas não apresentam o envelope de densidade de carga eletrônica adaptável a forma esférica. O problema da superfície de interface automaticamente vincula bons resultados do modelo com a escolha apropriada do raio (e/ou forma) de cavidade.

O formalismo do tratamento químico-quântico do campo de reação, “Campo de Reação Auto Consistente” (SCRF), tem sido proposto por vários autores, entre eles : Miertus, Scrocco & Tomasi (MST-SCRF) [3.3], cujo modelo chama a atenção porque a superfície de interface soluto-solvente, cavidade, é formada pela interseção de esferas centradas nos átomos constituintes do soluto; Tapia (Generalized SCRF - GSCRF) [3.4,3.8], que apresenta um formalismo matemático rigoroso, tratamento de contínuo não homogêneo, etc; Wong e colaboradores [3.5-3.7,3.9], cujo modelo foi implementado nos pacotes de cálculo Gaussian[5.1] e GAMESS[5.2]; Ángyán [3.10]; Dillet e colaboradores [3.12];etc. Basicamente em todos os modelos o efeito do solvente é tomado como um termo perturbativo, $\mathcal{H}_{\text{solv}}$, ao Hamiltoniano do soluto isolado, \mathcal{H}_0 :

$$\mathcal{H}_{\text{SCRF}} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_{\text{solv}} \quad (5.2)$$

5.2.1 Formalismo SCRF

Nesta seção é apresentado o formalismo do modelo de campo de reação, SCRF, implementado ao Gaussian e GAMESS, utilizado neste trabalho. Segue-se a notação da referência [3.6].

No modelo, considera-se que o soluto ocupa uma cavidade esférica de raio a_0 envolvida por um dielétrico uniforme de valor constante ϵ . Então o campo elétrico, “reação”, produzido pela interação do solvente com o momento de dipolo do soluto é :

$$\vec{E}_R = -g\vec{\mu}' \quad (5.2)$$

onde a constante de proporcionalidade g , que fornece a força do campo de reação, depende da constante dielétrica do meio e do raio da cavidade,

$$g = \frac{2(\epsilon - 1)}{(2\epsilon + 1)a_0^3} \quad (5.3)$$

e o momento de dipolo modificado, $\vec{\mu}'$, inclui um parâmetro que fixa o centro da cavidade ao centro de distribuição eletrônica para espécies iônicas,

$$\vec{\mu}' = \vec{\mu}_n + \vec{\mu}'_e = \vec{\mu}_n - f\langle \mathbf{P} \vec{D} \rangle \quad (5.4)$$

$$f = \frac{n_e + Q}{n_e} \quad (5.5)$$

sendo $\vec{\mu}_n$ a contribuição nuclear ao momento de dipolo; $\vec{\mu}_e$ e $\vec{\mu}'_e$ as contribuições eletrônicas ao momento de dipolo e momento de dipolo modificado, respectivamente; \mathbf{P} a matriz densidade eletrônica, \vec{D} é o vetor operador de dipolo, $\langle \rangle$ designa o traço de matriz, n_e o número de elétrons, e Q a carga total no sistema. O uso do centro de carga do sistema como centro da cavidade é consistente com o modelo básico de Onsager e produz um modelo que é invariante a escolha da origem mesmo para espécies iônicas. Refletindo-se sobre os efeitos da aplicação de um campo elétrico externo, também é necessário considerar o momento de dipolo,

$$\vec{\mu} = -\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial \vec{E}} = \vec{\mu}_n + \vec{\mu}_e \quad (5.6)$$

A energia total na presença do campo de reação é :

$$\mathcal{E}' = \mathcal{E} - \frac{1}{2}g\vec{\mu}' \cdot \vec{\mu}' \quad (5.7)$$

a qual inclui a energia interna do soluto, e a energia livre de solvatação. A adição de correções ao soluto a fim de formar um ΔG , variação da energia livre

de Gibbs, completo deve seguir a análise das derivadas, cuja discussão está fora do escopo deste trabalho.

$$\mathcal{E} = \langle h\mathbf{P} \rangle + \frac{1}{2} \langle \mathbf{P}\mathbf{G}(\mathbf{P}) \rangle + \mathcal{V} - \frac{1}{2} g\bar{\mu}_n \cdot \bar{\mu}_n + g\bar{\mu}_n \cdot \langle \mathbf{P}\bar{\mathbf{D}} \rangle - \frac{1}{2} gf^2 \langle \mathbf{P}\bar{\mathbf{D}} \rangle \cdot \langle \mathbf{P}\bar{\mathbf{D}} \rangle \quad (5.8)$$

onde h é o termo de um elétron (core Hamiltonian), \mathbf{G} a matriz integral de dois elétrons, e \mathcal{V} a energia de repulsão nuclear. Pode-se coletar os termos independentes da densidade eletrônica na energia de repulsão nuclear modificada :

$$\mathcal{V}' = \mathcal{V} - \frac{1}{2} g\bar{\mu}_n \cdot \bar{\mu}_n \quad (5.9)$$

Os termos lineares na densidade podem ser coletados no termo de um elétron modificado,

$$h'_{\rho\nu} = h_{\rho\nu} + g\bar{\mu}_n \cdot \bar{\mathbf{D}}_{\rho\nu} \quad (5.10)$$

e os termos quadráticos na densidade, no termo de dois elétrons modificado :

$$\mathbf{G}'_{\rho\nu\lambda\delta} = \mathbf{G}_{\rho\nu\lambda\delta} - gf^2 \bar{\mathbf{D}}_{\rho\nu} \cdot \bar{\mathbf{D}}_{\lambda\delta} \quad (5.11)$$

aqui $\rho\nu\lambda\delta$ são funções de base. Agora a energia é :

$$\mathcal{E}' = \langle h'\mathbf{P} \rangle + \frac{1}{2} \langle \mathbf{P}\mathbf{G}'(\mathbf{P}) \rangle + \mathcal{V}' \quad (5.12)$$

com isso todo formalismo para a energia SCF, gradiente e derivadas segunda, pode ser aplicado às integrais modificadas. A matriz de Fock sobre spin orbitais, por exemplo, é :

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_{\rho\nu}^z &= h'_{\rho\nu} + \mathbf{G}'(\mathbf{P})_{\rho\nu} = \\ &= h_{\rho\nu} + \mathbf{G}(\mathbf{P})_{\rho\nu} + g\bar{\mu}_n \cdot \bar{\mathbf{D}}_{\rho\nu} - gf^2 \langle \mathbf{P}\bar{\mathbf{D}} \rangle \cdot \bar{\mathbf{D}}_{\rho\nu} = \\ &= \mathbf{F}_{\rho\nu}^- + g\bar{\mu}' \cdot \bar{\mathbf{D}}_{\rho\nu} \end{aligned} \quad (5.13)$$

Para o caso UHF camada aberta, a matriz de Fock decompõe-se nos sub-blocos α e β ,

$$\mathbf{F}'_{\rho\nu}{}^{\alpha} = \mathbf{F}_{\rho\nu}{}^{\alpha} + g\sqrt{\mu}' \cdot \mathbf{D}'_{\rho\nu} \quad (5.14)$$

$$\mathbf{F}'_{\rho\nu}{}^{\beta} = \mathbf{F}_{\rho\nu}{}^{\beta} + g\sqrt{\mu}' \cdot \mathbf{D}'_{\rho\nu} \quad (5.15)$$

A matriz densidade, \mathbf{P} , satisfaz o equivalente modificado das equações SCF,

$$\mathbf{F}' \mathbf{P} \mathbf{S} = \mathbf{S} \mathbf{P} \mathbf{F}' \quad (5.16)$$

onde \mathbf{S} é a matriz de recobrimento.

De maneira resumida o SCRF, implementado nos programas de cálculo, é composto das seguintes etapas :

- a) Escolha de um campo elétrico, \vec{E} ;
- b) Cálculo SCF, energias de correlação e momentos de dipolo na presença do campo. Ou seja, são utilizados os algoritmos SCF normais, e a única diferença é o uso das matrizes integrais modificadas;
- c) Cálculo do novo campo de reação, Eq5.1, e retorno ao passo (b) se não foi atingida a convergência. A convergência, a um valor consistente de \vec{E} , é rapidamente atingida com o resultado em nível SCF como tentativa inicial.

5.3 Resultados

Para a realização dos cálculos SCRF, era preciso determinar os valores de ϵ e a_0 . Como o interesse era verificar o efeito perturbativo do solvente sobre as funções peso, dever-se-ia escolher um solvente de alta constante dielétrica e um valor de a_0 que não sobreestimasse o efeito do campo de reação (muito menos que subestimasse). Optou-se pela água como solvente pela sua constante dielétrica alta, $\epsilon \approx 80$. Neste caso não importava o fato da existência de ligações Hidrogênio com os hidretos estudados, pois o elemento de interesse era o efeito eletrostático do modelo de solvente. Já a escolha de a_0 foi extremamente difícil (o que é um consenso entre autores [3.3-3.12]). A começar pela impossibilidade do uso da Eq5.1, pois necessitava-se do conhecimento de V_m . Alguns autores propõe um vínculo entre o raio de cavidade e o raio de Van der Waals, e outros um vínculo entre o raio de cavidade e o envelope de

densidade eletrônica, DE, quando não se conhece o volume molar. Na aplicação do modelo MST-SCRF, cavidade formada pela interseção de várias esferas, propuseram que cada raio de cavidade fosse definido pelos raios de Van der Waals dos átomos, r_{vdw} , adicionados de 0.5 angstroms [3.3]. Ainda em relação ao modelo MST-SCRF, também foi proposto para os valores de raio de cavidade os valores de r_{vdw} escalonados de um valor em torno de 1.2 [3.11]. Em relação ao modelo utilizado neste trabalho, foi proposto que se calculasse um valor de raio para o envelope de densidade de 0.001 e/bohr^3 , e esse valor seria escalonado de 1.33 e posteriormente adicionado 0.5 angstrom (mesmo quando se obtém a_0 a partir de V_m , é proposta a adição de 0.5 angstrom ao valor do raio de cavidade) [3.7,3.9].

Diante do impasse formulou-se a seguinte pergunta : será que o modelo SCRF é capaz, por si só, de indicar o valor ideal de a_0 ? Para responder tal pergunta só existia uma opção, a de traçar superfícies de potencial, ou seja, energia total em função do comprimento de ligação e raio de cavidade.

Figura 5.2 - Superfície de potencial, Energia Total X comprimento de ligação X a_0 , obtida para o radical OH em cálculo UHF-SCRF.

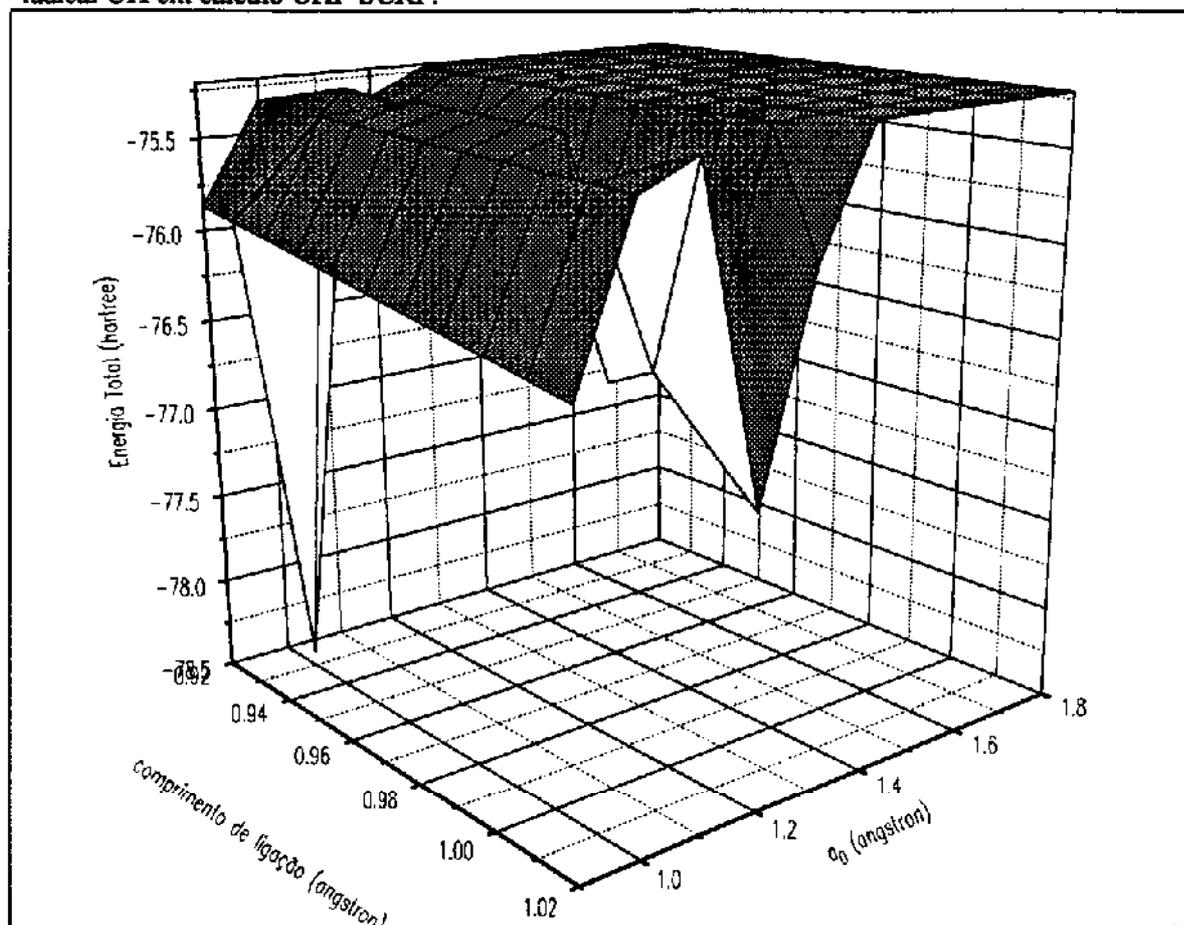


Figura 5.3 - Superfície de potencial, Energia Total X comprimento de ligação X a_0 , obtida para a molécula FH em cálculo RHF-SCRF.

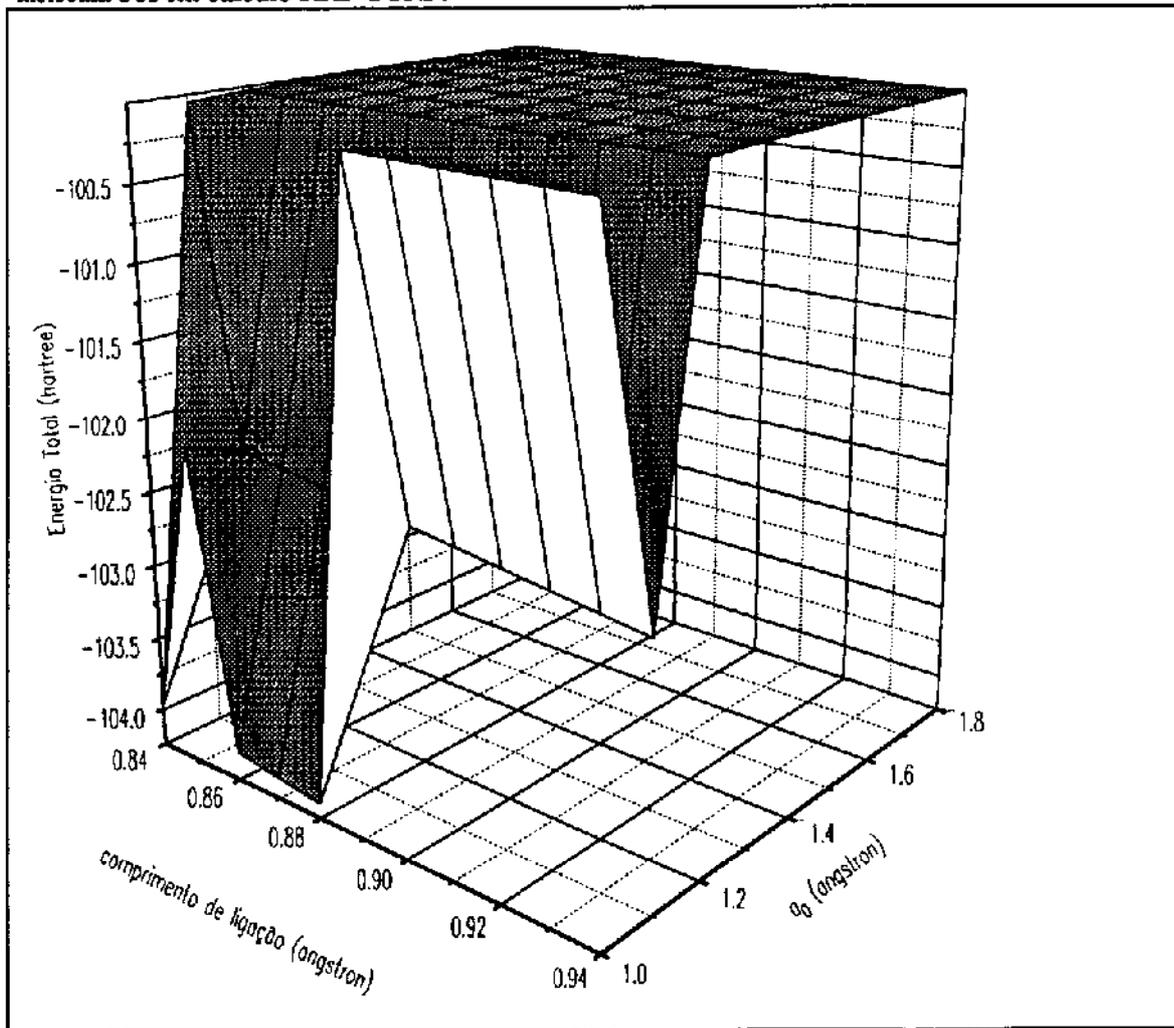


Figura 5.4 - Superfície de potencial, Energia Total X comprimento de ligação X a_0 , obtida para o radical SH em cálculo UHF-SCRF.

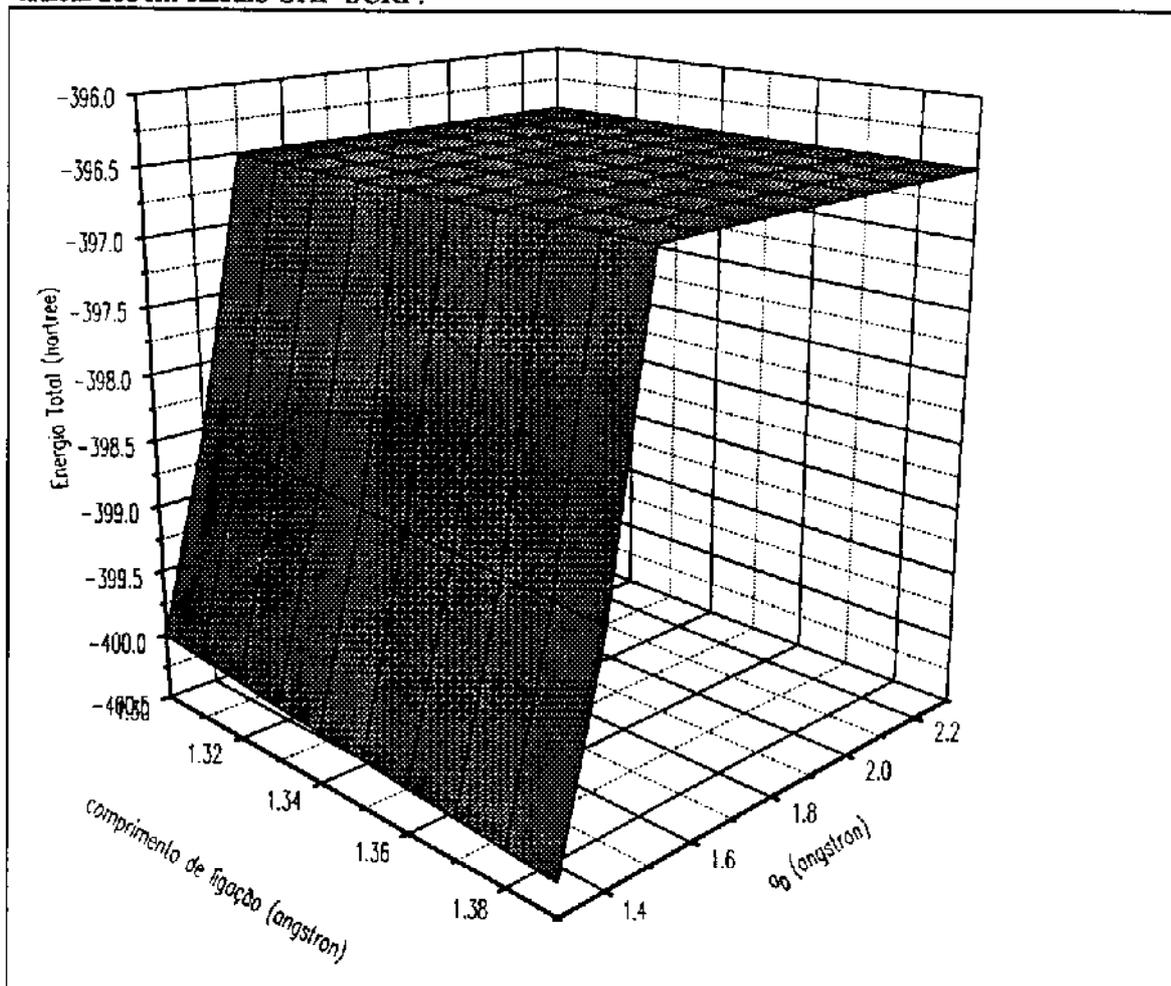


Figura 5.5 - Ampliação de escala da superfície de potencial para o radical SH.

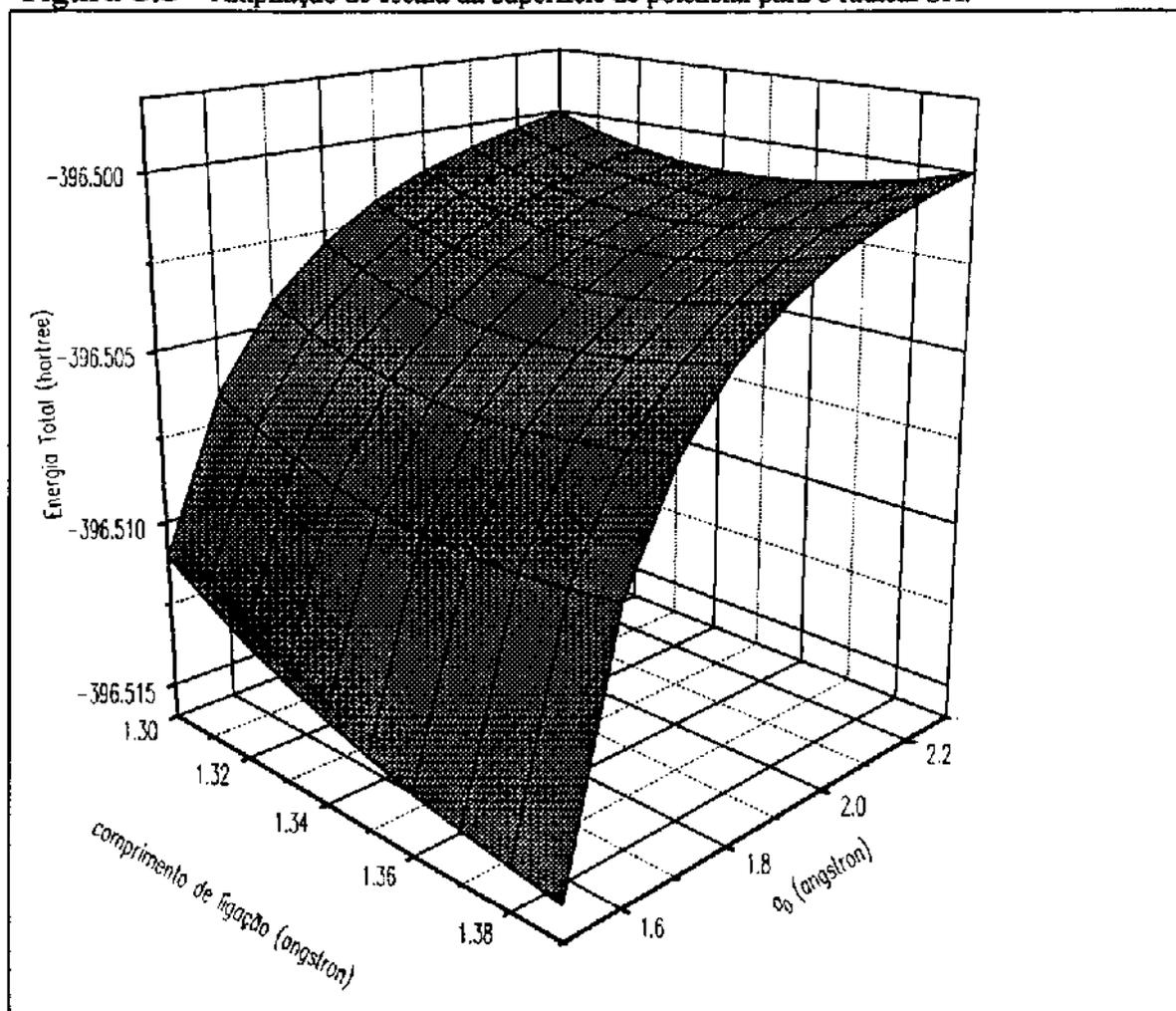


Figura 5.6 - Superfície de potencial, Energia Total X comprimento de ligação X a_0 , obtida para a molécula CIH em cálculo RHF-SCRF.

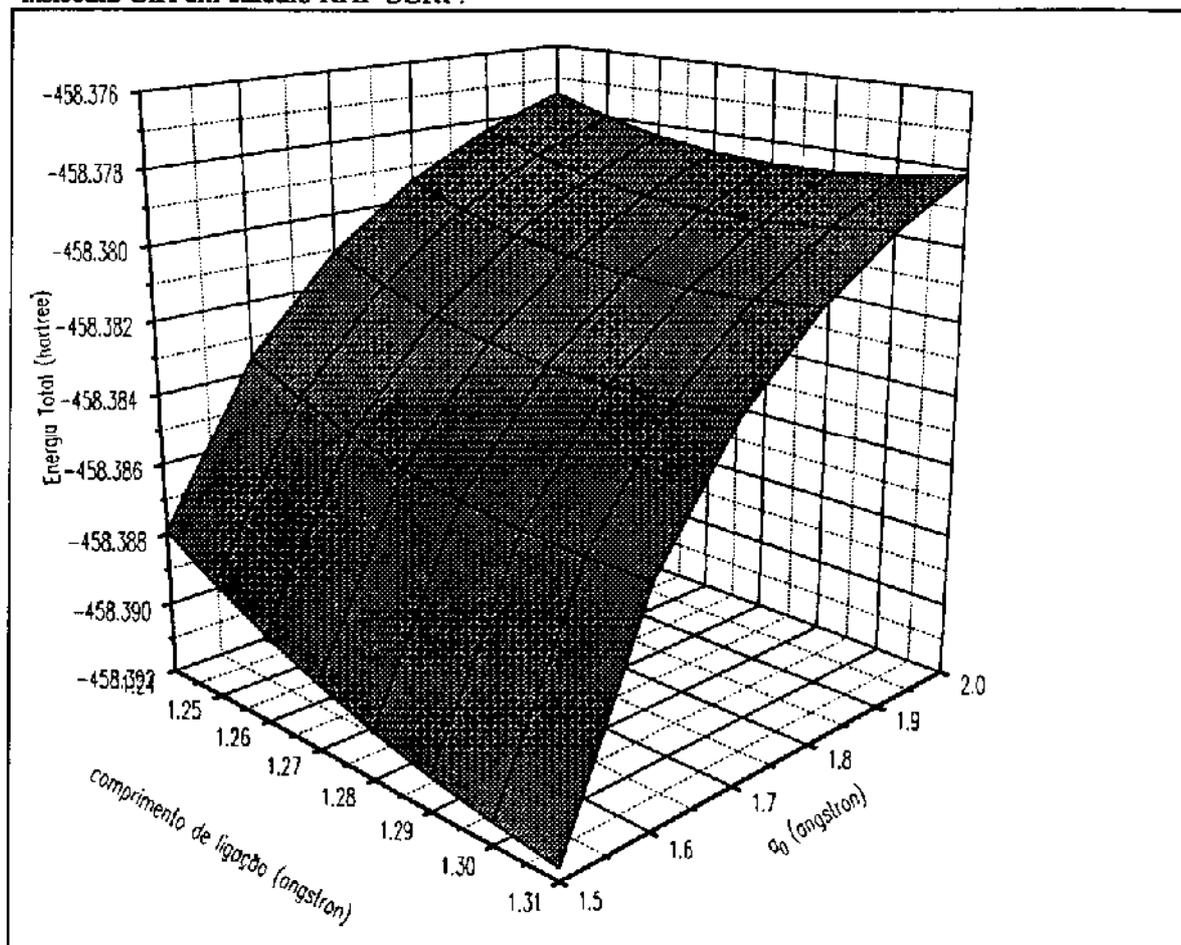


Figura 5.7 - Superfície de potencial, Energia Total X comprimento de ligação X a_0 , obtida para a molécula SeH em cálculo UHF-SCRF.

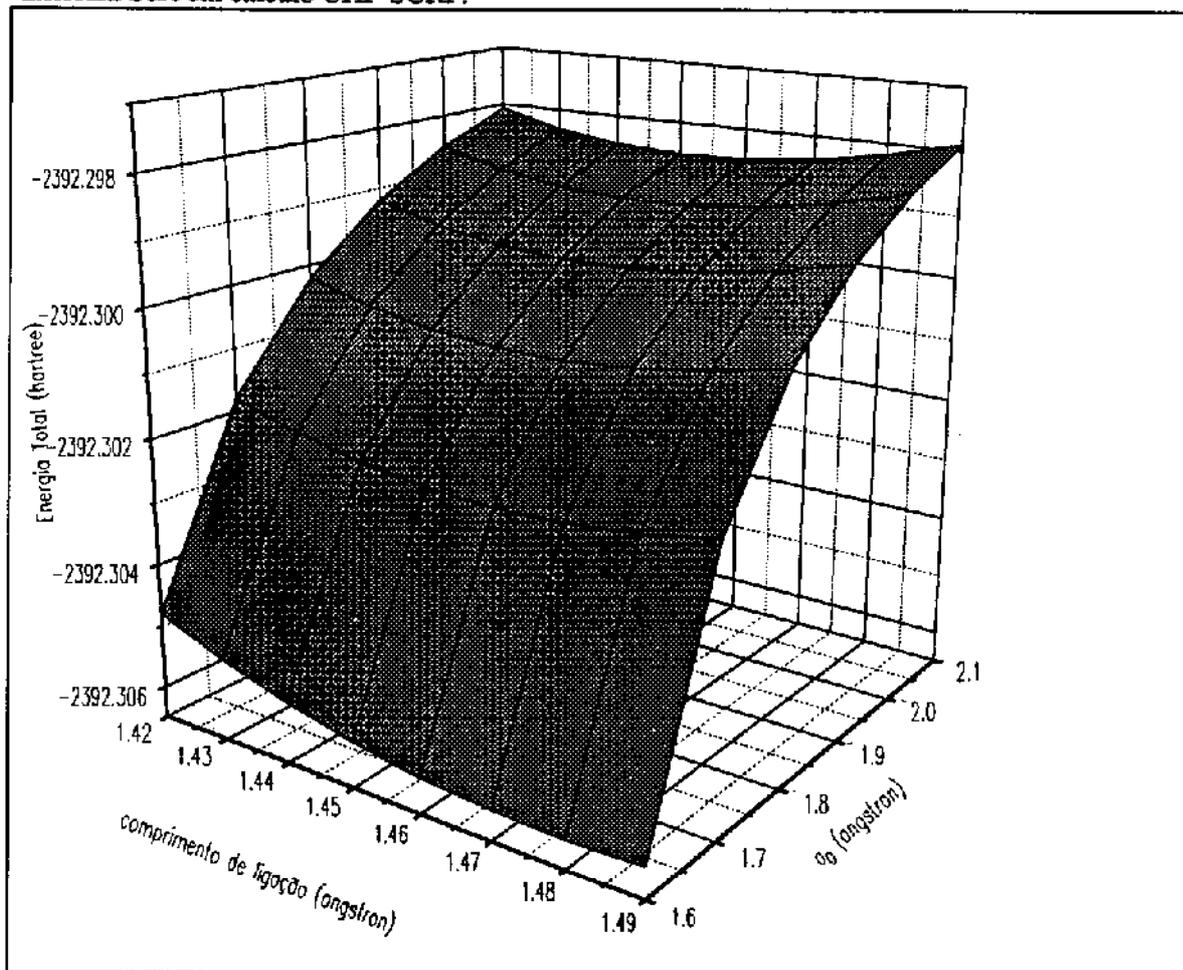
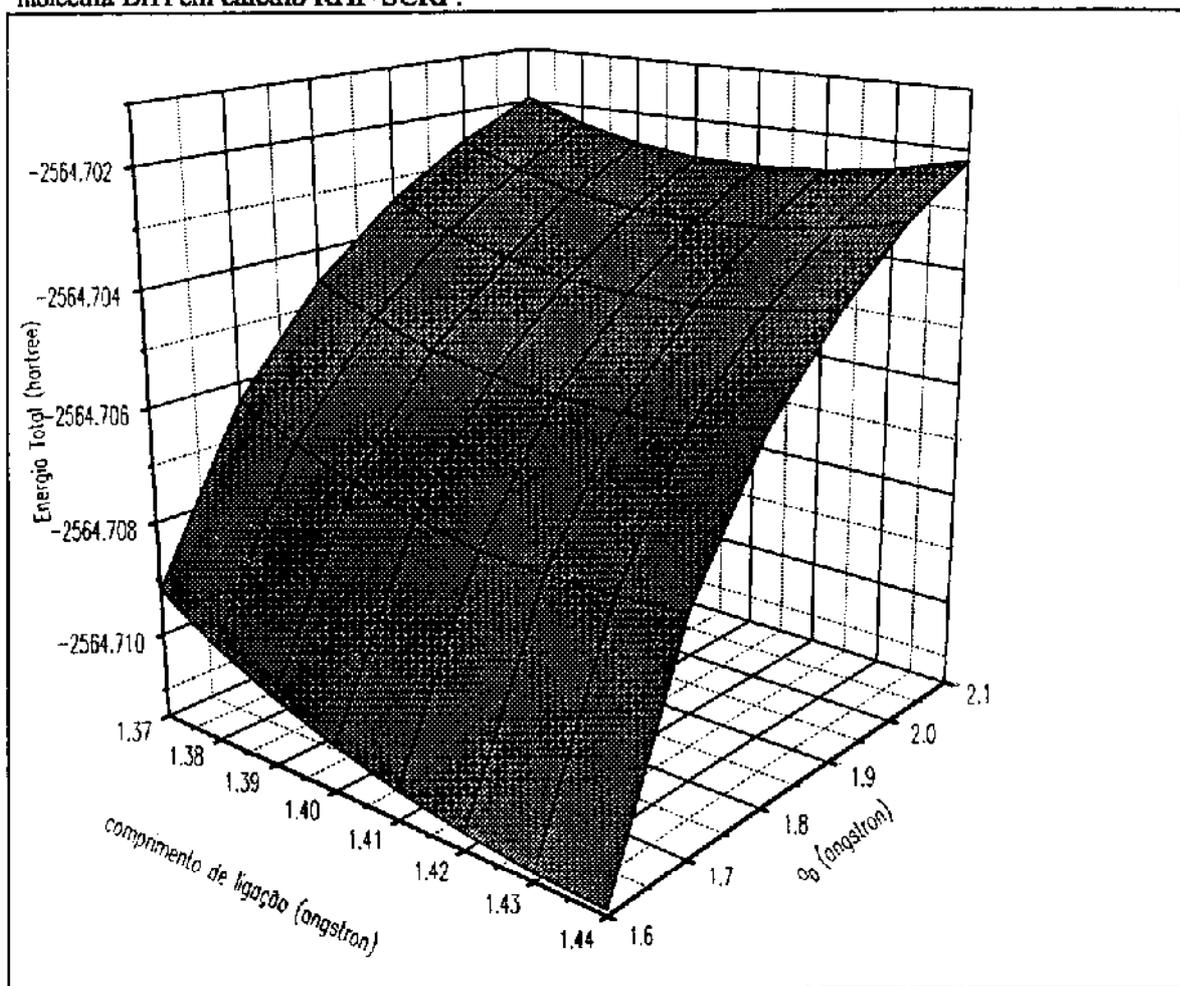


Figura 5.8 - Superfície de potencial, Energia Total X comprimento de ligação X a_0 , obtida para a molécula BrH em cálculo RHF-SCRF.



Na Fig5.2 e Fig5.3, observam-se “poços” nos valores de a_0 igual a 1.2 e 1.1 angstrom, para OH e FH respectivamente. Para os outros hidretos foram obtidas superfícies como as da Fig5.4, SH, e mesmo com a ampliação de escala, Fig5.5 a Fig5.8, não se observou nenhum poço. Esses resultados são muito importantes, pois no caso dos hidretos SH, ClH, SeH e BrH, poderia ser uma maneira de visualizar a necessidade de mais expoentes às bases desenvolvidas no capítulo anterior. Por outro lado os valores de a_0 obtidos para OH e FH são muito baixos, o que poderia ser resultado do processo de escalonamento de bases para essas moléculas. Conforme apresentado anteriormente, apesar dos altos valores de parâmetros de escalonamento (fora do intervalo $0.5 \leq \eta \leq 1.5$) e do uso de seis arranjos espaciais de funções d , não foi observada qualquer anormalidade, tendo-se comparado inclusive as bases 3-21G-escl.parcial às bases ccdz, sobre o radical OH. Acredita-se que a combinação de todos esses fatores tenha levado ao comportamento das superfícies de potencial observado nas figuras.

A estratégia das superfícies de potencial não foi eficaz na determinação do raio de cavidade, por isso era necessária nova abordagem. Os sistemas aqui estudados são compostos de um átomo pesado (O, F, S, Cl, Se, Br) ligado a Hidrogênio. Sabe-se que o centro da cavidade é dado pelo centro de cargas, o qual estará localizado entre o Hidrogênio e o átomo pesado. Sabe-se também que no modelo MST as cavidades estão centradas nos átomos. Então, na tentativa de inferir raios de cavidade para os hidretos aqui estudados, assumiu-se que o centro da cavidade esférica, coincida com as coordenadas nucleares do átomo pesado, em outras palavras o átomo pesado está no centro da cavidade. Sendo assim o valor de a_0 será dado pelo comprimento de ligação de equilíbrio do hidreto adicionado de um incremento, Δ . Pois bem, tomando-se os valores de comprimento de ligação experimentais de OH e FH e subtraindo-se dos valores de a_0 determinados das superfícies, obtem-se para o incremento Δ , os valores 0.23 e 0.183 angstrom, respectivamente OH e FH, que são menores que o raio covalente do Hidrogênio, igual a 0.37 angstrom [4.3,4.4]. Não seria a soma “comprimento de ligação experimental + raio covalente do Hidrogênio” uma sugestão adequada de raio de cavidade, segundo os objetivos deste trabalho?

Na Tab5.1 percebe-se que a discrepância entre $a_0 = r_{vdw}$ e $a_0 = (r_e^{exp} + 0.37)$ é pequena. Sendo os valores $a_0 = (r_e^{exp} + 0.37)$ menores que $a_0 = r_{vdw}$, o efeito perturbativo do campo de reação sobre as funções peso será muito maior na primeira opção (a Eq5.3 determina que a força do campo é inversamente proporcional ao raio de cavidade). Se mesmo nessa condição for comprovado que as funções peso não sofrem alterações significativas, poder-se-á afirmar

que as funções de base aprimoradas são perfeitamente aplicáveis a estudos de efeitos de solvente.

Tabela 5.1 - Comparação entre o raio de cavidade, a_0 , em angstrom dado pelo comprimento de ligação experimental, r_e^{exp} , adicionado de 0.37 angstrom, raio covalente do Hidrogênio; e a_0 igualado ao raio de Van der Waals, r_{vdw} , do átomo pesado.

Molécula	$a_0=r_e^{exp}+0.37$	$a_0=r_{vdw}^{(a)}$
OH	1.341	1.52
FH	1.287	1.47
SH	1.720	1.80
ClH	1.644	1.75
SeH	1.834	1.90
BrH	1.778	1.85

(a) referência [4.3,4.4]

Buscando consolidar mais as sugestões para o valor de a_0 , especulou-se o seguinte : se os valores na Tab5.1 são coerentes, deve existir um valor de envelope de densidade eletrônica, DE, comum a todos. Para cada hidreto foi traçado um gráfico de a_0 em função de DE, Fig5.9 a Fig5.14, a partir dos quais obteve-se uma relação linear no espaço logarítmico, traduzidas por equações do tipo $a_0=c_1+c_2\ln(DE)$, Tab5.2. A partir dessas equações determinou-se os valores de DE, Tab5.3, para os raios de cavidade da Tab5.1. Da Tab5.3 pode-se concluir que para $a_0=(r_e^{exp}+0.37)$ existe um envelope de densidade de $0.01e/\text{bohr}^3$, enquanto para $a_0=r_{vdw}$ um DE igual a $0.008e/\text{bohr}^3$ (maior que o valor sugerido de $0.001e/\text{bohr}^3$).

Figura 5.9 - Gráfico $a_0 \times \ln(DE)$ sobre o radical OH. O raio de cavidade é a_0 , e DE o envelope de densidade eletrônica em e/bohr^3 .

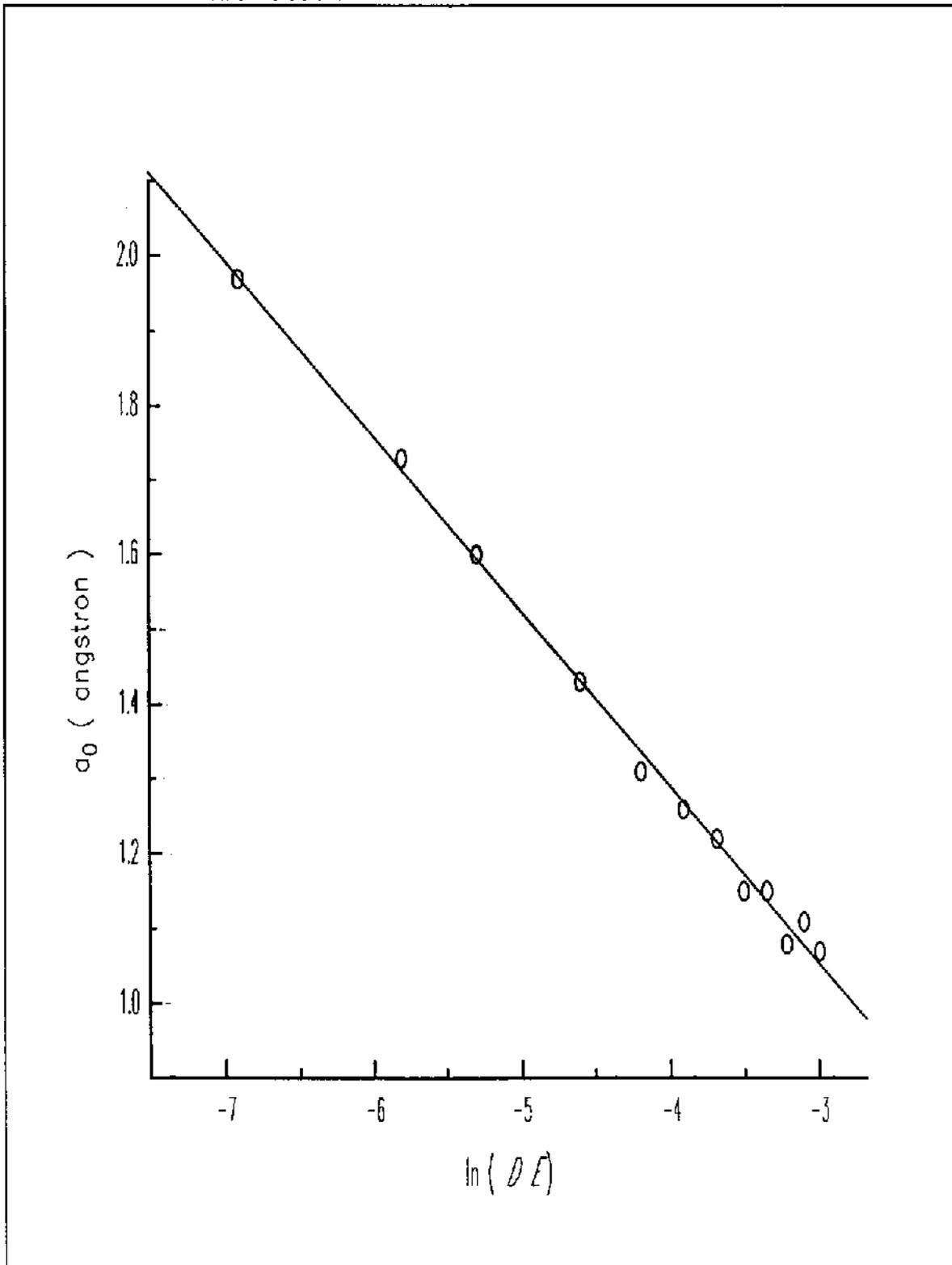


Figura 5.10 - Gráfico $a_0 \times \ln(DE)$ sobre a molécula FH. O raio de cavidade é a_0 , e DE o envelope de densidade eletrônica em e/bohr^3 .

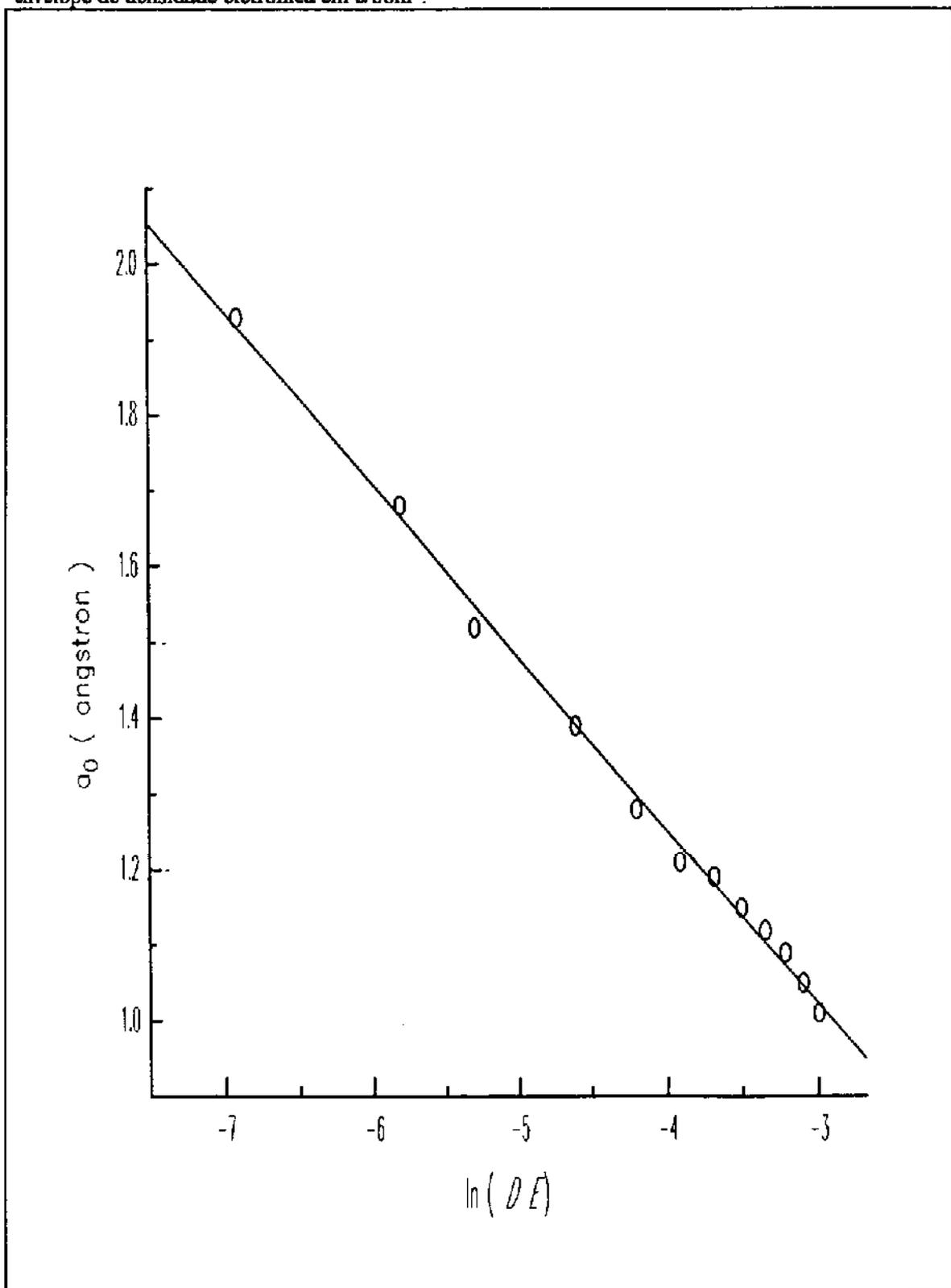


Figura 5.11 - Gráfico $a_0 \times \ln(DE)$ sobre o radical SH. O raio de cavidade é a_0 , e DE o envelope de densidade eletrônica em e/bohr^3 .

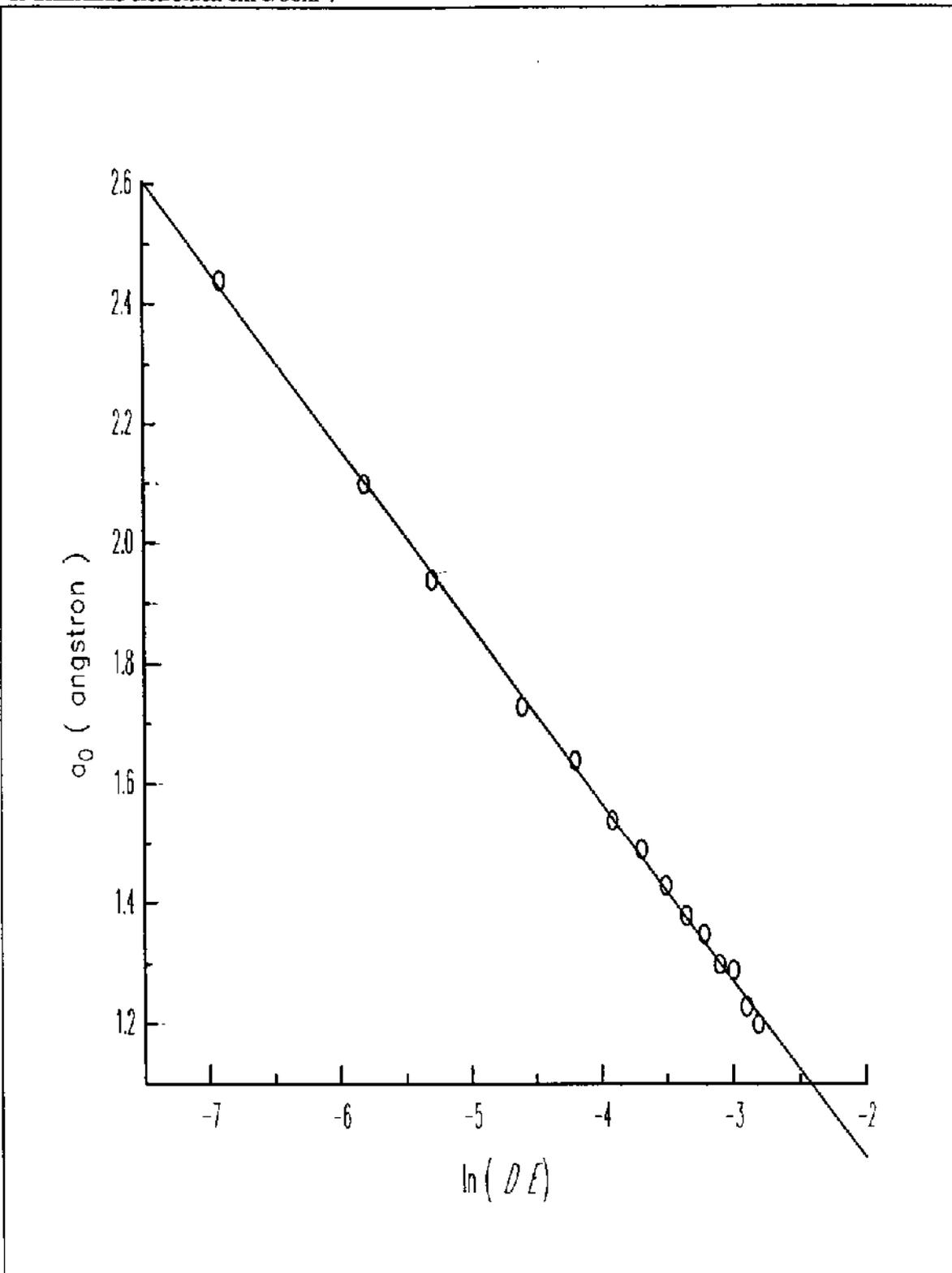


Figura 5.12 - Gráfico $a_0 \times \ln(DE)$ sobre a molécula CH_4 . O raio de cavidade é a_0 , e DE o envelope de densidade eletrônica em e/bohr^3 .

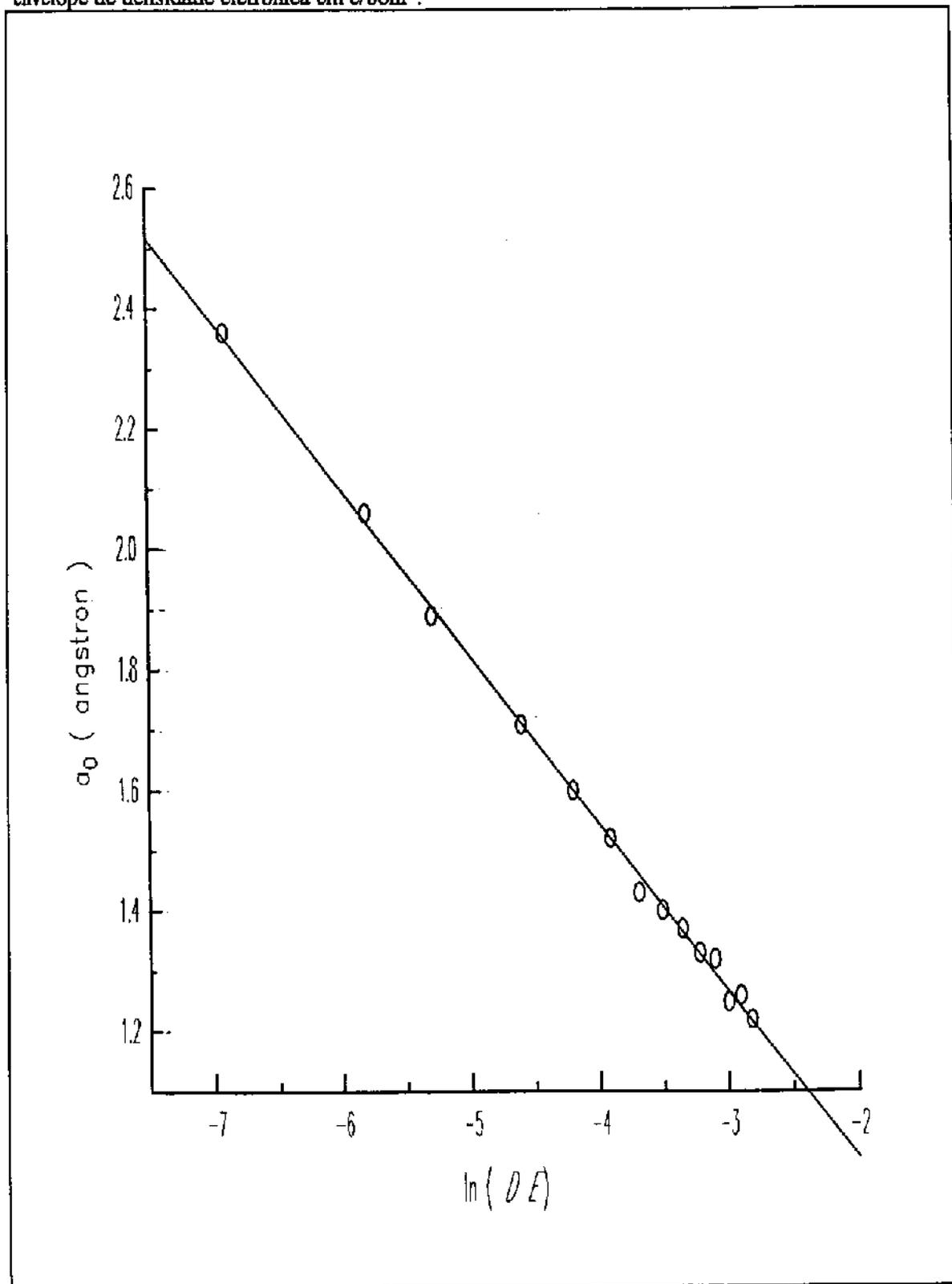


Figura 5.13 - Gráfico $a_0 \times \ln(DE)$ sobre o radical ScH. O raio de cavidade é a_0 , e DE o envelope de densidade eletrônica em e/bohr^3 .

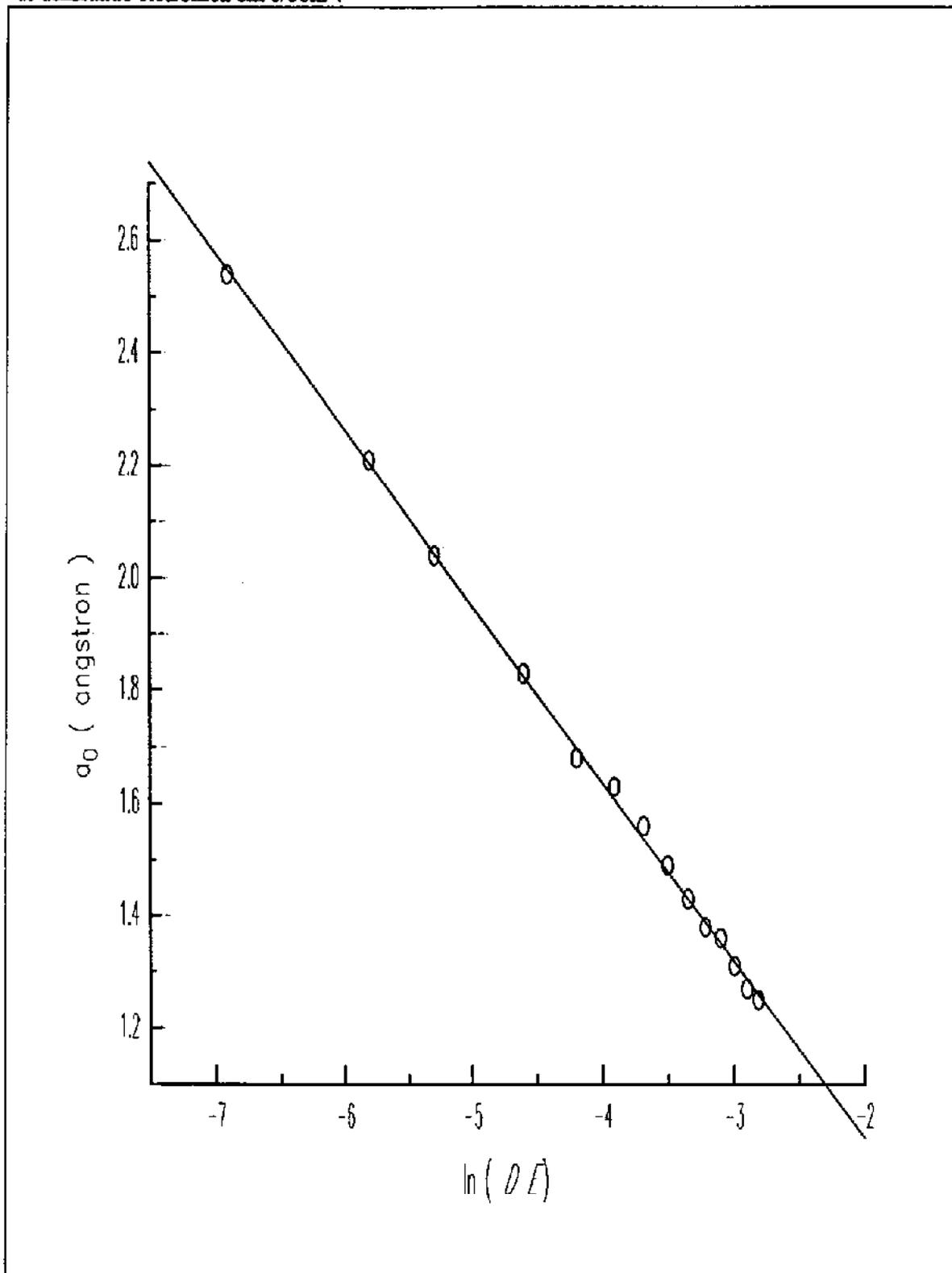


Figura 5.14 - Gráfico $a_0 \times \ln(DE)$ sobre a molécula BrH. O raio de cavidade é a_0 , e DE o envelope de densidade eletrônica em e/bohr^3 .

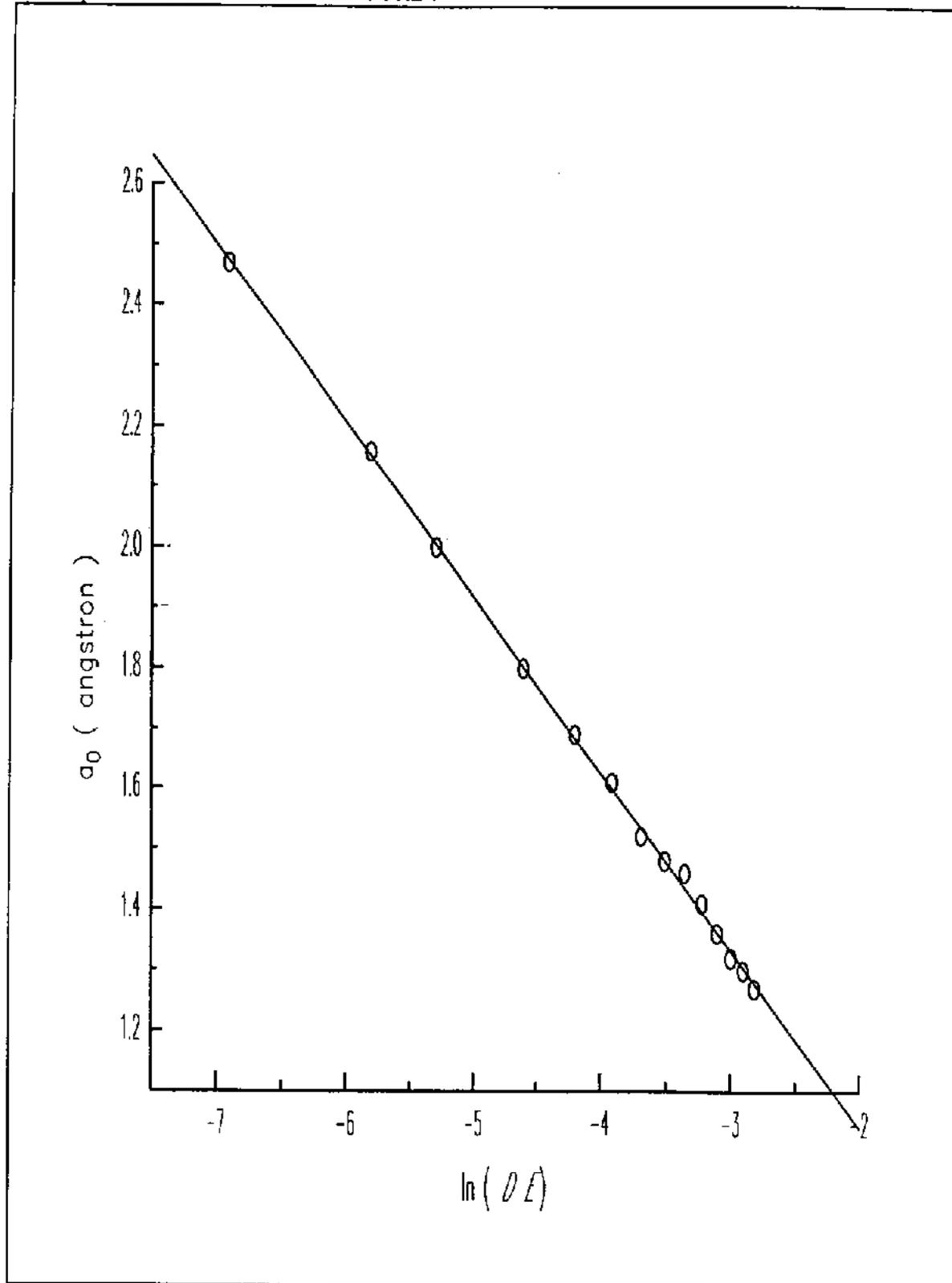


Tabela 5.2 - Equações $a_0=c_1+c_2\ln(DE)$. Onde c_1 é o coeficiente linear e c_2 o coeficiente angular.

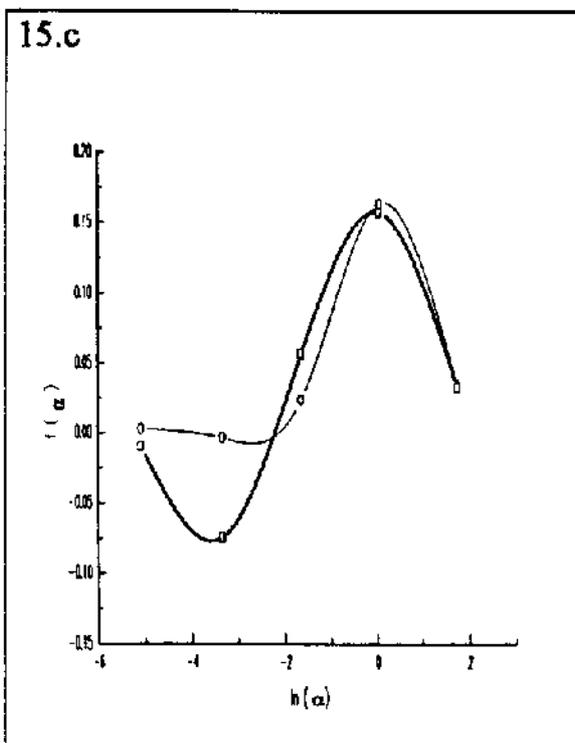
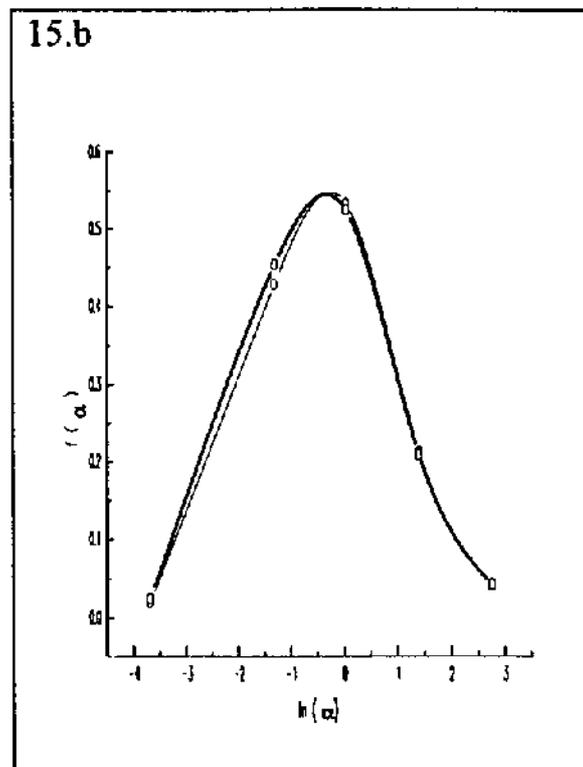
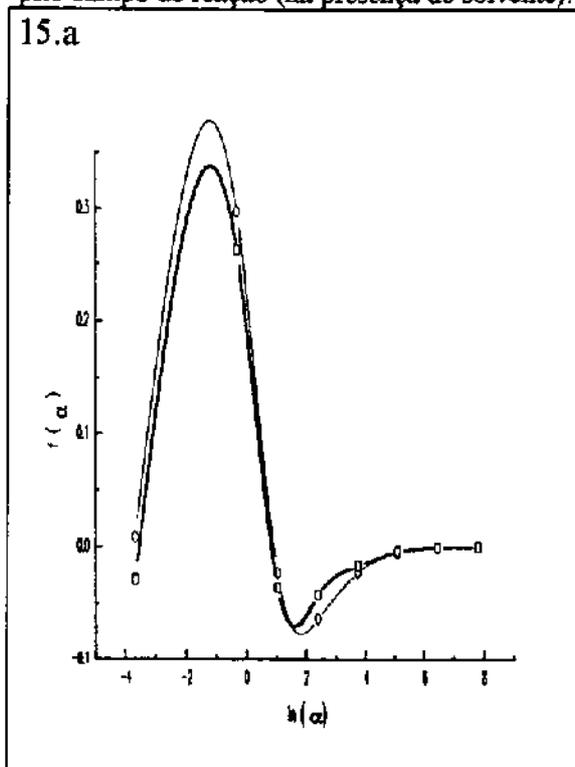
Molécula	c_1	c_2
OH	0.349342	-0.234987
FH	0.353142	-0.224443
SH	0.385672	-0.295876
ClH	0.435104	-0.277547
SeH	0.374459	-0.315002
BrH	0.457343	-0.292086

Tabela 5.3 - Valores de envelope de densidade eletrônica, e/bohr^3 , para os raios de cavidade determinados na Tab5.1.

Molécula	para $a_0=(r_e^{\text{exp}}+0.37)$	para $a_0=r_{\text{vdw}}$
OH	0.02	0.007
FH	0.01	0.007
SH	0.01	0.008
ClH	0.01	0.009
SeH	0.01	0.008
BrH	0.01	0.008
valor médio de DE	0.01	0.008

Tomando-se $a_0=(r_e^{\text{exp}}+0.37)$, determinou-se as funções peso perturbadas dos hidretos. Comparando-as com as funções peso não perturbadas pelo campo de reação, Fig5.15 a Fig5.20, percebe-se que a alteração é mínima. As funções peso sobre os orbitais π se sobrepõe, e os deslocamentos verificados nas funções peso sobre os orbitais σ , refletem o efeito do campo de reação sobre a ligação Hidrogênio-átomo pesado.

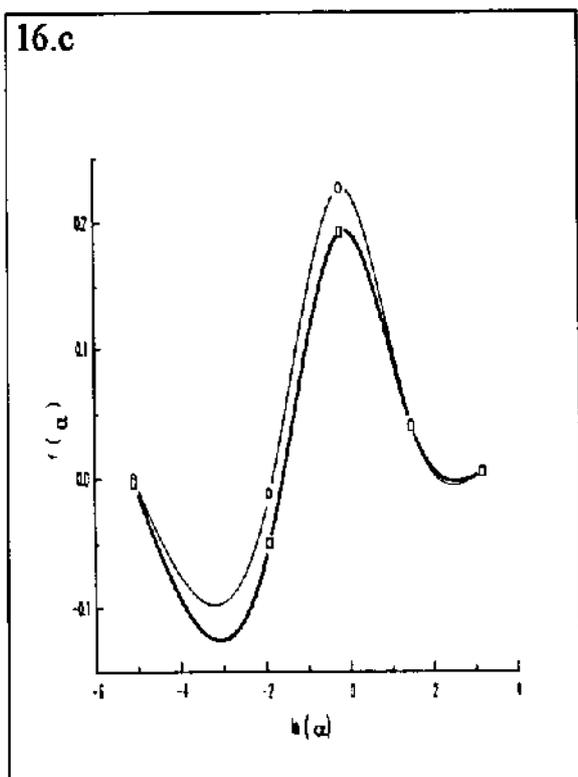
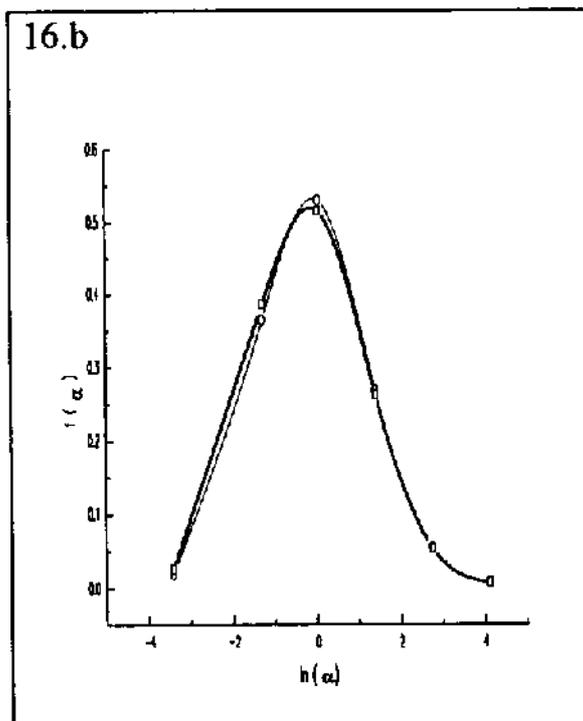
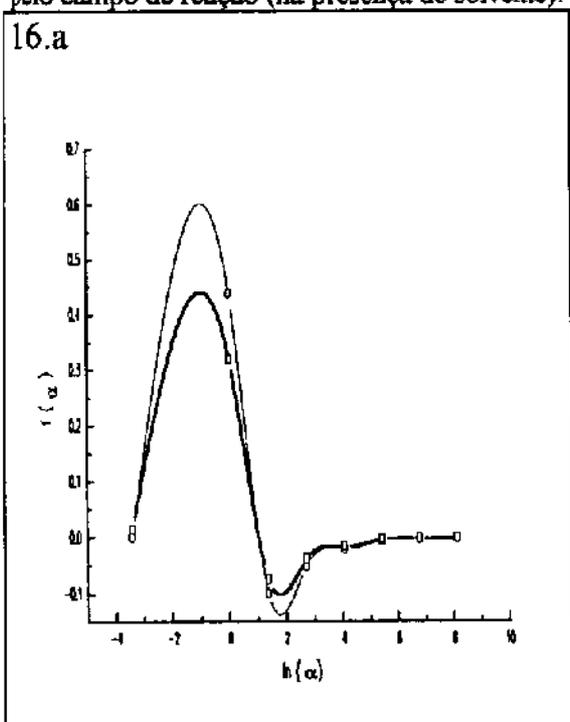
Figura 5.15 - Funções peso comparando o radical OH, sem perturbação (isolado) e perturbado pelo campo de reação (na presença de solvente).



Nos gráficos (O) representa o sistema sem perturbação e (□) o sistema perturbado.

(15.a) funções peso do orbital 3σ sobre Oxigênio. (15.b) funções peso do orbital π sobre Oxigênio. (15.c) funções peso do orbital 3σ sobre Hidrogênio.

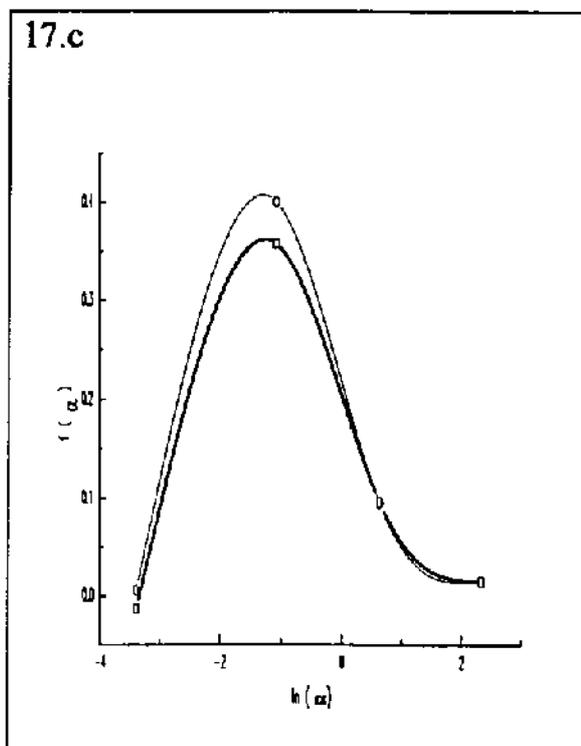
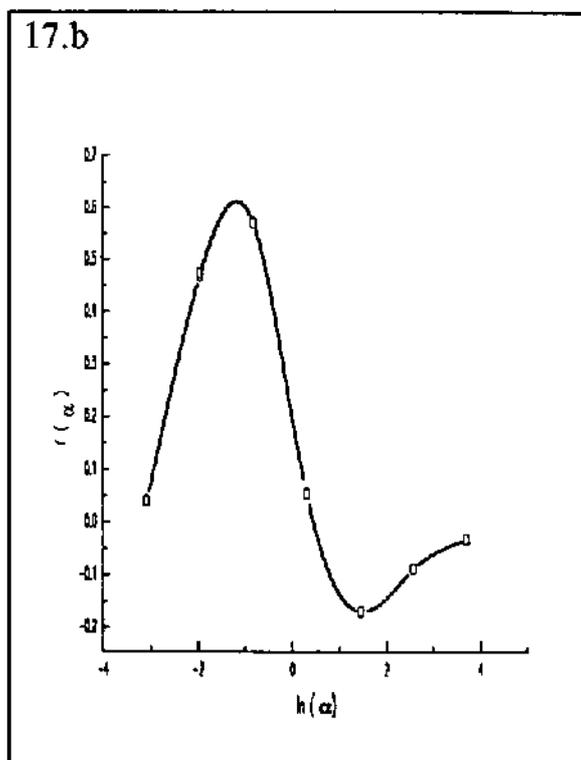
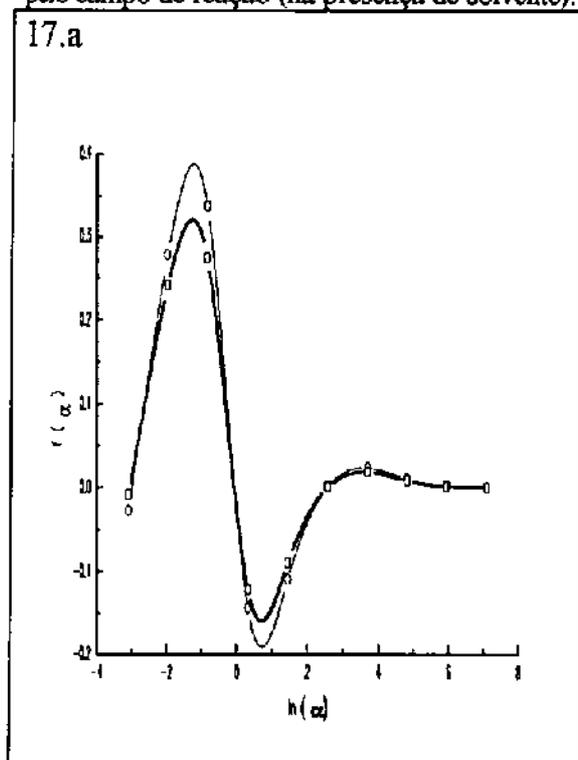
Figura 5.16 - Funções peso comparando a molécula FH, sem perturbação (isolado) e perturbada pelo campo de reação (na presença de solvente).



Nos gráficos (○) representa o sistema sem perturbação e (□) o sistema perturbado.

(16.a) funções peso do orbital 3σ sobre Flúor. (16.b) funções peso do orbital π sobre Flúor. (16.c) funções peso do orbital 3σ sobre Hidrogênio.

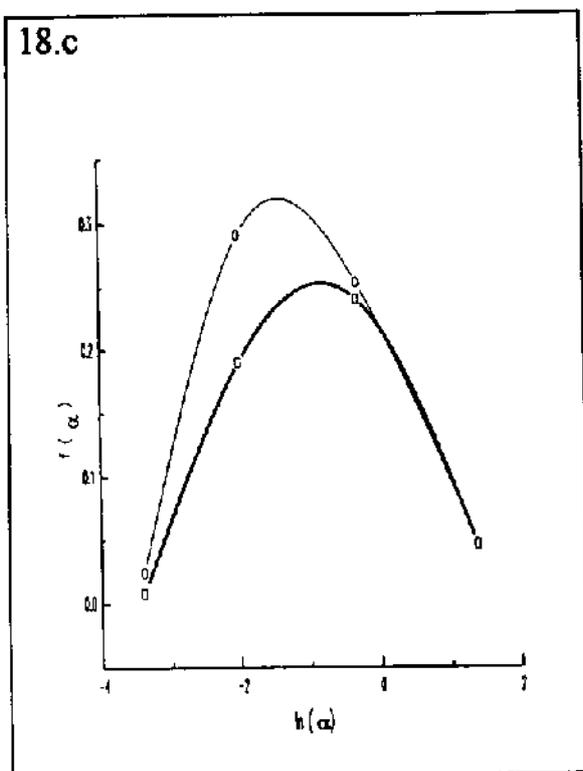
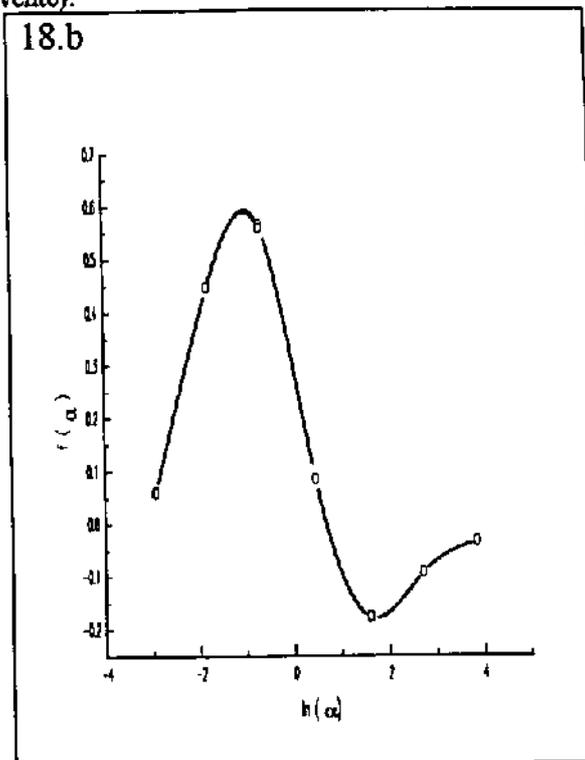
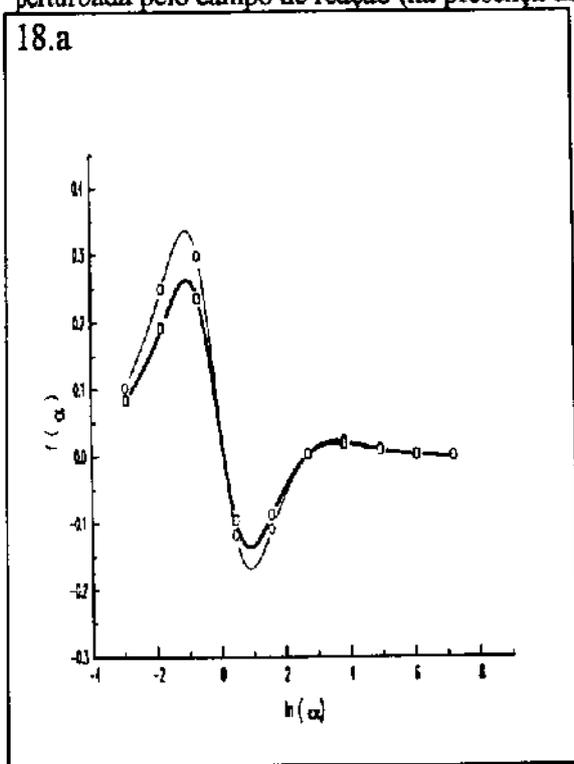
Figura 5.17 - Funções peso comparando o radical SH, sem perturbação (isolado) e perturbado pelo campo de reação (na presença de solvente).



Nos gráficos (○) representa o sistema sem perturbação e (□) o sistema perturbado.

(17.a) funções peso do orbital $3p\sigma$ sobre Enxofre. (17.b) funções peso do orbital $3p\pi$ sobre Enxofre. (17.c) funções peso do orbital $3p\sigma$ sobre Hidrogênio.

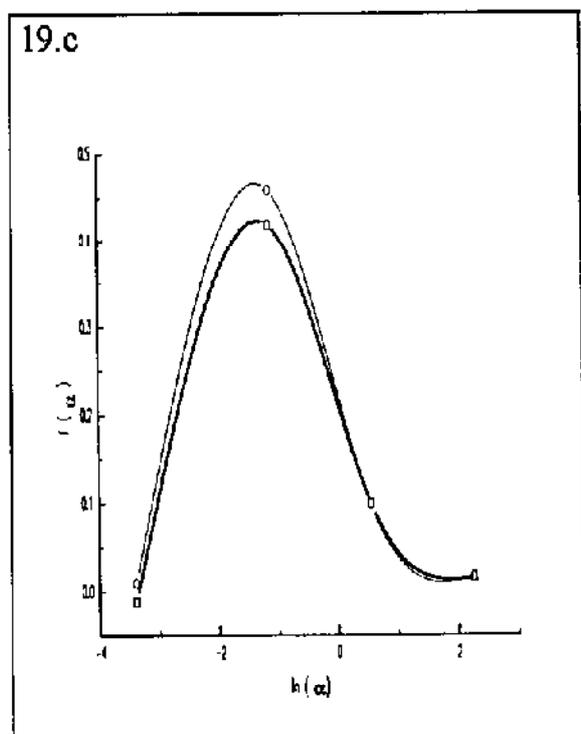
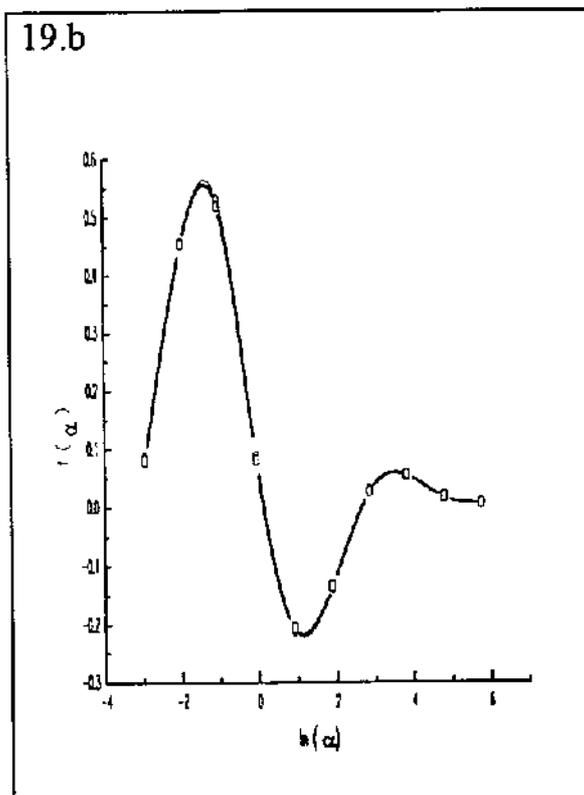
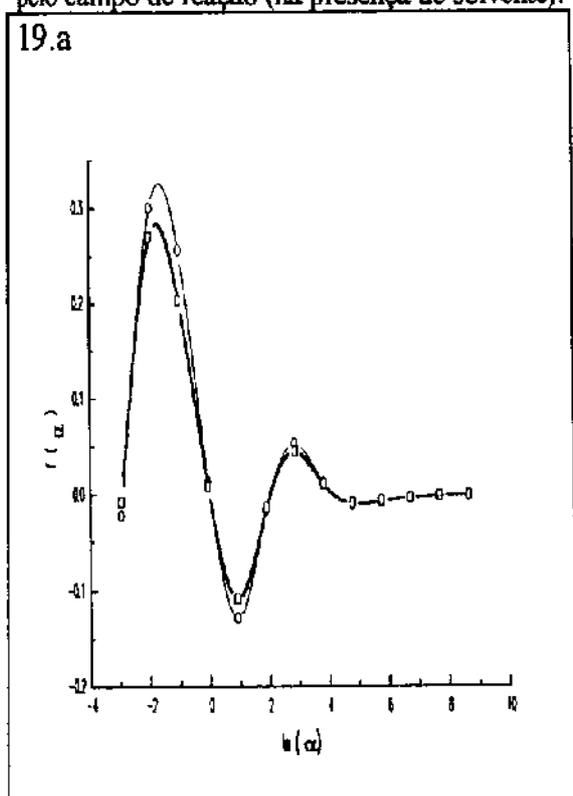
Figura 5.18 - Funções peso comparando a molécula ClH, sem perturbação (isolada) e perturbada pelo campo de reação (na presença de solvente).



Nos gráficos (○) representa o sistema sem perturbação e (□) o sistema perturbado.

(18.a) funções peso do orbital $3p\sigma$ sobre Cloro. (18.b) funções peso do orbital $3p\pi$ sobre Cloro. (18.c) funções peso do orbital $3p\sigma$ sobre Hidrogênio.

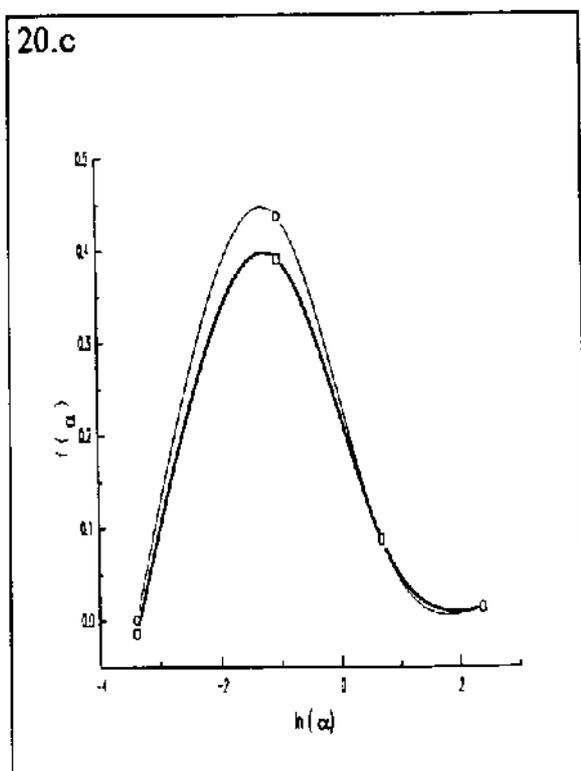
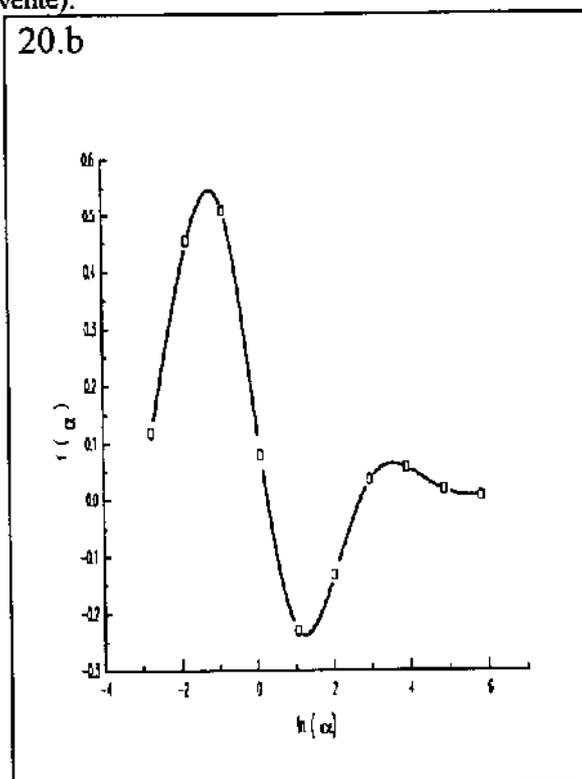
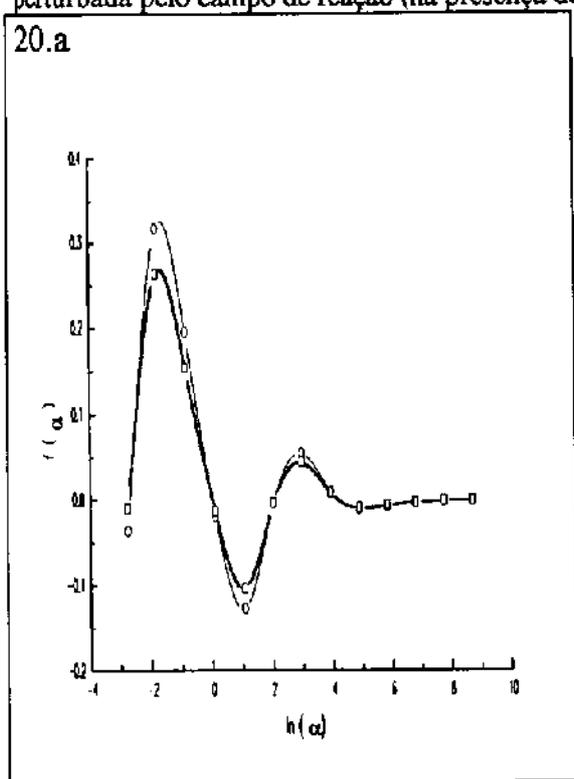
Figura 5.19 - Funções peso comparando o radical SeH, sem perturbação (isolado) e perturbado pelo campo de reação (na presença de solvente).



Nos gráficos (○) representa o sistema sem perturbação e (□) o sistema perturbado.

(19.a) funções peso do orbital $4p\sigma$ sobre Selênio. (19.b) funções peso do orbital $4p\pi$ sobre Selênio. (19.c) funções peso do orbital $4p\sigma$ sobre Hidrogênio.

Figura 5.20 - Funções peso comparando a molécula BrH, sem perturbação (isolada) e perturbada pelo campo de reação (na presença de solvente).



Nos gráficos (O) representa o sistema sem perturbação e (□) o sistema perturbado.

(20.a) funções peso do orbital $4p\sigma$ sobre Bromo. (20.b) funções peso do orbital $4p\pi$ sobre Bromo. (20.c) funções peso do orbital $4p\sigma$ sobre Hidrogênio.

5.4 Conclusões

Utilizou-se o valor de constante dielétrica da água, que é um dos maiores valores. Como não houve alteração significativa sobre as funções peso, pode-se assumir que as bases aprimoradas para os hidretos são perfeitamente aplicáveis a cálculos SCRF, não havendo necessidade de quaisquer correções para tal fim (com exceção das correções mencionadas nos capítulos anteriores). As funções peso perturbadas foram capazes de refletir o efeito do campo de reação sobre a ligação química.

Considerando-se um sistema químico soluto-solvente real, o raio de Van der Waals se constitui numa boa aproximação para o raio de cavidade no modelo de cavidade esférica. Por isso sugere-se verificar se o valor de envelope de densidade eletrônica igual a $0.008e/\text{bohr}^3$ é uma opção mais adequada que $0.001 e/\text{bohr}^3$, que pode subestimar o efeito do campo de reação, na determinação de raio de cavidade quando não for conhecido o volume molar do soluto. Para os fins deste trabalho, a sugestão de a_0 dado pelo valor do comprimento de ligação de equilíbrio experimental adicionado de 0.37, o raio covalente do Hidrogênio, se mostrou perfeitamente adequado e consistente.

As bases 3-21G-escl.parcial sobre o radical OH são comparáveis às bases ccdz, portanto espera-se das bases ccdz o mesmo comportamento assinalado na Fig5.2, “poço”, conseqüentemente questiona-se uma possível deficiência nessas bases.

CAPÍTULO VI

Epílogo

6.1 Considerações finais

Os objetivos deste trabalho de Dissertação de Mestrado foram plenamente atingidos. Conseguiu-se determinar um conjunto de regras simples, agora incorporadas ao Método da Coordenada Geradora, voltadas para o aprimoramento de conjuntos de funções de base. Abaixo seguem as etapas do processo :

a) Dado um conjunto de funções de base anota-se para cada malha de expoentes (s, p, d, etc) presente, quais são os expoentes de maior, α_{q-1} , e de menor valor, α_0 ; e o número total de expoentes na malha, q, independentemente a existência de funções contraídas.

b) Utilizando-se os valores de α_{q-1}^s , α_0^s e q^s relativos à malha s, e a Eq2.1 reconstrói-se a malha de expoentes s. A nova malha contém os expoentes α_{q-1} e α_0 da malha original, e número idêntico de expoentes àquela.

c) Para as demais malhas que estejam presentes, também são construídas novas malhas. Toma-se os mesmos valores de expoente da malha s e mantendo o número original de expoentes da malha em reconstrução, $q^{(k)}$, aloca-se expoentes que ocupem, na medida do possível, o mesmo espaço $\alpha_{q-1}^{(k)}-\alpha_0^{(k)}$ da malha original.

d) A cada malha reconstruída podem ser adicionados, ou mesmo eliminados, novos expoentes. E essa adição, segundo Eq1.41, deve seguir os critérios de mínima energia total e campo elétrico sobre núcleo, e correta descrição da função peso (comportamento suave, contínuo e convergente a zeros nos extremos). A adição de funções de polarização segue a mesma filosofia.

e) Por último é efetuado o re-escalamento de cada malha, iniciando pela malha s. Essa é a etapa mais frágil e que requer cuidados especiais. O primeiro é que na presença de funções d, devem ser utilizadas cinco e não seis orientações espaciais dessas funções durante os cálculos. Deve-se determinar dentre os expoentes de todas as malhas aquele cujo valor é menor, e fixar o seu parâmetro de escalonamento igual a unidade. Sugere-se que os parâmetros de escalonamento estejam, aproximadamente, no intervalo $0.5 \leq \eta \leq 1.5$. Para valores de η superiores a 2.0 unidades recomenda-se a inclusão de expoentes

que representem a região de “caroço”, antes de nova tentativa de escalonamento, ou a manutenção do parâmetro original igual a unidade. O re-escalonamento também é regido pelos mesmos critérios da etapa anterior. Deve-se lembrar, que na aplicação destas duas últimas etapas, quaisquer outras propriedades físico-químicas não podem sofrer alterações prejudiciais.

Foi mostrado que através das etapas acima, podem ser obtidas bases que têm os erros associados a função de onda e o erro na energia de correlação minimizados; capazes de gerar valores acurados ou assinalar corretamente tendências no comportamento e propriedades físico-químicas de um determinado sistema; que podem ser utilizadas, sem quaisquer correções, a estudos envolvendo Campo de Reação Auto Consistente, SCRF.

Na aplicação do aprimoramento de bases a hidretos contendo elementos pertencentes as famílias dos calcogênios e halogênios, foram observados comportamentos e resultados interessantes. Por exemplo, para hidretos contendo átomos pertencentes ao mesmo período da Tabela Periódica, os parâmetros de escalonamento sobre o átomo de Hidrogênio refletiram a força da ligação química. Similar foi o comportamento das funções peso, relativas às ligações químicas, diante do campo de reação. Como as funções de base aprimoradas sobre esses hidretos foram capazes de apontar corretamente tendências periódicas, foi possível sugerir que, provavelmente, o valor de constante de força experimental da molécula SeH seja 3.7 mdyna/angstrom. Posteriormente no estudo SCRF, foi sugerido que na determinação de raio de cavidade a partir de envelope de densidade eletrônica, o valor de densidade igual a $0.008e/\text{bohr}^3$ pode ser adequado em certos casos.

Em relação ao radical OH, as bases 3-21G aprimoradas, contendo parâmetros de escalonamento superiores a 2.0 unidades, são muito similares às bases ccdz, consideradas “boas” bases. Se as bases 3-21G aprimoradas geraram um resultado incoerente na aplicação SCRF, certamente as bases ccdz deverão apresentar o mesmo comportamento. Sendo assim deve-se questionar a validade das bases ccdz, ou na verdade questionar em que condições uma base irá gerar bons resultados para inúmeras e quaisquer propriedades. Sabe-se, por exemplo, que o curto espaçamento entre expoentes causa problemas de dependência linear. enquanto um espaçamento mais longo, verificado para o OH, pode gerar desvios em propriedades do sistema. Considerando-se funções de base cujas malhas são definidas pela Eq2.1, pode-se especular que existam limites máximos e mínimos dentro dos quais os valores de $\alpha_{q-1}^{(k)}$, $\alpha_0^{(k)}$ e $q^{(k)}$ definirão que a função de base será flexível o suficiente para gerar bons resultados para quaisquer propriedades do sistema. Consequentemente, fora

desses limites, algumas propriedades serão priorizadas em detrimento de outras.

6.2 Sugestões para trabalhos futuros

Em vista dos resultados obtidos e tudo o que foi concluído, propõe-se para trabalhos futuros :

a) A extensão das bases 3-21G modificadas sobre os hidretos aqui estudados, e aplicação de níveis mais altos de correlação no intuito de obter valores mais acurados de propriedades químicas, incluindo-se a tentativa de obtenção de poços nas superfícies de potencial em cálculos SCRF.

b) Aplicação da técnica de aprimoramento de bases a outros sistemas e funções de base.

c) Verificação da validade do valor de envelope de densidade eletrônica de $0.008e/\text{bohr}^3$ na determinação de raios de cavidade do modelo de Onsager.

d) Confirmação da hipótese de que existe um espaço dentro do qual um número definido de expoentes de uma malha irá fornecer à base comportamento uniforme para quaisquer propriedades físico-químicas.

APÊNDICE

Conjuntos de funções de base para os sistemas H_2 , C_2 , N_2 , O_2 , OH , FH , SH , ClH , SeH e BrH .

A.1 Função de base HD aprimorada sobre a molécula H_2

átomo	malha	expoentes, α
Hidrogênio	s	57.655647 8.6876320 1.9579535 0.5321894 0.1446539 0.0131211
	p	8.6876320 1.9579535 0.5321894 0.1446539
	d	8.6876320

A.2 Função de base HD aprimorada sobre a molécula C₂

átomo	malha	expoentes, α
Carbono	s	6890.243487 1033.455136 237.813507 69.179151 23.097698 8.379630 3.201774 0.807687 0.249533 0.077093
	p	69.179151 23.097698 8.379630 3.201774 0.807687 0.249533 0.077093 0.0311
	d	3.201774 0.807687 0.249533
	f	0.249533

A.3 Função de base HD aprimorada sobre a molécula N₂

átomo	malha	expoentes, α
Nitrogênio	s	7974.541218
		1197.733175
		276.254626
		80.757581
		26.991170
		9.707374
		3.624914
		0.944691
		0.287861
0.064996		
p	p	276.254626
		80.757581
		26.991170
		9.707374
		3.624914
		0.944691
		0.287861
		0.064996
d	d	3.624914
		0.944691
		0.287861

A.4 Função de base HD aprimorada sobre a molécula O₂

átomo	malha	expoentes, α
Oxigênio	s	9126.564754
		1373.012684
		318.968593
		94.768231
		31.733405
		11.128875
		3.985940
		1.097243
		0.332278
0.086200		
p	p	318.968593
		94.768231
		31.733405
		11.128875
		3.985940
		1.097243
		0.332278
0.086200		
d	d	11.128875
		3.985940
		1.097243
		0.332278
		0.086200

A.5 Funções de base ccdz sobre o radical OH

átomo	malha	expoentes, α
Oxigênio	s	11720.0
		1759.0
		400.8
		113.7
		37.03
		13.27
Oxigênio	p	5.025
		1.013
		0.3023
		0.07896
		17.7
		3.854
Oxigênio	d	1.046
		0.2753
		0.06856
Oxigênio	d	1.185
		0.332
Hidrogênio	s	13.01
		1.962
		0.4446
		0.122
		0.02974
		0.727
Hidrogênio	p	0.141

A.6 Funções de base 3-21G-escl.parcial sobre o radical OH

átomo	malha	expoentes, α
Oxigênio	s	2437.608865 630.788497 163.231323 42.239938 10.930572 2.828543 0.731956 0.025023
	p	15.624814 4.043286 1.046295 0.270755 0.025023
	d	1.414104 0.365933
Hidrogênio	s	5.663266 1.038567 0.190459 0.034928 0.006161
	p	1.183503 0.217039

A.7 Funções de base 3-21G-escl.parcial sobre a molécula FH

átomo	malha	expoentes, α
Flúor	s	3327.263217 861.801546 223.217035 57.815919 14.975024 3.878713 1.004633 0.032362
	p	61.071020 15.818135 4.097089 1.061196 0.274862 0.032362
	d	1.862395
Hidrogênio	s	23.899398 4.382828 0.803752 0.147397 0.006161
	p	1.152608 0.211373

A.8 Funções de base 3-21G-escl.parcial sobre o radical SH

átomo	malha	expoentes, α
Enxofre	s	1210.62 390.63455 126.04727
	s, p	40.672068 13.123784 4.234692 1.366421 0.440908 0.142269 0.045906
	d	0.641537
Hidrogênio	s	10.292140 1.887440 0.346131 0.033595
	p	0.614548

A.9 Funções de base 3-21G-escl.parcial sobre a molécula ClH

átomo	malha	expoentes, α
Cloro	s	1376.0 445.808240 144.39479
	s, p	46.768662 15.148107 4.906387 1.589151 0.514717 0.166714 0.053998
	d	0.694006
Hidrogênio	s	3.955188 0.725328 0.133015 0.033595
	p	0.688582

A.10 Funções de base 3-21G-escl.parcial sobre o radical SeH

átomo	malha	expoentes, α
Selênio	s	5751.3215 2185.3291 830.359320
	s, p	315.511560 119.8849 45.552655 17.308638 6.576762 2.498972 0.949534 0.360794 0.137091 0.052090
	d	17.308638 6.576762 2.498972 0.949534
Hidrogênio	s	9.448552 1.732737 0.317761 0.033595
	p	0.474452

A.11 Funções de base 3-21G-escl.parcial sobre a molécula BrH

átomo	malha	expoentes, α
Bromo	s	6103.2899 2345.457 901.34482
	s, p	346.38131 133.11222 51.154215 19.658252 7.554546 2.903166 1.115669 0.428745 0.164764 0.063318
	d	19.658252 7.554546 2.903166 1.115669
Hidrogênio	s	10.770383 1.975143 0.362215 0.033595
	p	0.514093

REFERÊNCIAS

R.1 Quântica

- [1.1] I.N. Levine, "Quantum Chemistry", fourth edition, Prentice Hall, New Jersey (1991);
- [1.2] A. Szabo & N.S. Ostlund, "Modern Quantum Chemistry : Introduction to Advanced Eletronic Structure Theory", Macmillan Publishing CO., Inc., New York (1982);
- [1.3] W.J. Hehre, L. Radom, P.V.R. Schleyer and J.A. Pople, "Ab Initio Molecular Orbital Theory", John Wiley & Sons, New York (1988);
- [1.4] E.R. Davidson and D. Feller, "Basis Set Selection for Molecular Calculations", Chem. Rev., 86, 681 (1986);
- [1.5] T.H. Dunning, Jr, "Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. the atoms boron through neon and hydrogen", J. Chem. Phys., 90(2), 1007 (1989);

R.2 Método da Coordenada Geradora

- [2.1] P. Chattopadhyay, R.M. Dreizler and M. Trsic, "Application of the generator coordinate method to one- and two-electron atoms in an eletric field", J. Phys. B: At. Mol. Phys., 14, 3849 (1981);
- [2.2] J.R. Mohallem, R.M. Dreizler and M. Trsic, "A Griffin-Hill-Wheeler Version of the Hartree-Fock Equations", Int. J. Quantum Chem.: Quantum Chem. Symp., 20, 45 (1986);
- [2.3] H.F.M. da Costa, M. Trsic and J.R. Mohallem, "Universal gaussian and Slater-type basis sets for atoms He to Ar based on an integral version of the Hartree-Fock equations", Mol. Phys., 62(1), 91 (1987);
- [2.4] J.R. Mohallem, "Solução por Discretização Integral de Equações de Griffin-Hill-Wheeler Monoelétrônicas", Tese de Doutorado, USP-SCar, 1987;
- [2.5] H.F.M. da Costa, J.R. Mohallem and M. Trsic, "The Weight Functions For He to Ar Gaussian and Slater Type Universal Basis Sets Originated By The Integral Hartree-Fock Method", Química Nova, 11(1), 41 (1988);

- [2.6] A.B.F. da Silva, H.F.M. da Costa and M. Trsic, "Universal gaussian and Slater-type bases for atoms H to Xe based on the generator coordinate Hartree-Fock method. I. Ground and certain low-lying excited states of the neutral atoms", *Mol. Phys.*, 68(2), 433 (1989);
- [2.7] H.F.M. da Costa, A.B.F. da Silva, M. Trsic, A.M. Simas and A.J.A. Aquino, "Generator Coordinate Gaussian Expanded Natural Orbitals", *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 210, 63 (1990);
- [2.8] H.F.M. da Costa, A.B.F. da Silva, J.R. Mohallem, A.M. Simas and M. Trsic, "The generator coordinate Hartree-Fock method for molecular systems. Formalism and first applications to H₂, LiH and Li₂", *Chem. Phys.*, 154, 379 (1991);
- [2.9] H.F.M. da Costa, A.M. Simas, V.H. Smith Jr. and M. Trsic, "The generator coordinate Hartree-Fock method for molecular systems. Near Hartree-Fock limit calculations for N₂, CO and BF", *Chem. Phys. Lett.*, 192, 195 (1992);
- [2.10] M. Giordan Santos, "Desenvolvimento de Funções de Base GTO: Aplicação do Método da Coordenada Geradora Através da técnica de Discretização Integral Otimizada", Dissertação de Mestrado, UNICAMP, 1992;
- [2.11] R. Custodio, J.D. Goddard, M. Giordan and N.H. Morgon, "The application of an optimization technique to the development of universal basis sets", *Can. J. Chem.*, 70, 580 (1992);
- [2.12] R. Custodio, M. Giordan, N.H. Morgon and J.D. Goddard, "Application of an Optimization Technique to the Discretized Version of the Griffin-Hill-Wheeler-Hartree-Fock Equations", *Int. J. Quantum Chem.*, 42, 411 (1992);
- [2.13] R. Custodio and J.D. Goddard, "On the improvement of geometric basis sets", *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 277, 263 (1992);
- [2.14] R.O. Vianna, R. Custodio, H. Chacham and J.R. Mohallem, "Reliable Hellmann-Feynman Forces for Nuclei-Centered GTO Basis of Standar Size", *Int. J. Quantum Chem.: Quantum Chem. Symp.*, 26, 311 (1992);
- [2.15] R. Custodio and J.D. Goddard, "Can the linear combination of atomic orbital coefficients (the weight function) be used to improve the wavefunction?", *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 281, 75 (1993);
- [2.16] H. Nakatsuji. K. Kanda and T. Yonezawa, "Forces In SCF Therories", *Chem. Phys. Letters*, 75(2), 340 (1980);
- [2.17] H. Nakatsuji. M. Hada and T. Yonezawa, "Force In SCF Theories. Combination With the Effective Core Potential Method", *Chem. Phys. Letters*, 95(6), 573 (1983);

[2.18] J.M. Trevas dos Santos, P.H. Guadagnini & R. Custódio, “O Critério de Mínima Energia no Aprimoramento de Funções de Base (GTO Centradas nos Núcleos) Modeladas Segundo o Teorema de Hellmann-Feynman”, trabalho apresentado durante o VII Simpósio Brasileiro de Química Teórica, Caxambu/MG, 21-24 de novembro de 1993;

R.3 Efeitos de Solvente

SCRF

[3.1] J.G. Kirkwood, “Theory of solutions of molecular containing widely separated charges with special applications to zwitterions”, *J. Chem. Phys.*, 2, 351(1934);

[3.2] L. Onsager, “Electric Moments of Molecules in Liquids”, *J. Am. Chem. Soc.*, 58, 1486 (1936);

[3.3] S. Miertus, E. Scrocco and J. Tomasi, “Electrostatic interaction of a solute with a continuum. A direct utilization of ab initio molecular potentials for the prevision of solvent effects”, *Chem. Phys.*, 55, 117 (1981);

[3.4] O. Tapia, “On The Theory Of Solvent-Effect Representation. Part I. A generalized self-consistent reaction field theory”, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 226, 59 (1991);

[3.5] M.W. Wong, M.J. Frisch and K.B. Wiberg, “Solvent Effects. I. The Mediation of Electrostatic Effects by Solvents”, *J. Am. Chem. Soc.*, 113(13), 4776 (1991);

[3.6] M.W. Wong, K.B. Wiberg and M. Frisch, “Hartree-Fock second derivatives and electric field properties in a solvent reaction field : Theory and application”, *J. Chem. Phys.*, 95(12), 8991 (1991);

[3.7] M.W. Wong, K.B. Wiberg and M. Frisch, “Solvent Effects. 2. Medium Effect on the Structure, Energy, Charge Density, and Vibrational Frequencies of Sulfamic Acid”, *J. Am. Chem. Soc.*, 114, 523 (1992);

[3.8] O. Tapia, “Solvent Effect Theories : Quantum And Classical Formalisms And Their Applications In Chemistry And Biochemistry”, *J. Math. Chem.*, 10, 139 (1992);

[3.9] M.W. Wong, K.B. Wiberg and M. Frisch, “Solvent Effects. 3. Tautomeric Equilibria of Formamide and 2-Pyridone in the Gas Phase and Solution. An ab Initio SCRF Study”, *J. Am. Chem. Soc.*, 114, 1645 (1992);

[3.10] J.G. Ángyán, “Common Theoretical Framework for Quantum Chemical Solvent Effect Theories”, *J. Math. Chem.*, 10, 93 (1992);

[3.11] M. Bachs, F.J. Luque and M. Orozco, Optimization of Solute Cavities and van der Waals Parameters in Ab Initio MST-SCRF Calculations of Neutral Molecules”, J. Comp. Chem., 15(4), 446 (1994);

[3.12] V. Dillet, D. Rinaldi and J.L. Rivail, “Liquid-State Quantum Chemistry: An Improved Cavity Model”, J. Phys. Chem., 98, 5034 (1994);

Dinâmica Molecular

[3.13] M.J. Field, P.A. Bash and M. Karplus, “A Combined Quantum Mechanical and Molecular Mechanical Potential for Molecular Dynamics Simulations”, J. Comp. Chem., 11(6), 700 (1990);

[3.14] B. Hartke, D.A. Gibson and E.A. Carter, “Multiple Time Scale Hartree-Fock Molecular Dynamics”, Int. J. Quantum Chem., 45, 59 (1993);

Monte Carlo

[3.15] W.L. Jorgensen, CHEMTRACTS-ORGANIC CHEMISTRY, 4, 91 (1991);

[3.16] J.R. dos Santos Politi, “Estudo teórico de propriedades termodinâmicas e estruturais de líquidos e soluções diluídas”, Dissertação de Mestrado, UFSCar, 1994;

R.4 Hidretos

[4.1] E.F. van Dishoeck, A. Dalgarno, “Photodissociation process in the OH molecule”, J. Chem. Phys., 79(2), 873 (1983);

[4.2] H.J. Werner, P. Rosmus and E.A. Reinsch, “Molecular properties from MCSCF-SCEP wave functions. I. Accurate dipole moment functions of OH, OH⁻ and OH⁺”, J. Chem. Phys., 79(2), 905 (1983);

[4.3] T. Moeller, “Inorganic Chemistry - A Modern Introduction”, John Wiley & Sons, New York (1982);

[4.4] J.E. Huheey, “Inorganic Chemistry. principles of structure and reactivity”, Harper & Roy, Publishers, New York (1972);

[4.5] G. Herzberg, “Molecular Spectra and Molecular Structure (I. Spectra of Diatomic Molecules)”, D. van Nostrand Co., Inc., New York (1950);

[4.6] “Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions”, Supplement 1956-1959, The Chemical Society, London (1965);

[4.7] G. Herzberg, “The Spectra and Structures of Simple Free Radicals. An Introduction to Molecular Spectroscopy”, Cornell University Press, Ithaca (1971);

- [4.8] J. Goodisman, "Diatomic Interaction Potential Theory. Applications, Volume 2", Physical Chemistry. A series of monographs, vol 31-2, Academic Press, New York (1973);
- [4.9] K. Nakamoto, "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", third edition, John Wiley & Sons, New York (1978);
- [4.10] J.M. Brown, A.D. Fackrell, Phys. Scr., 25(2), 351 (1982);
- [4.11] K. Balasubramanian, M.Z. Liao and M. Han, "Theoretical Investigation of Electronic States of SeH and SeH⁺", Chem. Phys. Lett., 139(6), 551 (1987);
- [4.12] S.H. Ashworth and M. Brown, "Structural Properties of the SeH Radical, determined by laser Magnetic Resonance at Mid- and Far-infrared Wavelengths", J. Chem. Soc., Faraday Trans., 86(11), 1995 (1990);

R.5 Programas de cálculo

- [5.1] Gaussian92, Revision C, M.J. Frisch, G.W. Trucks, M. Head-Gordon, P.M.W. Gill, M.W. Wong, J.B. Foresman, B.G. Johnson, H.B. Schlegel, M.A. Robb, E.S. Replogle, R. Gomperts, J.L. Andres, K. Raghavachari, J.S. Binkley, C. Gonzalez, R.L. Martin, D.J. Fox, D.J. Defrees, J. Baker, J.J.P. Stewart, and J.A. Pople, Gaussian, Inc, Pittsburgh PA, 1992;
- [5.2] GAMESS 93, M.W. Schmidt, K.K. Baldridge, J.A. Boatz, J.H. Jensen, S. Koseki, M.S. Gordon, K.A. Nguyen, T.L. Windus, S.T. Elbert, QCPE Bulletin, 10, 52 (1990);

**ANY
PRACTICAL
APPLICATION
OF
PHYSICS
OBVIOUSLY
INVOLVES
MATTER,
AND
IS
THEREFORE
CHEMISTRY**

(B.E. Rowe)