



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
Centro de Ciências Exatas e da Natureza
Departamento de Química Fundamental
Programa de Pós-Graduação em Química

Tese de Doutorado

Aplicação de Métodos Correlacionados de Estrutura Eletrônica ao Estudo de Estados Excitados de Moléculas em Fase gasosa e em Solução

Silmar Andrade do Monte

Recife-PE Brasil

Dezembro / 2004



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FUNDAMENTAL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Aplicação de Métodos Correlacionados de Estrutura Eletrônica ao Estudo de Estados Excitados de Moléculas em Fase gasosa e em Solução

Silmar Andrade do Monte *

Tese apresentada ao Programa
de Pós-Graduação em Química
da UFPE como parte dos
requisitos para a obtenção do
título de Doutor em Química.

Orientador: Prof. Dr. Alfredo Arnóbio de Souza da Gama

Co-orientador: Prof. Dr. Hans Lischka (Universidade de Viena)

***Bolsista CAPES**

Recife-PE Brasil

Dezembro / 2004

Tese submetida ao Corpo Docente do Programa de Pós-Graduação em Química do Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco como parte dos requisitos necessários para a obtenção do Grau de Doutor em Química.

Aprovada:

Prof. Dr. Alfredo ~~Aguiar~~ de Souza da Gama
Departamento de Química Fundamental da UFPE
(Orientador)

Prof. Dr. Ricardo Luiz Longo
Departamento de Química Fundamental da UFPE

Prof. Dr. Oscar Manoel Loureiro Malta
Departamento de Química Fundamental da UFPE

Prof. Dr. Nelson Henrique Morgon
Instituto de Química da UNICAMP

Prof. Dr. Fernando Rei Omellas
Instituto de Química da USP

*"Aplicação de Métodos Correlacionados de Estrutura Eletrônica ao
Estudo de Estados Excitados de Moléculas em Fase Gasosa e em
Solução"*

por

SILMAR ANDRADE DO MONTE

Departamento de Química Fundamental
Centro de Ciências Exatas e da Natureza
Universidade Federal de Pernambuco
Recife-PE-Brasil
31 de janeiro de 2006

Dedico este trabalho:

Aos meus pais, Maria Andrade e Severino Silvio, pela vida e pelo apoio

Ao meu irmão Monte, pelos ensinamentos e pela sabedoria

À minha esposa Elizete, pela dedicação e amor

Agradecimentos

- Gostaria de expressar minha gratidão aos Profs. Rosa Souto Maior e Ricardo Longo, coordenadores da pós-graduação na época do meu retorno de Viena, pelo apoio e confiança em mim depositados. Nessa oportunidade, estendo meus agradecimentos aos demais professores e amigos do DQF, especialmente aos professores Willian Rocha, João Bosco e Carmita Portela, pelas palavras de incentivo.
- Ao Prof. Alfredo Arnóbio pela orientação e convivência desde a graduação, meu muito obrigado.
- Parte deste trabalho foi realizado na Universidade de Viena, sob a orientação do Prof. Hans Lischka. Gostaria de agradecer à Central de Computadores de Viena (Schrödinger I e II) e a "Austrian Science Foundation" pela bolsa concedida durante minha estada nesta cidade.
- Aos professores do DQF, que foram essenciais na minha formação acadêmica, especialmente os professores Manuel Braga (*in memoriam*), Ricardo Longo, Oscar Malta, Alfredo Simas, André Galembeck, Petrus Santa Cruz, Gilberto Sá, Joachim Demnitz, meus mais sinceros agradecimentos.
- Aos amigos do grupo: Mozart e Hércio, com quem muito aprendi.
- A todos os amigos do DQF pelos bons momentos.
- Aos amigos D. Bóris, Otávio (barão), Wally, Sidney (velhinho), Patrícia Farias, Beate Santos, Ana Cláudia Vaz (Lucélia), Cláudia Cristina (Globeleza), Suzana Pereira, Antenor (sub), Júnior (Gleuso), Alex (sub2), pela amizade.
- Aos Beatles, pelos momentos de inspiração.
- À agência financiadora CAPES, pela bolsa concedida durante parte deste trabalho.

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS.....	viii
LISTA DE FIGURAS.....	xi
RESUMO.....	xvii
ABSTRACT.....	xix
CAPÍTULO 1 – APRESENTAÇÃO.....	01
CAPÍTULO 2 - O MÉTODO DE INTERAÇÃO DE CONFIGURAÇÕES (CI).....	04
2.1 - O Problema da Extensividade.....	13
2.2 - Generalidades Sobre o Cálculo MCSCF-SA.....	18
Referências.....	19
CAPÍTULO 3 - O MÉTODO GUGA APLICADO AO CI.....	22
3.1 - Representações da base de muitos elétrons.....	23
3.1a - Tabelas de Paldus e vetores-passo (<i>step vectors</i>).....	23
3.1b - O conceito de DRT (<i>distinct row table</i>).....	25
3.2 - Representação gráfica da DRT.....	29
3.2a - Seleção e numeração do conjunto de expansão.....	30
3.2b - Cálculo dos elementos de matriz.....	34
Referências.....	40
CAPÍTULO 4 - ALGORITMO ITERATIVO PARA O CÁLCULO DE AUTOVALORES E AUTOVETORES DA MATRIZ CI.....	41
Referências.....	46
CAPÍTULO 5 - PROPRIEDADES E CARACTERIZAÇÃO DE INTERSECÇÕES CÔNICAS.....	47
5.1 - Caracterização da intersecção cônica.....	50

Referências.....	53
CAPÍTULO 6 - O MODELO COSMO NO COLUMBUS.....	54
6.1 - Energia dielétrica.....	61
6.2 - Uso de simetria.....	61
Referências.....	63
CAPÍTULO 7 - CÁLCULOS DOS ESTADOS EXCITADOS DO ALDEÍDO MALÔNICO UTILIZANDO OS MÉTODOS MR-CISD E MR- AQCC: OTIMIZAÇÃO DE GEOMETRIA USANDO MÉTODOS DE GRADIENTE ANALÍTICO E UMA INVESTIGAÇÃO SISTEMÁTICA DO EFEITO DAS CONFIGURAÇÕES DE REFERÊNCIA.....	64
7.1 – Introdução.....	65
7.2 - Detalhes computacionais.....	68
7.3 - Resultados e discussões.....	72
7.3.1 – Geometrias.....	72
7.3.2 Energias de Excitação Vertical.....	75
7.3.3 - Energias de Excitação Adiabática.....	79
7.3.4 - Curvas de dissociação (PD).....	83
Referências.....	85
CAPÍTULO 8 - EFEITOS DE SOLVENTE EM ESTADOS ELETRÔNICOS EXCITADOS USANDO O MODELO CONTÍNUO DE SOLVENTE COSMO, EM COMBINAÇÃO COM O MÉTODO CI MULTI-REFERÊNCIA COM EXCITAÇÕES SIMPLES E DUPLAS (MR-CISD)	87
8.1 – Introdução.....	88
8.2 – Teoria.....	89
8.3 – Implementação.....	89

8.4- Detalhes computacionais.....	93
8.4.1 - Formaldeído.....	94
8.4.2 – Acroleína.....	94
8.4.3 – Pirazina.....	95
8.5 - Resultados e discussões.....	96
8.5.1 – Formaldeído.....	96
8.5.2 – Acroleína.....	105
8.5.3 – Pirazina.....	116
8.6 - Resultados adicionais: potencial eletrostático e cargas na superfície de fronteira soluto-dielétrico.....	123
Referências.....	130
 CAPÍTULO 9 - OTIMIZAÇÃO DAS GEOMETRIAS DOS ESTADOS EXCITADOS DO H_3O^+ MEDIANTE O USO DE GRADIENTE ANALÍTICO IMPLEMENTADO NOS MÉTODOS CI MULTI- REFERÊNCIA (MR-CISD), E MR-AQCC	134
9.1 – Introdução.....	135
9.2 - Detalhes Computacionais.....	138
9.3 - Resultados e discussões.....	141
9.3.1 - Estado fundamental e energias de excitação vertical.....	141
9.3.2 - Geometrias otimizadas dos estados excitados.....	146
9.3.2.1 - O estado $1^1\text{A}_2''$	146
9.3.2.2 - O sistema Jahn-Teller (estado $1^1\text{E}''$).....	147
9.3.2.3 - Os estados 1^1A_2 e 2^1B_1	151
9.3.3 - Canais (ou caminhos) de dissociação.....	155
Referências.....	163

CAPÍTULO 10 - ESTUDO AB-INITIO DA DEPENDÊNCIA CONFORMACIONAL DO FATOR ELETRÔNICO (Δ) EM SISTEMAS-MODELO ($[\text{CH}_2\text{-(FENILENO)}_N\text{-CH}_2\text{]}^-$) PARA TRANSFERÊNCIA ELETRÔNICA.....	166
10.1 – Introdução.....	167
10.1.1 - Resumo da teoria de transferência eletrônica.....	168
10.2 - Métodos Computacionais.....	171
10.3 - Resultados e discussões.....	179
Referências.....	201
CAPÍTULO 11 – CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....	204
CAPÍTULO 12 – APÊNDICES.....	209
12.1–Apêndice A: Teoria generalizada das reações de transferência de elétrons: contribuição do acoplamento não-adiabático e acoplamento eletrônico.....	209
12.2–Apêndice B: A aproximação de Condon e o cálculo do acoplamento eletrônico utilizando a base adiabática	215
Referências.....	216
Anexos	217
A1 – Lista de Publicações	218

LISTA DE TABELAS

Tabela 7.1: Parâmetros geométricos calculados com os métodos MR-CISD e MR-AQCC para as estruturas C_s , utilizando-se o espaço de referência <i>small</i> e a base 6-31G**, em comparação com cálculos anteriores e com resultados experimentais (distâncias em Å e ângulos em graus).....	73
Tabela 7.2: Parâmetros geométricos calculados com os métodos MR-CISD e MR-AQCC para as estruturas C_{2v} , utilizando-se o espaço de referência <i>small</i> e a base 6-31G**, em comparação com cálculos anteriores (distâncias em Å e ângulos em graus).....	74
Tabela 7.3: Energias de excitação vertical (em eV) calculadas com os métodos MR-CISD, MR-CISD+Q e MR-AQCC e utilizando-se várias funções de base e vários espaços de referência (ER). Os melhores resultados obtidos estão indicados em negrito.....	77
Tabela 7.4: Energias de excitação adiabática (em eV) calculadas com os métodos MR-CISD, MR-CISD+Q e MR-AQCC, utilizando vários espaços de referência (ER) e vários tipos de bases.....	80
Tabela 8.1: Efeito do solvente (dielétrico) na geometria do aldeído fórmico, obtida com o método B3LYP/TZVP.....	96
Tabela 8.2: Energias totais (E_{total}) e energias de excitação vertical (ΔE) para o aldeído fórmico, usando a geometria otimizada em fase gasosa (ver Tabela 8.1).....	98
Tabela 8.3: Energias totais (E_{total}) e energias de excitação vertical (ΔE) para o aldeído fórmico, usando as geometrias otimizadas nos respectivos solventes (ver Tabela 8.1).....	99
Tabela 8.4: Momentos de dipolo (μ) do aldeído fórmico, utilizando a geometria otimizada em fase gasosa e o método MR-CISD.....	102
Tabela 8.5: Energias dielétricas (E_{diel}) e de solvatação (ΔE_{solv}) (MR-CISD+Q) do aldeído fórmico, obtidas com as geometries otimizadas nos respectivos solventes.....	104
Tabela 8.6: Efeito do solvente na geometria da acroleína, com o método B3LYP/TZP.....	106

Tabela 8.7: Energias totais e energias de excitação para a acroleína em fase gasosa.....	108
Tabela 8.8: Energias totais e energias de excitação vertical da acroleína, calculados com a geometria otimizada em fase gasosa e com o espaço de referência <i>ref1</i> /6-31G*.....	112
Tabela 8.9: Energias totais e energias de excitação vertical da acroleína usando as geometrias otimizadas nos respectivos solventes e o espaço de referência <i>ref1</i>	113
Tabela 8.10: Momentos de dipolo (μ) da acroleína, calculados com a geometria otimizada em fase gasosa e com o método MR-CISD/CAS(5,6)/6-311+G**	114
Tabela 8.11: Energias dielétrica (E_{diel}) e energias de solvatação (ΔE_{solv}) da acroleína, obtida com o método MR-CISD+Q, usando as geometrias otimizadas nos respectivos solventes e o método MR-CISD/CAS(5,6)/6-311+G**	115
Tabela 8.12: Efeito do solvente na geometria da pirazina, usando o método B3LYP/TZP.....	116
Tabela 8.13: Energias totais e energias de excitação vertical da pirazina, calculadas com a geometria otimizada em fase gasosa.....	118
Tabela 8.14: Energias totais e energias de excitação vertical da pirazina em vários solventes, utilizando as geometrias otimizadas nos respectivos solventes.....	120
Tabela 8.15: Energias dielétrica (E_{diel}) e de solvatação (ΔE_{solv}) (com MR-CISD+Q) da pirazina, usando geometrias otimizadas nos respectivos solventes e o <i>ref2</i> /6-311G**	122
Tabela 9.1: Valores otimizados dos ângulos (em graus) e distâncias (em Å), para as estruturas do H_3O^+ , calculadas com os métodos MR-CISD e MR-AQCC, utilizando as bases cc-pVDZ, cc-pVTZ e cc-pVQZ (esta última apenas para o estado fundamental).....	142
Tabela 9.2. Barreiras de inversão do H_3O^+ (<i>umbrella motion</i>), em eV.....	143
Tabela 9.3. Energias de excitação (vertical e adiabática) para os três estados excitados mais baixos do H_3O^+ , calculadas com os métodos MR-CISD e MR-AQCC, utilizando as bases cc-pVDZ e cc-pVTZ.....	144

Tabela 9.4: Ângulos ($\angle$ em graus) e distâncias de ligação otimizados (R_{OH} em Å) para os produtos de dissociação do H_3O^+ , <i>i.e.</i> , H_2O (1^1A_1), $H_2O^+(1^2B_1)$ e $H_2O^+(1^2A_1, \text{ linear})$, calculados com os métodos MR-CISD e MR-AQCC, para várias bases.....	155
Tabela 9.5: Barreiras referentes à conversão $1^2B_1(\text{angular}) \rightarrow 1^2A_1(\text{linear})$, em eV.....	156
Tabela 9.6: Potenciais de ionização (em eV) da água, com relação aos estados 1^2B_1 e 1^2A_1 do H_2O^+ , calculados com os métodos MR-CISD, MR-CISD+Q, MR-AQCC e TQ, para várias bases, com e sem inclusão da correção referente à energia do ponto zero.....	159
Tabela 9.7: Energias de reação (em eV) referentes à reação entre a água no estado fundamental e o próton, calculadas com os métodos MR-CISD, MR-AQCC e TQ, para várias bases, com e sem inclusão da correção referente à energia do ponto zero.....	160
Tabela 9.8: Energias de dissociação do H_3O^+ , calculadas com os métodos MR-CISD, MR-AQCC e TQ, para várias bases e valores extrapolados (TQ), com e sem inclusão da correção referente à energia do ponto zero.....	161
Tabela 10.1: Ângulo diedral, em graus, entre os anéis benzênicos adjacentes, obtidos a partir das estruturas otimizadas com o método RHF.....	180

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Funções de onda CISD para os sistemas separados e a função de onda formada pelo produto direto do sistema AB em relação à função de onda CISD deste mesmo sistema. Os termos correspondentes à função CISD estão na área cinza.....	14
Figura 3.1: Grafo de Shavitt correspondente a um full CI resultante da configuração $(1)^2(2)^1(3)^0(4)^0$, consistente com um estado dublete. Os elementos dos vetores-passo entre dois vértices estão indicados nos arcos correspondentes.....	30
Figura 3.2: Grafo de Shavitt proveniente de um CISD a partir da configuração (de referência) $(1)^0(2)^0(3)^0(4)^1(5)^2(6)^2$, consistente com um estado dublete. Alguns elementos dos vetores-passo entre alguns pares de vértices estão indicados nos arcos correspondentes A CSF de referência está representada por uma linha mais cheia.....	33
Figura 3.3: Representação gráfica de um elemento de matriz $\langle m' \hat{E}_g m \rangle$ de um operador r . Os estados ket ($ m\rangle$) e bra ($\langle m' $) estão indicados como linhas cheias e tracejadas, respectivamente. Como explicado no texto, a representação deste elemento consiste de um <i>loop</i> , um caminho superior (o qual conecta a cabeça do loop com a cabeça do grafo, e um caminho inferior, que conecta a cauda do loop com a cauda do grafo). Também está mostrada a divisão do loop em segmentos, com seus respectivos símbolos....	36
Figura 3.4: Exemplos de segmentos de uma partícula para os geradores do tipo w , r e l	38
Figura 5.1: A intersecção cônica apresentada como um caminho de decaimento (funil) entre dois estados eletrônicos.....	48
Figura 5.2: A intersecção cônica como um caminho de conexão entre o reagente e vários produtos, apresentados como mínimos locais na SEP.....	49
Figura 5.3: A <i>hiperlinha</i> (de dimensão $M-2$) que representa a intersecção cônica, juntamente com as coordenadas que definem o cone.....	52
Figura 7.1: Transferência de proton (TP) no aldeído malônico.....	65
Figura 7.2: Orbitais utilizados para definição do espaço ativo.....	68

Figura 7.3: Estrutura do aldeído malônico.....	72
Figura 7.4: Energias de excitação vertical para os estados S_1 e S_2 , com os métodos MR-CISD, MR-CISD+Q e MR-AQCC em função do número de CSF's, para os diversos espaços ativos considerados, utilizando a base 6-31G**.....	78
Figura 7.5: Energias de excitação adiabática para os estados S_1 e S_2 , com os métodos MR-CISD, MR-CISD+Q e MR-AQCC em função do número de CSF's, para os diversos espaços ativos considerados e utilizando a base 6-31G**.....	81
Figura 7.6a: Energias dos estados relevantes à dissociação do malonaldeído, obtidas mediante cálculos MR-CISD/6-31G**. Os pesos das configurações dominantes também estão indicados.....	83
Figura 7.6b: Energias dos estados relevantes à dissociação do malonaldeído, obtidas mediante cálculos MR-CISD+Q/6-31G**. Os pesos das configurações dominantes são os mesmos que no caso da Figura 7.6a.....	84
Figura 8.1: Estrutura do formaldeído.....	96
Figura 8.2: Numeração dos átomos e estrutura da acroleína.....	105
Figura 8.3: Estrutura da pirazina.....	116
Figura 8.4a: Potencial eletrostático e cargas, na superfície de fronteira soluto-solvente, obtidas para o formaldeído, no estado fundamental (em água).....	123
Figura 8.4b: Potencial eletrostático e cargas, na superfície de fronteira soluto-solvente, obtidas para o formaldeído, no estado $n\pi^*$ (em água).....	124
Figura 8.5a: Potencial eletrostático e cargas, na superfície de fronteira soluto-solvente, obtidas para a acroleína, no estado fundamental (em água).....	125
Figura 8.5b: Potencial eletrostático e cargas, na superfície de fronteira soluto-solvente, obtidas para a acroleína, no estado $n\pi^*$ (em água).....	126
Figura 8.5c: Potencial eletrostático e cargas, na superfície de fronteira soluto-solvente, obtidas para a acroleína, no estado $\pi\pi^*$ (em água).....	126

Figura 8.6a: Potencial eletrostático e cargas, na superfície de fronteira soluto-solvente, obtidas para a pirazina, no estado fundamental (em água)..	128
Figura 8.6b: Potencial eletrostático e cargas, na superfície de fronteira soluto-solvente, obtidas para a pirazina, no estado $n\pi^*$ (em água).....	128
Figura 8.6c: Potencial eletrostático e cargas, na superfície de fronteira soluto-solvente, obtidas para a pirazina, no estado $\pi\pi^*$ (em água).....	129
Figura 9.1: Orientação do hidrônio, numeração dos átomos, ângulos e distâncias de ligação utilizados para definir as coordenadas internas (ver texto).....	140
Figura 9.2: Diagrama dos níveis de energia das estruturas do H_3O^+ estudadas neste trabalho. Os valores indicados correspondem a cálculos MR-AQCC/cc-pVTZ (exceto para a intersecção cônica, a qual foi obtida com o método MR-CISD/cc-pVTZ) efetuados utilizando-se o CAS de valência, tanto nos cálculos CASSCF quanto MR-CISD (e MR-AQCC).....	145
Figura 9.3a: Curvas de nível para o estado $2^1A''$ (notação Cs), em relação às coordenadas de estiramento Q_1 e Q_2 . As energias (em u.a.) foram obtidas com o método MR-CISD/cc-pVDZ, e um CAS reduzido (em que o orbital $2a_1$ foi mantido duplamente ocupado nas CSFs de referência) foi utilizado para os cálculos pós-CASSCF.....	148
Figura 9.3b: Curvas de energia potencial para os estados 2^1B_1 e 1^1A_2 , ao longo da coordenada Q_2 . Os cálculos foram feitos com o método MR-CISD/cc-pVDZ, utilizando-se o CAS de valência reduzida.....	149
Figura 9.4a: Curvas de nível para o estado $2^1A''$ (notação Cs), em relação às coordenadas angulares Q_3 e Q_4 . As energias (em u.a.) foram obtidas com o método MR-CISD/cc-pVDZ, e um CAS reduzido (em que o orbital $2a_1$ foi mantido duplamente ocupado nas CSFs de referência) foi utilizado para os cálculos pós-CASSCF.....	150
Figura 9.4b: Curvas de energia potencial para os estados 2^1B_1 e 1^1A_2 , ao longo da coordenada Q_4 . Os cálculos foram feitos com o método MR-CISD/cc-pVDZ, utilizando-se o CAS de valência reduzida nos cálculos pós-CASSCF.....	151
Figura 9.5a: Espectro de massa observado para a estrutura $H_3O_A^+$	153
Figura 9.5b: Espectro de massa observado para a estrutura $H_3O_S^+$	153

Figura 9.5c: Espectro de massa observado para a estrutura $\text{H}_3\text{O}_\text{B}^+$	153
Figura 9.6: Dependência angular das energias dos produtos de dissociação do H_3O^+ , a uma distância OH muito grande (900 Å), calculadas com o método MR-CISD/cc-pVTZ, utilizando-se o CAS de valência reduzidos nos cálculos pós-CASSCF.....	157
Figura 9.7: Gráficos 3D das energias dos estados 1^1A_1 e 1^1B_1 , em função da distância O-H e do ângulo H-O-H, obtidas com o método MR-CISD/cc-pVTZ, utilizando-se o CAS de valência reduzida nos cálculos pós-CASSCF. A curva de intersecção entre os estados pode facilmente ser vista.....	162
Figura 9.8: Gráficos 3D das energias dos estados 1^1A_1 e 2^1A_1 , em função da distância O-H e do ângulo H-O-H, obtidas com o MR-CISD/cc-pVTZ, utilizando-se o CAS de valência reduzida nos cálculos pós-CASSCF. O cruzamento evitado (dependente da distância) pode ser facilmente identificado.....	163
Figura 10.1: Curvas parabólicas representando o estado reagente e produto, para uma reação de transferência eletrônica. Na figura estão indicados os estados diabáticos e adiabáticos, bem como a energia de reorganização (λ), a diferença de energia livre para a reação (ΔG°), o fator eletrônico (Δ) e o ponto de cruzamento evitado (pce).	169
Figura 10.2: Sistemas-modelo estudados neste trabalho, juntamente com os grupos pontuais e os sinais dos ângulos diedrais θ . Estes sinais só são relevantes para a interpretação dos gráficos mostrados nas figuras 4-6. Para tornar a figura mais clara os átomos de H dos anéis benzênicos foram omitidos.....	173
Figura 10.3.a: Orbitais ativos para os sistemas com $n = 1$, obtidos a partir de cálculos CASSCF/6-311G*, na simetria C_{2h} . Os orbitais entre parênteses correspondem à simetria D_2	175
Figure 10.3.b: Orbitais ativos para os sistemas com $n = 2$, obtidos a partir de calculos CASSCF/6-31G*, na simetria D_2	176
Figure 10.3.c: Orbitais ativos para os sistemas com $n = 3$, obtidos a partir de calculos CASSCF/3-21G*, na simetria C_{2h}	177

Figure 10.3.d: Orbitais ativos para os sistemas com $n = 3$, obtidos a partir de calculos CASSCF/3-21G*, na simetria D_2	178
Figura 10.4: Δ^2 em função de θ , utilizando o KT, para os sistemas estudados neste trabalho. No gráfico correspondente a $n = 1$, os valores para $\theta < 0$ correspondem às estruturas com simetria C_{2h} (ver Figura 10.2 para maiores detalhes).....	182
Figura 10.5: Δ^2 em função de θ , calculado com o método ROHF, para os sistemas estudados neste trabalho. No gráfico correspondente a $n = 1$, os valores para $\theta < 0$ correspondem às estruturas com simetria C_{2h} (ver Figura 10.2 para maiores detalhes).....	184
Figura 10.6: Δ^2 em função de θ , obtido com o KT, para os sistemas estudados neste trabalho. No gráfico correspondente a $n = 1$, os valores para $\theta < 0$ correspondem às estruturas com simetria C_{2h} (ver Figura 10.2 para maiores detalhes).....	186
Figura 10.7: Influência do método na dependência angular de Δ^2 , para os sistemas com $n = 1$, e com a base 6-311G*. O comportamento no caso das outras bases (3-21G*, 4-31G*, 6-31G* e 6-31G**) é bastante similar.....	188
Figura 10.8: Influência do método na dependência angular de Δ^2 , para os sistemas com $n = 2$, e com a base 6-31G*. O comportamento no caso das outras bases (3-21G* e 4-31G*) é bastante similar.....	189
Figura 10.9: Influência do método na dependência angular de Δ^2 , para os sistemas com $n = 3$, e com a base 3-21G*.	190
Figura 10.10a: Pesos (dados pelo quadrado dos coeficientes, coeff^2) das configurações relevantes, obtidos a partir dos cálculos CASSCF/3-21G* para os sistemas com $n = 1$, em função de θ . Por convenção, como dito anteriormente, os valores positivos de θ correspondem a estruturas D_2 , e as configurações relevantes são $\dots(8a)^2(6b_2)^2(7b_2)^1(8b_1)^2(5b_3)^2(6b_3)^2$ (conf1) e $\dots(8a)^2(6b_2)^2(7b_2)^2(8b_1)^2(5b_3)^2(6b_3)^1$ (conf2), enquanto que para $\theta < 0$ as estruturas possuem simetria C_{2h} e as configurações correspondentes são $\dots(9a_g)^2(6b_u)^2(7b_u)^2(7a_u)^2(5b_g)^2(6b_g)^1$ (conf1) e $\dots(9a_g)^2(6b_u)^2(7b_u)^1(7a_u)^2(5b_g)^2(6b_g)^2$ (conf2). O comportamento do gráfico é bastante similar para o caso das outras bases.....	191

- Figure 10.10b:** Pesos das configurações relevantes (dados pelo quadrado dos coeficientes, coeff^2), obtidas mediante cálculos CASSCF/3-21G* para os sistemas com $n = 2$ (simetria D_2), em função de θ . As configurações relevantes são e 192
- $$\begin{aligned} & \dots (14a)^2 (10b_2)^2 (11b_2)^1 (13b_1)^2 (10b_3)^2 (11b_3)^2 \quad (\text{conf1}) \\ & \dots (14a)^2 (10b_2)^2 (11b_2)^2 (13b_1)^2 (10b_3)^2 (11b_3)^1 \quad (\text{conf2}). \end{aligned}$$
- O comportamento do gráfico é bastante similar para o caso das outras bases.....
- Figura 10.10c.** Pesos das configurações relevantes (dados pelo quadrado dos coeficientes, coeff^2), obtidas com o método CASSCF/3-21G* para os sistemas com $n = 3$ (simetria C_{2h}), em função de θ . As configurações relevantes são e 193
- $$\begin{aligned} & \dots (20a_g)^2 (15b_u)^2 (16b_u)^1 (18a_u)^2 (14b_g)^2 (15b_g)^2 \quad (\text{conf1}) \\ & \dots (20a_g)^2 (15b_u)^2 (16b_u)^2 (18a_u)^2 (14b_g)^2 (15b_g)^1 \quad (\text{conf2}). \end{aligned}$$
- Figure 10.10d:** Pesos das configurações relevantes (dados pelo quadrado dos coeficientes, coeff^2), obtidas com o método CASSCF/3-21G* para os sistemas com $n = 3$ (simetria D_2), em função de θ . As configurações relevantes são e 194
- $$\begin{aligned} & \dots (19a)^2 (15b_2)^2 (16b_2)^1 (19b_1)^2 (14b_3)^2 (15b_3)^2 \quad (\text{conf1}) \\ & \dots (19a)^2 (15b_2)^2 (16b_2)^2 (19b_1)^2 (14b_3)^2 (15b_3)^1 \quad (\text{conf2}). \end{aligned}$$
- Figura 10.11.** Gráficos de β e R versus θ , obtidos com os métodos KT, ROHF e MCSCF. As linhas horizontais pontilhadas indicam o valor de corte (qualitativo) que caracteriza a fronteira entre um regime exponencial e não-exponencial..... 198
- Figura 10.12.** Dependência angular da constante de decaimento (β), para o KT, ROHF e CASSCF. Os cálculos foram efetuados utilizando-se a base 3-21G* 200

RESUMO

Neste trabalho aplicamos cálculos *ab-initio* correlacionados à descrição de estados excitados de moléculas em fase gasosa e em solução. Os métodos correlacionados empregados são o SCF multiconfiguracional (MCSCF) e o método de interação de configurações multi-referência, com excitações simples e duplas (MR-CISD). Este último é usado em combinação com o MCSCF, o qual fornece as configurações de referência para, a partir das mesmas, serem feitas as excitações simples e duplas, produzindo, deste forma, todas as configurações (CSFs) utilizadas na expansão CI. As correções de extensividade, no caso do MR-CISD, são feitas utilizando a correção de Davidson estendida ao caso multi-referência (MR-CISD+Q) e o método MR-AQCC.

Estes métodos são utilizados no estudo de quatro problemas de relevância razoável no âmbito da química quântica computacional. O primeiro diz respeito ao malonaldeído, um dos sistemas protótipos para o estudo da transferência de próton (TP) intramolecular. Neste caso estudamos os estados excitados $n\pi^*$, $\pi\pi^*$, $\pi\sigma^*$ e $n\sigma^*$, sendo os dois últimos mais relevantes à dissociação. Além das geometrias, também calculamos as barreiras para a TP nos estados excitados. Demonstramos a importância de uma seleção cuidadosa das CSFs a serem incluídas na expansão CI, visando tornar o cálculo suficientemente exato mas com o mínimo de demanda computacional.

O segundo problema diz respeito à influência do solvente (representado como um dielétrico contínuo) no espectro de absorção de moléculas orgânicas. Neste caso estudamos o solvatocromismo do formaldeído, acroleína e pirazina em vários dielétricos de polaridade variável, desde solventes pouco polares (como o hexano) até a água. A modelagem é feita via incorporação do modelo COSMO (*conductor-like screening model*) no esquema MCSCF/MR-CISD. A implementação do modelo contínuo é feita para solvatação de equilíbrio e não-equilíbrio. Os resultados são satisfatórios, dentro das limitações de um modelo contínuo.

O terceiro problema se refere ao estudo dos estados excitados do íon H_3O^+ . Os pontos estacionários das superfícies de energia potencial dos três primeiros estados excitados foram caracterizados, com a restrição de planaridade. Também estudamos os caminhos de dissociação deste íon, incluindo o papel da intersecção cônica como um importante mediador da dissociação.

O quarto e último problema corresponde ao cálculo do fator eletrônico (Δ) para transferência eletrônica (térmica) no sistema-modelo $[\text{CH}_2\text{-(benzeno)}_n\text{-CH}_2]^-$ ($n = 1, 2, 3$). Neste caso estudamos a dependência de Δ^2 e de β (constante de decaimento) com o ângulo diedral (θ) entre o metileno e o benzeno adjacente, caracterizando os valores de θ para os quais o decaimento de Δ^2 com a distância entre os metilenos é exponencial. Os cálculos são efetuados com os métodos RHF, ROHF e CASSCF, utilizando-se várias funções de base.

ABSTRACT

Ab-initio electronic structure calculations, at correlated level, are applied to the study of excited states of molecules in gas-phase and solution. The electron correlated methods comprise the multiconfigurational SCF (MCSCF), and the multi-reference CI method with single and double excitations (MR-CISD), which is used in combination with MCSCF, then provides the reference configurations (CSFs) from which the excited CSFs are generated, and the total number of CSFs used in the CI expansion are thus created. Size-extensivity corrections for MR-CISD are computed through the use of extended Davidson (MR-CISD+Q) and MR-AQCC (multi-reference averaged quadratic coupled cluster) methods.

The aforementioned methods are applied to the study of four problems of reasonable relevance in terms of computational quantum chemistry. The first one corresponds to the study of proton transfer (PT) and the dissociation (proton detachment, PD) of malonaldehyde, one important prototype molecule for studying intramolecular PT. Four excited states are studied, namely, $n\pi^*$, $\pi\pi^*$, $\pi\sigma^*$ e $n\sigma^*$, where the last two are more important in the study of PD reaction. Geometry optimisations have been performed for ground state and the first two excited states, at both MR-CISD and MR-AQCC levels, and the barriers for PT at the excited states have been computed. The importance of a careful choice of the reference configurations is clearly demonstrated in order to give more accurate results at a lower computational cost.

The second application refers to the solvent effects (represented by a dielectric continuum) in the absorption spectra of some organic molecules. Solvatochromisms have been computed for a representative set of $n\text{-}\pi^*$ and $\pi\text{-}\pi^*$ states of formaldehyde, acrolein and pyrazine using several solvents ranging from apolar to water. Such solvent effects are taken into account via implementation of the COSMO continuum solvation model into the standard MCSCF/MR-CISD approach used in COLUMBUS program system. Such implementation included equilibrium and non-equilibrium solvation. Agreement with experimental shifts is good within the limits of a continuum solvation model.

The third application is concerned to the study of the excited stated of H_3O^+ . The stationary points of the potential energy surface of the first three excited states, with planarity restriction, have been obtained and characterized. The first three dissociation channels have also been studied, and the role of a conical intersection as an

important intermediate structure, which connects the stationary points of the excited states to a dissociating structure, is clarified.

In the last application, the electronic factor (Δ) for thermal electron transfer between methylene groups in $[\text{CH}_2\text{-(benzeno)}_n\text{-CH}_2]^-$ model system is studied. The dependence of Δ^2 and β upon the dihedral angle (θ) between methylene and its adjacent benzene unit is studied, identifying θ values at which an exponential dependence of Δ^2 with the distance between CH_2 groups is obtained. The calculations are performed at RHF, ROHF and CASSCF levels, with several basis sets.

Capítulo 1

Apresentação

A descrição de regiões extendidas de superfícies de energia potencial (SEP), especialmente de estados excitados, geralmente requer uma maior demanda computacional, em comparação com regiões próximas a extremos, no estado fundamental, pois a função de onda naqueles casos usualmente possui um caráter multi-referência bem mais pronunciado. Os cálculos SCF multiconfiguracionais (MCSCF) levam em conta este caráter multi-referência, mas não levam em conta efeitos de correlação dinâmica. Este método é qualitativamente correto no que se refere às contribuições variáveis das configurações eletrônicas ao longo de uma dada região da SEP. A correlação dinâmica pode ser incluída, por exemplo, mediante o método CI multi-referência, com excitações simples e duplas (MR-CISD), bem como métodos relacionados que incluem correções de extensividade, como a correção envolvendo a inclusão de excitações quádruplas, sugerido por Davidson e estendida ao caso multi-referência (MR-CISD+Q), o método MR-AQCC (*multireference averaged quadratic coupled cluster*) ou uma variante do mesmo, modificado para incluir a teoria de resposta linear (MR-AQCC-LRT). Estes métodos têm-se mostrado bastante apropriados para uma descrição mais acurada dos estados excitados. O método MR-CISD+Q inclui correções de extensividade *a posteriori*, ao passo que no MR-AQCC (e no MR-AQCC-LRT) tais correções são efetuadas *a priori*.

O presente trabalho consiste de várias aplicações dos métodos correlacionados acima mencionados. Primeiramente os métodos de maior relevância ao presente trabalho são descritos.

No Capítulo 2 o método CI é descrito em linhas gerais. As metodologias mono e multi-referência são comparadas, e interpretadas como diferentes *caminhos* que visam aproximar a função de onda eletrônica da expansão *full* CI. O método MCSCF, particularmente na versão CASSCF (*Complete Active Space*) também é discutido. O problema da falta de extensividade no CI truncado também é analisado, e as metodologias MR-CISD+Q e MR-AQCC são apresentadas. A metodologia padrão envolvendo os cálculos multi-referência no COLUMBUS (isto é, um cálculo MCSCF preliminar seguido do cálculo MR-CISD), também é apresentada.

O Capítulo 3 trata da aplicação das técnicas do Grupo Unitário, na sua formulação gráfica (GUGA, de *Graphical Unitary Group Approach*) a problemas de estrutura eletrônica, particularmente ao CI multi-referência, tanto no que se refere à formação das CSFs quanto ao cálculo dos elementos da matriz CI.

No Capítulo 4 descrevemos o método iterativo implementado no COLUMBUS, utilizado na solução numérica do problema de autovalores e autovetores, inerente ao método CI. Tanto o algoritmo de procura sucessiva pelos autovalores (e autovetores), a chamada opção *nroot* quanto o algoritmo de procura por um autovalor *específico* (intermediário), a opção denominada *froot*, são apresentados.

O Capítulo 5 trata da descrição e caracterização das chamadas intersecções cônicas, enfatizando o seu papel como importante mecanismo mediador de transições não-radiativas entre estados eletrônicos.

No Capítulo 6 descrevemos em linhas gerais o modelo de dielétrico contínuo COSMO (de *conductor-like screening model*), bem como a sua implementação no programa COLUMBUS, considerando a solvatação como um processo de equilíbrio ou de não-equilíbrio. Esta última é fundamental para o cálculo do efeito solvatocrômico.

O Capítulo 7 se refere à aplicação de métodos MR-CISD, MR-CISD+Q e MR-AQCC ao estudo da transferência de próton, das energias de excitação (vertical e adiabática) e da dissociação da molécula do malonaldeído, especialmente nos estados excitados, dando ênfase à escolha cuidadosa das CSFs constituintes da expansão CI, com o intuito de obter melhores resultados a uma menor demanda computacional. Também são feitas comparações com resultados CASSCF e CASPT2.

No Capítulo 8 a metodologia recém-implementada COSMO/COLUMBUS é aplicada ao estudo do solvatocromismo, em vários solventes (variando de pouco polares a bastante polares, como a água) em três sistemas, a saber, formaldeído, acroleína e pirazina. Os resultados obtidos são comparados aos obtidos com outras metodologias.

O Capítulo 9 diz respeito ao estudo dos estados excitados do íon H_3O^+ (utilizando os métodos MR-CISD, MR-CISD+Q e MR-AQCC), com ênfase na obtenção de pontos estacionários das SEPs dos mesmos, no cálculo das energias de excitação (vertical e adiabática) e no estudo dos caminhos de dissociação e dos produtos resultantes desta.

No Capítulo 10 estudamos a dependência conformacional do fator eletrônico (Δ), para transferência eletrônica térmica, em sistemas-modelo do tipo $[\text{CH}_2-(\text{benzeno})_n-\text{CH}_2]^-$, calculada com os métodos RHF, ROHF e MCSCF (para várias bases). O parâmetro conformacional estudado corresponde ao ângulo diedral (θ) entre o plano dos metilenos e do anel benzênico adjacente correspondente. Também analisamos a influência de θ na constante de decaimento (β).

Capítulo 2

O método de interação de configurações (CI) [1]

Os métodos de estrutura eletrônica representam ferramentas criadas com o intuito de resolver a equação de Schrödinger referente ao problema *eletrônico*

$$\hat{H}_{el}\Psi = E_{el}\Psi \quad (1)$$

onde $\hat{H}_{el}$ corresponde ao Hamiltoniano eletrônico, dado por

$$\hat{H}_{el} = V_{nn} + \sum_{\mu} \hat{h}_{\mu} + \sum_{\mu < \nu} g_{\mu\nu} \quad (2)$$

onde V_{nn} , $\hat{h}_{\mu}$ e $g_{\mu\nu}$ são dados por (em unidades atômicas):

$$V_{nn} = \sum_{A < B} (Z_A Z_B) / R_{AB} \quad (2.1)$$

$$\hat{h}_{\mu} = -\frac{1}{2} \nabla_{\mu}^2 - \sum_A Z_A / r_{A\mu} \quad (2.2)$$

$$g_{\mu\nu} = 1 / r_{\mu\nu} \quad (2.3)$$

onde R_{AB} é a distância entre os núcleos A e B e $r_{A\mu}$ é a distância entre o núcleo A e o elétron “ μ ”. A energia total é dada por $E^{tot} = E_{el} + V_{nn}$, para uma dada configuração nuclear. A equação de Schrödinger eletrônica (eq. (1)) resulta da chamada aproximação de Born-Oppenheimer, a qual torna possível o *desacoplamento* entre os movimentos eletrônico e nuclear, permitindo, conseqüentemente, expressar a função de onda total como o produto da função de onda nuclear e da função de onda eletrônica (Ψ) [2]. Um método de partida apropriado, para o problema eletrônico, é o método de Hartree-Fock, descrito a seguir.

O método de Hartree-Fock [3-4], também chamado de SCF, geralmente resulta numa descrição químico-quântica bastante satisfatória para moléculas estáveis (em geral camada fechada e singleto) em conformações próximas da do equilíbrio. Este método pode ser obtido da aplicação do princípio variacional a um determinante de Slater (DS), permitindo, deste modo, a minimização da energia em relação aos orbitais moleculares, feita impondo-se a condição de ortonormalidade dos mesmos [3]. A qualidade da aproximação da função de onda na forma de apenas um DS é ditada pela ocorrência de outras configurações com energias próximas e/ou que interagem com a configuração inicial ($|\Phi_0\rangle$). Para configurações de camada aberta, ou seja, aquelas nas quais há um ou mais elétrons desemparelhados, a função de onda geralmente é expressa como uma combinação linear de DS's. Neste caso a utilização de mais de um DS resulta da necessidade de imposição do spin do estado em questão, pois para o Hamiltoniano não-relativístico na aproximação de baixo acoplamento

spin-órbita [5] a função de onda deve ser, simultaneamente, autofunção do operador de spin $\hat{S}^2$ (e $\hat{S}_Z$) e do Hamiltoniano. Essas combinações lineares de DSs são chamadas de funções de configurações de estado (CSFs). Os coeficientes desta expansão são determinados pelo spin e pela simetria, e não pelo princípio variacional.

O método de HF resulta em equações diferenciais de extrema complexidade do ponto de vista de métodos numéricos. Em geral apenas no caso de átomos o problema é computacionalmente factível [6]. Visando transformar as equações diferenciais envolvidas neste método em equações algébricas (matriciais), mais facilmente tratáveis, Roothaan [7] sugeriu expressar os OM's como combinações lineares de um conjunto de funções de base ($\{\eta\}$). Estes geralmente correspondem a orbitais atômicos, e a aproximação é chamada de aproximação LCAO (*Linear Combination of Atomic Orbitals*). Assim, os OM's ($\{\phi\}$) podem ser expressos como:

$$\Phi_i = \sum_{j=1}^N c_{ij} \eta_j \quad (i, j = 1, 2, \dots, N) \quad (3)$$

onde N é o número de orbitais atômicos (e, consequentemente, moleculares), η_j são os orbitais atômicos (conjunto de base) e c_{ij} os coeficientes da expansão. Para um sistema com n elétrons e N orbitais atômicos (com a restrição de que $N \geq n/2$ para n par e $\geq (n+1)/2$ para n ímpar), as soluções das equações de HF fornecem N orbitais moleculares (em geral $N \gg n/2$). Porém, a função de onda SCF depende diretamente apenas dos orbitais ocupados [3]. Ao serem ocupados os orbitais, seguindo-se o princípio de *aufbau*, restam $N - n/2$ (ou $N - (n + 1)/2$) orbitais desocupados, ou *virtuais*, e os mesmos surgem da equação de autovalores e autovetores envolvendo a matriz de Fock, de dimensão $N \times N$. Sendo assim, os orbitais virtuais não são tão bem descritos, na aproximação SCF, quanto os ocupados. A principal deficiência dos orbitais virtuais SCF, quanto à sua utilização em cálculos CI, é que em geral, especialmente quando se utiliza um conjunto de base bastante flexível, os mesmos não são localizados na mesma região do espaço que os elétrons de valência, o que os torna inadequados como orbitais ótimos para a correlação destes elétrons (Ref. [1] pg. 246). Daí resulta que os mesmos devem ser usados com cautela, no método CI. Além disso, a convergência da expansão CI depende da qualidade dos orbitais moleculares. Voltaremos a esse ponto na discussão do método CASSCF.

A qualidade da aproximação LCAO está ligada ao quanto as propriedades calculadas através da mesma se aproximam das calculadas com o HF original (o qual chamaremos de HF exato). E esta depende principalmente do conjunto de base utilizado. Em geral, para fins práticos, a propriedade investigada é a energia. Assim, quando, para N suficientemente grande, o uso dos OM's dados pela equação (3) resulta numa convergência aceitável para a energia (ver, por ex. [8]), dizemos que o limite de *base infinita* foi atingido. Porém, é possível que o limite de base infinita não coincida com o limite do HF exato. Wilson e Moncrieff [9] analisaram a forma funcional de vários tipos de funções de base no que se refere à obtenção do limite de HF exato.

Em termos práticos, uma forma de se chegar ao limite de base infinita consiste em usar fórmulas de extrapolação para propriedades (como a energia), nas quais a mesma é calculada para funções de base suficientemente flexíveis, de forma analítica adequada e similar, e crescentes, e então ajusta-se uma forma funcional adequada para esta dependência com a base, permitindo, com isso, estimar, mediante extrapolação, o valor da propriedade no limite de base infinita [10, 11].

Na formulação do método de HF cada um dos elétrons se move num potencial médio formado pelos outros $n-1$ elétrons, e portanto o mesmo não leva em conta a *correlação eletrônica*. Em termos quantitativos a energia de correlação é definida como a diferença entre a energia exata (resultante da eq. (1)) e a energia obtida no limite de HF. O princípio variacional (Ref. [4] pg. 31) nos garante que a energia obtida com um dado conjunto de base será sempre um limite superior para a energia exata (ϵ_0), correspondente ao estado fundamental, proveniente da equação (1).

O método de interação de configurações (CI) aproxima Ψ (que chamaremos de Ψ_{ap}) como uma combinação linear de CSFs em que, além de $(|\Phi_0\rangle)$, também são incluídas configurações obtidas mediante promoção (excitação) de elétrons em orbitais ocupados (em $(|\Phi_0\rangle)$) para orbitais virtuais. A nomenclatura do CI é dada pelo tipo de excitação incluída. Assim, se forem incluídas apenas excitações simples a partir de $(|\Phi_0\rangle)$, o mesmo é chamado de CIS. Se, além destas, também forem incluídas excitações duplas, o método será chamado de CISD, e assim por diante. O número total de configurações (e consequentemente, a dimensão da matriz CI) cresce bastante com o número de elétrons e orbitais ativos (isto é, o espaço formado pelos orbitais que possuem ocupação variável nas CSFs) e com a ordem das excitações

incluídas. A matriz CI, devido ao uso das CSFs, já é naturalmente bloqueada por spin (total). Para diminuir ainda mais a dimensão da mesma, é bastante conveniente que as CSFs também sejam adaptadas à simetria. Com isso o bloco da matriz CI correspondente a um dado spin, será bloqueada segundo as representações irredutíveis do grupo em questão. Sendo assim, o uso de simetria pode diminuir significativamente a demanda computacional envolvida num cálculo CI.

Como observado por Shavitt [1], nenhum cálculo de estrutura eletrônica pode ser melhor do que a função de base que o gerou. Sendo assim, a qualidade da expansão CI depende, não apenas das excitações incluídas, mas também da qualidade dos orbitais moleculares que, por sua vez, dependem da *qualidade da base* utilizada. O significado de *qualidade da base*, no presente contexto, logo ficará claro.

Dado um conjunto de base $\{\eta\}$, o qual consiste de N orbitais atômicos, o melhor cálculo CI possível é aquele obtido incluindo-se todas as excitações possíveis num dado conjunto de orbitais ativos m, consistentes com um dado número de elétrons n. Este tipo de CI recebe o nome especial de CI completo (*full CI*, ou FCI) na base. As excitações a serem incluídas, para a obtenção do FCI, dependem de N, n e m. Por exemplo, para o cálculo do estado fundamental da molécula de H_2 ($n = 2$) num conjunto de base mínima, isto é, num conjunto formado por dois orbitais 1s ($N = 2$), o CISD corresponde ao FCI. Neste caso temos que $|\Phi_0\rangle \equiv (1\sigma_g)^2$, e o espaço ativo consiste dos dois OM's, $1\sigma_g$ e $1\sigma_u$. As configurações geradas, mediante excitações a partir de $|\Phi_0\rangle$, são $(1\sigma_g)^1(1\sigma_u)^1$ e $(1\sigma_g)^0(1\sigma_u)^2$. Essas configurações correspondem a DSs que devem ser apropriadamente combinados de modo a formar as CSFs. Em geral, para uma base flexível o bastante, a inclusão de excitações simples e duplas já recupera boa parte da energia de correlação. Sendo assim, podemos dizer que a qualidade da base está ligada à capacidade da mesma gerar expansões CI com o mínimo possível de CSFs mas que contenham o máximo de energia de correlação.

Sem levar em conta a simetria, o número de configurações resultantes, $C(n,m)$, de um FCI com m orbitais ativos e n elétrons ativos é dada pela fórmula de Weyl-Robinson [12]:

$$C(n,m) = \left(\frac{2S+1}{m+1} \right) \frac{(m+1)!}{(1+n/2+S)! (m-n/2-S)!} \frac{(m+1)!}{(m+1-n/2+S)! (n/2-S)!} \quad (4)$$

onde S é o número quântico de spin. Por exemplo $C(16,16) \approx 1,65 \times 10^8$ (para $S = 0$), de modo que $C(n,m)$ cresce rapidamente com n e m .

Duas estratégias podem ser utilizadas para nos aproximarmos do resultado FCI (o qual, geralmente, é computacionalmente proibitivo), que, como dito anteriormente, é o melhor que pode ser feito para um dado conjunto de orbitais moleculares. Na primeira faz-se o máximo possível de excitações a partir de $|\Phi_0\rangle$, resultando, por exemplo, num CISDTQ (CI incluindo excitações simples, duplas, triplas e quádruplas). Este tipo de cálculo CI é chamado de CI mono-referência. Numa outra abordagem pode-se tomar um “atalho” e usar, não apenas $|\Phi_0\rangle$, mas também outras CSFs e, a partir de todas estas, gerar as configurações excitadas incluindo excitações de menor grau como, por exemplo simples e duplas, em contraste com as incluídas no exemplo anterior. Este último tipo de cálculo CI é chamado de CI multi-referência, e pode representar uma ferramenta bastante poderosa no caso de problemas em que mais de uma configuração contribui para a função de onda eletrônica do estado em questão, o que, em geral ocorre na descrição de superfícies de energia potencial, radicais, estados excitados, compostos de metais de transição, etc.... Embora, em princípio, estas configurações possam ser incluídas no CI mono-referência, a natureza do problema em questão muitas vezes nos permite identificar as configurações mais importantes e assim incluí-las nas CSFs de referência, resultando em resultados melhores. Os exemplos estudados neste trabalho ilustram bem este ponto da escolha das CSFs de referência.

No método CI convencional os orbitais moleculares que constituem as CSFs, via DS, não são modificados durante o processo de otimização. Apenas os coeficientes da expansão da função de onda CI na base de CSFs o são. Sendo assim, um passo adiante seria, por exemplo, otimizar tanto os coeficientes quanto os OM's, diminuindo, desta forma, a deficiência dos orbitais que anteriormente eram virtuais no SCF. Assim temos o chamado SCF multi-configuracional (MCSCF) [13]. Os orbitais se dividem em três conjuntos: orbitais de caroço (ou simplesmente duplamente ocupados), isto é, aqueles que são duplamente ocupados em todas as CSFs, orbitais ativos, que correspondem àqueles que possuem números de ocupação 0, 1 ou 2 nas CSFs e os virtuais, que são desocupados em todas as CSFs. Apenas os OM's com número de ocupação diferente de zero (isto é, os duplamente ocupados e os ativos) são otimizados. O MCSCF pode ser considerado uma generalização do SCF, uma vez

que várias configurações são incluídas e os OM's das mesmas também são otimizados, como no caso do SCF. Quando o método MCSCF é resultante de um FCI num dado conjunto de orbitais (ativos), este é denominado de CASSCF (de *complete active space SCF*) [13]. O CASSCF (e também o FCI) em geral está limitado a ~ 16 elétrons ativos e 16 orbitais ativos, devido ao grande número de CSFs geradas. O RASSCF [14, 15] (*restricted active space SCF*) representa uma alternativa para diminuir *sistematicamente* o número de CSFs, utilizando o CASSCF como um ponto de partida. Nesta metodologia o espaço ativo é dividido em três categorias: orbitais com um número limitado de vacâncias, orbitais completamente ativos e orbitais com um número limitado de elétrons. Estes três conjuntos de orbitais são denominados de RAS, CAS e AUX (de *auxiliary*), respectivamente. Este tipo de estratégia é utilizada nos cálculos MCSCF da acroleína e da pirazina (Capítulo 8).

O método variacional consiste em minimizar o funcional $\tilde{E}[\Psi_{ap}] = \frac{\langle \Psi_{ap} | \hat{H}_{el} | \Psi_{ap} \rangle}{\langle \Psi_{ap} | \Psi_{ap} \rangle}$ em relação à função tentativa Ψ_t . Na prática inclui-se um

conjunto de parâmetros em Ψ_t e estes são então *otimizados* no que se refere à obtenção da melhor energia (isto é, a mais baixa) consistente com a forma funcional de Ψ_t , como dito anteriormente. No método HF-Roothaan, por exemplo, os parâmetros são os coeficientes LCAO. O princípio variacional nos garante que a energia $\tilde{E}[\Psi_{ap}]$ será sempre um limite superior (*upper bound*) em relação ao autovalor mais baixo (E_1) da equação (1). Um limite superior a um autovalor mais alto (E_p , $p \geq 2$) só é obtido se for possível garantir que Ψ_t é ortogonal a todas as autofunções exatas de $\hat{H}_{el}$ cujos autovalores sejam menores que E_p .

Como dito anteriormente, no método CI Ψ é aproximada por uma combinação linear de CSFs pré-determinadas:

$$\Psi_{ap} = \sum_{s=1}^n c_s \Phi_s \quad (5)$$

Assumindo que as CSFs são ortogonais e minimizando $\tilde{E}[\Psi_{ap}]$ em relação aos coeficientes da expansão chegamos a uma equação matricial de autovalores e autovetores (refs. [16] e [4]):

$$\mathbf{H}\mathbf{v} = \lambda\mathbf{I}\mathbf{v} \quad (6)$$

onde os elementos da matriz H são dados por $H_{st} = \langle \Phi_s | \hat{H}_{el} | \Phi_s \rangle$, e $\mathbf{v}$ é um autovetor de autovalor λ . Cada autovalor λ_p da equação (4) é um limite superior para o autovalor correspondente da equação (1), sem a restrição de que a função Ψ_{ap} correspondente a λ_p seja ortogonal a todas as autofunções *exatas* de $\hat{H}_{el}$ referentes aos autovalores 1 até $p-1$. Além disso, à medida que aumentamos o número de termos na expansão (5), os autovalores satisfazem a relação de Hylleras-Undheim-McDonald [17, 18]:

$$\lambda_{p-1}^{(n)} \leq \lambda_p^{(n+1)} \leq \lambda_p^{(n)} \quad (7)$$

Sendo assim, a convergência de cada raiz, com o aumento do número de CSFs é assegurada, e daí segue que o CI é um método *variacional*.

Um ferramenta bastante poderosa para a descrição *geral* de SEPs resulta da combinação do método MCSCF com o método CI multi-referência. Neste caso o cálculo MCSCF gera as configurações de referência que serão utilizadas no cálculo CI. As excitações são feitas a partir destas, promovendo elétrons de orbitais contidos no espaço ativo para orbitais virtuais do MCSCF. Geralmente utiliza-se a aproximação *frozen-core*, na qual os orbitais de caroço são mantidos duplamente ocupados em todas as CSFs contidas na expansão CI (equação (5)). Os OM's não são variados, apenas os coeficientes da expansão o são. No COLUMBUS os OM's são determinados a partir de um cálculo MCSCF executado como uma média sobre os estados [19, 20]. Neste caso a *energia média* dos estados é que é otimizada, assumindo pesos iguais para os mesmos. Sendo assim nenhum estado é *privilegiado* no cálculo, gerando orbitais mais adequados (isto é, mais *balanceados*) à descrição de regiões mais extensas da SEP, para o cálculo CI multi-referência subsequente. Devido à grande demanda computacional geralmente envolvida, apenas excitações simples e duplas são incluídas no CI. O método é conhecido como MR-CISD. A escolha de excitações simples e duplas garante que todas as CSFs que interagem diretamente (através de $\hat{H}_{el}$) com as CSFs de referência sejam incluídas na expansão da função de onda final. Além disso, uma vez que os orbitais são previamente otimizados e que várias configurações (as mais importantes) normalmente já são incluídas nas CSFs de referência, o MR-CISD em geral recupera grande parte da energia de correlação total. A correlação eletrônica pode ser qualitativamente particionada em *estática* e *dinâmica*, sendo a primeira levada em conta no cálculo MSCF, e resulta principalmente da quasi-degenerescência das CSFs de referência envolvidas. A correlação dinâmica é levada em consideração nos cálculos pós-MCSCF, como o

CASPT2 [21, 22, 23, 24] e MR-CISD, os quais representam um passo adiante além do MCSCF. A metodologia combinada MCSCF/MR-CISD representa o procedimento computacional padrão utilizado nos cálculos multi-referência executados com o programa COLUMBUS [25, 26, 27]. O sucesso do cálculo é determinado, em grande parte, pela escolha da função de onda MCSCF (de referência), a qual deve ser flexível o bastante para incluir, ao menos qualitativamente, mudanças relacionadas a possíveis contribuições variáveis das várias configurações relevantes, na função de onda ao longo da região da SEP a ser investigada [28].

2.1 - O Problema da Extensividade

Uma função de onda é dita extensiva se a energia obtida a partir da mesma varia linearmente com o número de partículas [29]. No caso limite em que dois ou mais subsistemas (que podem ser átomos, moléculas ou íons) deixam de interagir (isto é, quando a distância entre os mesmos se torna muito grande), a energia passa a ser simplesmente a soma das energias das espécies individuais. Uma metodologia que mantenha apenas esta propriedade é dita extensiva no tamanho (*size-extensive*). Se, além desta, a função de onda dos dois subsistemas não-interagentes possuir a multiplicidade de spin correta, esta é dita consistente no tamanho (*size-consistent*) [30]. Como exemplo podemos citar o sistema formado por duas moléculas de O_2 interagentes, isto é, o $(O_2)_2$, cujo estado fundamental é singlete. Contudo, a função de onda do sistema dissociado em duas moléculas de O_2 , deve ser tripleto. Assim, uma função de onda que, além de satisfazer o critério de extensividade, seja singlete para o sistema ligado e tripleto para o sistema dissociado é dita consistente no tamanho.

Dos métodos aqui mencionados, o HF e o FCI (ou CASSCF, no caso de os orbitais serem otimizados) são extensivos. Por ser truncado, o MR-CISD não o é. Consideremos, por exemplo, dois átomos A e B não interagentes, com CSFs de referência Ψ_A^0 e Ψ_B^0 . As CSFs correspondentes a excitações simples e duplas são denominadas de Ψ_x^S e Ψ_x^D (onde $x \equiv A, B$), respectivamente. Uma vez que A e B não interagem, a função de onda do sistema AB deve ser o produto das funções de onda dos sistemas A e B. Sendo assim, o cálculo CISD para o sistema AB contém apenas parte das CSFs geradas pelos produtos das CSFs de A e de B. O cálculo seria extensivo se excitações quádruplas também fossem incluídas, como está ilustrado na Figura 2.1:

$$\begin{array}{c}
 \Psi_A^D \Psi_B^D \\
 \Psi_A^D \Psi_B^S + \Psi_A^S \Psi_B^D \\
 \begin{array}{ccc}
 \Psi_A^D & \Psi_A^D \Psi_B^0 + \Psi_A^S \Psi_B^S + \Psi_A^0 \Psi_B^D & \Psi_B^D \\
 \Psi_A^S & \Psi_A^S \Psi_B^0 + \Psi_A^0 \Psi_B^S & \Psi_B^S \\
 \Psi_A^0 & \Psi_A^0 \Psi_B^0 & \Psi_B^0
 \end{array} \\
 \hline
 \Psi_A \quad \Psi_A \Psi_B \quad \Psi_B
 \end{array} +$$

Figura 2.1. Funções de onda CISD para os sistemas separados e a função de onda formada pelo produto direto do sistema AB em relação à função de onda CISD deste mesmo sistema. Os termos correspondentes à função CISD estão na área cinza.

Duas metodologias que visam corrigir o problema da extensividade na função de onda MR-CISD são apresentadas neste trabalho. Comparando-se o CI com teoria de perturbação (MBPTn), é possível identificar a falta de extensividade como sendo devida à ocorrência de diagramas desconexos [30, 31]. A primeira das metodologias aplica a correção de Davidson [32] estendida ao caso multi-referência [33, 34, 35]. Esta visa corrigir o efeito da falta de excitações quádruplas na extensividade. Neste caso a correção (ΔE_{DC}) é calculada como

$$\Delta E_{DC} = \left(1 - \sum_{i \in \text{Ref}} |c_i|^2 \right) (E_{\text{MRCI}} - E_{\text{MR}}) \quad (8)$$

onde c_i são os coeficientes das CSFs de referência (em geral MCSCF) na expansão CI do estado em questão. E_{MRCI} é a energia deste estado, e E_{MR} é a energia de referência. Este último termo é calculado de uma forma um pouco diferente da usual, no caso do COLUMBUS. Ao invés de considerar simplesmente a energia proveniente do MCSCF, que corresponde à função de onda de referência, E_{MR} é calculada como a energia da função de onda CI *contraída na referência*. A expressão abaixo esclarece este significado:

$$E_{MR} = \frac{\mathbf{C}_{ref}^t \mathbf{H}_{ref} \mathbf{C}_{ref}}{\mathbf{C}_{ref}^t \mathbf{C}_{ref}} \quad (9),$$

onde $\mathbf{C}_{ref}$ é a matriz (coluna) contendo os coeficientes das CSFs de referência, na função (expansão) CI convergida do estado a ser calculado, e $\mathbf{H}_{ref}$ é a matriz Hamiltoniana entre estas CSFs. Como podemos observar, a partir da equação (8), a correção de Davidson é feita *a posteriori*, isto é, ao final do cálculo. Também é importante observar que $\Delta E_{DC} \rightarrow 0$ quando $\sum_{i \in Ref} |c_i|^2 \rightarrow 1$, ou seja, no limite do *full CI*.

Um outro tipo de correção faz uso do método MR-AQCC (de *multi-reference averaged quadratic coupled cluster*) [36, 37, 38, 39, 40], o qual está intimamente relacionado ao método ACPF [41] (de *averaged coupled-pair functional*). O MR-AQCC tem como idéia central *reparticionar* o conjunto das CSFs utilizadas na expansão MR-CISD, de modo a tentar se aproximar do funcional exato para a energia de correlação, a qual, neste caso, é definida como sendo a diferença entre a energia do full CI e a energia do MR-CISD correspondente. O FCI poderia ser obtido como generalização a partir do MR-CISD caso fossem incluídas excitações DOCC (orbitais duplamente ocupados na referência) $\rightarrow$ virtual e CAS $\rightarrow$ virtual de todas as ordens, e não apenas simples e duplas. Considere que o espaço FCI (Ψ_{FCI}) é particionado como $\Psi_{FCI} = \Psi_0 + \Psi_c$, onde Ψ_0 corresponde a o espaço das funções de referência, e Ψ_c é o complemento de Ψ_0 para obter o FCI. Assumindo que Ψ_c corresponde ao complemento ortogonal de Ψ_0 ($\langle \Psi_c | \Psi_0 \rangle = 0$), e que Ψ_0 é normalizada (normalização intermediária), temos que o funcional da energia de correlação ($F[\Psi_c]$) é dado por

$$F[\Psi_c] = \frac{\langle \Psi_{FCI} | \hat{H}_{el} - E_0 | \Psi_{FCI} \rangle}{\langle \Psi_{FCI} | \Psi_{FCI} \rangle} \quad (10)$$

Substituindo Ψ_{FCI} por $\Psi_0 + \Psi_c$ chegamos a

$$F[\Psi_c] = \frac{\langle \Psi_0 + \Psi_c | \hat{H}_{el} - E_0 | \Psi_0 + \Psi_c \rangle}{[1 + \langle \Psi_c | \Psi_c \rangle]} \quad (11)$$

No método MR-AQCC a idéia central é aproximar Ψ_0 e Ψ_c por dois subespaços complementares da expansão CI total e minimizar o funcional obtido. Assim, esta expansão é particionada como um espaço *interno* e o espaço das CSFs restantes

(ortogonais ao espaço interno). O espaço interno contém todas as CSFs que possuam a mesma ocupação que pelo menos uma das CSFs de referências. No caso mais simples de o espaço de referência ser do tipo CAS, todas as excitações de referência já estão incluídas no espaço interno. O espaço não-interno contém as CSFs restantes (ortogonalizadas em relação ao espaço de referência) do MR-CISD. Assim, de maneira análoga à equação (11) acima, o funcional (específico para cada estado α) se torna:

$$F_{\alpha}(c^{\alpha}) = \frac{\left\langle \sum_i c_i^{\alpha} \phi_i \left| \left(\hat{H}_{el} - E_0^{\alpha} \right) \right| \sum_i c_i^{\alpha} \phi_i \right\rangle}{1 + G \sum_{i \notin \text{int}} c_i^{\alpha} \phi_i} \quad (12)$$

onde E_0^{α} corresponde à energia do α -ésimo estado, proveniente do espaço interno e

$$G = \frac{1 - (n_{el} - 3)(n_{el} - 2)}{n_{el}(n_{el} - 1)}, \text{ onde } n_{el} \text{ é o número de elétrons correlacionados. A}$$

justificativa teórica para o uso deste fator é bastante elaborada e provém do método *Coupled Cluster* [37, 40]. Nesta expressão o espaço de referência é normalizado, e o fator G representa uma correção feita no espaço não-interno, de modo a se aproximar do funcional exato.

A ocorrência de um funcional para a energia de correlação permite a obtenção de um gradiente analítico, assim como no caso MR-CISD, permitindo, deste modo, a localização de pontos estacionários nas SEPs também com o método MR-AQCC [36, 40]. Na condição de $F_{\alpha}(c^{\alpha})$ ser estacionário em relação a c^{α} , temos que

$$\left\langle \phi_j \left| \left(\hat{H}_{el} - E_0^{\alpha} \right) \right| \sum_i c_i^{\alpha} \phi_i \right\rangle = \Delta E_{\alpha} c_j^{\alpha} \quad (13)$$

para $j \in \text{int}$ e

$$\left\langle \phi_j \left| \left(\hat{H}_{el} - E_0^{\alpha} \right) \right| \sum_i c_i^{\alpha} \phi_i \right\rangle = \Delta E_{\alpha} G c_j^{\alpha} = \Delta E_{\alpha} c_j^{\alpha} - (1 - G) \Delta E_{\alpha} c_j^{\alpha} \quad (14)$$

para $j \notin \text{int}$. No ponto estacionário o funcional corresponde à aproximação para a energia de correlação ΔE_{α} do estado α .

Uma forma computacionalmente conveniente consiste em expressar (14) de forma semelhante à equação (13), mas com um deslocamento da diagonal (*diagonal shift*):

$$\left\langle \phi_j \left| \left(\hat{H}_{el} - E_0^\alpha + \hat{\Delta}_\alpha \right) \right| \sum_i c_i^\alpha \phi_i \right\rangle = \Delta E_\alpha c_j^\alpha \quad (15),$$

onde o deslocamento da diagonal ($\hat{\Delta}_\alpha$) é obtido a partir de

$$\hat{\Delta}_\alpha = \sum_{k \notin \text{int}} (1 - G) \Delta E_\alpha \left| \phi_k \right\rangle \left\langle \phi_k \right| \quad (16)$$

Como o deslocamento da diagonal depende da energia de correlação do estado em questão, a resolução requer um procedimento iterativo, o qual consiste de uma modificação na matriz CI proveniente do procedimento iterativo utilizando a redução a um subespaço, isto é, o método de Davidson modificado (ver Capítulo 4 e Ref. [36]):

$$h_{MN} = h_{MN}^{CI} + (1 + G) \Delta E_\alpha S'_{MN} \quad (17)$$

onde h_{MN}^{CI} corresponde à matriz CI reduzida a uma representação num subespaço, e

$S'_{MN} = \sum_{k \notin \text{int}} c_k^{(M)} c_k^{(N)}$ é o overlap entre as CSFs não-internas, em que

$c_k^{(M)}$ corresponde ao M-ésimo vetor da expansão em termos das configurações k.

Durante este procedimento iterativo, o autovalor obtido corresponde à energia de correlação do estado em questão. Um problema apresentado pelo método de deslocamento da diagonal diz respeito à ordem das raízes na matriz modificada, a qual pode diferir da ordem na matriz CI completa ou no espaço das CSFs de referência. Este problema é contornado com o esquema de *root-following* (ver Capítulo 4). Assim, a raiz selecionada é aquela cujo autovetor possui o maior overlap com o vetor de referência correspondente, e este autovetor é adicionado ao conjunto de expansão, no processo iterativo.

O método MR-AQCC é bastante superior ao método de Davidson, descrito anteriormente, no que se refere à correção para a falta de extensividade no método MR-CISD [42, 43], mas possui eficiência similar ao ACPF [40]. Uma vez que a correção para a energia de correlação é feita *a priori*, isto é, durante o processo iterativo (mediante a modificação descrita acima na matriz CI), tem-se como consequência que as contribuições das CSFs mudam, em relação ao cálculo CI. Isso leva, em algumas situações, ao chamado problema dos estados intrusos (*intruder states*), caracterizado por contribuições significativas (tipicamente $\geq 10\%$) das CSFs que estão fora do espaço de referência. Em outras palavras, as CSFs de referência podem deixar de representar tão bem a função de onda final, como no caso do cálculo

MR-CISD puro. Na prática isso gera problemas sérios de convergência, que devem ser resolvidos mediante inclusão das mesmas no espaço de referência. Outra limitação consiste no fato de o MR-AQCC não mais ser variacional, ao contrário do MR-CISD.

2.2 - Generalidades Sobre o Cálculo MCSCF-SA (*mcsf state-averaged*) [19, 20, 44]

A principal idéia do método MCSCF é minimizar a energia em termos dos parâmetros que expressam a rotação (transformação ortogonal) entre os orbitais e entre os estados. Uma vez que uma matriz referente a uma transformação unitária (U) sempre pode ser expressa como a exponencial de um operador anti-hermitiano [45], podemos expressar a transformação dos orbitais MCSCF ($\phi \rightarrow \phi'$) como:

$$|\phi'\rangle = U |\phi\rangle = \exp(\hat{K}) |\phi\rangle \quad (18)$$

onde $\hat{K}^\dagger = -\hat{K}$. Como os orbitais são reais a matriz U é ortogonal. Os estados MCSCF também são rotacionados de maneira similar. Assim, a rotação da função de onda ($|\Psi\rangle$) é composta destas duas rotações:

$$|\Psi'\rangle = \exp(\hat{K}) \exp(\hat{S}) |\Psi\rangle \quad (19)$$

onde $\hat{S}$ corresponde ao operador de rotação dos estados. A aplicação dos operadores $\hat{K}$ e $\hat{S}$ leva à mistura entre os orbitais e os estados, respectivamente, causando, desta forma, uma mudança na energia. A energia do estado $|\Psi_i\rangle$ é dada como:

$$E_i = \langle \Psi_i | \exp(-\hat{K}) \exp(-\hat{S}) \hat{H}_{el} \exp(-\hat{K}) \exp(-\hat{S}) | \Psi_i \rangle \quad (20)$$

No MCSCF-SA N_{av} estados são otimizados simultaneamente, mediante minimização da energia média ($\bar{E}$) dos mesmos:

$$\bar{E} = w_i E_i \quad (i = 1, \dots, N_{av}) \quad (21)$$

onde w_i são os pesos dos estados. A minimização é feita primeiramente expandindo-se as exponenciais até os termos quadráticos e em seguida diferenciando $\bar{E}$ em relação aos parâmetros de rotação e igualando a zero. A expansão até os termos quadráticos caracteriza a chamada *convergência quadrática* no processo iterativo. A

média sobre os estados gera orbitais que são mais adequados aos tratamentos MR-CISD e MR-AQCC subsequentes.

Referências

- 1 I. Shavitt, in *Methods of Electronic Structure Theory*, HF Schaefer, Ed., Plenum Press, New York, 1977, pg. 189-275.
- 2 G. Fischer, in *Vibronic Coupling*, Academic Press, London, 1984.
- 3 J. A. Pople, D. L. Beveridge, *Approximate Molecular Orbital Theory*, McGraw-Hill Book Company, 1970, first edition.
- 4 A. Szabo e N. S. Ostlund, in *Modern Quantum Chemistry*, Ed. Dover, 1996.
- 5 H. Eyring, J. Walter e G. E. Kimball, *Quantum Chemistry*, J. Wiley, New York, 1958.
- 6 J. C. Slater, *Quantum Theory of Atomic Structure*, McGraw-Hill Book Company, Vol. 2, 1960, capítulo 17.
- 7 C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.* **23** (1951) 69.
- 8 I. G. Csizmadia, *J. Chem. Phys.* **44** (1966) 1849.
- 9 S. Wilson e D. Moncrieff, *Computers and Chemistry* **25** (2001) 109.
- 10 X. Li e H. B. Schlegel, *J. Chem. Phys.* **114** (2001) 8.
- 11 P. L. Fast, M. L. Sánchez e D. G. Truhlar, *J. Chem. Phys.* **111** (1999) 2921.
- 12 R. Pauncz, *The Symmetric Group in Quantum Chemistry*, Boca Raton, FL: CRC, 1995.
- 13 M. W. Schmidt e M. S. Gordon, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **49** (1998) 233.
- 14 J. Olsen, B. O. Roos, P. Jørgensen e H. J. Aa Jensen, *J. Chem. Phys.* **89** (1988) 2185.
- 15 P. A. Malmqvist, A. Rendell, e B. O. Roos, *J. Phys. Chem.* **94** (1990) 5477.
- 16 T. A. Albright, J. K. Burdett, M. H. Whangbo, *Orbital Interaction in Chemistry*, John Wiley & Sons, New York, 1985.
- 17 E. A. Hylleraas e B. Undheim, *Z. Phys.* **65** (1930) 759.
- 18 J. K. L. MacDonald, *Phys. Rev.* **43** (1933) 830.
- 19 H. Lischka, M. Dallos, e R. Shepard, *Mol. Phys.* **100** (2002) 1647.
- 20 H. J. Werner e W. Meyer, *J. Chem. Phys.* **74** (1981) 5794.
- 21 K. Andersson, P. A. Malmqvist, B. O. Roos, A. J. Sadlej, e K. Wolinski, *J. Phys. Chem.* **94** (1990) 5483.

- 22 K. Andersson, P. A. Malmqvist e B. O. Roos, *J. Chem. Phys.* **96** (1992) 1218.
- 23 K. Andersson, *Theor. Chim. Acta* **91** (1995) 31.
- 24 H.-J. Werner, *Mol. Phys.* **89** (1996) 645.
- 25 H. Lischka, R. Shepard, I. Shavitt, R. M. Pitzer, M. Dallos, Th. Müller, P. G. Szalay, F. B. Brown, R. Ahlrichs, H. J. Böhm, A. Chang, D. C. Comeau, R. Gdanitz, H. Dachsel, C. Erhard, M. Ernzerhof, P. Höchtl, S. Irle, G. Kedziora, T. Kovar, V. Parasuk, M. Pepper, P. Scharf, H. Schiffer, M. Schindler, M. Schüller, J.-G. Zhao: COLUMBUS, *An Ab Initio Electronic Structure Program*, release 5.9 (2002).
- 26 R. Shepard, I. Shavitt, R. M. Pitzer, D. C. Comeau, M. Pepper, H. Lischka, P. G. Szalay, R. Ahlrichs, F. B. Brown, J. Zhao *Int. J. Quant. Chem.*, **S22**, (1988) 149.
- 27 H. Lischka, R. Shepard, R. M. Pitzer, I. Shavitt, M. Dallos, Th. Müller, P. G. Szalay, M. Seth, G. S. Kedziora, S. Yabushita, Z. Zhang: *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3** (2001) 664.
- 28 R. Shepard, in *Relativistic and Electron Correlation Effects in Molecules and Solids*, NATO ASI, Ed. G. L. Malli, Plenum, New York, Aug. 1992, Vancouver, Canada.
- 29 R. J. Bartlett, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **32** (1981) 359.
- 30 J. A. Pople, *Theoretical models for chemistry in: Energy, Structure and Reactivity*, Eds. D.W. Smith e W.B. McRae, New York-Wiley, 1973, pgs. 51-61.
- 31 J-P Daudey, J-L. Heully e J-P. Malrieu, *J. Chem. Phys.* **99** (1993) 1240.
- 32 E.R. Davidson, *Int. Journal. Quant. Chem.* **8** (1974) 61.
- 33 P. J. Bruna, S.D. Peyerimhoff e R. J. Buenker, *Chem. Phys. Lett.* **72** (1981) 278
- 34 W. Duch e G.H.F. Dierksen, *J. Chem. Phys.* **101** (1994) 3018.
- 35 P. G. Burton, R. J. Buenker, P. J. Bruna, e S. D. Peyerimhoff, *Chem. Phys. Lett.*, **95** (1983) 379.
- 36 H. Lischka, R. Shepard, R. M. Pitzer, I. Shavitt, M. Dallos, Th. Müller, P. G. Szalay, M. Seth, G. S. Kedziora, S. Yabushita e Z. Zhang, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3** (2001) 664.
- 37 P.G. Szalay e R.J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* **103** (1995) 3600.
- 38 P. G. Szalay, Th. Müller e H. Lischka, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2** (2000) 2067.
- 39 P.G. Szalay e R.J. Bartlett, *Chem. Phys. Lett.* **214** (1993) 481.
- 40 László Füsti-Molnár e Péter G. Szalay, *J. Phys. Chem.* **100** (1996) 6288.

-
- 41 R.J. Gdanitz e R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett* **143** (1988) 413.
- 42 E. Ventura do Monte, S. A. do Monte, M. Dallos e H. Lischka, *J. Phys. Chem. A* **107** (2003) 1175.
- 43 Th. Müller, M. Dallos, H. Lischka, Z. Dubrovay e P. G. Szalay, *Theor. Chem. Acc.* **105** (2001) 227.
- 44 P. Jørgensen e J. Simons, *Second Quantization based methods in Quantum Chemistry*, Academic Press, 1981, pg. 20.
- 45 T. Hergalker, P. Jørgensen e J. Olsen, *Molecular Electronic-Structure Theory*, John Wiley & Sons, 2000, pg. 81.

Capítulo 3

O Método GUGA (Graphical Unitary Group Approach) aplicado ao CI [1-2].

Um dos principais objetivos desta metodologia é gerar bases ortonormais adaptadas ao spin (CSFs), para a expansão da função de onda eletrônica de muitos elétrons. Além disso, também fornece procedimentos eficientes para o cálculo dos elementos de matriz nestas bases. Uma das principais aplicações desta metodologia, em estrutura eletrônica, diz respeito ao cálculo CI direto, o qual, como dito no Capítulo 4, evita o cálculo explícito e armazenamento da matriz CI. Ao invés disso, em cada iteração, as integrais são processadas em uma sequência sistemática, gerando automaticamente todas as contribuições diferentes de zero aos elementos de matriz do Hamiltoniano eletrônico, e estas são utilizadas imediatamente no processo iterativo. Um requisito fundamental para a aplicação deste tipo de sequenciamento consiste na existência de um procedimento eficiente para a identificação do elemento de matriz (em termos da linha e coluna) ao qual cada contribuição pertence, e este é outro aspecto do problema que se beneficia bastante das técnicas do grupo unitário, especialmente na sua forma gráfica.

3.1 - Representações da base de muitos elétrons

3.1a - Tabelas de Paldus e vetores-passo (*step vectors*)

Estas duas notações são equivalentes e descrevem o acoplamento sucessivo de n orbitais, em uma ordem prearranjada, visando formar uma função de N -elétrons de número quântico de spin igual a S (previamente especificado). A tabela de Paldus

$$[p] \equiv \begin{bmatrix} a_n & b_n & c_n \\ a_{n-1} & b_{n-1} & c_{n-1} \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ a_1 & b_1 & c_1 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (1)$$

ênfatiza os aspectos cumulativos do acoplamento. A k -ésima linha é dada por

$$p_k \equiv (a_k \ b_k \ c_k) \quad (2)$$

e especifica o número de elétrons (N_k) e o número quântico de spin resultante (S_k) para a função obtida após o acoplamento dos primeiros k orbitais. Estes são dados por

$$N_k = 2a_k + b_k, \quad S_k = \frac{1}{2} b_k \quad (3)$$

A linha de cima $p_n \equiv (a_n \ b_n \ c_n) \equiv (a \ b \ c)$ especifica o número total de elétrons ($N \equiv N_n$) e o número quântico de spin total ($S \equiv S_n$), os quais são fixos para todos os membros da base de CSFs. a , b e c são dados por

$$a = N/2 - S \quad b = 2S \quad c = n - a - b \quad (4)$$

Os números a_k , b_k e c_k são inteiros não-negativos e possuem as seguintes propriedades/restrições:

$$a_k + b_k + c_k = k \quad (5.1)$$

$$\Delta a_k + \Delta b_k + \Delta c_k = 1 \quad (5.2)$$

$$\Delta a_k = 0, 1 \quad (5.3)$$

$$\Delta b_k = -1, 0, 1 \quad (5.4)$$

$$\Delta c_k = 0, 1 \quad (5.5)$$

$$\Delta x_k \equiv x_k - x_{k-1}, \text{ onde } x = a, b, c. \quad (5.6)$$

k é chamado de nível. O vetor-passo $d \equiv (d_1 \ d_2 \ \dots \ d_n)$ enfatiza a ocupação e o acoplamento entre os spins dos elétrons individuais. Os elementos d_k ($k = 0, 1, 2, \dots, n$) são dados por

$$d_k \equiv 3\Delta a_k + \Delta b_k \quad (6)$$

As ocupações dos orbitais (n_k) estão relacionadas com N_k (equação (3)) através de

$$n_k \equiv \Delta N_k \equiv N_k - N_{k-1} \quad (7)$$

A mudança no número quântico de spin resultante, s_k , devida ao acoplamento do k -ésimo orbital com a função obtida no nível prévio ($k - 1$), é dada por

$$s_k \equiv \Delta S_k \equiv S_k - S_{k-1} \quad (8)$$

Os elementos d_k podem ser expressos em função de n_k e s_k :

$$d_k = \frac{3}{2} n_k - s_k \quad (9)$$

Da equação (9) acima podemos observar que quatro valores são possíveis para d_k . $d_k = 0$ corresponde a um orbital vazio. $d_k = 1$ e $d_k = 2$ correspondem a um orbital com apenas um elétron e com $s_k = 1/2$ e $s_k = -1/2$, respectivamente. O valor $d_k = 3$ é obtido para um orbital duplamente ocupado. Todos os vetores-passo de uma dada base de CSFs possuem a seguinte propriedade

$$\sum_{k=1}^n d_k = \frac{3}{2}N - S = 3a + b \quad (10)$$

Como veremos mais adiante os elementos de matriz entre duas CSFs são listados de maneira mais conveniente em termos dos elementos dos vetores-passo (d'_k e d_k) e dos valores de b (b'_k e b_k) das CSFs envolvidas.

A metodologia envolvida no GUGA representa as CSFs de uma forma implícita, mediante representação gráfica das tabelas de Paldus e dos vetores-passo. Porém, caso se queira, as CSFs podem ser expressas, explicitamente, como combinações lineares de determinantes de Slater (DS) [1].

3.1b - O conceito de DRT (distinct row table)

Considere o conjunto das tabelas de Paldus obtido mediante distribuição de 3 elétrons ($N = 3$) em 4 orbitais ($n = 4$), de todas as formas compatíveis com um estado dublete ($S = 1/2$). Tal distribuição equivale a um full CI (FCI) na base destes quatro orbitais. Considerando as regras listadas nas equações (5.1) – (5.4) e a equação (4) para o cálculo da linha superior, podemos obter todas estas tabelas:

(1 1 2)	(1 1 2)	(1 1 2)	(1 1 2)	(1 1 2)	(1 1 2)	(1 1 2)
(1 1 1)	(1 1 1)	(1 1 1)	(1 1 1)	(1 1 1)	(1 1 1)	(1 1 1)
(1 0 1)	(1 0 1)	(1 0 1)	(1 1 0)	(1 1 0)	(0 1 1)	(0 1 1)
(1 0 0)	(0 1 0)	(0 0 1)	(1 0 0)	(0 1 0)	(0 0 1)	(0 1 0)
(0 0 0)	(0 0 0)	(0 0 0)	(0 0 0)	(0 0 0)	(0 0 0)	(0 0 0)
(1 1 2)	(1 1 2)	(1 1 2)	(1 1 2)	(1 1 2)	(1 1 2)	(1 1 2)
(1 1 1)	(1 0 2)	(1 0 2)	(1 0 2)	(1 0 2)	(1 0 2)	(1 0 2)
(0 2 0)	(1 0 1)	(1 0 1)	(1 0 1)	(0 0 2)	(0 1 1)	(0 1 1)
(0 1 0)	(1 0 0)	(0 1 0)	(0 0 1)	(0 0 1)	(0 0 1)	(0 1 0)
(0 0 0)	(0 0 0)	(0 0 0)	(0 0 0)	(0 0 0)	(0 0 0)	(0 0 0)
(1 1 2)	(1 1 2)	(1 1 2)	(1 1 2)	(1 1 2)	(1 1 2)	
(0 1 2)	(0 1 2)	(0 1 2)	(0 2 1)	(0 2 1)	(0 2 1)	
(0 0 2)	(0 1 1)	(0 1 1)	(0 1 1)	(0 1 1)	(0 2 0)	
(0 0 1)	(0 0 1)	(0 1 0)	(0 0 1)	(0 1 0)	(0 1 0)	
(0 0 0)	(0 0 0)	(0 0 0)	(0 0 0)	(0 0 0)	(0 0 0)	

O número de tabelas possíveis (20) é igual ao número de CSFs previsto pela Equação 4 do Capítulo 2. Porém, estas tabelas possuem a importante característica de muitas das suas linhas se repetirem, em várias tabelas. Consequentemente, um conjunto formado pelas linhas distintas pode ser bem menor que o conjunto das tabelas de Paldus que as originaram. Este conjunto é chamado de DRT (de *distinct row table*). Obviamente, a DRT deve conter informações acerca das conexões entre as diversas linhas das tabelas originais, pois de outra forma a DRT seria menos informativa que as tabelas de Paldus. Primeiramente as linhas são enumeradas segundo o índice j , o qual segue a ordem decrescente dos níveis. Sendo assim, a linha (1 1 2), a qual está no nível k mais alto ($k_j = 1 + 1 + 2 = 4$), possui j igual a 1. A linha inferior (nula), (0 0 0), possui o maior valor de j . As linhas com mesmo valor de k_j são ordenadas segundo a ordem decrescente de a_j , e em seguida as de mesmo k_j e a_j são enumeradas segundo os seus valores de b_j , também na ordem decrescente.

As conexões entre as linhas são especificadas através dos índices $j_{dj}^{\downarrow}$ e $j_{dj}^{\uparrow}$, os quais especificam as DR's no próximo nível inferior ou superior, respectivamente, relacionadas à linha (a_j b_j c_j) pelos elementos 0, 1, 2 ou 3 do vetor-passo (ver

equação (6)). Estes são chamados, respectivamente, de índice de conexão descendente e ascendente.

Seguindo a ordem decrescente mencionada anteriormente, podemos ordenar as DR's das tabelas acima, como está mostrado abaixo:

DR	j	k_j	DR	j	k_j
(1 1 2)	1	4	(0 2 0)	8	2
(1 1 1)	2	3	(0 1 1)	9	2
(1 0 2)	3	3	(0 0 2)	10	2
(0 2 1)	4	3	(1 0 0)	11	1
(0 1 2)	5	3	(0 1 0)	12	1
(1 1 0)	6	2	(0 0 1)	13	1
(1 0 1)	7	2	(0 0 0)	14	0

Assim, temos 14 DR's. O índice $j_{01}^\downarrow$ especifica o número da DR (segundo a numeração da tabela acima) que está ligada à primeira linha (pois $j = 1$) pelo elemento 0 do vetor-passo. Calculando d_4 a partir da equação (6) acima, entre as DR's 1 (1 1 2) e 2 (1 1 1) temos que $d_4 = 0$, pois os valores de a e b destas duas linhas são iguais. A tabela abaixo corresponde à DRT para o exemplo acima:

Nível (k_j)	nº da DR	DR	$j_{0j}^\downarrow$	$j_{1j}^\downarrow$	$j_{2j}^\downarrow$	$j_{3j}^\downarrow$
4	1	(1 1 2)	2	3	4	5
3	2	(1 1 1)	6	7	8	9
	3	(1 0 2)	7		9	10
	4	(0 2 1)	8	9		
	5	(0 1 2)	9	10		
2	6	(1 1 0)		11		12
	7	(1 0 1)	11		12	13
	8	(0 2 0)		12		
	9	(0 1 1)	12	13		
	10	(0 0 2)	13			
1	11	(1 0 0)				14
	12	(0 1 0)		14		
	13	(0 0 1)	14			
0	14	(0 0 0)				

Os índices que indicam conexão inexistente são representados por celas em branco. Como podemos observar, a DRT corresponde a uma representação mais compacta da base de CSFs. Esta base pode ser truncada de várias maneiras, omitindo-se DR's selecionadas e/ou omitindo (zerando) índices de conexão selecionados. O conjunto de expansão, ou seja, o conjunto das CSFs em termos das quais a função CI é expandida, pode ser idêntica à base de CSFs (seja do FCI ou do CI truncado) representada pela DRT ou pode corresponder a um subconjunto desta, devido à simetria da função de onda ou a outras restrições, como, por exemplo, o nível de excitação.

3.2 - Representação gráfica da DRT

Nesta representação, cada DR corresponde a um vértice, e cada índice de conexão é representado por um arco, que é um segmento de reta que une os dois vértices. Os índices de conexão descendentes e ascendentes que conectam o mesmo par de vértices são representados pelo mesmo arco, o qual, por convenção, é considerado como sendo direcionado do vértice de menor nível para o de maior nível. A estrutura resultante é chamada de grafo de Shavitt. Os vértices são classificados de acordo com uma hierarquia baseada no nível (k_j) dos mesmos, de modo que todos os arcos são direcionados dos níveis de menor hierarquia para os de maior hierarquia. A primeira DR, isto é, a de maior k_j ($k_j = n$), é chamada de cabeça do grafo, e a última (0 0 0) de cauda. Cada arco pode ser representado pelo par de índices dj , onde d corresponde ao elemento do vetor-passo correspondente, e j é o número da DR no nível mais alto dentre os níveis das duas. Assim, no exemplo da tabela anterior, o arco que une a primeira DR (1 1 2) com a segunda (1 1 1) corresponde ao par de índices 01. Cada CSF corresponde a um caminho direcionado (isto é, passando pelos arcos), iniciando na cauda e terminando na cabeça do grafo.

É conveniente organizar os vértices do grafo de uma forma regular, de acordo com os valores de k ($= a + b + c$) das DR's correspondentes, de modo a tornar a visualização mais clara. Segundo o arranjo escolhido, o nível (k) aumenta na vertical, de baixo para cima. Os valores de a decrescem da esquerda para a direita, e para cada valor de a específico, o valor de b também decresce neste sentido. Devido a este ordenamento, os arcos que correspondem a um mesmo valor para o elemento do vetor passo possuem mesma inclinação. Os arcos verticais possuem $d = 0$, e os mais inclinados, em relação à vertical, possuem maiores valores de d . O grafo referente ao exemplo da tabela anterior está mostrado na figura abaixo:

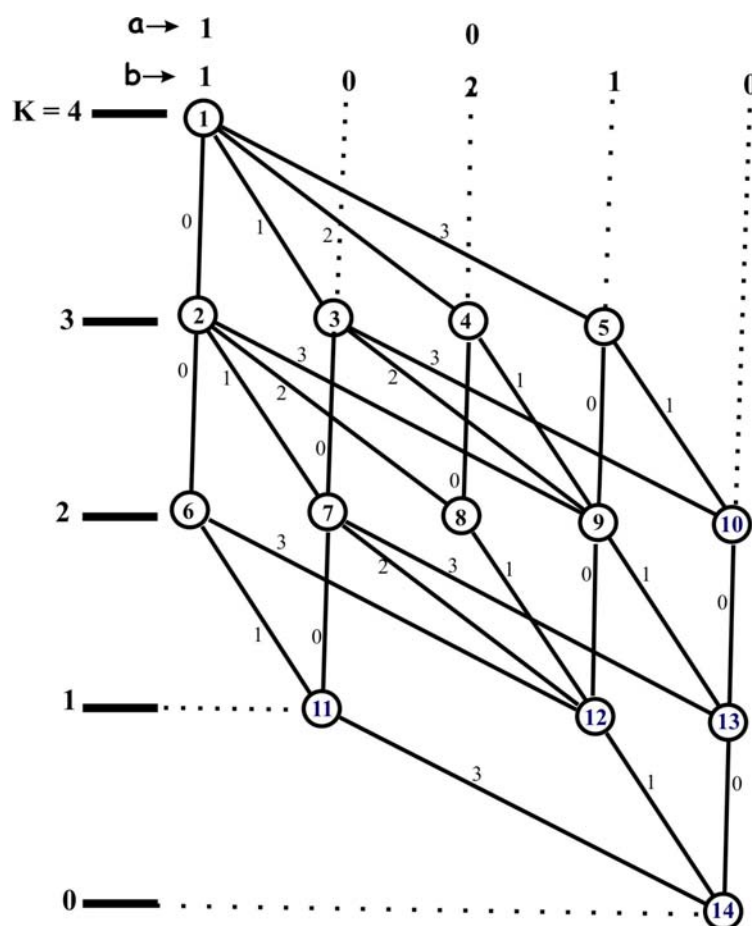


Figura 3.1: Grafo de Shavitt correspondente a um full CI resultante da configuração $(1)^2(2)^1(3)^0(4)^0$, consistente com um estado dublete. Os elementos dos vetores-passo entre dois vértices estão indicados nos arcos correspondentes.

3.2a - Seleção e numeração do conjunto de expansão

Em termos práticos é necessário termos um esquema de numeração sequencial para as CSFs do conjunto de expansão. Como veremos mais adiante, este esquema simplifica bastante a estrutura dos elementos de matriz. Usaremos o índice $m = 1, 2, \dots$ para as CSFs, de modo que as mesmas são representadas por $|m\rangle$.

É bastante conveniente, especialmente no caso de cálculos CI diretos, dispor de um método fácil e direto de identificar o índice m de cada CSF do conjunto de expansão. No caso deste conjunto coincidir com o conjunto de CSFs da DRT, são

necessários dois índices, x_j e y_{dj} , chamados, respectivamente, índices de contagem para as DR's e para os índices de conexão. Estes também são chamados de *pesos* dos vértices e dos arcos, respectivamente. O peso x_j do j -ésimo vértice é definido como o número total de caminhos que vão da cauda ao mesmo. Portanto, x_j corresponde à soma dos pesos dos vértices (no máximo 4), no nível inferior consecutivo, que estão conectados, através de arcos, a x_j . Assim, podemos expressar x_j pela fórmula recursiva abaixo:

$$x_j = \sum_{d=0}^3 x_{j_{d,j}}^{\downarrow} \quad (j = j_t - 1, j_t - 2, \dots, 1) \quad (11)$$

onde j_t é o número do vértice correspondente à cauda do grafo (igual a 14, no exemplo acima). Nesta expressão, todos os termos da soma que correspondem a arcos inexistentes contribuem com zero. O número total de CSFs é igual a x_1 (20, neste exemplo). Por questões de consistência, x_{j_t} ($= x_{14}$ neste caso) é definido como igual a 1.

Os pesos dos arcos (y_{dj}) são somas parciais em (11), definidas por $y_{0j} \equiv 0$ e por

$$y_{dj} = \sum_{d'=0}^{d-1} x_{j_{d',j}}^{\downarrow} \quad (d > 0) \quad (12)$$

Na figura anterior temos, por exemplo, $y_{32} = 6$. y_{32} corresponde a todos os caminhos que vão da cauda (vértice de número 14) até o vértice 2, com a restrição de que os arcos diretamente ligados a este vértice possuam inclinações 0, 1 e 2 ($d - 1$).

O peso de um dado caminho, descrito pelo vetor-passo $d \equiv (d_1 \ d_2 \ \dots \ d_n)$ e que passa pelos vértices $j \equiv (j_0 \ j_1 \ \dots \ j_n)$ é dado pela expressão abaixo

$$w(d) = \sum_{k=1}^n y_{d_k, j_k} \quad (13)$$

Assim podemos definir o índice de uma dada CSF, $|m(d)\rangle$, como

$$m(d) = w(d) + 1 \quad (14)$$

Este índice é então utilizado no cálculo dos elementos de matriz. Por exemplo, para a CSF representada pelo caminho (14)-(13)-(10)-(5)-(1) e que possui $d = (0 \ 0 \ 1 \ 3)$, temos que

$$w(d) = y_{d_1, j_1} + y_{d_2, j_2} + y_{d_3, j_3} + y_{d_4, j_4} = y_{0,13} + y_{0,10} + y_{1,5} + y_{3,1} = 0 + 0 + 2 + 17$$

. Logo, $m(d) = 20$. Este é um resultado geral, que indica que a *última* CSF é a que está mais à *direita* do grafo, por construção.

O esquema mostrado é bastante geral, e abrange expansões CI mono e multi-referência. O exemplo abaixo mostra um grafo mais complexo, o qual resulta de todas as excitações simples e duplas a partir da configuração de referência $(1)^0(2)^0(3)^0(4)^2(5)^2(6)^1$. O número total de CSFs neste caso é igual a 87. A numeração dos orbitais não-necessariamente corresponde à ordem energética dos mesmos. Os mesmos podem, por exemplo, estarem separados segundo as representações irredutíveis do grupo pontual da molécula.

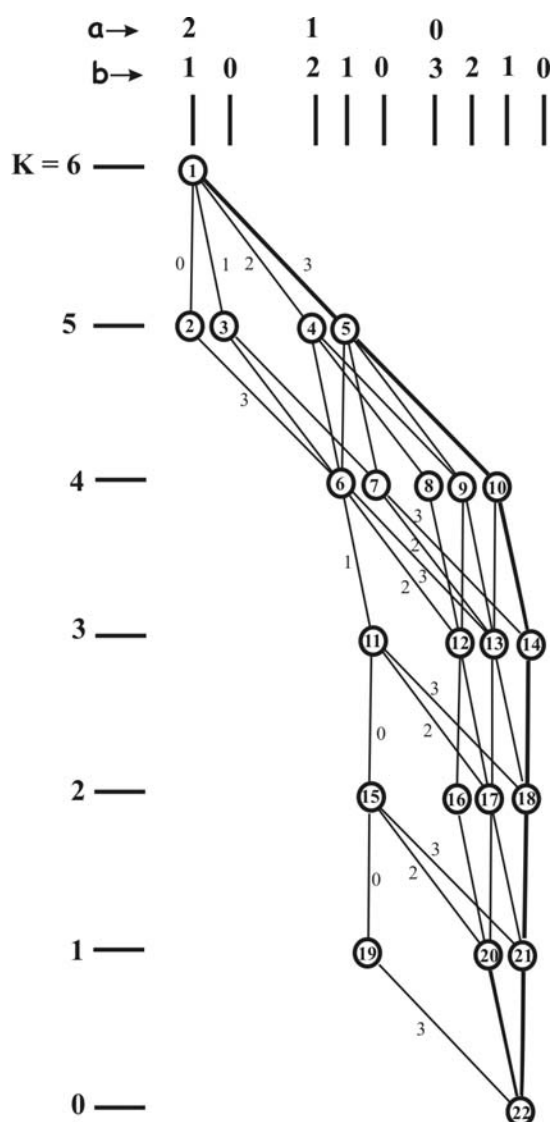


Figura 3.2: Grafo de Shavitt proveniente de um CISD a partir da configuração (de referência) $(1)^0(2)^0(3)^0(4)^1(5)^2(6)^2$, consistente com um estado dublete. Alguns elementos dos vetores-passo entre alguns pares de vértices estão indicados nos arcos correspondentes. A CSF de referência está representada por uma linha mais cheia.

No caso geral MR-CISD, o conjunto de expansão pode ser bastante extenso, dependendo da base e do espaço ativo do CI. Sendo assim, é bastante conveniente efetuarmos uma análise exploratória inicial, utilizando uma expansão bem menor mas cujo resultado obtido com a mesma seja suficientemente próximo do resultado obtido com a expansão completa. Isto pode ser feito utilizando-se a chamada restrição de espaço interativo (*interactive space restriction*). Neste caso o grafo referente à função

MR-CISD é modificado, produzindo um maior número de CSFs, com a ressalva de que o número de CSFs que *interagem* (isto é, possuem um elemento de matriz CI não-nulo) com as CSFs de referência é o menor possível [1, 3-5]. Este conjunto de CSFs interagentes em geral não corresponde a um subconjunto da expansão MR-CISD, mas sim da expansão FCI. Este tipo de procedimento foi utilizado no estudo do solvatocromismo do formaldeído, acroleína e pirazina (Capítulo 8).

3.2b - Cálculo dos elementos de matriz

O Hamiltoniano eletrônico pode ser expresso, em notação de segunda quantização, como [6-7]:

$$\hat{H}_{el} = \sum_{ij} a_i^\dagger a_j [i|h|j] + \frac{1}{2} \sum_{ijkl} a_i^\dagger a_k^\dagger a_l a_j [ij|kl] \quad (15)$$

De maneira equivalente, $\hat{H}_{el}$ também pode ser expresso [8] em termos dos geradores

do grupo unitário [9-10] $\hat{E}_{ij}$ (definido como $\hat{E}_{ij} = a_{i\alpha}^\dagger a_{j\alpha} + a_{i\beta}^\dagger a_{j\beta}$):

$$\hat{H}_{el} = \sum_{ij} (i|h|j) \hat{E}_{ij} + \frac{1}{2} \sum_{ijkl} (ij|kl) \left(\hat{E}_{ij} \hat{E}_{kl} - \delta_{kj} \hat{E}_{il} \right) \quad (16)$$

Com isso o elemento de matriz entre duas CSFs, $|m\rangle$ e $|m'\rangle$ é dado por

$$\hat{H}_{m'm} = \langle m' | \hat{H} | m \rangle = \sum_{ij} h_{ij} \langle m' | \hat{E}_{ij} | m \rangle + \frac{1}{2} \sum_{ijkl} (ij|kl) \left[\langle m' | \hat{e}_{ij,kl} | m \rangle \right] \quad (17)$$

onde $\hat{e}_{ij,kl} = \hat{E}_{ij} \hat{E}_{kl} - \delta_{kj} \hat{E}_{il} \cdot \hat{E}_{ij}$ (e $\hat{E}_{il}$) e o produto $\hat{E}_{ij} \hat{E}_{kl}$ são chamados, respectivamente, de geradores de uma e de duas partículas. No procedimento MCSCF/MR-CISD, as integrais de um e dois elétrons presentes na equação acima são calculadas em termos dos orbitais MCSCF.

Para descrever os elementos de matriz é necessário definir o *intervalo* (i,j) de um gerador $\hat{E}_{ij}$. Este consiste dos níveis i e j , e dos níveis intermediários:

$$(i,j) \equiv \{\text{mín}(i,j), \text{mín}(i,j) + 1, \dots, \text{máx}(i,j)\} \quad (18)$$

Nesta expressão assume-se que cada arco (índice de conexão) pertence ao nível do seu vértice (DR) superior. Portanto, se $i < j$, então (i,j) contém os arcos e vértices dos

caminhos que conectam os vértices dos níveis $i - 1$ e j , incluindo os vértices do nível j , mas excluindo os vértices no nível $i - 1$.

Os elementos de matriz $\langle m' | \hat{E}_{ij} | m \rangle$ podem ser descritos em termos dos caminhos que representam as CSFs $|m\rangle$ e $|m'\rangle$ no grafo. Um resultado bastante importante desta metodologia é que estes elementos de matriz se anulam a menos que os dois caminhos coincidam, fora do intervalo (i,j) . Assim, dadas duas CSFs, podemos facilmente identificar os elementos de matriz não-nulos. Além disso, o valor deste elemento de matriz independe da região coincidente do caminho, fora do intervalo (i,j) . Na figura abaixo está mostrado um exemplo de representação gráfica para este tipo de elemento de matriz, no caso de $i < j$. Como podemos observar a partir da figura, a região referente ao intervalo (i,j) constitui um *loop*. Os elementos de matriz dependem inteiramente dos elementos dos vetores-passo referentes aos arcos do loop (isto é, da *forma* do loop) e dos valores de a e b do vértice superior do loop (também chamado de cabeça do loop).

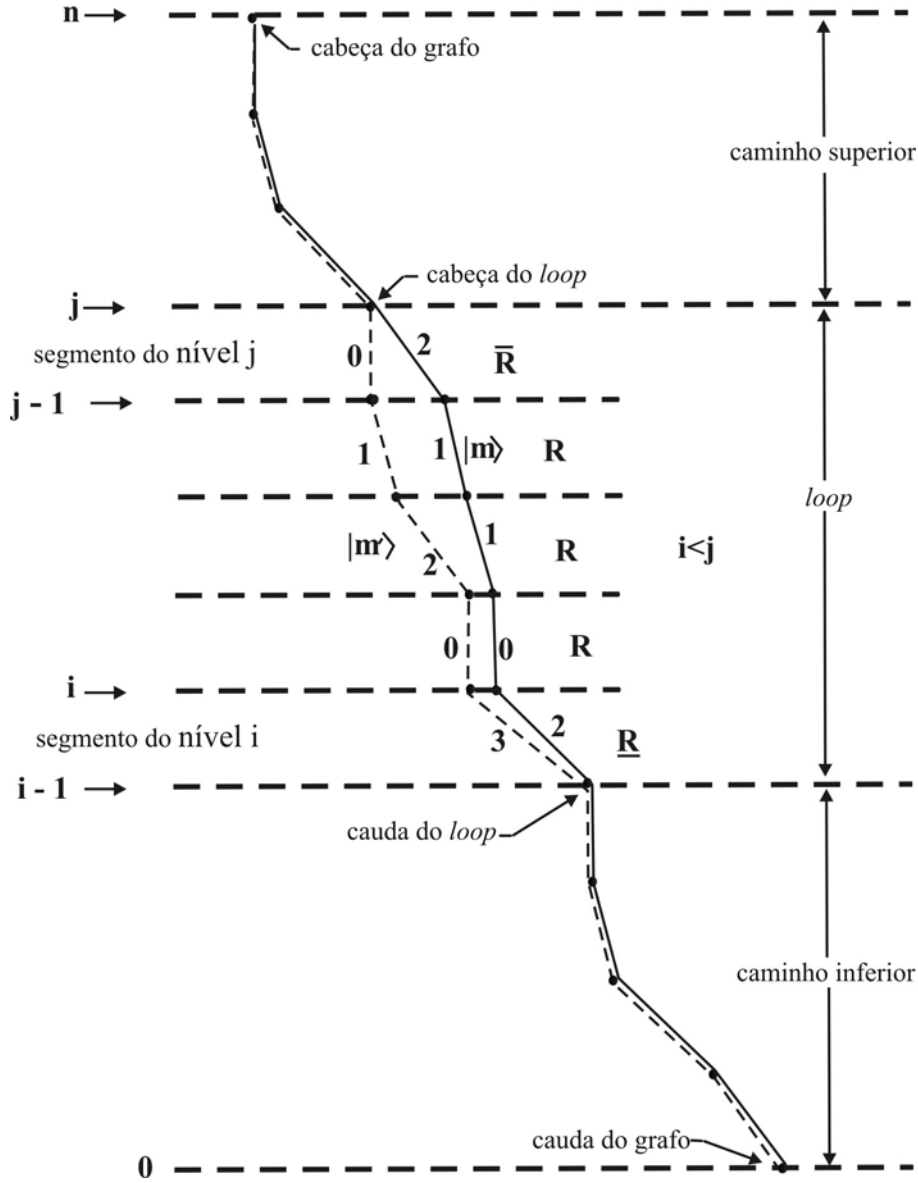


Figura 3.3: Representação gráfica de um elemento de matriz $\langle m' | \hat{E}_{ij} | m \rangle$ de um operador r . Os estados ket ($|m\rangle$) e bra ($\langle m' |$) estão indicados como linhas cheias e tracejadas, respectivamente. Como explicado no texto, a representação deste elemento consiste de um *loop*, um caminho superior (o qual conecta a cabeça do loop com a cabeça do grafo), e um caminho inferior, que conecta a cauda do loop com a cauda do grafo). Também está mostrada a divisão do loop em segmentos, com seus respectivos símbolos.

Os geradores de uma partícula $\hat{E}_{ij}$ são classificados de acordo com a relação entre i e j . Se $i = j$ o mesmo se chama gerador w (de *weight*). Se $i < j$ e $i > j$ os

geradores são denominados de r (de *raising*) e l (de *lowering*). Para os geradores w os elementos de matriz são obtidos de maneira bastante simples, a partir de

$$\langle m' | \hat{E}_{ii} | m \rangle = \delta_{m'm} n_i(m) \quad (19)$$

onde $n_i(m)$ corresponde à ocupação do orbital i na CSF $|m\rangle$. Uma vez que o operador $\hat{E}_{ij}$ é hermitiano, a relação $\hat{E}_{ij} = \hat{E}_{ji}^\dagger$ entre os geradores r e l é satisfeita, donde resulta que

$$\langle m' | \hat{E}_{ij} | m \rangle = \langle m | \hat{E}_{ji} | m' \rangle \quad (20)$$

Sendo assim, devido à relação acima, é suficiente nos concentrarmos nos geradores r . Outro resultado bastante importante no que se refere ao cálculo dos elementos de matriz dos geradores de uma partícula é que

$$\langle m' | \hat{E}_{ij} | m \rangle = 0, \text{ se } i < j \text{ e } m' \geq m \quad (21)$$

Vale lembrar que os resultados obtidos nas equações (19) e (20) são válidos para uma base de CSFs ordenada segundo as equações (13) e (14). Daí a grande importância deste ordenamento prévio. Devido aos resultados acima, a representação matricial dos geradores w , r e l é diagonal, triangular superior e triangular inferior, respectivamente.

Os valores dos elementos de matriz $\langle m' | \hat{E}_{ij} | m \rangle$ não-nulos são dados [10-15] pela expressão

$$\langle m' | \hat{E}_{ij} | m \rangle = \prod_{k=(i,j)} W(Q_k; d'_k d_k, \Delta b_k) \quad (22)$$

Os termos $W(Q_k; d'_k d_k, \Delta b_k)$ do produtório acima são referentes às contribuições dos segmentos constituintes do loop. Como são provenientes do gerador de uma partícula, estes segmentos são chamados de segmentos de uma partícula. Q_k é o símbolo referente ao tipo de segmento (W , R , L , etc..., como explicado logo adiante). d'_k e d_k são os elementos do vetor-passo no nível k , para o bra e o ket do loop (ver figura anterior), respectivamente. Δb_k é definido pela equação (5.6), e b_k é o valor de b no nível k , para o ket ($|m\rangle$). O valor de cada contribuição ao produtório, na equação acima, depende da *forma* dos segmentos. Alguns exemplos para estas formas estão mostrados na figura abaixo. Estes segmentos são classificados, segundo suas formas, como W , R ou L , dependendo se os mesmos se referem aos geradores w , r ou l , respectivamente. Como consequência do procedimento de construção do grafo, a linha referente ao ket (linha cheia na figura anterior) pode coincidir, estar à direita ou

à esquerda da linha do bra (linha pontilhada na figura anterior). Estes três casos correspondem, respectivamente, às formas W, R ou L. Cada loop (exceto o do tipo W) possui um segmento superior, o qual fecha o loop na região superior, e o mesmo é chamado de segmento $\bar{R}$ ou $\bar{L}$. Semelhantemente, o segmento que fecha o loop na região inferior é denominado de $\underline{R}$ ou $\underline{L}$. As barras horizontais diferenciam estes segmentos dos segmentos R e L intermediários. Portanto, os segmentos podem ser do tipo W, R, L, $\bar{R}$, $\bar{L}$, $\underline{R}$ ou $\underline{L}$.

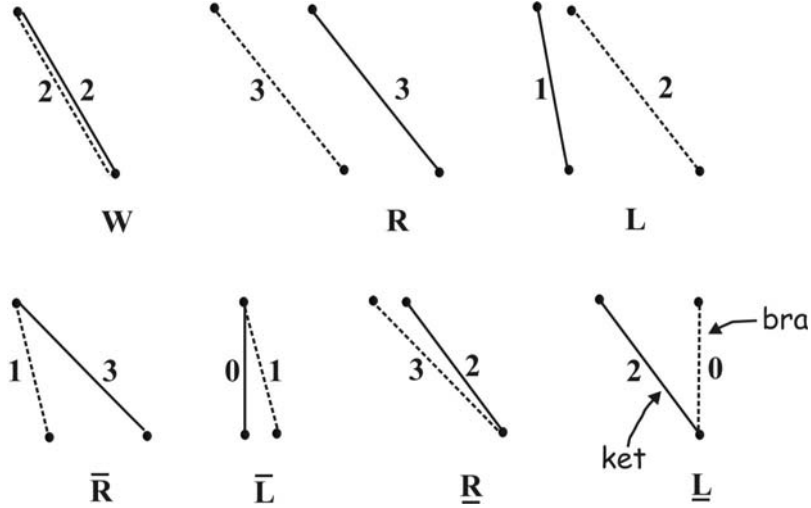


Figura 3.4: Exemplos de segmentos de uma partícula para os geradores do tipo w , r e l .

A tabela a seguir lista todas as contribuições não-nulas para o produtório da equação (22), em função da forma dos segmentos e dos valores de Δb_k e b_k (o índice do nível k está subentendido, e portanto é omitido nestas tabelas). As seguintes funções auxiliares são utilizadas:

$$A(p, q) = \sqrt{\frac{b+p}{b+q}} \quad (23)$$

$$C(p) = \sqrt{\frac{(b+p-1)(b+p+1)}{b+p}} \quad (24)$$

d'd	W	d'd	$\bar{R}$	$\underline{L}$	d'd	$\underline{R}$	$\bar{L}$
00	$-\mu$	01	1	1	10	1	1
11	$1 - \mu$	02	1	1	20	1	1
22	$1 - \mu$	13	$A(0,1)$	$A(2,1)$	31	$A(1,0)$	$A(0,1)$
33	$2 - \mu$	23	$A(2,1)$	$A(0,1)$	32	$A(1,2)$	$A(2,1)$

d'd	R		L	
	$\Delta b = -1$	$\Delta b = 1$	$\Delta b = -1$	$\Delta b = 1$
00	1	1	1	1
11	-1	$C(0)$	$C(1)$	-1
12	$-1/(b+2)$	-	$1/(b+1)$	-
21	-	$1/b$	-	$-1/(b+1)$
22	$C(2)$	-1	-1	$C(1)$
33	-1	-1	-1	-1

Estas tabelas se referem aos geradores de uma partícula *modificados*, $\hat{F}_{ij}$. Estes são definidos como

$$\hat{F}_{ij} = \hat{E}_{ij} - \mu_i \delta_{ij} \quad (25)$$

onde μ_i corresponde ao *número de ocupação de referência*, do orbital k . μ_i é arbitrário, e nem mesmo precisa ser inteiro, mas na prática corresponde à média do número de ocupação nas CSFs de referência. Como podemos observar da expressão acima, para $i \neq j$ temos que $\hat{F}_{ij} = \hat{E}_{ij}$. Uma vez escolhidos os valores de μ_k ($k = 1, 2, \dots, n$), o Hamiltoniano eletrônico é reparticionado, resultando em $\hat{F}_{ij}$, e também em um gerador de duas partículas modificado (para maiores detalhes, ver referência [1]). A grande vantagem deste reparticionamento é que as matrizes referentes aos geradores modificados passam a ser mais esparsas, diminuindo consideravelmente a demanda computacional.

A descrição dos elementos de matriz envolvendo os operadores $\hat{e}_{ij,kl}$ é bem mais elaborada que o caso de uma partícula, e não será detalhada aqui (os detalhes podem ser encontrados na referência [1]). Porém, em linhas gerais, estes elementos de matriz são fatorados em um produto envolvendo segmentos de uma partícula

(como os discutidos até o momento) e outro envolvendo segmentos de duas partículas. O segundo tipo de segmento é definido na região (S_2) de intersecção ($S_2 \equiv (i,j) \cap (k,l)$), ou overlap, entre os intervalos (i,j) e (k,l) , e o primeiro tipo na região (S_1) complementar a esta ($S_1 \equiv (i,j) \cup (k,l) - S_2$).

No procedimento computacional envolvendo o método GUGA aplicado ao CI direto, o grafo é utilizado como uma espécie de “molde”, permitindo a construção de todos os loops que resultam em elementos de matriz não-nulos (chamados de loops produtivos), numa ordem conveniente, determinada visando um acesso mais rápido às integrais de um e dois elétrons. O molde resulta do fato de que em geral um dado loop produtivo é proveniente de pequenas modificações efetuadas nos loops gerados anteriormente.

Referências

- 1 I. Shavitt, *Lect. Notes Chem.* **22** (1979), pg. 51-99.
- 2 I. Shavitt, *Mathematical Frontiers in Computational Chemical Physics* 15 (1988), Ed. DG. Thrular, Springer-Verlag, pg. 300.
- 3 A. Bunge, *J. Chem. Phys.* **53** (1970) 20.
- 4 C.F. Bender e H.F. Schaefer III, *J. Chem. Phys.* **55** (1971) 4798.
- 5 A. D. McLean e B. Liu, *J. Chem. Phys.* **58** (1973) 1066.
- 6 A. Szabo e N. S. Ostlund, in *Modern Quantum Chemistry*, Ed. Dover, 1996, cap. 2.
- 7 P. Jørgensen e J. Simons, *Second Quantization based methods in Quantum Chemistry*, Academic Press, 1981, cap. 3.
- 8 http://zopyros.ccqc.uga.edu/lec_top/uga_hamil/uga_hamil.html
- 9 J. Paldus, *J. Chem. Phys.* **61** (1974) 5321.
- 10 I. Shavitt, *Int. J. Quantum Chem. Symp.* **12** (1978) 5.
- 11 J. Paldus, in *Lect. Notes Chem.* **22** (1979), pg. 1.
- 12 J. Paldus e M. J. Boyle, *Physica Scripta* **21** (1980) 295.
- 13 J.-F. Gouyet, R. Schraner e T. H. Seligman, *J. Phys. A: Math. Gen.* **8** (1975) 285.
- 14 G. W. F. Drake e M. Schlesinger, *Phys. Rev. A* **15** (1977) 1990.
- 15 F. Sasaki, in *Progress Report XI of the Research Group on Atoms e Molecules* (Department of Physics, Ochanomizu University, Tokyo, March 1978).

Capítulo 4

Algoritmo iterativo para o cálculo de autovalores e autovetores da matriz CI

Os algoritmos numéricos para a solução do problema de autovalores e autovetores representado por

$$(\mathbf{H} - \lambda)\mathbf{Iv} = 0 \quad (1),$$

onde $\mathbf{H}$ é uma matriz real e simétrica, podem ser divididos em algoritmos *padrões* e algoritmos iterativos. No primeiro tipo de algoritmo, $\mathbf{H}$ é diretamente diagonalizada ou primeiramente transformada numa forma mais simples, *i.e.*, tridiagonal, triangular superior ou inferior, através de transformações de similaridade, preservando, desta forma, os autovalores da matriz inicial [1]. Após a obtenção da matriz numa forma mais simples, faz-se então aplicação de algoritmos adequados, para o cálculo dos autovalores e autovetores. Porém, estes algoritmos padrões só são computacionalmente eficientes para matrizes com dimensão da ordem de até centenas.

Para o caso específico de matrizes CI, cujas dimensões frequentemente ultrapassam 1×10^6 , a utilização deste primeiro tipo de algoritmo não apenas é computacionalmente proibitivo, como desnecessário. Proibitivo pois a demanda computacional cresce aproximadamente com N^3 (onde N é a ordem da matriz), e desnecessário porque em problemas de estrutura eletrônica geralmente estamos interessados em apenas alguns autovalores (energias) e autovetores (funções de onda dos estados correspondentes). Além disso, estes métodos envolvem modificações na matriz original (efetuadas pelas transformações de similaridade), o que no caso de matrizes grandes pode levar a sérias propagações de erros [2]. No caso dos métodos iterativos a demanda computacional cresce aproximadamente com N^2 por raiz.

A necessidade de métodos iterativos em problemas de estrutura eletrônica envolvendo o método CI dá origem ao chamado “CI direto” [3-4], no qual a construção explícita da matriz CI é desnecessária. Ao invés disso, calcula-se produtos do tipo $\mathbf{Hx}$, onde $\mathbf{x}$ consiste de uma aproximação, durante o processo iterativo, para um dado autovetor. Com isso é necessário apenas o acesso à lista das integrais adequadas de um e dois elétrons, na base de orbitais moleculares. Os métodos iterativos baseiam-se no algoritmo de Ritz-Galerkin [5], o qual utiliza uma representação de $\mathbf{H}$ num espaço menor (chamado de subespaço) de dimensão k (onde $k \ll N$). Os autovalores da nova matriz ($\mathbf{G}$) representam uma aproximação para os autovalores da matriz original $\mathbf{H}$, e os autovetores desta podem ser expressos como combinação linear dos vetores de um subespaço adequadamente escolhido, sendo os

coeficientes desta combinação linear determinados a partir dos autovetores de **G** [6]. Nestes métodos a aproximação para os autovalores e autovetores vai melhorando à medida que a dimensão do subespaço aumenta. Eles diferem quanto à forma através da qual mais vetores são escolhidos e adicionados ao subespaço, aumentando a sua dimensão. Neste trabalho descreveremos o algoritmo [7] utilizado no programa **COLUMBUS**, o qual baseia-se no método de Davidson [8-9]. Suponha que queremos determinar k autovalores e autovetores. Para isso podemos seguir o algoritmo abaixo:

a) Escolher, no mínimo, k vetores coluna ($N \times 1$) ($\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_k$) como a base inicial do subespaço de dimensão k (chamaremos a matriz contendo estes vetores-coluna de **X**). Definir as dimensões máxima ($n_{\text{máx}}$) e mínima do subespaço (com a restrição que $n_{\text{mín}} \geq k$). Estes vetores representam, juntamente com os seus autovalores, o conjunto utilizado inicialmente no cálculo e podem ser obtidos, por exemplo, diagonalizando-se a parte de **H** relativa ao espaço de referência, isto é, ao MCSCF. Alternativamente, pode-se usar autovetores CI de uma geometria próxima, ou ainda, os autovetores do hamiltoniano aproximado **B_k**, o qual é gerado a partir do Hamiltoniano envolvendo as configurações de referência mediante aplicação de teoria de perturbação de segunda ordem [10-11].

b) Formar a matriz **G**, cujos elementos são dados por $G_{ij} = \mathbf{x}_i^t \mathbf{H} \mathbf{x}_j$. Com isso podemos determinar novas aproximações para os autovalores e autovetores resolvendo a equação de autovalores e autovetores no subespaço em questão:

$$(\mathbf{G} - \rho^{(j)} \mathbf{S}) \mathbf{c}^{(j)} = 0 \quad (2)$$

onde $\rho^{(j)}$ diz respeito à aproximação para o j -ésimo ($j = 1, \dots, k$) autovalor, **S** é a matriz de overlap ($S_{ij} = \mathbf{x}_i^t \mathbf{x}_j$) e $\mathbf{c}^{(j)}$ corresponde ao j -ésimo autovetor deste subespaço. Uma nova aproximação para o j -ésimo autovetor é obtida a partir de

$$\mathbf{x}^{(j)} = \sum_{i=1}^k c_i^{(j)} \mathbf{x}_i \quad (3)$$

onde $c_i^{(j)}$ corresponde à i -ésima linha do vetor $\mathbf{c}^{(j)}$, e os vetores $\mathbf{x}_i$ do lado direito da equação (3) correspondem à aproximação para os autovetores da iteração anterior.

c) Formar o j -ésimo vetor resíduo($\mathbf{r}^{(j)}$) a partir de

$$\mathbf{r}^{(j)} = [\mathbf{H} - \rho^{(j)}]\mathbf{X}\mathbf{c}^{(j)} \quad (4)$$

O módulo deste vetor caracteriza o grau de convergência requerido.

d) Formar k novos vetores (coluna) de expansão (δ), a partir de

$$\delta^{(j)} = -(\mathbf{D} - \rho^{(j)}\mathbf{1})^{-1}\mathbf{r}^{(j)} \quad (j = 1, 2, \dots, k) \quad (5)$$

onde $\mathbf{D}$ corresponde à diagonal principal de $\mathbf{H}$. Destes k vetores, o de maior módulo é escolhido e então adicionado à matriz $\mathbf{X}$, aumentando o seu número de colunas de uma unidade ($k \rightarrow k + 1$). As etapas b)–d) (ou b)–e), se $k = n_{\text{máx}}$) são repetidas até a convergência. A justificativa para o uso da equação (5) é dada a seguir [12, 8].

Suponha que um dado autovetor $\mathbf{v}$, solução da equação (1), pode ser expresso como uma soma de um vetor $\mathbf{x}$ que caracteriza uma solução aproximada e um vetor de correção δ :

$$\mathbf{v} = \mathbf{x} + \delta \quad (6)$$

Supondo também que o autovalor correspondente é a soma do autovalor aproximado mais uma pequena correção (ϵ):

$$\lambda = \rho + \epsilon \quad (7)$$

Substituindo (6) e (7) em (1) temos:

$$(\mathbf{H} - \rho - \epsilon)\delta = -\mathbf{r} + \epsilon\mathbf{x} \quad (8)$$

Supondo ainda que $\mathbf{D}$ é uma boa aproximação para $\mathbf{H}$, a equação (8) pode ser reescrita como

$$[\mathbf{D} - \rho + (\mathbf{H} - \mathbf{D} - \epsilon)]\delta = -\mathbf{r} + \epsilon\mathbf{x} \quad (9)$$

Esta aproximação é tanto melhor quanto maior for o peso das configurações de referência (MCSCF) na expansão CI final. Como $\mathbf{H} \sim \mathbf{D}$ e ϵ é pequeno, a equação (9) pode ser aproximada como

$$[\mathbf{D} - \rho]\delta = -\mathbf{r} \quad (10)$$

A aproximação $\mathbf{H} \sim \mathbf{D}$ é bastante conveniente, pois torna a solução de (10) trivial.

e) Se o número de vetores de expansão (k) atingir $n_{\text{máx}}$, antes da convergência, fazer a contração da base, isto é, efetuar a transformação

$$\mathbf{X}' = \mathbf{X}\mathbf{C} \quad (11),$$

Em que $\mathbf{C}$ é matriz contendo $n_{\min}$ vetores $\mathbf{c}$. Com isso $\mathbf{X}'$ passa novamente a ter dimensão $N \times n_{\min}$, como no início do processo iterativo. $\mathbf{G}$ e $\mathbf{S}$ podem então ser mantidos com a dimensão $(n_{\max}, n_{\max})$ ou podem ser recalculados a partir de $\mathbf{X}'$. Em ambos os casos apenas $n_{\min}$ autovetores são utilizados. A segunda opção requer uma maior demanda computacional, e só deve ser utilizada em casos de difícil convergência [13].

Para o caso do cálculo de um autovalor/autovetor intermediário, sem a necessidade de consideração dos autovalores (e autovetores correspondentes) menores, a opção *froot* (de *root-following*) está disponível no programa COLUMBUS [14]. Neste caso calcula-se o overlap entre os autovetores aproximados e a *froot*-ésima função de referência, e o vetor com maior overlap define qual vetor δ será adicionado à matriz de autovetores $\mathbf{X}$, no processo iterativo descrito acima. A opção descrita anteriormente, a qual consiste numa procura *sucessiva* (isto é, a convergência do n -ésimo autovalor e autovetor só é atingida após a convergência dos autovalores e autovetores mais baixos) pelos autovalores e autovetores, também é chamada de *nroot*.

Referências

- 1 W.H. Press *et al.*, *Numerical Recipes in Fortran 77 & 90*, Cambridge University Press, 1997, capítulo 11.
- 2 I. Shavitt, in *Methods of Electronic Structure Theory*, HF Schaefer, Ed., Plenum Press, New York, 1977, pg. 228.
- 3 V. R. Saunders e J. H. Van Lenthe, *Mol. Phys.* **100** (2002) 167.
- 4 B. O. Roos e P.E.M. Siegbahn, in *Methods of Electronic Structure Theory*, ed. H.F. Schaeffer III, Plenum, New York, 1977, pg. 277.
- 5 W. Ritz, *J. Rein. Angew. Math.* **1** (1909), 135; BG Galerkin, *Vestn Ingenerov* **1** (1915) 897.
- 6 M.L. Leininger, C. David Sherill, W. D. Allen e H. F. Schaefer III, *J. Comp. Chem.* **22** (2001) 1574.
- 7 R. Shepard, I. Shavitt e H. Lischka, *J. Comp. Chem.* **23** (2002) 1121.
- 8 E. R. Davidson, *J. Comp. Phys.* **17** (1975) 87.
- 9 B. Liu in, *The simultaneous expansion method for the iteration for the iterative solution of several of the lowest eigenvalues and corresponding eigenvectors of large real-symmetric matrices*, Technical Report LBL-8158, Lawrence Berkeley Laboratory, University of California, Berkeley, 1978.
- 10 Z. Geshgorn e I. Shavitt, *Int.J. Quantum Chem.* **4** (1968) 751.
- 11 V. Sychrovsky, P. Carsky e H. Lischka, *Int. J. Quantum Chem.* **76** (2000) 185.
- 12 R. Shepard, *J. Comp. Phys.* **172** (2001) 472.
- 13 <http://www.itc.univie.ac.at/~hans/COLUMBUS/documentation/fulldoc/ciudg.txt>.
- 14 P. G. Szalay, Th. Müller e H. Lischka, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2** (2000) 2067.

Capítulo 5

Propriedades e caracterização de intersecções cônicas [1-3]

Algumas reações fotoquímicas contendo etapas intermediárias envolvendo transições não-radiativas podem ser extremamente rápidas. Por exemplo, a isomerização *cis* $\rightarrow$ *trans* do retinal, envolvida no processo da visão, ocorre em aproximadamente 200 fs. Isto sugere que tais reações possam ocorrer via cruzamento das superfícies de energia potencial (SEPs) dos dois estados envolvidos, uma vez que estas podem ser mais rápidas que processos como fluorescência e conversão interna via cruzamento evitado ou em mínimos locais, os quais em geral ocorrem numa escala de tempo da ordem de μ s a ns. Estes cruzamentos, também chamados de *intersecções cônicas*, envolvendo dois estados singlete (conversão interna) ou um singlete e um tripleto (cruzamento intersistema), levam a uma espécie de “funil”, constituindo assim um caminho de decaimento bastante eficiente [4-6, 2, 7-9], como mostrado na figura abaixo (as duas coordenadas x_1 e x_2 serão explicadas mais adiante).

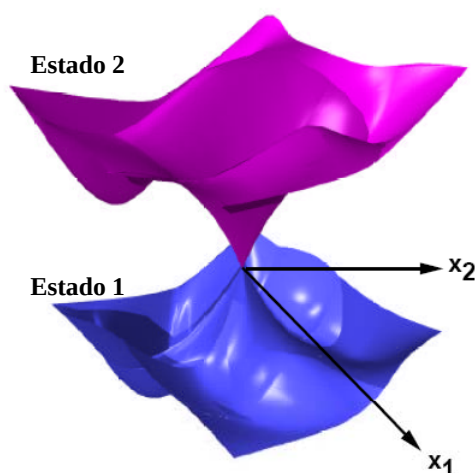


Figura 5.1: A intersecção cônica apresentada como um caminho de decaimento (funil) entre dois estados eletrônicos.

O decaimento numa intersecção cônica possui eficiência próxima de 100% [6]. No modelo simples de Landau-Zener [10-11], a probabilidade de transição é igual a um, devido à degenerescência entre os dois estados. Como consequência desta degenerescência a aproximação de Born-Oppenheimer não é mais válida. Sendo assim, as metodologias que visam tratar tais situações envolvem o cálculo do elemento de matriz referente ao acoplamento não-adiabático, o qual é um dos responsáveis por esta quebra [12].

Vale ressaltar que, enquanto um estado de transição conecta um reagente a um produto, a intersecção cônica pode conectar o estado reagente a *dois ou mais produtos*, como está mostrado no esquema abaixo. Estes produtos correspondem aos mínimos locais próximos do cone inferior.

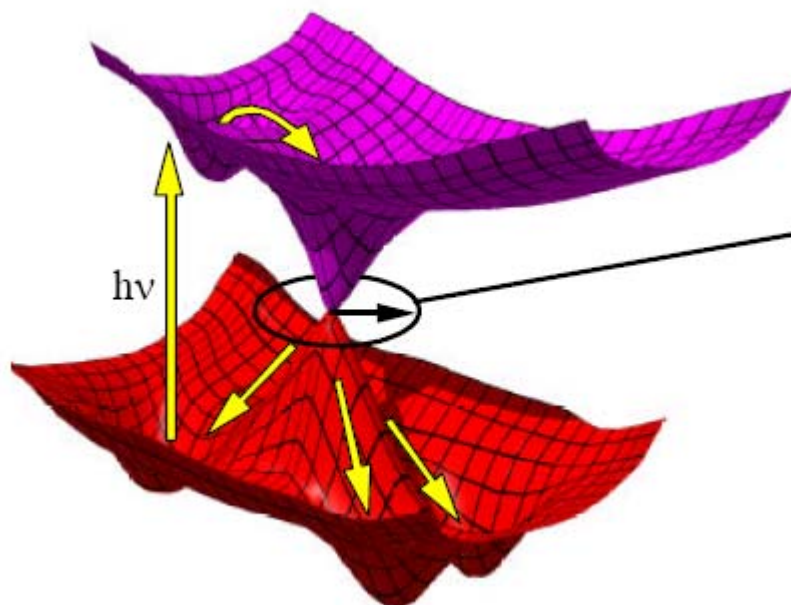


Figura 5.2: A intersecção cônica como um caminho de conexão entre o reagente e vários produtos, apresentados como mínimos locais na SEP.

As intersecções cônicas possuem papel fundamental na fotoestabilidade de bases nitrogenadas aromáticas constituintes do DNA [13-15]. Neste caso estas são responsáveis pela forte supressão da fluorescência do estado $\pi\pi^*$ (o qual possui grande intensidade de absorção), minimizando assim possíveis reações paralelas, de fotodegradação.

Teller [16] foi o primeiro a ressaltar que a regra do não-cruzamento, a qual é rigorosamente válida para o caso de moléculas diatômicas, deixa de ser válida no caso de moléculas poliatômicas. Neste caso dois estados podem se cruzar, ainda que os mesmos possuam a mesma simetria.

5.1 - Caracterização da intersecção cônica

Os dois estados (adiabáticos) que se interseccionam, Ψ_1 e Ψ_2 , podem ser expressos como combinações lineares de dois estados (diabáticos) ortogonais, ϕ_1 e ϕ_2 , contidos no subespaço complementar ao espaço dos outros autoestados Ψ_n ($n \geq 3$) do Hamiltoniano eletrônico. Apenas ϕ_1 e ϕ_2 são degenerados. Assim temos que

$$\Psi_1 = c_{11} \phi_1 + c_{21} \phi_2 \quad \Psi_2 = c_{12} \phi_1 + c_{22} \phi_2 \quad (1)$$

As energias correspondentes a Ψ_1 e Ψ_2 são determinadas através da resolução do determinante secular

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E & H_{12} \\ H_{21} & H_{22} - E \end{vmatrix} = 0 \quad (2)$$

resultando em

$$E_{1,2} = \bar{H} \pm R \quad (3)$$

onde $\bar{H} = (H_{11} + H_{22})/2$, $R = \sqrt{(\Delta H)^2 + H_{12}^2}$ e $\Delta H = (H_{11} - H_{22})/2$. Para as duas soluções serem degeneradas, temos que $R = 0$, o que implica nas seguintes condições:

$$H_{11} = H_{22} \quad (4)$$

e

$$H_{12} (= H_{21}) = 0 \quad (5)$$

Estas condições requerem a existência de, no mínimo, *duas* coordenadas internas independentes. Como numa molécula diatômica há apenas uma coordenada interna, a distância entre os núcleos, a regra do não-cruzamento pode ser enunciada como:

Para estados de diferente simetria (espacial ou de spin), H_{12} é sempre igual a zero e as duas superfícies se cruzam quando $H_{11} = H_{22}$. Isto ocorre para um dado valor da distância internuclear. Por outro lado, caso os estados possuam mesma simetria, as superfícies não se cruzarão. Isto se deve ao fato de não haver coordenadas suficientes para que as duas condições acima sejam simultaneamente satisfeitas. Contudo, para uma molécula contendo 3 ou mais átomos, há graus de liberdade suficientes para que

a regra do não-cruzamento seja quebrada. Portanto, as duas condições em questão podem ser simultaneamente satisfeitas escolhendo-se valores adequados para duas variáveis independentes, enquanto os outros $M - 2$ graus de liberdade ($M = 3N - 6$) podem variar livremente sem que o sistema deixe a região de cruzamento, ou, em outras palavras, sem que haja quebra de degenerescência.

As funções $\bar{H}$, ΔH e H_{12} dependem das M coordenadas internas do sistema. Estas serão representadas pelo vetor $\mathbf{q}$ ($\mathbf{q} \equiv (q_1, q_2, \dots, q_M)$). $\mathbf{q} \equiv \mathbf{q}^0$ corresponde aos valores das coordenadas na região de intersecção. A forma cônica pode ser demonstrada expandindo-se estas funções, nas proximidades desta região, até primeira ordem, em relação ao conjunto das coordenadas [17]. Definindo $\mathbf{r} = \mathbf{q} - \mathbf{q}^0$, temos que:

$$\bar{H} = \bar{H}^0 + \sum_{t=1}^M \left(\frac{\partial \bar{H}}{\partial q_t} \right)_0 r_t \quad (6)$$

$$H_{12} = 0 + \sum_{t=1}^M \left(\frac{\partial H_{12}}{\partial q_t} \right)_0 r_t \quad (7)$$

$$\Delta H = 0 + \sum_{t=1}^M \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial q_t} \right)_0 r_t \quad (8)$$

Com isso a equação (3) se torna

$$E_{1,2} = \bar{H}^0 + \sum_{t=1}^M \left(\frac{\partial \bar{H}}{\partial q_t} \right)_0 r_t \pm \sqrt{\left[\sum_{t=1}^M \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial q_t} \right)_0 r_t \right]^2 + \left[\sum_{t=1}^M \left(\frac{\partial H_{12}}{\partial q_t} \right)_0 r_t \right]^2} \quad (9)$$

Os dois vetores que descrevem a intersecção ($\mathbf{x}_1$ e $\mathbf{x}_2$) cônica são combinações

lineares das coordenadas internas do sistema. Estes estão na direção de $\sum_{t=1}^M \left(\frac{\partial \bar{H}}{\partial q_t} \right)_0 r_t$

$\left(e \sum_{t=1}^M \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial q_t} \right)_0 r_t \right)$ e $\sum_{t=1}^M \left(\frac{\partial H_{12}}{\partial q_t} \right)_0 r_t$ [17], donde resulta que

$$E_{1,2} = \bar{H}^0 + m\mathbf{x}_1^2 \pm \sqrt{k\mathbf{x}_1^2 + l\mathbf{x}_2^2} \quad (10)$$

que corresponde à equação de um duplo cone elíptico. O cone se torna circular se $k = l$. A intersecção cônica corresponde a uma *hiperlinha* de dimensão $M - 2$, como está mostrado na figura abaixo

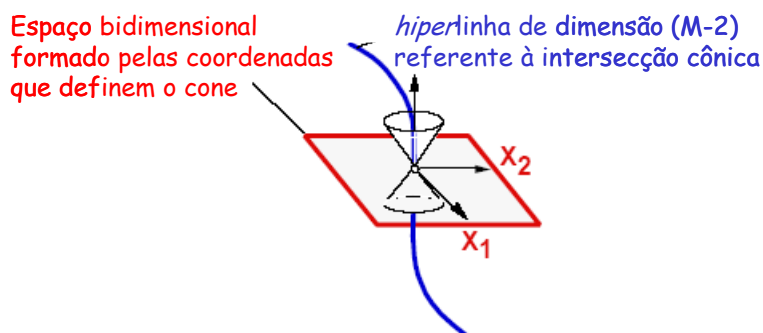


Figura 5.3: A hiperlinha (de dimensão $M-2$) que representa a intersecção cônica, juntamente com as coordenadas que definem o cone.

Pode ser demonstrado [18] que $\mathbf{x}_1$ e $\mathbf{x}_2$ são dados por

$$\mathbf{x}_1 = \frac{\partial(E_1 - E_2)}{\partial \mathbf{q}} \quad \text{e} \quad \mathbf{x}_2 = \left\langle \mathbf{C}_1^t \left(\frac{\partial H}{\partial \mathbf{q}} \right) \mathbf{C}_2 \right\rangle \quad (11)$$

onde $\mathbf{C}_1$ e $\mathbf{C}_2$ correspondem aos autovetores CI dos dois estados em questão.

A otimização da região de cruzamento consiste em minimizar a energia no espaço de dimensão $(M - 2)$ ortogonal ao plano $(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$ [3], com a restrição de que $E_1 = E_2$. As técnicas de gradiente analítico a nível CI multireferência implementadas no programa COLUMBUS tornaram possível a otimização de intersecções cônicas a este nível de cálculo [19]. No presente trabalho este tipo de otimização foi aplicado à intersecção entre os estados $1^1A''$ e $2^1A''$ do íon H_3O^+ (Capítulo 9), relevantes à dissociação do mesmo.

Referências

- 1 M. A. Robb, M. Olivucci, M. Garavelli, F. Bernardi, *A Computational Strategy for Organic Photochemistry*, in *Reviews in Computational Chemistry*, K. B. Lipkowitz and D. B. Boyd, Eds., VCH Publishers, New York, 2000, Vol. 15, pp. 87-146.
- 2 F. Bernardi, M. Olivucci, e J. A. Michl, *Chem. Soc. Rev.* **25** (1996) 321.
- 3 M. J. Bearpark, M. A. Robb e H. B. Schlegel, *Chem. Phys. Lett.* **223** (1994) 269.
- 4 A. Gilbert, J. Baggott, *Essentials of Molecular Photochemistry*, Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1991.
- 5 M. Klessinger e J. Michl, *Excited States and Photochemistry of Organic Molecules*, VCH Publishers, New York, (1994).
- 6 M. Desouter-Lecomte e J. C. Lorquet, *J. Chem. Phys.* **71** (1979) 4391.
- 7 F. Bernardi *et al*, *The Spectrum* 9 (1997), 1. *Conical Intersections in the Theory of Organic Singlet Photochemistry*.
- 8 D. R. Yarkony, *Acc. Chem. Res.* **31** (1998) 511.
- 9 D. R. Yarkony, *J. Phys. Chem.* **100** (1996) 18612.
- 10 L. Landau, *Phys. Z. Sowjetunion* **2** (1932) 46.
- 11 C. Zener, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **137** (1932), 696; *Ibid* **140** (1933) 660.
- 12 S. H. Lin, *J. Chem. Phys.* **44** (1966) 3759.
- 13 A. L. Sobolewski *et al*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4** (2002) 1093.
- 14 P. R. Callis, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **34** (1983) 329.
- 15 D. Creed, *Photochem. Photobiol.* **39** (1984) 537.
- 16 E. Teller, *Isr. J. Chem.* **7** (1969) 227.
- 17 G. J. Atchity, S. S. Xantheas e K. Ruedenberg, *J. Chem. Phys.* **95** (1991) 1862.
- 18 I. N. Ragazos, M.A. Robb, F. Bernardi e M. Olivucci, *Chem. Phys. Lett.* **197** (1992) 217.
- 19 H. Lischka, M. Dallos, P. G. Szalay, D. R. Yarkony and R. Shepard, *J. Chem. Phys.* **120** (2004), 7322; *Ibid*, **120** (2004), 7330.

Capítulo 6

O modelo COSMO no COLUMBUS

As três principais estratégias utilizadas para a incorporação de efeitos de solvente em cálculos de estrutura eletrônica consideram o solvente como um dielétrico contínuo, como moléculas discretas, ou como uma combinação destes dois. Obviamente que a segunda opção se aproxima mais da realidade, contanto que médias estatísticas sobre as configurações e convergência sobre o número de moléculas sejam consideradas. Porém, a demanda computacional se torna tão alta (devido, principalmente, ao número de moléculas do solvente), que o cálculo, em geral, só pode ser feito a nível semi-empírico. Por outro lado, uma descrição mais apurada de estados excitados normalmente requer o uso de métodos *ab-initio* envolvendo correlação eletrônica. Com isso, o que se ganha na descrição do solvente se perde na qualidade dos cálculos. É claro que o preço a pagar, no caso de modelos contínuos, é a impossibilidade de, por exemplo, descrevermos interações específicas soluto-solvente, como ligações de hidrogênio. Uma boa descrição dos modelos contínuos de solvatação pode ser encontrada nas referências [1-2]

O modelo contínuo COSMO está descrito em detalhes nas referências [3-5]. Neste capítulo discutiremos as generalidades necessárias à compreensão da implementação deste modelo no programa COLUMBUS. COSMO significa *conductor-like screening model*. A principal idéia deste modelo é aproximar o dielétrico contínuo por um condutor *corrigido*. Isso permite a utilização de uma condição de fronteira bem mais simples que no caso de um dielétrico comum. A condição é simplesmente a de que o potencial total é nulo. Os desvios entre os resultados do COSMO e os provenientes de um modelo exato de dielétrico [6] são desprezíveis para constantes dielétricas (ϵ) maiores que 20, e menores que 10% para solventes não polares ($\epsilon \sim 2$). Uma vez que um valor de 10% certamente está dentro do erro proveniente de se representar o solvente como um dielétrico contínuo, o grande ganho em termos de simplicidade matemática justifica a sua utilização.

Como em outros modelos contínuos, a molécula do soluto está inserida numa cavidade, e a superfície desta cavidade define o início do dielétrico. Para que a forma geométrica da molécula possa ser levada em conta, é necessário considerar uma cavidade que seja definida em função das posições dos átomos. Segundo a experiência de muitos autores nesta área [1-2], uma boa escolha para a superfície que define a fronteira da cavidade consiste em utilizar os raios de Van der Waals dos átomos + 20%. A desvantagem agora é que com este tipo de cavidade não é mais

possível obtermos uma expressão analítica para a energia de solvatação, ao contrário do que ocorre no caso de cavidades esféricas ou elípticas. Portanto é necessário o uso de métodos numéricos para calcular a polarização do contínuo. Primeiramente a superfície é discretizada em m elementos finitos, chamados de segmentos. Estes segmentos possuem área pequena o bastante para que a densidade superficial de carga em cada um deles seja constante. Com isso as cargas (*screening charges*) nos mesmos, as quais representam o efeito da polarização do contínuo, são dadas por

$$q_i = \sigma_i s_i \quad (i = 1, \dots, m) \quad (1),$$

onde σ_i e s_i são, respectivamente, a densidade superficial de carga e a área do segmento i .

A condição de nulidade do potencial total é então imposta em cada um destes segmentos, e pode ser representada pela equação vetorial abaixo:

$$\Phi^X + Aq^* = \Phi^{\text{tot}} = 0 \quad (2),$$

onde Φ^X é o vetor correspondente ao potencial eletrostático do soluto X em cada segmento. A é a matriz contendo as interações Coulômbicas entre as cargas, e q^* é o vetor coluna contendo as cargas. De (2) segue que

$$q^* = -A^{-1}\Phi^X \quad (3)$$

A equação (3) é estritamente válida para um condutor, ou seja, para um “dielétrico” com $\epsilon = \infty$. Como mencionado anteriormente, uma das idéias centrais do modelo COSMO é “corrigir” q^* , levando-se em conta que a constante dielétrica ϵ é *finita* num dielétrico. O fator de correção, $f(\epsilon)$, utilizado resulta da observação da forma como a energia (dielétrica) varia com ϵ , para vários arranjos geométricos de distribuição de carga em relação a um dielétrico [3, 6]. Assim, $f(\epsilon)$ é dado por [3]

$$f(\epsilon) = (\epsilon - 1)/(\epsilon + x), \text{ com } 0 \leq x \leq 1 \quad (4)$$

A melhor escolha para x parece ser $x = 0,5$ [3, 7]. Com isso, as cargas (q), agora corrigidas, são dadas por

$$q = f(\epsilon)q^* = -f(\epsilon)A^{-1}\Phi^X \quad (5)$$

No que diz respeito à implementação num dado método (SCF, DFT, CASSCF, CI, etc...), a estratégia consiste em fornecer o potencial eletrostático (Φ^X) ao COSMO e este retorna as cargas, as quais são incorporadas na parte de um elétron do Hamiltoniano e usadas no algoritmo iterativo do método. Φ^X (e q) dependem do

estado a ser calculado, via matriz de densidade (**D**). Assim, podemos reescrever (5) como

$$q(\varepsilon, \mathbf{D}) = -f(\varepsilon)\mathbf{A}^{-1}\Phi^X(\mathbf{D}) \quad (5.1)$$

O valor esperado do potencial eletrostático, em cada um dos pontos que definem a cavidade, pode ser calculado a partir da seguinte expressão [8-9]:

$$\langle V \rangle = \text{Tr} \langle \mathbf{V}^{\text{MO}} \mathbf{D}^{\text{MO}} \rangle \quad (6)$$

onde $\mathbf{V}^{\text{MO}}$ corresponde à matriz do operador potencial eletrostático, na base de orbitais moleculares (OM's). $\mathbf{D}^{\text{MO}}$ é matriz de densidade, também na base de OM's. $\mathbf{D}^{\text{MO}}$ é dada por

$$\mathbf{D}^{\text{MO}} = \mathbf{C}^t \mathbf{D}^{\text{AO}} \mathbf{C} \quad (7)$$

onde $\mathbf{D}^{\text{AO}}$ corresponde à matriz de densidade na base de orbitais atômicos, e **C** é a matriz contendo os coeficientes dos OM's. Substituindo (7) em (6) temos que

$$\langle V \rangle = \text{Tr} \langle \mathbf{V}^{\text{MO}} \mathbf{C}^t \mathbf{D}^{\text{AO}} \mathbf{C} \rangle \quad (8)$$

Uma vez que $\text{Tr} \langle \mathbf{V}^{\text{MO}} \mathbf{C}^t \mathbf{D}^{\text{AO}} \mathbf{C} \rangle = \text{Tr} \langle \mathbf{C} \mathbf{V}^{\text{MO}} \mathbf{C}^t \mathbf{D}^{\text{AO}} \rangle = \text{Tr} \langle \mathbf{V}^{\text{AO}} \mathbf{D}^{\text{AO}} \rangle$, resulta que

$$\langle V \rangle = \text{Tr} \langle \mathbf{V}^{\text{AO}} \mathbf{D}^{\text{AO}} \rangle \quad (9)$$

A matriz de densidade, tanto na base de OA's quanto de OM's, pode ser diagonalizada e expressa em termos dos números de ocupação e dos coeficientes dos orbitais naturais [8]. Assim, $\mathbf{D}^{\text{AO}}$ pode ser expressa como

$$\mathbf{D}^{\text{AO}} = \mathbf{B} \mathbf{D}^{\text{NO}} \mathbf{B}^t \quad (10)$$

onde $\mathbf{D}^{\text{NO}}$ é a matriz (diagonal) dos números de ocupação e **B** corresponde à matriz dos coeficientes dos orbitais naturais, na base de OA's.

As expressões (9) e (10) são as utilizadas no cálculo do valor esperado do potencial eletrostático, na implementação do modelo COSMO no programa COLUMBUS.

A parte do programa DALTON [10] relativa ao cálculo e manipulação das integrais de um e de dois elétrons é parte integrante do COLUMBUS. No que se refere à implementação em questão, as integrais relevantes são as integrais de atração elétron-núcleo, dadas por

$$V_{ij}^{na} = \sum_N Z_N \int \frac{\varphi_i^*(r) \varphi_j(r)}{|r - R_N|} d\tau \quad (11)$$

Onde φ_i e φ_j são os orbitais atômicos. Z_N e R_N são, respectivamente, a carga e a posição do núcleo N . A integração é feita sob as coordenadas eletrônicas (r). A idéia é transformar essas integrais no potencial eletrostático, calculado nas posições dos pontos de carga. Para isso incorporamos os pontos de carga (um por vez, num loop) no módulo DALTON. Nesta parte da implementação o ponto de carga é tratado como um átomo adicional, mas sem função de base. Para que a transformação desejada seja efetuada, atribuímos carga nula aos átomos da molécula em questão e carga igual a 1 ao ponto de carga. Com isso V_{ij}^{na} passa a ser o potencial eletrostático, na posição do ponto de carga (R):

$$V_{ij}(R) = \int \frac{\varphi_i^*(r) \varphi_j(r)}{|r - R|} d\tau \quad (11b)$$

O formalismo apresentado até aqui diz respeito à solvatação de equilíbrio. Segundo os conceitos de Lippert [11] e McRae [12], o efeito de solvente na excitação eletrônica corresponde a um processo de não-equilíbrio, no qual a resposta do solvente, à excitação, pode ser desdobrada em duas componentes, sendo uma *rápida*, associada à relaxação eletrônica, e uma *lenta*, relacionada ao rearranjo do solvente em torno do soluto [13-14]. A componente rápida corresponde à susceptibilidade eletrônica

$$\chi_{el} = n^2 - 1 \quad (12)$$

onde n é o índice de refração do solvente, e a contribuição lenta, ou orientacional é expressa por

$$\chi_{or} = \epsilon - n^2 \quad (13)$$

A susceptibilidade total (χ_{tot}) é simplesmente a soma destas duas componentes:

$$\chi_{tot} = \chi_{el} + \chi_{or} = \epsilon - 1 \quad (14)$$

No caso do estado fundamental (caracterizado pela densidade D_o), as cargas são desdobradas segundo as razões entre as suas respectivas susceptibilidades e a susceptibilidade total. Com isso temos uma parte orientacional

$$q_{or}(\epsilon, D_o) = \frac{\chi_{or}}{\chi_{tot}} q^*(\epsilon, D_o) \quad (15)$$

e outra eletrônica:

$$\mathbf{q}_{el}(\varepsilon, \mathbf{D}_0) = \frac{\chi_{el}}{\chi_{tot}} \mathbf{q}^*(\varepsilon, \mathbf{D}_0) \quad (16)$$

Nestas duas últimas equações os dois fatores dos quais as cargas dependem são dados entre parênteses, para o estado fundamental. Como neste caso a solvatação é tratada como um processo de equilíbrio, a carga depende da constante dielétrica, ε .

A idéia central no que diz respeito ao tratamento da excitação eletrônica (rápida), é assumir que o solvente não tem tempo de se reajustar à mudança de densidade eletrônica, fazendo com que a parte orientacional da susceptibilidade total corresponda ao valor que a mesma possui no estado fundamental. Assume-se, por outro lado, que a parte eletrônica desta se ajusta instantaneamente à excitação. O potencial eletrostático total na superfície da cavidade (Φ'_{ex}) é resultado da densidade eletrônica do estado excitado mais a parte orientacional das cargas, mantendo-se os valores que as mesmas possuem no estado fundamental, os quais são dados por $\mathbf{q}_{or}(\varepsilon, \mathbf{D}_0)$. Assim, Φ'_{ex} é dado por

$$\Phi'_{ex} = \Phi^X(\mathbf{D}_{ex}) + \mathbf{A}\mathbf{q}_{or} \quad (17)$$

A resposta do solvente a este potencial gera as cargas adicionais $\mathbf{q}'_{ex}$, provenientes de um dielétrico com $\varepsilon = n^2$. Com isso, $\mathbf{q}'_{ex}$ é calculado da mesma forma que $\mathbf{q}$ na equação (5.1), porém substituindo-se $f(\varepsilon)$ por $f(n^2)$ e $\Phi^X(\mathbf{D})$ por Φ'_{ex} :

$$\mathbf{q}'_{ex} = -f(n^2)\mathbf{A}^{-1}\Phi'_{ex} \quad (18)$$

Definindo-se a densidade diferença como $\Delta = \mathbf{D}_{ex} - \mathbf{D}_0$, a equação (17) pode ser reescrita como

$$\Phi'_{ex} = \Phi^X(\mathbf{D}_0 + \Delta) + \mathbf{A}\mathbf{q}_{or} = \Phi^X(\mathbf{D}_0) + \Phi^X(\Delta) + \mathbf{A}\mathbf{q}_{or} \quad (19)$$

Em outras palavras, o potencial eletrostático calculado utilizando-se a matriz de densidade do estado excitado é igual à soma entre o potencial eletrostático obtido com a matriz de densidade do estado fundamental ($\mathbf{D}_0$) mais o obtido através da densidade diferença (Δ). Esta última igualdade segue da aditividade da operação traço. Substituindo (19) em (18) temos que

$$\mathbf{q}'_{ex} = -f(n^2)\mathbf{A}^{-1}\Phi^X(\Delta) - f(n^2)\mathbf{A}^{-1}\Phi^X(\mathbf{D}_0) - f(n^2)\mathbf{q}_{or} \quad (20)$$

Donde, usando (5), (15) e (16), segue que

$$\mathbf{q}'_{ex} = -f(n^2)\mathbf{A}^{-1}\Phi^X(\Delta) + \mathbf{q}_{el} \quad (21)$$

A carga a ser usada (q_{exc}^{tot}) na parte de um elétron do Hamiltoniano, no processo iterativo, corresponde à soma de q'_{ex} e q_{or} :

$$\begin{aligned} q_{exc}^{tot} &= q'_{ex} + q_{or}(\epsilon, D_o) = -f(n^2)A^{-1}\Phi^X(\Delta) + q(\epsilon, D_o) \\ &= q(n^2, \Delta) + q(\epsilon, D_o) \end{aligned} \quad (22),$$

onde definimos $q(n^2, \Delta) = -f(n^2)A^{-1}\Phi^X(\Delta)$ e usamos a igualdade $q(\epsilon, D_o) = q_{el}(\epsilon, D_o) + q_{or}(\epsilon, D_o)$.

A equação (22) é a base da implementação do modelo COSMO para o cálculo de estados excitados. Primeiramente calcula-se a densidade diferença e esta é então utilizada no cálculo de $q(n^2, \Delta)$, segundo a expressão acima. Esta, por sua vez, é adicionada à carga, previamente obtida (e corrigida no que se refere ao problema da *outlying charge*, como explicado a seguir), $q(\epsilon, D_o)$ para o estado fundamental. Assim, o cálculo do estado excitado pressupõe que o cálculo do estado fundamental, como um processo de solvatação de equilíbrio, tenha sido efetuado previamente. Em termos computacionais, não há nenhum impedimento quanto ao tratamento da solvatação no estado excitado como um processo de equilíbrio, na implementação do COSMO no COLUMBUS.

Devido à utilização de cavidade, o que é próprio de modelos contínuos, a densidade eletrônica do soluto penetra no dielétrico, devido ao decaimento suave da mesma. Isso resulta num desvio da lei de Gauss a partir da superfície de fronteira soluto/dielétrico. Esse desvio ocasiona um fluxo elétrico não-nulo, resultando numa carga aparente diferente de zero, mesmo para solutos neutros. Para corrigir esse problema (*outlying charge* q_{out}), o modelo COSMO utiliza-se de uma cavidade mais externa, a qual em geral é externa o bastante para que a carga q_{out} na sua superfície se reduza a uma pequena fração da carga q_{out} na cavidade mais interna [15]. O potencial eletrostático é calculado nesta nova cavidade, e as cargas resultantes da utilização deste, mediante o uso da equação (5.1), são então adicionadas às cargas obtidas sem esta correção. O efeito desta é também levado em consideração no cálculo dos termos de energia.

6.1 - Energia dielétrica

A energia de interação (E_{int}) do soluto com as cargas criadas devido à polarização do dielétrico, é dada pelo seguinte produto escalar [16]

$$E_{\text{int}} = \Phi \mathbf{q} \quad (23)$$

Contudo, metade desta energia é necessária para a criação da distribuição de cargas do dielétrico, ou, em outras palavras, da sua polarização. Sendo assim, a energia de estabilização referente à criação do dielétrico, a qual é chamada simplesmente de energia dielétrica (E_{diel}°) é dada por

$$E_{\text{diel}}^{\circ} = \frac{1}{2} \Phi \mathbf{q} = -\frac{1}{2} f(\epsilon) \Phi \mathbf{A}^{-1} \Phi \quad (24)$$

Sendo assim, segundo esta linha de raciocínio, esta energia deve ser diminuída da energia (E^{exp}) obtida como valor esperado do Hamiltoniano contendo as cargas de polarização como um potencial externo, resultando na energia total (E^{tot}):

$$E^{\text{tot}} = E^{\text{exp}} - E_{\text{diel}}^{\circ} \quad (25)$$

A energia de interação (Coulômbica) entre os núcleos deve levar em conta a presença das cargas, considerando-as como “núcleos adicionais”. Com isso, além da interação de repulsão núcleo-núcleo, há também os termos de interação núcleo-carga dielétrica, que podem ser de atração ou repulsão, dependendo do sinal das cargas na superfície da cavidade. Os termos referentes à interação Coulômbica entre as cargas não são levados em consideração nesta etapa, pois os mesmos já entram no cômputo da energia dielétrica.

6.2 - Uso de simetria

Já é fato conhecido que o uso de simetria pode reduzir drasticamente o custo computacional de cálculos de estrutura eletrônica. O programa COLUMBUS faz uso desta ferramenta no seu código. Com o intuito de viabilizar ainda mais a implementação do COSMO neste programa, o uso da simetria foi incorporado à formulação original deste modelo, podendo diminuir significativamente o número de pontos para os quais as cargas de polarização têm que ser calculadas. Essencialmente duas sub-rotinas foram adicionadas para o uso de simetria no COSMO. Numa, chamada de “irreducible”, define-se uma região do espaço, formada de um ou mais

octantes, a qual contém os pontos (da cavidade) não-equivalentes, em termos de operações de simetria do grupo pontual em questão. Da mesma forma que no COLUMBUS, apenas os grupos Abelianos são considerados: C_1 , C_s , C_i , C_{2v} , D_2 , C_2 , C_{2h} e D_{2h} . Esta subrotina lê as coordenadas de um ponto, juntamente com o grupo pontual, e determina se este ponto está na região *irreduzível*, a qual depende de cada grupo. Cada uma destas regiões está indicada na tabela abaixo:

Região irreduzível	Grupo pontual	Fator de simetria
Todo o espaço 3D	C_1	1
$z \geq 0$	C_s	2
$z \geq 0$	C_i	2
$x \geq 0$	C_2	2
$x \geq 0, y \geq 0$	D_2	4
$x \geq 0, y \geq 0$	C_{2v}	4
$x \geq 0, z \geq 0$	C_{2h}	4
$x \geq 0, y \geq 0, z \geq 0$	D_{2h}	8

O COSMO usa essas informações para simetrizar a sua cavidade original. Se a simetria for C_1 não há modificação. Nos outros casos o programa identifica os pontos da cavidade original que estão na região irreduzível e os usa para gerar os pontos equivalentes, de acordo com as operações de simetria do grupo em questão. Embora apenas os pontos contidos na região irreduzível sejam efetivamente utilizados no cálculo, o COSMO compara todo o conjunto de pontos (não-equivalentes + equivalentes) com os pontos da cavidade original, para fins de consistência do programa. Os pontos não-equivalentes são gerados pela subrotina “replicate”. À medida que os pontos são gerados, através das operações de simetria, eles devem ser comparados com todos os anteriores, evitando que os pontos que estão contidos nos elementos de simetria sejam indevidamente replicados. O fator de simetria, mostrado na tabela acima, é utilizado para multiplicar a energia dielétrica fornecida pelo módulo COSMO.

Referências

- 1 J. Tomasi, M. Persico, *Chem. Rev.*, **94** (1994) 2027.
- 2 C. J. Cramer, D. G. Thrular, *Chem. Rev.*, **99** (1999) 2161
- 3 A. Klamt, G. Schüürmann, *J. Chem. Soc. Perkin. Trans. 2* (1993) 799.
- 4 K Baldrige, A. Klamt, *J Chem Phys* **106** (1997) 6622
- 5 A. Schäfer, A. Klamt, D. Sattel, J, C. W. Lohrenz, F. Eckert, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2** (2000) 2187
- 6 J. D. Jackson, *Classical Electrodynamics*, Wiley, New York, 1975.
- 7 A. Klamt, in *Encyclopedia of Computational Chemistry*, ed. P. v. R. Schleyer, Wiley, New York, 1998, pg. 604-615.
- 8 I. Shavitt, in *Methods of Electronic Structure Theory*, HF Schaefer, Ed., Plenum Press, New York, 1977, pg. 240.
- 9 A. Szabo and N. S. Ostlund, in *Modern Quantum Chemistry*, Ed. Dover, 1996, pg. 252-253.
- 10 T. Helgaker, H. J. Aa Jensen, P. Jørgensen, J. Olsen, K. Ruud, H. Ågren, T. Andersen, K. L. Bak, V. Bakken, O. Christiansen, P. Dahle, E. K. Dalskov, T. Enevoldsen, H. Heiberg, H. Hettema, D. Jonsson, S. Kirpekar, R. Kobayashi, H. Koch, K. V. Mikkelsen, P. Norman, M. J. Packer, T. Saue, P. R Taylor, O. Vahtras: DALTON, an *ab initio* electronic structure program, Release 1.0, 1997.
- 11 E. Z Lippert, *Z. Elektrochem.* **61** (1957) 952.
- 12 E. G McRae, *J. Phys. Chem.* **61** (1957) 562.
- 13 M. A Aguilar, F. J. Olivares del Valle e J. Tomasi, *J. Chem. Phys.* **98** (1993) 7375.
- 14 A. Klamt, *J. Phys. Chem.* **100** (1996) 3349.
- 15 A. Klamt, V. Jonas, *J. Chem. Phys.* **105** (1996) 9972.
- 16 K Baldrige, A. Klamt, *J. Chem. Phys.* **113** (2000) 7511.

Capítulo 7

Cálculos dos estados excitados do aldeído malônico utilizando os métodos MR-CISD e MR-AQCC: otimização de geometria usando métodos de gradiente analítico e uma investigação sistemática do efeito das configurações de referência.

7.1 - Introdução

O aldeído malônico é um sistema protótipo bastante importante para o estudo da transferência de próton (TP) intramolecular. Embora este tipo de reação seja mais apropriadamente denominada de transferência de hidrogênio (TH) e não transferência de próton, este último termo (TP) tem sido amplamente utilizado na literatura como referência à TH. No estado fundamental a TP ocorre via o tunelamento entre duas estruturas C_s equivalentes, com uma barreira relativamente pequena, de aproximadamente 6,6 kcal/mol [1]. O topo desta barreira (estado de transição) é representado por uma estrutura de simetria C_{2v} , na qual o hidrogênio a ser transferido está equidistante dos dois átomos de oxigênio (Figura 7.1):

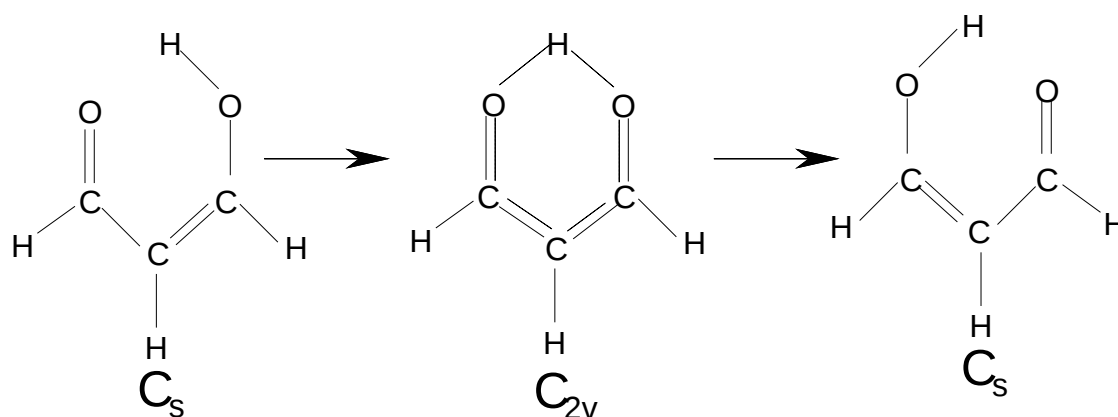


Figura 7.1: Transferência de proton (TP) no aldeído malônico.

Foram feitos diversos tipos de cálculos *ab-initio* (ver referências [2-4]) com o objetivo de calcular esta barreira, obtendo-se valores entre 4 – 6 kcal/mol. Também foram efetuados cálculos de superfície de energia potencial e estas foram utilizadas em cálculos de dinâmica, com o intuito de investigar o desdobramento dos níveis vibracionais resultante do tunelamento [3,5] e o espectro vibracional [6]. Estes trabalhos mostram que, mesmo no estado fundamental, o processo de TP é multidimensional e bastante complexo.

A situação é ainda mais complicada para a TP em estados excitados. A partir da estrutura (vibracional) do início da banda referente à transição $S_0 \rightarrow S_1(n-\pi^*)$ pode-se determinar o desdobramento dos níveis vibracionais no estado excitado. O desdobramento da banda nesta região está associado à mudança no desdobramento dos níveis vibracionais (como resultado do tunelamento), em relação ao estado

fundamental. A partir deste desdobramento pode-se inferir a altura (relativa) da barreira para o processo de TP no estado excitado. Seliskar e Hoffman [7] obtiveram um desdobramento de cerca de $7,0 \text{ cm}^{-1}$, enquanto Arias *et al.* [8] obtiveram um valor de $19,0 \text{ cm}^{-1}$. Comparando com o desdobramento para o estado fundamental (de $21,6 \text{ cm}^{-1}$ [10]), estes valores resultam num aumento considerável da barreira para a TP no estado S_1 .

Cálculos *ab-initio* usando o método de interação de configurações com excitação simples (CIS) [9] mostram um aumento significativo da barreira do estado S_1 e um decréscimo para o estado $S_2(\pi \rightarrow \pi^*)$. Contudo, ambas as barreiras desaparecem quando a correção de segunda-ordem (MP2) é incluída nos cálculos CI. O desaparecimento desta barreira nos cálculos CIS-MP2 motivaram Arias *et al.* [8] a reinterpretarem seus resultados, chegando a um aumento do desdobramento dos níveis (em relação ao estado fundamental) vibracionais e, conseqüentemente, a um decréscimo da barreira para a TP, em relação a S_0 .

Sobolewski e Domcke [10] investigaram os processos de TP e dissociação, mediante cálculos SCF multiconfiguracionais, empregando os métodos CASSCF e CASSCF em conjunto com teoria de perturbação de segunda ordem (CASPT2). A dissociação envolve a saída do hidrogênio que forma a ligação de hidrogênio (denominada reação de *proton-detachment*, PD, ao invés de *hydrogen-detachment*), nos estados S_0 , S_1 e S_2 . Estes autores mostraram que uma escolha apropriada do espaço ativo é crucial para a obtenção de resultados qualitativamente corretos, como, por exemplo, a ausência de barreira para a TP no estado S_2 . O efeito da correlação dinâmica, obtido mediante cálculos CASPT2, também é importante, especialmente para o estado $S_2(\pi \rightarrow \pi^*)$, como será descrito adiante. Estes autores verificaram um aumento significativo, de 3,1 para 8,6 kcal/mol, da barreira para a TP (em relação ao estado fundamental) para o estado S_1 , utilizando cálculos CASPT2. Para S_2 não há barreira, e a estrutura planar mais estável possui simetria C_{2v} . Além da TP, Estes autores investigaram o processo de PD, e mostraram que as excitações $n \rightarrow \sigma^*$ e $\pi \rightarrow \sigma^*$ são de crucial importância neste caso. Estes estados formam interseções cônicas com os estados $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$ e com o estado fundamental. Os autores sugeriram que este tipo de interseções cônicas (Capítulo 5) pode ser considerado como um protótipo para muitos processos fotoquímicos e fotofísicos em bases nucleicas e aminoácidos aromáticos [11,12].

Os cálculos das superfícies de energia potencial para o processo de PD são mais difíceis que os da TP, devido à ocorrência das interseções cônicas. Os métodos CASSCF e CASPT2 usados por Sobolewski e Domcke, nos quais a otimização da função de onda é feita para cada estado individualmente [10] só puderam ser aplicados em secções descontínuas e limitadas ao longo da coordenada de reação para o processo de PD, e apenas em regiões nas quais a função de onda é dominada por apenas uma configuração. O método SCF multiconfiguracional com a média sobre os estados (*state-averaged*, SA-MCSCF), em conjunto com o método de interação de configurações (multireferência) com excitações simples e duplas (MR-CISD) possui a generalidade necessária para solucionar este tipo de problema. A metodologia SA-MCSCF, fornece um conjunto balanceado de orbitais moleculares (isto é, nenhum dos estados é privilegiado em detrimento dos outros), e a metodologia MR-CISD, baseada nestes orbitais, é portanto apropriada para o cálculo simultâneo de vários estados. Correções de extensividade são importantes e podem ser calculadas mediante o método de Davidson generalizado (MR-CISD+Q) (Capítulo 2 e Refs. [13,14]), ou, de uma forma mais geral e consistente, utilizando-se o método multireferência '*averaged quadratic coupled cluster*' (MR-AQCC) (Capítulo 2 e Refs. [15,16]), o qual está intimamente ligado ao método multireferência '*averaged coupled pair functional*' (MR-ACPF) [17]. A disponibilidade de gradiente analítico, em relação às coordenadas nucleares, é uma outra grande vantagem dos métodos MR-CISD e MR-AQCC (ver referências [18,19]). Recentemente foram desenvolvidos métodos eficientes, bem como o código computacional, para os gradientes analíticos referentes aos métodos MR-CISD/MR-AQCC, como parte do projeto COLUMBUS [20-22], com ênfase nos estados excitados e média sobre os estados, em cálculos MCSCF [23], tornando possível otimizações de geometria muito mais precisas, mediante cálculos multireferência, em comparação com as otimizações usuais provenientes do MCSCF.

Os cálculos MR-CISD/MR-AQCC requerem uma demanda computacional bem maior que os cálculos CASPT2 com igual espaço ativo. Portanto, é muito importante uma escolha adequada do espaço de referência, o qual determina a precisão e a eficiência do cálculo. Um dos objetivos deste trabalho é efetuar uma investigação sistemática de vários espaços ativos e diferentes configurações de referência a fim de se estabelecer critérios necessários à obtenção de melhores resultados. Também foram investigados os efeitos das funções de base. Foram efetuadas otimizações de

geometria com os métodos MR-CISD e MR-AQCC, nos pontos estacionários (planares) envolvidos no processo de TP para os estados S_0 , S_1 e S_2 [10]. As energias de excitação vertical e adiabática foram calculadas e comparadas com dados experimentais disponíveis.

7.2 - Detalhes computacionais

Foram efetuados cálculos MR-CISD [24], MR-CISD+Q [13,14] e MR-AQCC [15,16], para os estados S_0 , S_1 e S_2 (planares) do aldeído malônico. A primeira etapa consiste no cálculo MCSCF com a média sobre os estados, atribuindo-se o mesmo peso a todos os três estados em questão. O espaço ativo consiste de 10 elétrons distribuídos em oito orbitais (CAS(10,8)), a saber, $9a_1(\sigma)$, $7b_2(n)$, $1b_1(\pi)$, $1a_2(\pi)$, $2b_1(\pi)$, $3b_1(\pi^*)$, $2a_2(\pi^*)$ and $10a_1(\sigma^*)$, na simetria C_{2v} , conforme mostrado na Figura 7.2 abaixo. Estes orbitais MCSCF são então utilizados nos cálculos MR-CISD e MR-AQCC. Este espaço ativo corresponde ao espaço ativo ‘médio’ utilizado por Sobolewski e Domcke [10].

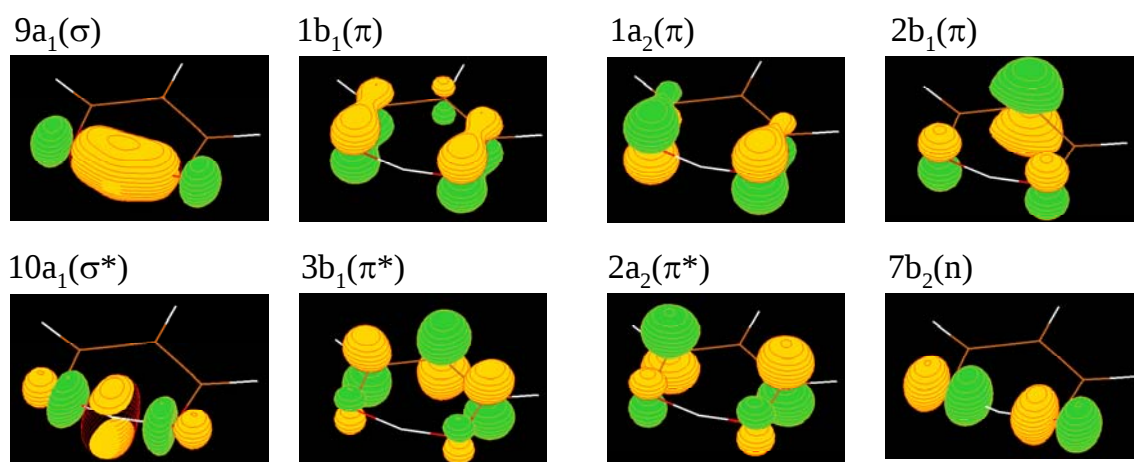


Figura 7.2: Orbitais utilizados para definição do espaço ativo.

Baseando-se nos orbitais moleculares provenientes deste cálculo CASSCF, foram investigadas várias possibilidades de configurações de referência a serem utilizadas nos cálculos MR-CISD e MR-AQCC subsequentes. O espaço de referência denominado *small* foi construído como um CAS(6,5), incluindo-se os orbitais $7b_2(n)$, $2b_1(\pi)$, $1a_2(\pi)$, $3b_1(\pi^*)$ e $2a_2(\pi^*)$ no espaço ativo. Os orbitais 4–9 a_1 , $1b_1(\pi)$ e 3–6 b_2 foram mantidos duplamente ocupados nas configurações de referência, mas incluídos

nas configurações excitadas do CI. Os orbitais 1-3 a_1 e 1-2 b_2 (orbitais 1s do C e O) são mantidos duplamente ocupados em todas as configurações da expansão CI (aproximação *frozen core*), isto é, em todos os cálculos pós-MCSCF (MR-CISD e MR-AQCC). A expansão final utilizada nos cálculos MR-CISD e MR-AQCC é formada através de excitações simples e duplas (em todos os orbitais virtuais) a partir das configurações de referência. No que se refere à construção das configurações (CSFs) provenientes das excitações simples e duplas nos orbitais virtuais, três possibilidades foram consideradas. A primeira consiste em utilizar apenas as CSFs de referência que possuam a mesma simetria do estado a ser calculado, e utilizar a restrição chamada '*interactive-space restriction*'[25] (Capítulo 3). Esta possibilidade resulta na menor expansão do número de CSF's das três alternativas. A segunda escolha visa uma descrição balanceada das configurações de referência no caso de tratarmos estados de diferente simetria. Tal descrição é importante no cálculo de energias de excitação adiabática para os casos em que os estados excitados possuem simetria C_{2v} (o estado fundamental possui simetria C_s), como é o caso do estado $\pi\pi^*$ (S_2). Com o intuito de se obter um conjunto compatível de configurações de referência, no que se refere à simetria, o elemento de simetria do estado com a menor simetria (isto é, o plano de simetria σ_h ($\equiv\sigma_{yz}$) do estado com simetria C_s) foi levado em conta na escolha das configurações de referência. Sendo assim, para o estado 1^1B_1 as simetrias B_1 e A_2 , as quais se correlacionam com A'' , foram escolhidas como as simetrias das configurações de referência. Semelhantemente, para o estado 1^1B_2 as simetrias A_1 e B_2 (as quais se correlacionam com A') foram selecionadas. Os cálculos foram efetuados usando a simetria de cada estado em questão. Ainda que este procedimento leve à inclusão (nas configurações de referência) de CSF's com a simetria 'incorreta', certas excitações simples e/ou duplas restaurarão a simetria do estado. Este procedimento equivale a calcularmos ambos os estados utilizando-se a mesma simetria C_s , mais baixa, e possui a vantagem de manter os benefícios dos cálculos com uma maior simetria. Neste caso a restrição do espaço interativo foi removida. Testes preliminares mostraram que o aumento do número de simetrias de referência é significativamente mais importante, para o cálculo das energias de excitação, do que a simples remoção da restrição do espaço interativo. Esta alternativa é indicada como '+', como, por exemplo, em *small+*. Na terceira alternativa todas as

simetrias de referência possíveis são incluídas, sendo indicada por um ‘f’, como em *small-f*.

O espaço de referência denominado *medium* contém, adicionalmente, os orbitais ativos $9a_1(\sigma)$, $10a_1(\sigma^*)$ e $1b_1(\pi)$, levando ao CAS(10,8), idêntico ao espaço ativo do MCSCF. Os mesmos procedimentos e nomenclaturas utilizadas para o caso *small* também se aplicam neste caso. O espaço configuracional gerado pelas configurações incluídas no *medium-f* é extremamente grande para a simetria C_s (mais de 400 milhões de CSF’s). Portanto, é necessária a imposição de restrições adicionais no que diz respeito à ocupação deste conjunto adicional de orbitais, na formação das CSFs de referência. Começando-se com a lista dos orbitais ativos ordenados como $9a_1(\sigma)$, $1b_1(\pi)$, $7b_2(n)$, $1a_2(\pi)$, $2b_1(\pi)$, $3b_1(\pi^*)$, $2a_2(\pi^*)$ e $10a_1(\sigma^*)$, os dois primeiros ($9a_1(\sigma)$, $1b_1(\pi)$) são transferidos a um espaço ativo restrito (RAS), enquanto que o último ($10a_1(\sigma^*)$) é transferido para um espaço auxiliar (AUX). Em comparação com a lista de configurações de referência provenientes do caso *medium*, apenas excitações simples $RAS \rightarrow (CAS+AUX)$ são permitidas, e o número de ocupação do espaço AUX é restrito a no máximo 1, no processo de construção das CSFs de referência. Este é o espaço de referência denominado *medium(s)*. A partir desta lista de CSFs de referência todas as excitações simples e duplas, em todos os orbitais virtuais, são novamente geradas.

No caso da dissociação (PD), o espaço ativo utilizado no CASSCF é o mesmo utilizado anteriormente, com a ressalva de que a média é feita sobre os estados S_0 (1^1A_1), $1^1B_1/2^1B_1$ ($n\pi^*/\pi\sigma^*$) e 1^1B_2 ($\pi\pi^*$ ou $n\sigma^*$, devido à mistura entre as mesmas). O espaço ativo do CI consiste dos 8 orbitais mencionados anteriormente, isto é, $9a_1(\sigma)$, $1b_1(\pi)$, $7b_2(n)$, $1a_2(\pi)$, $2b_1(\pi)$, $3b_1(\pi^*)$, $2a_2(\pi^*)$ e $10a_1(\sigma^*)$, sendo que os dois primeiros ($9a_1(\sigma)$ e $1b_1(\pi)$) são incluídos no RAS, e apenas excitações simples $RAS \rightarrow CAS$ são permitidas. Devido à natureza dos estados $\pi\sigma^*$ e $n\sigma^*$, este espaço ativo corresponde ao espaço mínimo necessário, visando evitar a ocorrência dos estados intrusos (ver abaixo), mesmo nos cálculos MR-CISD, para o processo de PD, ao longo de todo o intervalo utilizado para a coordenada de reação ($R_+ = 1.1$ a $2.3\text{\AA}$). Esta é definida como $R_+ = (ROH_1 + ROH_2)/2$, onde ROH_1 e ROH_2 são as distâncias entre os oxigênios e o átomo de H da ligação de hidrogênio. Como podemos observar, este espaço ativo corresponde a uma extensão do *medium(s)* acima, no qual o

$10a_1(\sigma^*)$ é transferido do AUX ao CAS. Por se tratar de cálculos preliminares, a restrição do espaço interativo foi utilizada neste caso.

Vários cálculos MR-AQCC dos estados excitados apresentaram o problema dos chamados estados intrusos (*intruder states*), isto é, algumas (no máximo 5), CSFs adicionais não incluídas no espaço de referência, apresentaram uma contribuição razoável na função de onda final. Para solucionar este problema estas foram incluídas no espaço de referência e o cálculo foi refeito.

Todas as geometrias foram otimizadas com os métodos MR-CISD e MR-AQCC, utilizando-se o espaço de referência denominado *small*. Tais otimizações foram feitas com a restrição de simetria de cada estado em questão, utilizando-se as chamadas coordenadas internas naturais [26] incluídas no método GDIIS [27]. Foram então efetuados cálculos ‘*single-point*’ (SP), nas geometrias MR-CISD, usando os espaços de referência descritos anteriormente. O programa COLUMBUS [20-22] foi utilizado em todos os cálculos. As otimizações de geometria foram feitas utilizando-se a metodologia do gradiente analítico implementada nos métodos MR-CISD e MR-AQCC [18,19,23]. O número total de CSF’s para os cálculos MR-CISD e MR-AQCC varia de 1,4 milhões (simetria C_{2v} com *small*/6-31G**) até 270 milhões (simetria C_s com *medium+*/6-31G**). Os cálculos que necessitaram de uma maior demanda computacional foram feitos nos *clusters* de PC’s (Linux) Schrödinger I da Universidade de Viena, utilizando-se a versão paralela recém-desenvolvida do programa CI [28], a qual baseia-se nos conceitos de uma versão paralela anterior desenvolvida por Dachsel *et al.*[29]. Cada nó do *cluster* possui um processador Athlon XP 1700+, com 1GB de memória central e 40GB de espaço em disco. Um número máximo de 32 nós foram utilizados em cálculos individuais.

As integrais na base de orbitais atômicos e os gradientes destas integrais foram calculadas utilizando-se módulos provenientes do DALTON [30]. A base de valência desdobrada (duplo- ζ) 6-31G**[31], com funções de polarização em todos os átomos, foi utilizada em todas as otimizações de geometria. Três funções de base adicionais foram selecionadas para cálculos SP: 6-311G**[32], 6-31+G**[33] e uma base composta, denominada 6-31G(2d,1p/2p), na qual dois conjuntos de funções de polarização (2d,2p) contendo os mesmos expoentes da base 6-31G(2d,2p) [34] são utilizados nos átomos ‘pesados’ (C,O) e no átomo de hidrogênio que participa da ligação de H, e apenas uma função de polarização (1p), a qual possui o mesmo

expoente da base 6-31G**, é utilizada nos demais átomos de H. O objetivo de utilizarmos os dois primeiros conjuntos de base é explorar o efeito da expansão das funções s e p, ao passo que o da terceira é determinar o efeito de funções de polarização adicionais.

7.3 - Resultados e discussões.

7.3.1 - Geometrias

Os parâmetros geométricos calculados para as estruturas com simetria C_s e C_{2v} estão mostrados nas Tabelas 7.1 e 7.2, respectivamente. Para fins de comparação, as geometrias otimizadas com o método CASSCF também são mostradas, assim como a geometria experimental do estado fundamental e a calculada com o método MP2 [2], para este mesmo estado. A numeração dos átomos está mostrada na Figura 7.3. As estruturas C_s dadas na Tabela 7.1 correspondem a mínimos nas superfícies de energia potencial dos estados S_0 e S_1 . As estruturas C_{2v} , para os estados S_0 e S_1 , correspondem aos pontos de sela para a reação de TP. A estrutura C_{2v} , para o estado S_2 , corresponde a um mínimo (sujeito à restrição de planaridade). Os detalhes acerca da caracterização das estruturas moleculares estão na referência [10].

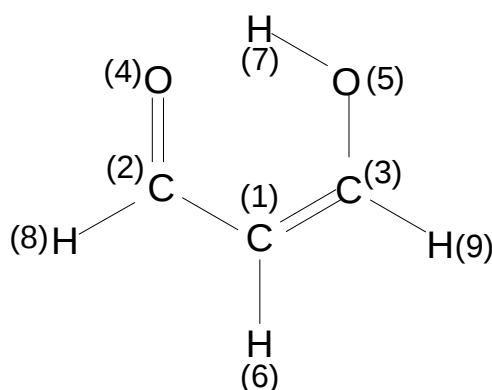


Figura 7.3: Estrutura do aldeído malônico.

Tabela 7.1: Parâmetros geométricos calculados com os métodos MR-CISD e MR-AQCC para as estruturas C_s , utilizando-se o espaço de referência *small* e a base 6-31G^{**}, em comparação com cálculos anteriores e com resultados experimentais (distâncias em Å e ângulos em graus)^a.

Geometria	S_0 ($1^1A'$)					S_1 ($1^1A''$)		
	CI	AQCC	MP2	CASSCF	exp.	CI	AQCC	CASSCF
O(5)-H(7)	0,965	0,985	0,994	0,951	(0,969) ^b	0,954	0,964	0,945
C(3)-O(5)	1,323	1,338	1,328	1,327	1,320	1,359	1,369	1,378
C(1)-C(3)	1,356	1,370	1,362	1,349	1,348	1,389	1,393	1,391
C(1)-C(2)	1,452	1,444	1,439	1,465	1,454	1,387	1,398	1,379
C(2)-O(4)	1,231	1,247	1,248	1,213	1,234	1,359	1,355	1,361
O(4)-H(7)	1,861	1,754	1,694	1,978	1,68	2,135	2,064	2,182
C(3)-H(9)	1,077	1,083	1,083	1,075	1,089	1,072	1,079	1,070
C(1)-H(6)	1,074	1,080	1,077	1,074	1,091	1,076	1,081	1,075
C(2)-H(8)	1,092	1,100	1,098	1,094	1,094	1,076	1,086	1,072
C(2)-C(1)-C(3)	121,1	120,0	119,5	123	119,4	128,0	126,5	129
C(1)-C(2)-O(4)	123,5	123,9	123,5	124	123,0	122,2	122,5	123
C(1)-C(3)-O(5)	126,0	124,6	124,5	126	124,5	126,4	125,9	127
C(3)-O(5)-H(7)	108,2	106,2	105,4	110	106,3	111,5	110,4	112
C(1)-C(3)-H(9)	121,5	122,6	122,5	121	122,3	121,5	121,9	121
C(1)-C(2)-H(8)	117,2	117,3	117,6	116	117,6	124,6	123,7	125

^aEnergias totais (au): S_0 , CI: -266,31199, AQCC: -266,42501; S_1 , CI: -266,18321, AQCC: -266,29014. ^bValor assumido.

Tabela 7.2: Parâmetros geométricos calculados com os métodos MR-CISD e MR-AQCC para as estruturas C_{2v} , utilizando-se o espaço de referência *small* e a base 6-31G^{**}, em comparação com cálculos anteriores (distâncias em Å e ângulos em graus)^a.

	S_0 (1^1A_1)			S_1 (1^1B_1)		S_2 (1^1B_2)		
Geometria	CI	AQCC	MP2	CI	AQCC	CI	AQCC	CASSCF
O(5)-H(7)	1,190	1,202	1,203	1,150	1,174	1,198	1,221	1,255
C(3)-O(5)	1,271	1,288	1,285	1,353	1,361	1,286	1,312	1,301
C(1)-C(3)	1,395	1,403	1,396	1,383	1,393	1,465	1,458	1,441
C(3)-H(9)	1,084	1,090	1,089	1,074	1,082	1,077	1,084	1,074
C(1)-H(6)	1,071	1,078	1,075	1,073	1,078	1,073	1,081	1,073
C(2)-C(1)-C(3)	115,5	115,7	-	116,5	116,6	117,6	118,8	120
C(1)-C(2)-O(4)	121,7	121,7	121,9	119,2	119,7	118,0	118,3	119
C(3)-O(5)-H(7)	102,1	101,6	101,2	106,7	106,3	103,1	102,3	101
C(1)-C(3)-H(9)	121,4	121,5	-	126,8	126,2	122,4	122,8	123

^a Energias totais (au): S_0 , CI: -266,29401, AQCC: -266,41916; S_1 , CI: -266,13143, AQCC: -266,26412; S_2 , CI: -266,10779, AQCC: -266,24730.

O efeito da extensividade nas geometrias pode ser analisado mediante comparação entre os resultados MR-CISD e MR-AQCC. As distâncias de ligação geralmente aumentam de 0,01 a 0,02 Å no caso dos cálculos MR-AQCC, em relação aos resultados MR-CISD. Uma exceção é a ligação de hidrogênio representada como $O_4 \cdots H_7$ na estrutura de simetria C_s . Neste caso ocorrem mudanças bem maiores, que variam de 0,07 a 0,1 Å. Porém, vale ressaltar que esta distância de ligação é muito sensível aos ângulos do esqueleto da molécula, de modo que pequenas mudanças nestes podem ter grande efeito na ligação em questão. Para o estado fundamental há uma boa concordância entre os resultados MP2 [2] e a geometria experimental, determinada por espectroscopia de microondas [35]. Tanto para o MR-AQCC quanto para o MP2 a distância de ligação O_5H_7 é ligeiramente menor que o valor assumido experimentalmente, mediante análise dos dados de microondas (ver Tabela 7.1). A concordância entre os resultados MR-AQCC e CASSCF, obtidos por Sobolewski e Domcke [10], é bastante satisfatória, diferindo apenas em algumas centésimos de Å, exceto para a ligação $O_4 \cdots H_7$ das estruturas C_s dadas na Tabela 7.1. Os resultados CASSCF resultam em valores bem maiores, com diferenças de: 0,22 Å para S_0 e 0,12 Å para S_1 , no caso desta ligação. Nossos resultados confirmam a conclusão de Sobolewski e Domcke [10] a respeito do enfraquecimento da ligação de hidrogênio, com a excitação $S_0 \rightarrow S_1$, devido ao estiramento da ligação. No caso da ligação de hidrogênio simétrica (estrutura C_{2v}) do estado S_2 a diferença entre os resultados MR-AQCC e CASSCF se reduz bastante, para 0,03Å.

7.3.2 Energias de Excitação Vertical.

As energias de excitação vertical são dadas na Tabela 7.3 e mostradas esquematicamente na Figura 7.4, em função do número de CSF's (dimensão da matriz CI). A partir destas pode-se verificar claramente uma diminuição sistemática da energia de excitação com o número de configurações. Pode-se observar esta redução tanto numa mesma série, para um dado tipo de orbitais ativos (e.g. *small* $\rightarrow$ *small*⁺ $\rightarrow$ *small*-f) quanto de uma série para outra, onde o número de orbitais ativos é aumentado. Neste último caso deve-se comparar, para fins de consistência, cada tipo de espaço de

referência separadamente, ou seja, as séries $small \rightarrow medium(s) \rightarrow medium$; $small+ \rightarrow medium(s)+$ ou $small-f \rightarrow medium(s)-f$. No caso do S_1 , as diferenças, para um mesmo conjunto de orbitais ativos, são de no máximo 0,17 eV, para a base 6-31G**. As diferenças entre os valores correspondentes para os vários conjuntos de orbitais ativos são, na maioria dos casos, menores. Os efeitos de extensividade (comparar os valores MR-CISD com MR-AQCC) estão em torno de 0,1 eV. Os efeitos da correção de Davidson resultam em valores que estão entre estes dois últimos. Os efeitos da base não são desprezíveis, conforme pode ser visto a partir dos resultados $medium(s)+$ na Tabela 7.3). A energia de excitação do estado S_1 sofre reduções de 0,09, 0,08 e 0,13 eV ao usarmos as bases 6-311G**, 6-31G+** e 6-31G(2d,1p/2p), respectivamente, quando comparadas com a base 6-31G**. Sendo assim, pode-se concluir que as funções difusas, incluídas na base 6-31G+**, possuem um efeito importante. Porém, as funções de polarização, incluídas na base 6-31G(2d,1p/2p), possuem efeito mais importante. A utilização destas bases para os cálculos MR-AQCC/ $medium(s)-f$ certamente reduziria o valor de 4,06 eV calculado. Este valor representa a nossa melhor estimativa para a energia de transição $S_0 \rightarrow S_1$.

No caso de S_2 o aumento do espaço de referência possui um efeito bem maior que no caso do estado S_1 . Indo-se do $small$ para o $medium(s)$ há diferenças de cerca de 0,2eV (resultados MR-CISD+Q e MR-AQCC). Contudo, do $medium(s)$ ao $medium$ há diferenças bem menores, o que nos leva a concluir que o $medium(s)$ já é flexível o bastante e constitui uma boa aproximação em relação ao $medium$. Os efeitos de extensividade dos cálculos CI são bem maiores para o estado S_2 . O efeito da correção de Davidson (MR-CISD+Q) chega a reduzir a energia de excitação em até 0,30 eV ($medium(s)+$). Melhorando a correção da extensividade, com o MR-AQCC, há reduções adicionais de aproximadamente 0,2 eV. Portanto pode-se concluir que os resultados MR-CISD para a excitação $S_0 \rightarrow S_2$ não são suficientemente satisfatórios, devido ao problema da extensividade. O desvio máximo (MR-CISD/ $small$ vs. MR-AQCC/ $medium(s)-f$) é de aproximadamente 0,9eV. Indo-se do $small$ ao $medium(s)$ há uma ligeira melhora em relação à correção de extensividade, mas as diferenças ainda são de aproximadamente 0,5 eV. Os efeitos da base são comparáveis aos efeitos no caso de S_1 . Sendo assim, com a utilização de bases maiores, o valor de 5,12 eV obtido para o caso MR-

AQCC/medium(s)+ certamente diminuiria, levando a uma melhor concordância com o máximo experimental de 4,71 eV, obtido a partir da banda de absorção (em fase gasosa), a qual possui baixa resolução vibracional [36]. Além disso, o uso de geometrias ainda mais acuradas também melhoraria esta concordância [37].

Tabela 7.3: Energias de excitação vertical (em eV) calculadas com os métodos MR-CISD, MR-CISD+Q e MR-AQCC e utilizando-se várias funções de base e vários espaços de referência (ER)^{a,b}. Os melhores resultados obtidos estão indicados em negrito.

ER	S ₁ (1 ¹ A'')			S ₂ (2 ¹ A')		
	CI ^c	CI+Q	AQCC	CI ^c	CI+Q	AQCC
<i>small</i> ^b	4,27 (6,9·10 ⁻⁵)	4,25	4,15	6,00 (0,31)	5,58	5,38
<i>small</i> + ^b	4,25	4,20	-	5,98	5,52	-
<i>small</i> -f ^b	4,22	4,14	-	5,95	5,47	-
<i>medium</i> (s) ^b	4,25 (8,7·10 ⁻⁵)	4,24	4,17	5,65 (0,25)	5,37	5,16
<i>medium</i> (s)+ ^b	4,23	4,18	4,13	5,64	5,34	5,12
<i>medium</i> (s)-f ^b	4,19	4,07	4,06	5,63	5,32	-
<i>medium</i> ^b	4,26	4,24	4,19	5,60	5,38	5,15
<i>medium</i> (s)+ 6-311G**	4,15	4,09	-	5,60	5,30	-
<i>medium</i> (s)+ 6-31+G**	4,11	4,10	-	5,59	5,23	-
<i>medium</i> (s)+ 6-31G(2d,1p/2p)	4,19	4,05	-	5,61	5,23	-
CASPT2			3,83			4,51

^a A geometria MR-CISD dada na Tabela 7.1 foi a geometria utilizada.

^b A menos que haja especificação contrária, a base 6-31G** foi a base utilizada.

^c As forças de oscilador são dadas entre parênteses.

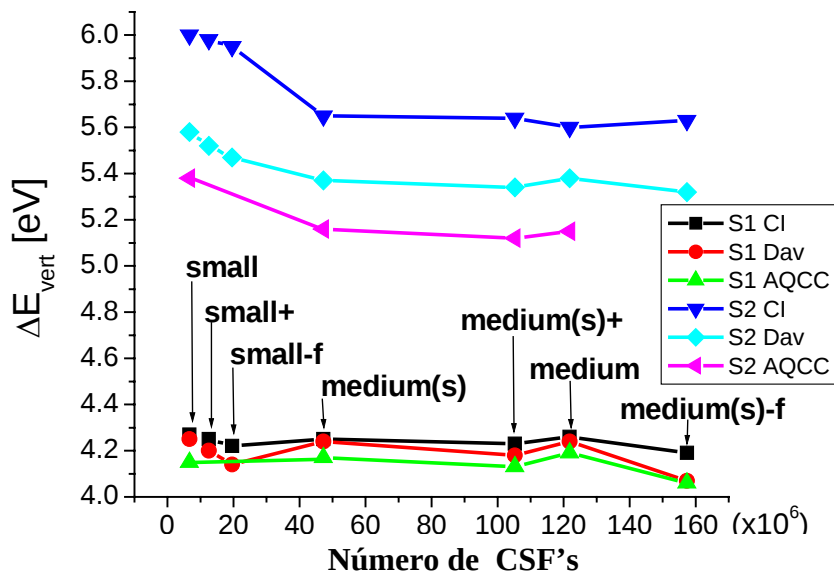


Figura 7.4: Energias de excitação vertical para os estados S_1 e S_2 , com os métodos MR-CISD, MR-CISD+Q e MR-AQCC em função do número de CSF's, para os diversos espaços ativos considerados, utilizando a base 6-31G**.

Ao compararmos os nossos resultados MR-AQCC/6-31G** com os valores CASPT2 dados por Sobolewski e Domcke[10], com a mesma base (ver Tabela 7.3), pode-se verificar que o nosso melhor valor para a energia de excitação $S_0 \rightarrow S_1$ (4,06 eV, para MR-AQCC/medium(s)-f) é 0,23 eV maior que o valor CASPT2. Para este caso não há resultado experimental. No caso de S_2 a diferença é bem maior (0,61 eV), entre o resultado MR-AQCC/medium(s)+ 6-31G** (5,12 eV) e o resultado CASPT2 (4,51 eV). Supondo que o efeito da base para o CASPT2 é similar ao valor obtido nos nossos cálculos, a inclusão deste efeito reduziria a energia de excitação obtida com o CASPT2 e o resultado se afastaria ainda mais do resultado experimental, o que estaria de acordo com a observação feita por Sobolewski e Domcke [10], de que o CASPT2 superestabiliza o estado S_2 . As forças do oscilador também estão mostradas na Tabela 7.3. Os valores para S_1 são bem pequenos ($\sim 10^{-4}$), enquanto que para S_2 estes são muito maiores (0,25

para *medium(s)* e 0,31 para *small*), com uma boa concordância com os resultados de Sobolewski e Domcke [10] e com o valor experimental de $\sim 0,3$ obtido para S_2 [36].

Em resumo, conforme mostrado na Figura 7.3, o efeito mais significativo para as correções de extensividade do método CI, através dos métodos de Davidson e AQCC, é observado para o estado S_2 . Por outro lado, quando o número de CSF's aumenta, há uma diminuição na energia CI vertical para o estado S_2 de $\sim 0,4$ eV, sendo esse valor de apenas $\sim 0,2$ eV para os resultados MR-AQCC. Esse efeito é menos pronunciado para o estado S_1 . A diferença entre os resultados CI e AQCC para o estado S_2 é de $\sim 0,6$ eV, para os resultados obtidos com o menor número de CSF's (espaço ativo *small*). Essa diferença diminui para $\sim 0,4$ eV no caso dos resultados obtidos considerando-se o espaço ativo *medium*. Portanto, à medida que o espaço ativo vai aumentando, espera-se que os resultados CI e AQCC sejam cada vez mais próximos. Para o *full* CI o problema da extensividade não existe.

7.3.3 - Energias de Excitação Adiabática

As energias de excitação adiabática (isto é, obtidas considerando-se as geometrias otimizadas dos estados em questão) estão mostradas na Tabela 7.4 e na figura 7.5, com relação a S_0 . As diferenças de energia na coluna correspondente a S_0 correspondem à barreira para a TP, na superfície do estado fundamental. O valor de 0,152 eV obtido com o método MR-AQCC (*small*) possui boa concordância com o valor de 0,136 eV obtido com o CASPT2 [10]. Outros métodos computacionalmente mais simples poderiam ser utilizados caso o principal interesse fosse o estado fundamental, mas este não é o objetivo do presente trabalho.

Tabela 7.4: Energias de excitação adiabática^a (em eV) calculadas com os métodos MR-CISD, MR-CISD+Q e MR-AQCC, utilizando vários espaços de referência (ER) e vários tipos de bases.

ER	S ₀ , C _{2v} (1 ¹ A ₁)			S ₁ , C _s (1 ¹ A'')			S ₁ , C _{2v} (1 ¹ B ₁)			S ₂ , C _{2v} (1 ¹ B ₂)		
	CI	CI+Q	AQCC	CI	CI+Q	AQCC	CI	CI+Q	AQCC	CI	CI+Q	AQCC
<i>small</i> ^b	0,489	0,364	0,152	3,50	3,62	3,65	4,91	4,62	4,37	5,56	5,06	4,85
<i>small</i> ⁺ ^b	-	-	-	3,50	3,62	-	4,77	4,35	-	5,38	4,71	-
<i>small</i> - <i>f</i> ^b	-	-	-	3,50	3,61	-	4,70	4,18	-	5,31	4,58	-
<i>medium</i> (s) ^b	0,322	0,292	-	3,64	3,71	3,71	4,45	4,40	4,26	4,86	4,76	4,68
<i>medium</i> (s) ⁺ ^b	-	-	-	3,63	3,69	3,70	4,36	4,22	4,06	4,75	4,57	4,38
<i>medium</i> (s)- <i>f</i> ^b	-	-	-	3,62	3,66	3,68	4,31	4,10	4,07	4,74	4,55	4,34
<i>medium</i> ^b	-	-	-	3,64	3,71	3,73	4,49	4,39	4,28	4,83	4,73	4,64
<i>medium</i> ⁺ ^b	-	-	-	3,63	3,68	3,70 ^e	4,40	4,22	4,10 ^e	4,74	4,57	4,40 ^e
<i>medium</i> (s) ⁺ ^c	-	-	-	3,64	3,69	-	4,34	4,20	-	4,75	4,54	-
<i>medium</i> (s) ⁺ ^d	-	-	-	3,66	3,72	-	4,36	4,23	-	4,74	4,55	-
CASPT2			0,136			3,38			3,89			3,95

^a Em relação à estrutura (C_s) MR-CISD do estado fundamental (ver Tabela 7.1).

^b Base 6-31G** ; ^c Base 6-311G** ; ^d Base 6-31G(2d,1p/2p); ^e melhor valor

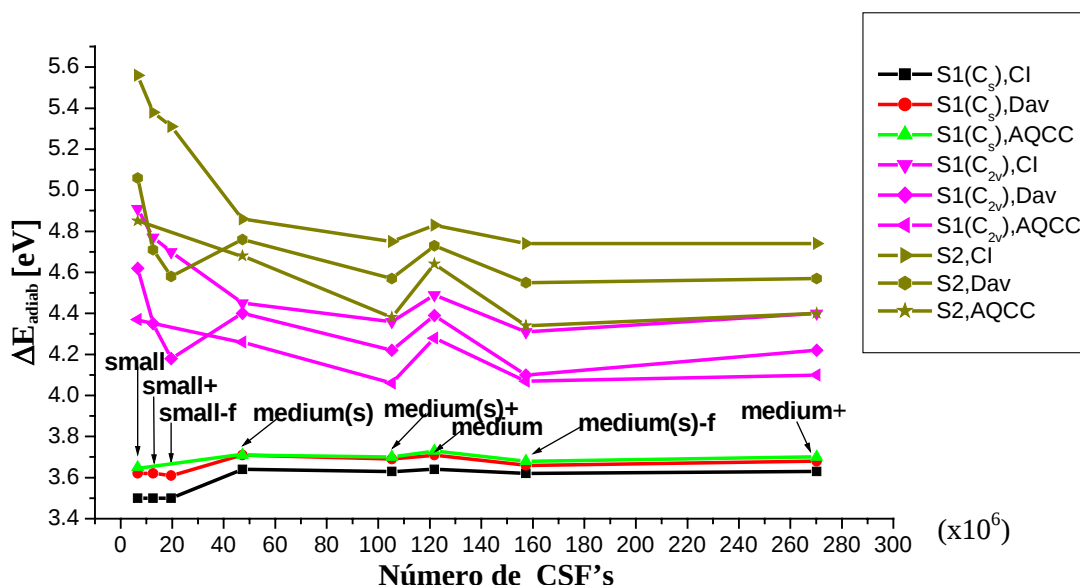


Figura 7.5: Energias de excitação adiabática para os estados S_1 e S_2 , com os métodos MR-CISD, MR-CISD+Q e MR-AQCC em função do número de CSF's, para os diversos espaços ativos considerados e utilizando a base 6-31G**.

A análise da dependência das energias de excitação adiabática com o espaço de referência e com a base pode ser feita de maneira similar à análise feita para o caso das energias de excitação vertical. Da Tabela 7.4 e Figura 7.5, pode-se observar que a energia de excitação para o mínimo C_s do estado $S_1(1^1A'')$ possui pouca dependência com o tamanho do espaço de referência. Contudo, vale ressaltar que, extendendo-se o espaço de referência do *small* a *medium(s)*, a energia de excitação adiabática $S_0 \rightarrow S_1(1^1A'')$ aumenta de apenas 0,1 eV ou menos, em contraste com todos os outros estados excitados e geometrias investigados neste trabalho, nos quais o aumento do espaço de referência leva a um decréscimo da energia de excitação. Praticamente não há diferença entre os resultados *medium(s)* e *medium*. As correções de extensividade são bem pequenas, novamente em contraste com todos os outros casos, conforme Figura 7.4. Diferentemente do caso das energias de excitação vertical, o efeito da base é praticamente desprezível, para todas as estruturas dadas na Tabela 7.4. Nosso melhor resultado para a energia de excitação adiabática $S_0 \rightarrow S_1(1^1A'')$ é 3,70 eV (MR-AQCC/*medium*+). Corrigindo-se este valor, no que diz respeito à energia do ponto-zero, e usando o valor de 0,14 eV obtido por Sobolewski e Domcke [10],

mediante cálculo das frequências, obtemos um valor de 3,56 eV para a energia de excitação 0-0, em ótima concordância com o valor experimental de 3.50 eV [7]. O valor de 3,38 eV obtido por Sobolewski e Domcke [10] é 0,12 eV menor que o valor experimental, e a inclusão da energia do ponto zero diminuiria ainda mais esse valor. A barreira para o processo de TP (no caso do estado S_1), calculada como a diferença de energia entre as estruturas S_1 planar (C_{2v} e C_s) é 0,40 eV (com MR-AQCC/*medium*+). O valor correspondente obtido com o CASPT2 é 0,51 eV [10]. É importante mencionar que o ponto de sela mais baixo (para a TP), no caso dos cálculos CASSCF, possui uma estrutura não-planar de simetria C_2 [10], com uma barreira de 0,38 eV, obtida com o método CASPT2.

Pode-se observar, para as estruturas de simetria C_{2v} nas superfícies de energia potencial de S_1 e S_2 , uma dependência consideravelmente maior das energias de excitação em relação ao espaço de referência, quando comparadas com a estrutura S_1 de simetria C_s (ver Tabela 7.4). Este efeito decresce significativamente no sentido *small* $\rightarrow$ *medium*(s) $\rightarrow$ *medium*, com as maiores variações ocorrendo do *small* para o *medium*(s), o que mostra que a função de onda resultante deste último representa um bom compromisso em termos de precisão e custo computacional. Ao compararmos as energias de excitação obtidas num dado espaço ativo (comparar, por exemplo, os resultados MR-AQCC na série *medium*(s) do estado S_2 , dados na Tabela 7.4) podemos verificar a importância da escolha das simetrias de referência: a diferença entre os resultados *medium*(s) e *medium*(s)+ é de 0,30 eV, enquanto que do *medium*(s)+ para *medium*(s)-f é de apenas 0,04 eV. A situação é bastante semelhante para os outros casos comparáveis. A razão para este comportamento reside na influência da simetria no caso de se ter apenas uma simetria de referência (ver a discussão a esse respeito na seção de detalhes computacionais). Neste caso os efeitos são diferentes, quando consideramos estruturas de diferentes simetrias (simetria C_s para o estado fundamental e simetria C_{2v} para o estado excitado). A inclusão de um número equivalente de simetrias de referência leva a um melhoramento drástico do resultado. No caso de estruturas com a mesma simetria (energias de excitação verticais ou energias de excitação adiabática S_0 (C_s) $\rightarrow$ S_1 (C_s)) este problema não ocorre. Mediante comparação entre os nossos resultados MR-AQCC, para as energias das estruturas S_1 e S_2 (com simetria C_{2v}), e os resultados CASPT2 correspondentes

[10], podemos verificar que estes últimos são 0,2 eV (S_1) e 0,45 eV (S_2) menores, respectivamente.

7.3.4 - Curvas de dissociação (PD).

Nas Figuras 7.6a e 7.6b estão mostradas as energias dos estados relevantes à dissociação, provenientes de cálculos MR-CISD e MR-CISD+Q, obtidas com a base 6-31G**. As geometrias foram otimizadas com o método CASSCF, mantendo fixa apenas a coordenada R_+ .

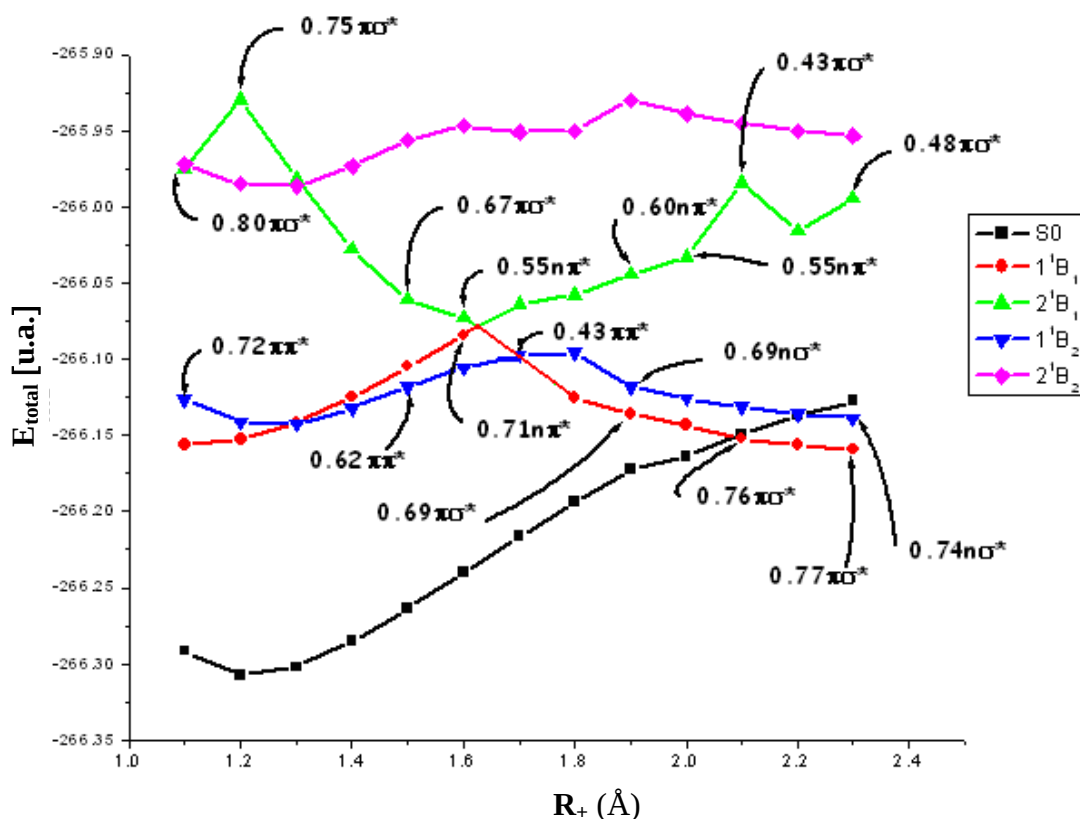


Figura 7.6a: Energias dos estados relevantes à dissociação do malonaldeído, obtidas mediante cálculos MR-CISD/6-31G**. Os pesos das configurações dominantes também estão indicados.

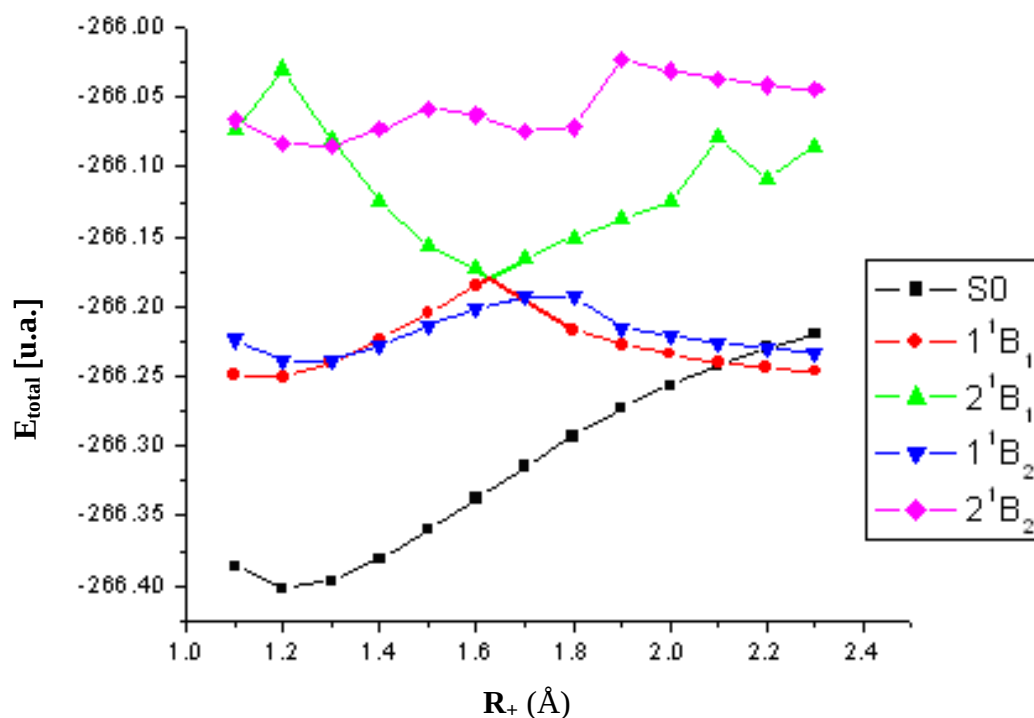


Figura 7.6b: Energias dos estados relevantes à dissociação do malonaldeído, obtidas mediante cálculos MR-CISD+Q/6-31G**. Os pesos das configurações dominantes são os mesmos que no caso da Figura 7.6a.

Como podemos observar a partir destas figuras, várias intersecções ocorrem ao longo da coordenada de reação. A grande variação no peso das configurações relevantes dificulta bastante cálculos do tipo CASSCF ou CASPT2 baseados em apenas um estado, permitindo apenas o cálculo de SEPs em secções descontínuas da coordenada de reação, em regiões dominadas por apenas uma configuração. Para o CI multi-referência, baseado no SA-CASSCF este tipo de problema não ocorre. Seguindo-se a coordenada podemos observar que a intersecção do estado $\pi\sigma^*$ ocorre para um valor de R_+ menor ($\sim 2,1$ Å) que no caso do estado $n\sigma^*$, cuja intersecção com o estado fundamental ocorre a $\sim 2,2$ Å. Estes resultados estão em boa concordância com os valores de 2,0 Å e 2,15 Å obtidos por Domcke e Sobolewski [10]. Além disso, a intersecção entre $n\pi^*$ e $\pi\sigma^*$ ocorre a $\sim 1,65$ Å, em ótima concordância com o valor de 1,60 Å obtido na referência [10], com o método CASSCF. A primeira intersecção, a saber, a entre os estados $n\pi^*$ e $\pi\pi^*$ ocorre para $R_+ \sim 1,3$ Å, apresentando uma concordância razoável com o valor de 1,4 Å obtido na referência [10]. Os três estados, S_0 , S_1 e S_2 correspondem à dissociação com saída de hidrogênio.

Referências:

- 1 S.L. Baughcum, Z. Smith, E. B. Wilson, R. W. Duerst. *J. Am. Chem. Soc.*, **106** (1984) 2260.
- 2 M. J. Frisch, A. C. Scheiner, H. F. Schaefer III, *J. Chem. Phys.* **82** (1985) 4194.
- 3 N. Shida, P. F. Barbara, J. E. Almlöf, *J. Chem. Phys.* **91** (1989) 4061.
- 4 V. Barone, C. Adamo, *J. Chem. Phys.* **105** (1996) 11007.
- 5 T. Carrington Jr., W. H. Miller, *J. Chem. Phys.* **84** (1986) 4364.
- 6 S.F. Tayyari, F. Milani-Nejad. *J. Spectrochimica Acta Part A* **54** (1998) 255.
- 7 C. J. Seliskar, R. E. Hoffmann, *J. Mol. Spectrosc.* **88** (1981) 30.
- 8 A. A. Arias, T. A. Wassermann, P. H. Vaccaro, *J. Chem. Phys.* **107** (1997) 5617.
- 9 K Luth, S. Scheiner, *J. Phys. Chem.* **98** (1994) 3582.
- 10 A. L. Sobolewski, W. Domcke, *J. Phys. Chem. A* **103** (1999) 4494.
- 11 A. L. Sobolewski, W. Domcke, *Chem. Phys.* **259** (2000) 181.
- 12 A. L. Sobolewski, W. Domcke, C. Dedonder-Lardeux, C. Jouvet, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4** (2002) 1093.
- 13 S. R. Langhoff, E. R. Davidson, *Int. J. Quantum. Chem.* **8** (1974) 61.
- 14 P. J. Bruna, S. D. Peyerimhoff, R. J. Buenker, *Chem. Phys. Lett.* **72** (1981) 278.
- 15 P. G. Szalay, R. J. Bartlett, *Chem. Phys. Lett.* 214 (1993) 481.
- 16 P. G. Szalay, R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* **103** (1995) 3600.
- 17 R. J. Gdanitz, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **143** (1988) 413.
- 18 R. Shepard, H. Lischka, P. G. Szalay, T. Kovar, M. Ernzerhof, *J. Chem. Phys.* **96** (1992) 2085.
- 19 R. Shepard, *Modern Electronic Structure Theory Part I*, ed. Yarkony, D. R., (World Scientific, Singapore), p. 345, 1995.
- 20 H. Lischka, R. Shepard, I. Shavitt, R. M. Pitzer, M. Dallos, Th. Müller, P. G. Szalay, F. B. Brown, R. Ahlrichs, H. J. Böhm, A. Chang, D. C. Comeau, R. Gdanitz, H. Dachsel, C. Erhard, M. Ernzerhof, P. Höchtl, S. Irle, G. Kedziora, T. Kovar, V. Parasuk, M. Pepper, P. Scharf, H. Schiffer, M. Schindler, M. Schüller, J. –G. Zhao, COLUMBUS, *An Ab Initio Electronic Structure Program*, release 5.9 (2002).

- 21 R. Shepard, I. Shavitt, R. M. Pitzer, D. C. Comeau, M. Pepper, H. Lischka, P. G. Szalay, R. Ahlrichs, R. B. Brown, J. Zhao, *Int. J. Quant. Chem.* **S22** (1988) 149.
- 22 H. Lischka, R. Shepard, R. M. Pitzer, I. Shavitt, M. Dallos, Th. Müller, P. G. Szalay, M. Seth, G. S. Kedziora, S. Yabushita, Z. Zhang, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3** (2001) 664.
- 23 H. Lischka, M. Dallos, R. Shepard, *Mol. Phys.* **100** (2002) 1647.
- 24 I. Shavitt, in *Methods of Electronic Structure Theory*, edited by H. F. Schaefer III (Plenum, New York 1976), p. 189.
- 25 I. Shavitt in *Lectures Notes in Chemistry*, **22** (1979), The Unitary Group.
- 26 G. Fogarasi, X. Zhou, P. W. Taylor, P. Pulay, *J. Am. Chem. Soc.* **114** (1992) 8191.
- 27 P. Császár, P. Pulay, *J. Molec. Struct.* **114** (1984) 31.
- 28 Th. Müller e H. Lischka, a ser publicado.
- 29 H. Dachsels, H. Lischka, R. Shepard, J. Nieplocha, R. J. Harrison, *J. Comp. Chem.* **18** (1997) 430.
- 30 T. Helgaker, H. J. A. Jensen, P. Jørgensen, J. Olsen, K. Ruud, H. Ågren, T. Andersen, K. L. Bak, V. Bakken, O. Christiansen, P. Dahle, E. K. Dalskov, T. Enevoldsen, H. Heiberg, H. Hettema, D. Jonsson, S. Kirpekar, R. Kobayashi, H. Koch, K. V. Mikkelsen, P. Norman, M. J. Packer, T. Saue, P. R. Taylor, O. Vahtras, DALTON, an *ab initio* electronic structure program, Release 1.0, 1997.
- 31 J. S. Binkley, J. R. Pople e W. Hehre, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 939.
- 32 R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger e J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **72** (1980) 650.
- 33 W. J. Hehre, R. Ditchfield, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **56** (1972) 2257.
- 34 M. J. Frisch, J. A. Pople, J. S. Binkley, *J. Chem. Phys.* **80** (1984) 3265.
- 35 S. L. Baughcum, Z. Smith, E. B. Wilson, R. W. Duerst, W. F. Rowe, Z. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 6296.
- 36 C. J. Seliskar, R. E. Hoffman, *Chem. Phys. Lett.* **43** (1976) 481.
- 37 Silmar A. do Monte e Hans Lischka, resultados não-publicados.

Capítulo 8

**Efeitos de solvente em
estados eletrônicos
excitados utilizando o
modelo contínuo de solvente
COSMO, em combinação com
o método CI multi-
referência com excitações
simples e duplas (MR-CISD)**

8.1 - Introdução

Os modelos contínuos de solvente constituem uma importante metodologia no que diz respeito ao estudo do processo de solvatação. Uma revisão geral dos diferentes tipos de modelos pode ser encontrada nos artigos de revisão recentes [1-4]. A grande maioria dos trabalhos se concentra no estudo do estado fundamental em combinação com os métodos SCF e teoria do funcional de densidade (DFT) (ver, por exemplo, referências [5-8]). Também estão descritas na literatura implementações envolvendo o uso de teoria de perturbação de segunda ordem (MP2) [9] e teoria de perturbação de segunda ordem acoplada ao método CASSCF, o chamado CASPT2 [10]. Foram desenvolvidas teorias de não-equilíbrio visando tratar as excitações eletrônicas verticais [11-14], e incorporadas aos métodos SCF multi-configuracional (MCSCF) [15-19] e interação de configurações (CI) [20].

O principal objetivo deste trabalho é descrever a primeira implementação do modelo contínuo de solvente chamado (COSMO) ‘Conductor-like Screening Model’ [6] nos subprogramas MCSCF e MR-CISD do programa COLUMBUS [21-23]. O COSMO tem-se mostrado bastante eficiente em cálculos envolvendo o estado fundamental (ver, por exemplo, a implementação do COSMO no código TURBOMOLE [8, 24]). Foi desenvolvida uma teoria de solvatação de não-equilíbrio no âmbito do modelo COSMO [14], a qual foi aplicada ao método semi-empírico AM1. O programa COLUMBUS é especializado em cálculos multi-referência, necessários, por exemplo, na descrição de estados excitados (ver, por exemplo, os cálculos no aldeído fórmico [25-27], acetileno [28] e aldeído malônico [29]). Um aspecto fundamental desta implementação se refere à combinação dos módulos COLUMBUS/COSMO com uma mínima interferência entre os mesmos. A potencialidade desta combinação é demonstrada com três exemplos (aldeído fórmico, acroleína e pirazina), nos quais são estudados os efeitos de solvente na excitação vertical de estados do tipo $n-\pi^*$ e $\pi-\pi^*$. Os estados $\pi-\pi^*$ são especialmente difíceis de calcular com um certo grau de confiabilidade, pois os mesmos requerem espaços de referência relativamente grandes e flexíveis [29,30]. Neste trabalho discutimos os resultados em fase gasosa e em solução (ou, de forma mais apropriada, num dielétrico).

8.2 - Teoria.

A teoria referente ao modelo COSMO, no que se refere aos aspectos relevantes à implementação no COLUMBUS, está descrita no Capítulo 6. Por consistir de um modelo puramente eletrostático, vale ressaltar que o mesmo não leva em conta interações de dispersão, como a de Pauli [31], as quais podem ser de grande importância na descrição da interação soluto-solvente, especialmente no que diz respeito ao deslocamento para o vermelho, que muitas moléculas apresentam em solventes pouco polares [32].

8.3 - Implementação

A conexão entre as rotinas do COSMO e os códigos MCSCF e MR-CISD do COLUMBUS é feita via a Equação 5.1 do Capítulo 6. O potencial eletrostático $\Phi^x(\mathbf{D})$, o qual é calculado com os métodos MCSCF ou MR-CISD, em todos os pontos da superfície (segmentos), é usado como *input* para a obtenção das cargas na superfície. Estas cargas superficiais são então incluídas na parte de um elétron do Hamiltoniano, e desta forma são automaticamente incluídas nos algoritmos iterativos utilizados na solução do MCSCF e do MR-CISD. As cargas (*screening charges*) são atualizadas a cada ciclo, até que uma solução auto-consistente, em termos destas, seja atingida. Procedimentos análogos foram descritos anteriormente, nas referências [6-8, 13, 33-34].

Para o estado fundamental (ou qualquer outro estado em equilíbrio com o contínuo), as seguintes etapas são executadas, nos programas MCSCF ou MR-CISD, respectivamente:

1. Etapas de inicialização:

- a. Leitura do arquivo de input do COSMO e inicialização das matrizes usadas nas rotinas do COSMO.
- b. Determinação das coordenadas dos segmentos da cavidade e cálculo da matriz de interação $\mathbf{A}$ (ver Equação 2 do Capítulo 6).

2. Internamente ao esquema de iteração químico-quântico:

- a. Cálculo do potencial eletrostático $\Phi^x(\mathbf{D}_0)$ nas coordenadas dos segmentos.
 - b. Cálculo das ‘screening charges’ de acordo com a Equação 5.1 do Capítulo 6.
 - c. Inserção destas no Hamiltoniano do soluto (como um potencial externo, de um elétron), repetição do cálculo das integrais atômicas de um elétron e transformação destas na base de orbitais moleculares (MO) para uso posterior no esquema iterativo do MCSCF ou do MR-CISD
 - d. Cálculo da energia dielétrica $E_{\text{diel}}^0 = 1/2 \sum_i q_i \Phi_i^x$
 - e. Cálculo da energia total mediante $E_{\text{tot}} = E_{\text{exp}} - E_{\text{diel}}^0$ (ver, por exemplo, ref. [9] e Capítulo 6).
 - f. Volta à etapa a), até a convergência.
3. **Finalização:** ‘outlying charge correction’, como descrito na ref. [35] e no Capítulo 6.

A energia E_{exp} é o valor esperado do operador Hamiltoniano para o soluto, incluindo as cargas como potencial externo e usando a função de onda corrente. No caso do método MCSCF (para a descrição do MCSCF ‘single-state’, ver referência [36], e para o formalismo MCSCF como uma média sobre os estados, ‘state-averaged’ MCSCF, ver referência [37]) as etapas 2a – 2e são seguidas imediatamente após a obtenção de um novo conjunto de OM’s. No caso dos cálculos MCSCF ‘state-averaged’, a matriz de densidade média é usada no cálculo do potencial eletrostático.

Para o método MR-CISD a situação é bem mais complicada. O método de diagonalização de Davidson, o qual utiliza uma representação, em termos de um subespaço, da matriz Hamiltoniana [38], é utilizado no cálculo dos autovetores e autovalores da matriz Hamiltoniana (Capítulo 4). Para maiores informações acerca da implementação e eficiência deste esquema no programa COLUMBUS, ver referência [39]. Na i -ésima iteração de Davidson o vetor $\mathbf{v}_i$, que corresponde à aproximação para o autovetor desejado, é formado como uma expansão em termos dos autovetores deste subespaço, e é acrescentada, à matriz Hamiltoniana no subespaço CI, $\mathbf{H}_{ij}^{\text{subsp}} = \mathbf{v}_i^t \mathbf{H}^{\text{CSF}} \mathbf{v}_j$, $j = 1 \dots i$, a linha i . $\mathbf{H}^{\text{CSF}}$ é a matriz Hamiltoniana na base de

‘configuration state functions’ (CSFs). Os detalhes desta metodologia estão descritos no Capítulo 4. A inserção das etapas 2a – 2e em cada ciclo de Davidson significa que as integrais de um elétron mudam a cada iteração, o que, conseqüentemente, implica na correção da matriz do subespaço $\mathbf{H}_{ij}^{\text{subsp}}$, a cada iteração de Davidson. Tal procedimento não requer tanta demanda computacional, em termos de operações numéricas, mas requer no que diz respeito a operações de input/output, uma vez que os vetores do subespaço são armazenados em disco. Portanto, decidimos utilizar um procedimento um pouco diferente. Neste as etapas 2a – 2e são calculadas no início, usando um conjunto inicial de autovetores referentes à função de onda CI (para os possíveis tipos de vetores que podem ser utilizados inicialmente, ver Capítulo 4). Em seguida faz-se um certo número (pequeno, até 4) de iterações no subespaço, mantendo as cargas constantes. Quando se atinge a dimensão máxima do subespaço, repete-se as etapas 2a – 2e e uma nova matriz, $\mathbf{H}_{ij}^{\text{subsp}}$, do subespaço, é completamente recalculada com base na aproximação corrente para o vetor CI. Em seguida executa-se um novo conjunto de iterações de Davidson, mantendo-se as cargas fixas. Este esquema é repetido até a convergência do CI e da energia dielétrica E_{diel} . Normalmente utiliza-se uma dimensão máxima de $n_{\text{root}} + 2$, onde n_{root} é o número da raiz a ser calculada.

As correções de extensividade são calculadas a posteriori através da aproximação de Davidson generalizada (denominada MR-CISD+Q) [40, 41]. A correção de extensividade é adicionada à energia final E_{tot} definida na etapa 2e após a correção da ‘outlying charge’.

O formalismo de não-equilíbrio mencionado anteriormente, para a solvatação do estado excitado, foi implementado apenas no método MR-CISD. O cálculo MCSCF que precede o cálculo CI, é feito utilizando-se uma média sobre os estados (state-averaging), e tem como objetivo a obtenção de OM’s otimizados, para serem usados nos cálculos MR-CISD, na etapa de transformação das integrais na base de orbitais atômicos para a base de OM’s. Os OM’s obtidos tanto do MCSCF em fase gasosa quanto do MCSCF-COSMO podem ser utilizados nos cálculos MR-CISD. A influência destas duas diferentes escolhas será discutida posteriormente em exemplos específicos. As modificações necessárias à inclusão do formalismo de não-equilíbrio no esquema (de equilíbrio) previamente descrito são simples. Como explicado na página 62 (Capítulo 6) as cargas $\mathbf{q}(n^2, \Delta)$ são calculadas a partir do potencial

eletrostático obtido utilizando-se a diferença entre as densidades (Δ), segundo a Equação 22 do Capítulo 6. As cargas totais são calculadas mediante esta equação, utilizando as cargas do estado fundamental corrigidas em relação ao erro das ‘outlying charges’. A energia dielétrica é calculada de acordo com

$$E_{\text{diel}}^{\text{ex}} = E_{\text{diel,corr}}^0 + E_{\text{diel}}^{\text{ex}}(\Delta) \quad (1)$$

onde $E_{\text{diel,corr}}^0$ é a energia dielétrica do estado fundamental, corrigida em relação às ‘outlying charges’

$$E_{\text{diel}}^{\text{ex}} = 1/2 \sum_i q_i \left(n^2, \Delta \right) \Phi_i^X(\Delta) \quad (2)$$

A energia total é $E_{\text{CI,tot}}^{\text{ex}} = E_{\text{CI}}^{\text{ex}} - E_{\text{diel}}^{\text{ex}}$ (ver Capítulo 6).

Excetuando-se estas modificações, o esquema iterativo de Davidson é exatamente o mesmo que no caso do estado fundamental. Após a convergência deste a correção para o erro das ‘outlying charges’ é feita, utilizando-se o potencial eletrostático $\Phi^X(\Delta)$ numa cavidade mais externa (ver Capítulo 6).

Além da energia dielétrica, a energia de solvatação ΔE_{solv} pode ser definida, para um dado estado, como a diferença entre as energias totais em solução e em fase gasosa:

$$\Delta E_{\text{solv}} = E_{\text{CI}}(\text{gas}) - E_{\text{CI,tot}}(\text{solução}) \quad (3)$$

O uso da simetria é de grande importância para uma maior aplicabilidade do cálculo CI. Portanto, um esquema simples, porém eficiente, para o tratamento da simetria, foi incluído nas rotinas do COSMO. Nos cálculos sem o uso de simetria o algoritmo para a seleção dos pontos da superfície é tal que apenas os pontos simetricamente não-equivalentes são escolhidos, para a descrição de toda a superfície. Sendo assim, este conjunto de pontos não pode ser usado diretamente. Para resolver este problema, constroem-se apenas os pontos simetricamente não-equivalentes contidos numa região pré-definida do espaço (a qual depende do grupo pontual), e os restantes são obtidos a partir destes, via operações de simetria. Apenas os grupos Abelianos foram considerados. Este conjunto de pontos pode ser usado diretamente no cálculo das integrais de um elétron sobre as funções de base adaptadas à simetria.

Para maiores detalhes, ver Capítulo 6. Devido à esta redução aos pontos simetricamente não-equivalentes, o conjunto de pontos na superfície, obtidos com e sem uso de simetria não são exatamente os mesmos, de modo que as energias dielétricas diferem um pouco. Contudo, estas diferenças são desprezíveis (da ordem de 10^{-3} eV).

8.4- Detalhes computacionais.

Primeiramente foram feitas otimizações de geometria, para o estado fundamental, com o método DFT/B3LYP [42-44], em fase gasosa e em solução, para as moléculas investigadas. Para os cálculos em solução utilizamos o método COSMO [6-8]. No caso do formaldeído a base TZVP [45, 46] foi utilizada, enquanto que para as outras moléculas utilizamos a base TZP [45, 46]. Todos os cálculos DFT foram feitos utilizando-se o programa TURBOMOLE [8].

De posse destas geometrias, foram efetuados cálculos MR-CISD [47], MR-CISD+Q [40, 41], MR-AQCC [48, 49] e MR-AQCC-LRT [50], para o estado fundamental e para os estados excitados das moléculas estudadas neste trabalho. A primeira etapa consiste de um cálculo MCSCF ‘*state-averaged*’ [37], no qual todos os estados em questão possuem os mesmos pesos. Em seguida descreveremos o espaço ativo considerado para cada molécula. Os orbitais MCSCF são então utilizados nos cálculos MR-CISD e MR-AQCC subsequentes. A expansão final da função de onda, para os cálculos MR-CISD e MR-AQCC, consiste das CSFs de referência mais as CSFs obtidas mediante excitações simples e duplas destas em todos os orbitais virtuais. A menos que seja especificado de outra forma, utilizamos apenas as configurações de referência que possuam a mesma simetria do estado a ser calculado, juntamente com a restrição do espaço interativo (ver Capítulo 3 e referência [51]), na construção da expansão CI. Em alguns casos todas as simetrias do grupo pontual foram escolhidas, para as CSFs de referência, e a restrição do espaço interativo foi removida. Estes cálculos são especificados adicionando-se ‘-f’ ao nome do espaço de referência. Em todos os cálculos pós-MCSCF os orbitais de caroço são mantidos ‘congelados’. Quando não houver menção contrária, os orbitais MCSCF obtidos do cálculo em fase gasosa é que são os orbitais utilizados nos cálculos MR-CISD. O programa COLUMBUS [21, 22, 23] foi utilizado em todos os cálculos MR-CISD, MR-

CISD+Q e MR-AQCC-LRT. As integrais atômicas foram calculadas utilizando-se o programa DALTON [52].

8.4.1 - Formaldeído

Neste caso o espaço ativo (CAS(6,4)) usado nos cálculos CASSCF consiste de seis elétrons distribuídos entre os orbitais $\sigma(5a_1)$, $\pi(1b_1)$, $n(2b_2)$ e $\pi^*(2b_1)$. Neste caso foram estudados o estado fundamental (1^1A_1) e o primeiro estado excitado, 1^1A_2 ($n-\pi^*$). Os orbitais $1-4a_1$ e $1b_2$ foram mantidos duplamente ocupados. O mesmo CAS(6,4) foi utilizado nos cálculos MR-CISD e MR-CISD+Q, mantendo-se os orbitais de caroço ($1-2a_1$) ‘congelados’ (aproximação *frozen core*), isto é, duplamente ocupados em todas as CSFs. A base utilizada nos cálculos consiste dos orbitais atômicos naturais (ANOs) de Widmark *et al* [53], com as contrações [3s,2p,1d] para o C, O e [2s] para o H. Foram utilizados os seguintes solventes (dielétricos) nestes cálculos: hexano ($\epsilon = 1,92$ e $n=1,37$), clorofórmio ($\epsilon = 4,9$ e $n = 1,45$), acetonitrila ($\epsilon = 35,69$ e $n = 1,34$) e água ($\epsilon = 78,39$ e $n = 1,33$).

8.4.2 – Acroleína

Os cálculos MCSCF foram feitos mediante um esquema de orbitais RAS (restricted active orbitals), CAS e auxiliares (AUX). O RAS consiste dos orbitais $9-13a'$ ($n(13a')$, $\sigma(9-12a')$ e $1a''$ (π_1)), o CAS dos $2a''-6a''$ ($2a''$, $3a''$ e $4a''$ são designados como π_2 , π_3^* and π_4^* , respectivamente) e o AUX consiste dos orbitais $14-17a'$. Originalmente, o espaço RAS está duplamente ocupado e o AUX vazio. Então incluem-se excitações simples do $RAS \rightarrow (CAS + AUX)$, bem como do $CAS \rightarrow AUX$. O objetivo desta seleção é incluir tanto orbitais σ quanto π no espaço ativo ao mesmo tempo que se mantém o número de CSFs num limite razoável. Os quatro primeiro estados, i.e., S_0 ($1^1A'$), S_1 ($1^1A''(n-\pi_3^*)$), S_2 ($2^1A''(n-\pi_4^*)$) e S_3 ($2^1A'(\pi_2-\pi_3^*)$) foram calculados. Com base nestes orbitais MCSCF vários espaços de referência foram utilizados nos cálculos em fase gasosa, especialmente para o estado $\pi-\pi^*$, visando uma melhor descrição do mesmo. A primeira escolha consiste do CAS(5,6), no qual os cinco orbitais ativos incluem o par isolado do oxigênio ($13a'$) e os quatro orbitais $\pi(1-4a'')$. Os orbitais restantes ou são duplamente ocupados (RAS nos cálculos

MCSCF) ou virtuais (AUX e virtuais no MCSCF), nas CSFs de referência. Este espaço de referência é denominado *ref1*. A segunda escolha (*ref2*) consiste de um CAS(4,4) no espaço dos quatro orbitais π (1-4a"). Os orbitais do tipo RAS e AUX foram incluídos nos espaços de referência seguintes, levando às seguintes escolhas: *ref3*: RAS (12-13a')/CAS(4,4)/AUX(14a',5-6a") e *ref4* RAS(10-13a')/CAS(4,4)/AUX(14-17a',5a"). Novamente, apenas excitações simples do tipo RAS $\rightarrow$ (CAS+AUX) e CAS $\rightarrow$ AUX são permitidas. A base 6-31G* [54] foi utilizada na maioria dos casos. Além desta, as bases 6-311G** e 6-311+G** [55], as quais contêm funções difusas e de polarização nos hidrogênios, também foram utilizadas, nos cálculos com o CAS(5,6). No caso deste espaço de referência com a base 6-31G*, também foram feitos cálculos incluindo todas as simetrias (A' e A") nas configurações de referência e a restrição do espaço interativo foi removida (*ref1-f*).

Para os cálculos em solução utilizou-se o espaço de referência *ref1*, com as bases 6-31G* e 6-311+G**, e os solventes hexano, acetonitrila e água foram estudados.

8.4.3 – Pirazina

Para a pirazina foi utilizado o CAS(8,10), tanto nos cálculos MCSCF quanto nos cálculos MR-CISD, onde os 8 orbitais correspondem às combinações simétrica ($n_+(6a_g)$) e anti-simétrica ($n_-(5b_{1u})$) dos pares solitários nos átomos de nitrogênio mais os seis orbitais π ($\pi_1(1b_{3u})$, $\pi_2(1b_{2g})$, $\pi_3(1b_{1g})$, $\pi_4^*(2b_{3u})$, $\pi_5^*(1a_u)$ e $\pi_6^*(2b_{2g})$). A molécula está localizada no plano yz. Os três primeiros estados foram considerados, para a média sobre os estados feita no MCSCF. Este espaço de referência é denominado *ref1*. Também utilizamos um segundo espaço de referência (*ref2*) nos cálculos MR-CISD, no qual os orbitais n são tratados como orbitais RAS e os orbitais π como CAS. No caso do *ref2* apenas excitações simples RAS $\rightarrow$ CAS são incluídas na formação das CSFs de referência. Neste caso também foi utilizado um espaço de referência excluindo-se a restrição do espaço interativo, e todas as oito representações irredutíveis foram incluídas nas CSFs de referência (*ref2-f*). A base 6-31G* foi utilizada no caso dos espaços *ref1*, *ref2* e *ref2-f*, enquanto a base 6-311G** foi utilizada no *ref2*.

8.5 - Resultados e discussões

8.5.1 - Formaldeído

A geometria obtida em fase gasosa, com o método B3LYP/TZVP, está em boa concordância com a geometria experimental [56] (ver Tabela 8.1 e Figura 8.1). Como pode-se verificar a partir da Tabela 8.1, a distância CO aumenta com a polaridade do solvente, sendo a diferença entre os resultados em acetonitrila e em água praticamente desprezível. Por outro lado a distância de ligação CH diminui com o aumento da polaridade do solvente, com variações ligeiramente menores que no caso da ligação CO.

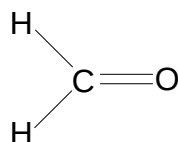


Figura 8.1: Estrutura do formaldeído

Tabela 8.1: Efeito do solvente (dielétrico) na geometria do aldeído fórmico, obtida com o método B3LYP/TZVP^a

	Fase gasosa	Hexano	Clorofórmio	Acetonitrila	Água
R_{CO} [Å]	1,201(1,208)	1,203	1,206	1,209	1,209
R_{CH} [Å]	1,108(1,116)	1,105	1,103	1,102	1,102
$\angle_{HCH}$ (°)	115,9(116,5)	116,2	116,4	116,6	116,6

^aOs valores experimentais [56] estão mostrados entre parênteses.

As energias de excitação vertical $n-\pi^*$ do aldeído fórmico, obtidas com as geometrias otimizadas em fase gasosa e em solução, são dadas nas Tabelas 8.2 e 8.3, respectivamente. A energia de excitação vertical calculada, em fase gasosa, é cerca de 0,36 eV maior que o valor experimental. Valores próximos foram obtidos por Menucci *et al.* [20], mediante cálculos MR-CI/6-31G**.

Para a obtenção de uma melhor concordância seria necessário o uso de espaços de referência maiores, bem como incluir melhores correções de extensividade que a correção de Davidson, como foi feito anteriormente em cálculos MR-AQCC-LRT [26]. Comparando-se a energia de excitação em fase gasosa com a energia de excitação em hexano pode-se observar uma diferença não-desprezível de $\approx 0,1$ eV. De acordo com a análise feita por Klamt [14], tais diferenças devem ser levadas em consideração ao compararmos energias de excitação em fase gasosa com energias de excitação em solventes de baixa polaridade.

O efeito do solvente, devido ao uso de geometrias otimizadas nos respectivos solventes, é pequeno, embora não desprezível (comparar as Tabelas 8.2 e 8.3). Para o hexano ocorre uma diminuição de 0,02 eV (resultados MR-CISD+Q), indo-se da geometria em fase gasosa para a geometria otimizada no solvente. No caso dos solventes mais polares (acetonitrila e água) os efeitos são maiores (0,04 eV) (resultados MR-CISD+Q). Tal tendência pode ser explicada levando-se em conta um maior efeito dos solventes mais polares na geometria, de modo que a otimização de geometria se torna mais importante para os solventes mais polares. O deslocamento para o azul calculado para a transição $n-\pi^*$ é de 0,19 eV (valores MR-CISD+Q, com geometrias otimizadas em fase gasosa e no respectivo solvente), indo-se da fase gasosa para a água.

Tabela 8.2: Energias totais (E_{total}) e energias de excitação vertical (ΔE) para o aldeído fórmico, usando a geometria otimizada em fase gasosa (ver Tabela 8.1).

Estados	E_{total} [u.a.] ^a		ΔE [eV]	
	MR-CISD	MR-CISD+Q	MR-CISD	MR-CISD+Q
Fase gasosa				
1^1A_1	0,197154	0,220281	–	–
$1^1A_2(n-\pi^*)$	0,042199	0,067703	4,22	4,15 (3,79) ^b
Hexano				
1^1A_1	0,199640	0,222754	–	–
$1^1A_2(n-\pi^*)$	0,040949	0,066680	4,32	4,25
Clorofórmio				
1^1A_1	0,202230	0,225395	–	–
$1^1A_2(n-\pi^*)$	0,040312	0,066421	4,41	4,33
Acetonitrila				
1^1A_1	0,204260	0,227510	–	–
$1^1A_2(n-\pi^*)$	0,040202	0,066733	4,46	4,37
Água				
1^1A_1	0,204464	0,227725	–	–
$1^1A_2(n-\pi^*)$	0,040209	0,066785	4,47	4,38

^aOs números são dados como $-(E_{\text{total}} + 114)$; ^bValor experimental [57]

Tabela 8.3: Energias totais (E_{total}) e energias de excitação vertical (ΔE) para o aldeído fórmico, usando as geometrias otimizadas nos respectivos solventes (ver Tabela 8.1)

Estados	E_{total} [u.a.] ^a		ΔE [eV]	
	MR-CISD	MR-CISD+Q	MR-CISD	MR-CISD+Q
Hexano				
1^1A_1	0,199690	0,222799	–	–
$1^1A_2(n-\pi^*)$	0,041612	0,067231	4,30	4,23
Clorofórmio				
1^1A_1	0,202430	0,225620	–	–
$1^1A_2(n-\pi^*)$	0,041872	0,066776	4,37	4,32
Acetonitrila				
1^1A_1	0,204656	0,227979	–	–
$1^1A_2(n-\pi^*)$	0,042654	0,068895	4,41	4,33
Água				
1^1A_1	0,204866	0,228201	–	–
$1^1A_2(n-\pi^*)$	0,042662	0,068950	4,41	4,33
Água^b				
1^1A_1	0,205049	0,228196	–	–
$1^1A_2(n-\pi^*)$	0,043076	0,068753	4,41	4,34

^aOs números são dados como $-(E_{\text{total}} + 114)$

^bUsando os orbitais MCSCF otimizados no solvente.

A maioria dos cálculos mostrados nas Tabelas 8.2 e 8.3 foram efetuados utilizando-se OM's obtidos a partir do cálculo MCSCF em fase gasosa. As últimas linhas mostram o efeito dos orbitais otimizados no solvente (água, uma vez que é

esperado que neste o efeito seja maior). O uso destes OM's 'polarizados' no campo de reação tem um efeito final pequeno, na energia de excitação vertical. O mesmo ocorre para as outras moléculas estudadas neste trabalho.

Contudo, é de se esperar que nos casos onde o efeito do solvente nas geometrias do estado fundamental seja mais pronunciado a escolha dos orbitais polarizados seja mais importante.

O valor experimental do deslocamento para o azul (em água) da energia de excitação $n-\pi^*$ do aldeído fórmico (monomérico) não é conhecido, devido à formação de oligômeros. Contudo, é bem provável que este valor esteja entre 0,07 e 0,23 eV, os quais correspondem aos respectivos deslocamentos para o azul do aldeído fórmico oligomérico e da acetona, respectivamente [13]. Há uma diversidade de artigos na literatura a respeito do deslocamento para o azul da excitação $n-\pi^*$ do aldeído fórmico. Aguilar *et al* obtiveram um valor de 0,15 eV, utilizando o modelo PCM incluído no método CISD [13], e Mennucci *et al.* [20] obtiveram 0,12 eV com o método MR-CI/6-31G** empregando uma formulação do modelo contínuo em termos de uma equação integral (*integral equation formalism*, IEF). Yoshida e Kato [58] obtiveram 0,20 eV, empregando a versão SCF da metodologia de Ornstein-Zernike, e Naka *et al* obtiveram 0,25 eV utilizando o método RISM-SCF [59]. Mikkelsen *et al.* obtiveram um valor de apenas 0,07 eV, usando o campo de reação auto-consistente em cálculos MCSCF [60]. Em cálculos QM/MM, Dupuis e colaboradores [61] obtiveram um intervalo de 0,12 – 0,31 eV, onde o valor específico para a energia de excitação depende do grau de solvatação. Canuto e Coutinho [62] obtiveram 0,27 eV (em cálculos QM/MM, *i.e.*, INDO/S/Monte Carlo) e Thompson [63] obteve 0,14 eV para o valor do deslocamento para o azul. Aguilar *et al.* [64] obtiveram um valor de 0,18 eV utilizando a aproximação de um campo de reação médio para o solvente. Embora tenham sido utilizados métodos bastante variados, a maioria dos valores obtidos possuem boa concordância entre si. O nosso valor de 0,19 eV também possui boa concordância com estes resultados anteriores.

A excitação ao estado $n-\pi^*$ leva a um decréscimo do momento de dipolo [13,20], o qual pode ser correlacionado, em um modelo simplificado, com o deslocamento obtido para o azul. Pode-se observar esta diminuição a partir da Tabela 8.4, a qual mostra os momentos de dipolo obtidos para o estado fundamental e para o estado excitado. O momento de dipolo obtido para o estado fundamental (2,44 D)

possui boa concordância com o valor experimental de 2,33 D [65]. Mennucci *et al* obtiveram 2,36 D e 1,55 D para os momentos de dipolo do estado fundamental e do estado $n-\pi^*$, com o método MR-CI/6-31G** [20]. O nosso valor obtido para o estado excitado é de 1,28 D. Quando comparados com os valores em fase gasosa, os momentos de dipolo de ambos os estados aumentam com a solvatação. Os nossos valores obtidos para a água (ver Tabela 8.4) possuem boa concordância com os valores de 2,80 e 1,74 D obtidos por Aguilar *et al.* [13], mediante cálculos CISD. Os momentos de dipolo, obtidos utilizando-se os orbitais MCSCF provenientes dos cálculos no respectivo solvente (água) são dados nas duas últimas linhas da Tabela 8.4. Como é de se esperar, propriedades de primeira ordem, como o momento de dipolo, devem ser mais sensíveis à escolha dos orbitais, em comparação com a energia de excitação.

Tabela 8.4: Momentos de dipolo (μ) do aldeído fórmico, utilizando a geometria otimizada em fase gasosa e o método MR-CISD.

Estados	μ [D]
Fase gasosa	
1^1A_1	2,44 (2,33) ^a
$1^1A_2(n-\pi^*)$	1,28
Hexano	
1^1A_1	2,62
$1^1A_2(n-\pi^*)$	1,36
Clorofórmio	
1^1A_1	2,81
$1^1A_2(n-\pi^*)$	1,51
Acetonitrila	
1^1A_1	2,96
$1^1A_2(n-\pi^*)$	1,65
Água	
1^1A_1	2,98
$1^1A_2(n-\pi^*)$	1,66
Água^b	
1^1A_1	3,05
$1^1A_2(n-\pi^*)$	1,76

^a Exp. [65]

As energias dielétrica e de solvatação, do aldeído fórmico, são dadas na Tabela 8.5. A energia de solvatação (ΔE_{solv}) é definida de acordo com a equação (3), na qual as energias totais são obtidas utilizando-se as geometrias otimizadas do estado fundamental, para cada solvente. A energia de solvatação do estado fundamental é bem maior, em valor absoluto, que a do estado $n-\pi^*$. Se compararmos as diferenças

de energia para a mesma geometria (ver Tabela 8.2), vemos que a energia de solvatação do estado $n-\pi^*$ é sempre ligeiramente positiva, *i.e.*, a solvatação fora do equilíbrio leva a um aumento da energia total em comparação com a energia na fase gasosa. O mesmo acontece para o estado $n-\pi^*$ da acroleína. Esta desestabilização resulta de uma interação desfavorável entre as cargas (screening charges) ‘congeladas’ do estado fundamental com a densidade eletrônica do estado excitado. Por outro lado, se o mesmo cálculo é feito em condições de equilíbrio, a energia do estado $n-\pi^*$, em solução, se torna menor que a energia deste estado em fase gasosa. Este aumento da energia do estado $n-\pi^*$ difere qualitativamente dos resultados obtidos por Menucci *et al.* [20], nos quais as energias totais em solução são sempre menores que as energias em fase gasosa, mesmo para cálculos fora do equilíbrio.

Tabela 8.5: Energias dielétricas (E_{diel}) e de solvatação (ΔE_{solv}) (MR-CISD+Q) do aldeído fórmico, obtidas com as geometries otimizadas nos respectivos solventes.

Estados	E_{diel} [u.a.]	ΔE_{solv} [eV]
Hexano		
1^1A_1	-0,002671	0,0685
$1^1A_2(n-\pi^*)$	-0,004393	0,0128
Clorofórmio		
1^1A_1	-0,005858	0,1453
$1^1A_2(n-\pi^*)$	-0,007869	0,0252
Acetonitrila		
1^1A_1	-0,008659	-0,2095
$1^1A_2(n-\pi^*)$	-0,010343	-0,0324
Água		
1^1A_1	-0,008947	-0,2155
$1^1A_2(n-\pi^*)$	-0,010579	-0,0339
Água ^a		
1^1A_1	-0,009342	-0,2154
$1^1A_2(n-\pi^*)$	-0,010953	-0,0286

^aUsando-se os orbitais MCSCF otimizados no solvente.

8.5.2 - Acroleína

A metodologia B3LYP/TZP resulta numa geometria, em fase gasosa, em boa concordância com a geometria experimental [66] (valores calculados: $R_{C-C} = 1,473 \text{ \AA}$, $R_{C=C} = 1,333 \text{ \AA}$, $R_{C=O} = 1,210 \text{ \AA}$; exp.: $R_{C-C} = 1,470 \text{ \AA}$, $R_{C=C} = 1,345 \text{ \AA}$, $R_{C=O} = 1,219 \text{ \AA}$, ver Figura 8.2 e Tabela 8.6). A ligação dupla CO aumenta de $0,01 \text{ \AA}$, do hexano para a acetonitrila. Da acetonitrila para a água praticamente não há mudança. A ligação C-C decresce da mesma quantidade, enquanto a ligação C=C aumenta de apenas $0.001 \text{ \AA}$ da fase gasosa para a água. Estes resultados podem ser explicados, de maneira simplificada, em termos da teoria de ligação de valência, na qual a estrutura de ressonância iônica contendo uma carga positiva no carbono terminal e uma carga negativa no átomo de oxigênio é estabilizada com o aumento da polaridade do solvente.

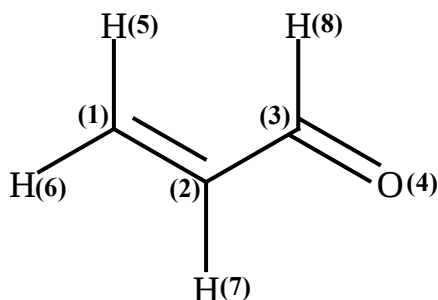


Figura 8.2: Numeração dos átomos e estrutura da acroleína.

Tabela 8.6: Efeito do solvente na geometria da acroleína, com o método B3LYP/TZP^a

	Fase gasosa	Hexano	Acetonitrila	Água
R_{C2C3} [Å]	1,473(1,470)	1,471	1,463	1,463
R_{C1C2} [Å]	1,333(1,345)	1,333	1,334	1,334
R_{C3O4} [Å]	1,210(1,219)	1,212	1,220	1,220
R_{C2H7} [Å]	1,085(1,084)	1,084	1,083	1,083
R_{C3H8} [Å]	1,111(1,108)	1,109	1,104	1,104
R_{C1H5} [Å]	1,086(1,086)	1,085	1,084	1,084
R_{C1H6} [Å]	1,083(1,086)	1,082	1,081	1,081
$\angle_{H5C1C2}$ (°)	121,1(120,0)	121,1	121,1	121,1
$\angle_{H6C1C2}$ (°)	122,2(121,5)	122,1	121,9	121,9
$\angle_{C1C2C3}$ (°)	121,1(119,8)	120,9	120,5	120,4
$\angle_{C1C2H7}$ (°)	122,3(122,8)	122,3	122,2	122,2
$\angle_{C1C2O4}$ (°)	124,3(123,3)	124,3	124,3	124,3
$\angle_{C1C2H6}$ (°)	114,8(115,1)	114,9	115,3	115,3

^aOs valores experimentais, obtidos a partir da ref. [66], são dados entre parênteses.

As energias de excitação vertical, bem como as forças do oscilador relativos às transições para os estados $n-\pi_3^*$ e $\pi-\pi^*$ da acroleína, obtidas com a geometria otimizada em fase gasosa, estão mostradas na Tabela 8.7. O estado $n-\pi_3^*$ é bem descrito por nossos cálculos, sendo 3,85 eV o nosso melhor valor (MR-CISD+Q com *ref1-f*), o qual possui boa concordância com o valor experimental de 3,75 eV [67], e com o valor 3,69 eV obtido com o método CASPT2 [32]. O estado $\pi-\pi^*$ é bem mais difícil de ser descrito, como podemos observar a partir das correções de extensividade, as quais são relativamente grandes. Uma análise mais detalhada da função de onda MR-CISD final indica um caráter multi-referência bastante pronunciado, com um peso de $\approx 42\%$ da configuração $\dots\pi_1^2\pi_2^1\pi_3^1$ e $\approx 30\%$ da

configuração $\dots\pi_1^1\pi_2^1\pi_3^2$. Além disso, o ‘overlap’ entre a função de onda deste estado e a função de onda de referência é de apenas 0.67, embora as CSFs mais importantes da função de onda MR-CISD tenham sido incluídas no conjunto das CSFs de referência. Isto significa que há uma grande relaxação dos coeficientes da expansão CI no que diz respeito às configurações de referência, com relação à função de onda CASSCF. Portanto, testamos vários outros espaços de referência, visando uma melhor descrição do estado π - π^* em fase gasosa. Além disso, também testamos outras funções de base, incluindo bases contendo funções difusas.

Tabela 8. 7: Energias totais e energias de excitação para a acroleína em fase gasosa.

Estados	SR	E_{total} [u.a.] ^a			ΔE [eV]		
		MR-CISD	MR-CISD+Q	MR-AQCC-LRT	MR-CISD	MR-CISD+Q	MR-AQCC-LRT
$1^1A'$	<i>ref1</i> ^b	,273012	,339285	–	–	–	–
$1^1A''(n-\pi_3^*)$		,133802	,193796	–	$3,79[8 \times 10^{-6}]^e$	3,96	–
$2^1A''(n-\pi_4^*)$		,009613	,069970	–	$7,17[5 \times 10^{-4}]^e$	7,33	–
$2^1A'(\pi-\pi^*)$		-,012081	,067852	–	$7,76[0,311]^e$	7,39	–
$1^1A'$	<i>ref1</i> ^c	,373726	,448519	–	–	–	–
$2^1A'(\pi-\pi^*)$		,090327	,178808	–	7,71	7,34	–
$1^1A'$	<i>ref1</i> ^d	,386755	,457072	–	–	–	–
$1^1A''(n-\pi_3^*)$		,245068	,314360	–	3,85	3,88	–
$2^1A'(\pi-\pi^*)$		,106151	,193322	–	7,64	7,18	–
$1^1A'$	<i>ref1-f</i> ^b	,274847	,342407	–	–	–	–
$1^1A''(n-\pi_3^*)$		,137225	,201011	–	3,74	$3,85(3,75)^f$	–
$2^1A''(n-\pi_4^*)$		,013508	,078395	–	7,11	7,18	–
$2^1A'(\pi-\pi^*)$		-,009427	,073241	–	7,74	7,32	–
$1^1A'$	<i>ref2</i> ^b	,272746	,338935	0,343741	–	–	–
$2^1A'(\pi-\pi^*)$		-,012469	,066916	0,077356	7,76	7,40	7,25
$1^1A'$	<i>ref3</i> ^b	,287640	,346151	–	–	–	–
$2^1A'(\pi-\pi^*)$		,011696	,081403	–	7,51	7,20	–
$1^1A'$	<i>ref4</i> ^b	,300519	,351036	–	–	–	–
$2^1A'(\pi-\pi^*)$		,028967	,088179	–	7,39	$7,15(6,41)^f$	–

^a Os números são dados como $-(E_{\text{total}} + 191)$ ^b 6-31G* ^c 6-311G**; ^d 6-311+G**

^e Forças de oscilador calculadas; ^f Exp. [67]

Os valores da energia de excitação para o estado $\pi-\pi^*$, obtidos com o *ref2/6-31G** (CAS(4,4)) diminuem de 7,76 eV (MR-CISD) para 7,40 eV (MR-CISD+Q) e para 7,25 eV (com MR-AQCC). Como é de se esperar, a inclusão do orbital n no CAS tem muito pouca influência na energia de excitação do estado $\pi-\pi^*$ (compare os resultados *ref1* (CAS(5,6)) com *ref2* (CAS(4,4))). A inclusão dos orbitais σ (os quais são duplamente ocupados nas CSFs de referência) no RAS, juntamente com os orbitais auxiliares (AUX) σ e π (*ref3* and *ref4*) diminui ainda mais a energia de excitação. Do *ref2* ao *ref3* há uma diminuição de 0,20 eV e do *ref3* ao *ref4* de 0,05 eV (valores MR-CISD+Q). O efeito da remoção da restrição do espaço interativo, em conjunto com a inclusão de todas as simetrias, nas configurações de referência, reduz a energia de excitação de 7,39 eV (MR-CISD+Q, *ref1*) para 7,32 eV (MR-CISD+Q, *ref1-f*). O conjunto de base também possui um efeito importante. As bases 6-311G**, 6-311+G* e 6-311+G** levam a reduções de 0,05 eV, 0,28 eV e 0,21 eV (valores *ref1*/MR-CISD+Q), respectivamente, em relação à base 6-31G*. Estes números demonstram a importância de funções difusas na descrição do estado $\pi-\pi^*$, embora este estado seja tipicamente de valência, como observado a partir dos valores esperados de z^2 ($\langle z^2 \rangle$, onde o eixo z é perpendicular ao plano da molécula). Vale ressaltar que os efeitos relevantes, *i.e.*, o efeito da base (0,21 eV), o da extensão do espaço de referência (0,25 eV), o da inclusão de todas as simetrias de referência/remoção da restrição do espaço interativo (0,07 eV) e o da correção de extensividade via MR-AQCC-LRT (0,15 eV), se aplicados em conjunto, podem levar a uma redução considerável do valor de 7,39 eV, obtido com *ref1/6-31G**. Isso certamente diminuiria a discrepância entre este valor calculado e o valor experimental de 6,41 eV [67], para a energia de excitação $\pi-\pi^*$.

Há poucos cálculos na literatura a respeito da energia de excitação vertical da acroleína. Morokuma obteve um valor de 7,86 eV [68]. Valenta e Grein [69] obtiveram um valor de 7,53 eV para a energia de excitação do estado $\pi-\pi^*$, utilizando o método MRD-CI e a base contraída de Dunning, com (9s5p/4s2p) para o C e O, e (4s/2s) para o H. Davidson e Nitzsche [70] obtiveram um valor próximo, de 7,52 eV, usando um cálculo CISD com orbitais π e π^* ortogonalizados (simetricamente) e obtidos a partir de um cálculo SCF não-ortogonal. As melhores estimativas para esta energia de excitação foram obtidas com o método CASPT2 (6,94 eV) e CASPT2 *multi-state*, MSCASPT2

(6,10 eV), com a base de orbitais naturais atômicos ANO-L incluindo funções difusas [71].

As energias de excitação vertical da acroleína em vários solventes estão mostradas na Tabela 8.8 (usando a geometria otimizada em fase gasosa) e na Tabela 8.9 (usando as geometrias otimizadas nos respectivos solventes). As geometrias têm apenas um pequeno efeito nas energias de excitação vertical. Obtém-se, por exemplo, decréscimos de 0,08 eV e 0,03 eV nas energias de excitação dos estados $n-\pi_3^*$ e $\pi-\pi^*$, respectivamente, mudando-se da geometria otimizada em fase gasosa para a geometria otimizada em água (compare os valores *ref1*/MR-CISD+Q em água, da Tabela 8.9, com os correspondentes da Tabela 8.8). Não é de se esperar uma concordância quantitativa entre as energias de excitação calculadas e as obtidas experimentalmente, uma vez que o espaço de referência CAS (5,6) não é flexível o bastante para uma descrição completamente satisfatória do estado $\pi-\pi^*$. Portanto, nos concentraremos na comparação entre os efeitos solvatocrômicos calculados e os obtidos experimentalmente. O estado $n-\pi_3^*$ sofre um deslocamento de 0,04 eV para o vermelho, em hexano, e um deslocamento de 0,19 eV para o azul, em água (comparar o valor experimental em fase gasosa dado na Tabela 8.7 com o valor experimental em hexano dado na Tabela 8.9). Os deslocamentos podem ser obtidos através da diferença entre as energias de solvatação dos estados excitado e fundamental (ver Tabela 8.11). Nesta tabela também são dadas as energias dielétricas para cada um dos estados. Os valores calculados para os deslocamentos solvatocrômicos (para o azul) do estado $n-\pi_3^*$ em hexano e água são 0,10 e 0,21 eV, respectivamente (valores *ref1*/MR-CISD+Q com a base 6-311+G**). Assim, obtivemos um deslocamento para o azul no caso do hexano, em contraste com o pequeno deslocamento (de 0,04 eV) para o vermelho obtido experimentalmente. Essa discordância provavelmente deve-se à ausência de interações de dispersão no modelo COSMO. Para a água há uma boa concordância entre o nosso valor (de 0,21 eV) e o valor experimental (de 0,19 eV). No caso da excitação $\pi-\pi^*$ os valores experimentais dos deslocamentos (para o vermelho) são de 0,45 eV (hexano) e 0,51 eV (água) (ver Tabelas 8.7 e 8.9). Os valores correspondentes calculados são 0,24 eV (hexano) e 0,43 eV (água). O deslocamento experimental razoavelmente grande é reproduzido apenas parcialmente (especialmente no caso do hexano) por nossos cálculos, novamente provavelmente devido à falta de

dispersão, inerente ao modelo. Para a água há uma boa concordância. A formação de ligações de hidrogênio também parece ser importante para a descrição deste deslocamento para o vermelho, no caso de carbonilas conjugadas em água [68]. Apenas três trabalhos relativos ao efeito de solvente na acroleína foram encontrados na literatura. O primeiro faz uso do modelo (RISM)-SCF (*reference interaction site model*-SCF [72]). O valor obtido para o deslocamento (para o azul) em água, da excitação $n-\pi_3^*$, é de 0,19 eV, em boa concordância com o nosso valor de 0,21 eV. No segundo trabalho M. E. Martín *et al.* [32] obtiveram um deslocamento de 0,25 eV para a energia de excitação $n-\pi_3^*$, empregando um modelo QM/MM, o qual trata o soluto através de teoria de perturbação multi-referência, e a interação soluto/solvente é descrita por um modelo eletrostático incorporado em cálculos de dinâmica molecular.

No terceiro trabalho foi utilizado o modelo PCM (*polarizable continuum model*) em combinação com o CASPT2 e teoria do funcional de densidade dependente do tempo (TDDFT), com e sem a inclusão explícita do solvente (duas moléculas de água) [71]. Os autores obtiveram, para a excitação $n-\pi_3^*$, deslocamentos de +0,43 eV e +0,33 eV (o sinal positivo significa deslocamento para o azul), utilizando o CASPT2, com e sem a inclusão explícita do solvente, respectivamente (isto é, PCM e PCM + 2H₂O). Para o método TDDFT/PCM e TDDFT/PCM + 2H₂O os valores obtidos foram, respectivamente, +0,20 eV e +0,39 eV. Como era de se esperar, as melhores concordâncias com o nosso valor de 0,21 eV são obtidas para os casos em que o solvente não é incluído explicitamente. No caso da excitação $\pi-\pi^*$, estes autores obtiveram valores de -0,10 eV e -0,22 eV, para os métodos CASPT2/PCM e TDDFT/PCM, respectivamente. No caso deste estado o solvente não foi incluído explicitamente. Estes valores são bem menores que o valor de -0,43 eV obtido no presente trabalho.

Tabela 8.8.: Energias totais e energias de excitação vertical da acroleína, calculados com a geometria otimizada em fase gasosa e com o espaço de referência *ref1/6-31G**.

Estados	E_{total} [u.a.] ^a		ΔE [eV]	
	MR-CISD	MR-CISD+Q	MR-CISD	MR-CISD+Q
Hexano				
$1^1A'$	0,275789	0,342014	–	–
$1^1A''(n-\pi_3^*)$	0,132886	0,192882	3,89	4,06
$2^1A'(\pi-\pi^*)$	-0,003558	0,079457	7,60	7,14
Água				
$1^1A'$	0,280905	0,347230	–	–
$1^1A''(n-\pi_3^*)$	0,132497	0,192836	4,04	4,20
$2^1A'(\pi-\pi^*)$	0,005787	0,090698	7,49	6,98

^aOs número são dados como $-(E_{\text{total}} + 191)$

Tabela 8.9: Energias totais e energias de excitação vertical da acroleína usando as geometrias otimizadas nos respectivos solventes e o espaço de referência *ref1*.

Estados	Base	E_{total} [u.a.] ^a		ΔE [eV]		
		MR-CISD	MR-CISD+Q	MR-CISD	MR-CISD+Q	Exp.
Hexano						
1 ¹ A'	6-31G*	0,275915	0,342118	–	–	–
1 ¹ A''(n–π ₃ *)		0,133821	0,193711	3,87	4,04	–
2 ¹ A' (π–π*)		-0,003048	0,079568	7,59	7,14	–
Acetonitrila						
1 ¹ A'		0,281194	0,347476	–	–	–
1 ¹ A''(n–π ₃ *)		0,136260	0,196153	3,94	4,12	–
2 ¹ A' (π–π*)		0,007939	0,091773	7,44	6,96	–
Água						
1 ¹ A'		0,281415	0,347708	–	–	–
1 ¹ A''(n–π ₃ *)	0,136330	0,196240	3,95	4,12	–	
2 ¹ A' (π–π*)	0,008227	0,092114	7,43	6,95	–	
Hexano						
1 ¹ A'	6-311+G**	,38968739	,460047	–	–	–
1 ¹ A''(n–π ₃ *)		,2446395	,313889	3,95	3,98	3,71 ^b
2 ¹ A' (π–π*)		,1157666	,2048513	7,45	6,94	5,96 ^b
Acetonitrila						
1 ¹ A'		,3949562	,465675	–	–	–
1 ¹ A''(n–π ₃ *)		,2461761	,315536	4,05	4,08	–
2 ¹ A' (π–π*)		,12689237	,217417	7,29	6,75	–
Água						
1 ¹ A,		,3951856	,465926	–	–	–
1 ¹ A''(n–π ₃ *)	,2462173	,3156000	4,05	4,09	3,94 ^c	
2 ¹ A' (π–π*)	,12718841	,2177749	7,29	6,75	5,90 ^d	

^a Os números são dados como $-(E_{\text{total}} + 191)$ ^b ref. [73] ^c ref. [74] ^d ref. [75]

A diminuição do momento de dipolo para o estado $n-\pi^*$, e o aumento para o estado $\pi-\pi^*$ (ver Tabela 8.10) ilustram os deslocamentos obtidos para o azul e para o vermelho, respectivamente. A contribuição da estrutura dipolar de valência, discutida em conexão com as mudanças de geometria nos solventes, leva a uma maior estabilização do estado $\pi-\pi^*$, em comparação com o estado $n-\pi^*$, indo-se do hexano para a água. O primeiro sofre uma estabilização de 0,35 eV, enquanto que o último se estabiliza apenas 0,05 eV (ver Tabela 8.9). A importância da conjugação na estabilidade do estado $\pi-\pi^*$ foi ressaltada por Morukuma *et al.* [76].

Tabela 8.10: Momentos de dipolo (μ) da acroleína, calculados com a geometria otimizada em fase gasosa e com o método MR-CISD/CAS(5,6)/ 6-311+G**

Estado	μ [D]
Fase gasosa	
$1^1A'$	3,09
$1^1A''(n-\pi_3^*)$	0,85
$2^1A'(\pi-\pi^*)$	5,67
Hexano	
$1^1A'$	3,36
$1^1A''(n-\pi_3^*)$	0,90
$2^1A'(\pi-\pi^*)$	6,69
Acetonitrila	
$1^1A'$	3,93
$1^1A''(n-\pi_3^*)$	1,31
$2^1A'(\pi-\pi^*)$	7,49
Água	
$1^1A'$	3,96
$1^1A''(n-\pi_3^*)$	1,33
$2^1A'(\pi-\pi^*)$	7,51

As energias dielétrica e de solvatação são dadas na Tabela 8.11. Podemos observar que as energias de solvatação do estado $\pi-\pi^*$ são bem maiores, em valor absoluto, que as outras. O estado $n-\pi_3^*$ possui as menores energias de solvatação, tendo um valor positivo apenas em hexano, em contraste com todos os outros valores, que são negativos.

Tabela 8.11: Energias dielétricas (E_{diel}) e energias de solvatação (ΔE_{solv}) da acroleína, com o método MR-CISD+Q, usando as geometrias otimizadas nos respectivos solventes e o método CAS(5,6)/6-311+G**.

Estados	E_{diel} [u.a.]	ΔE_{solv} [eV]
Hexano		
$1^1A'$	-0,003086	-0,0810
$1^1A''(n-\pi_3^*)$	-0,005031	0,0128
$2^1A'(\pi-\pi^*)$	-0,006093	-0,3137
Acetonitrila		
$1^1A'$	-0,009764	-0,2341
$1^1A''(n-\pi_3^*)$	-0,011705	-0,0320
$2^1A'(\pi_2-\pi_3^*)$	-0,012829	-0,6556
Água		
$1^1A'$	-0,010087	-0,2409
$1^1A''(n-\pi_3^*)$	-0,011969	-0,0337
$2^1A'(\pi-\pi^*)$	-0,013051	-0,6654

8.5.3 – Pirazina

A geometria calculada (B3LYP/TZP) em fase gasosa possui excelente concordância com a geometria experimental [77] (ver Figura 8.3 e Tabela 8.12). O efeito de solvente na geometria da pirazina é praticamente desprezível, ocorrendo mudanças de no máximo 0,001Å nas distâncias de ligação e de no máximo 0,3° nos ângulos.

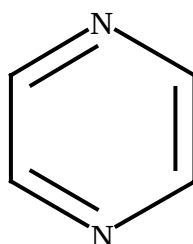


Figura 8.3: Estrutura da pirazina.

Tabela 8.12: Efeito do solvente na geometria da pirazina, usando o método B3LYP/TZP^a.

	Fase gasosa	Isooctano	Acetonitrila	Água
R_{CH} [Å]	1,085(1,083)	1,084	1,083	1,083
R_{CN} [Å]	1,333(1,338)	1,334	1,335	1,335
R_{CC} [Å]	1,392(1,397)	1,392	1,391	1,391
$\angle_{CNC}$ (°)	116,1(115,7)	116,2	116,4	116,5
$\angle_{CCH}$ (°)	120,9(120,0)	120,9	120,7	120,7

^aOs valores experimentais [77] são dados em parênteses.

Os cinco primeiros estados foram estudados, em fase gasosa, usando o *ref1/6-31G** (Tabela 8.13). Além do estado fundamental, estes consistem do estado $\pi-\pi^*$ mais os três estados resultantes das excitações partindo dos orbitais correspondentes às combinações simétrica e anti-simétrica dos pares solitários para os orbitais π^* . No caso dos demais cálculos apenas as duas excitações mais baixas ($n_+-\pi_4^*$ e $\pi-\pi^*$) foram consideradas. O

estado π - π^* possui um caráter multi-referência bastante pronunciado. A configuração $\dots\pi_3^1\pi_4^1$ tem um peso de $\approx 54\%$ e a próxima configuração mais importante $\dots\pi_2^1\pi_5^1$ possui uma contribuição de $\approx 16\%$ na função de onda MR-CISD. A energia de excitação, em fase gasosa, do estado $n_+-\pi_4^*$ (o nosso melhor resultado é 4,21 eV(MR-AQCC, *ref2/6-311G***)), apresenta boa concordância com o intervalo de 3,9-4,2 eV obtido experimentalmente [78] e com o valor de 4,15 eV obtido por Sobolewski *et al.* [79], utilizando uma metodologia MR-CI (com correção de Davidson) em conjunto com uma base DZP. No caso do estado π - π^* o nosso melhor resultado (*ref2/MR-AQCC* com 6-311G**) é 0,38 eV maior que o valor experimental de 4,81 eV [78], mas possui boa concordância com o valor de 5,14 eV obtido na referência [79]. O uso de bases mais flexíveis, em combinação com maiores expansões CI, certamente melhoraria este resultado. Os valores calculados para as forças do oscilador são $9,05 \times 10^{-3}$ e $5,13 \times 10^{-2}$, para os estados $n_+-\pi_4^*$ e π - π^* , respectivamente, e possuem boa concordância com os valores experimentais de $5,7 \times 10^{-3}$ e $6,2 \times 10^{-2}$ [78].

Tabela 8.13: Energias totais e energias de excitação vertical da pirazina, calculadas com a geometria otimizada em fase gasosa.

ER	Estados	E_{total} [u.a.] ^a			ΔE [eV]		
		MR-CISD	MR-CISD+Q	MR-AQCC	MR-CISD	MR-CISD+Q	MR-AQCC
ref1^b	1^1A_g	,409086	,509696	,531929	–	–	–
	$1^1B_{3u}(n_+-\pi_4^*)$	,240931	,346515	,373715	4,58	4,44[9,05x10 ⁻³] ^d	4,31
	$1^1B_{2u}(\pi-\pi^*)$	,217567	,317556	,340228	5,21	5,23[5,13x10 ⁻²] ^d	5,22
	$1^1A_u(n_+-\pi_5^*)$	,202455	,315232	–	5,62	5,29[0,00] ^d	–
	$1^1B_{2g}(n_--\pi_4^*)$	,188607	,292063	–	6,00	5,92[5,65x10 ⁻²] ^d	–
ref2^b	1^1A_g	,407721	,508233	–	–	–	–
	$1^1B_{3u}(n_+-\pi_4^*)$	,240612	,346145	–	4,55	4,41	–
	$1^1B_{2u}(\pi-\pi^*)$	,216711	,316540	–	5,20	5,22	–
ref2-f^b	1^1A_g	,415588	,521799	–	–	–	–
	$1^1B_{3u}(n_+-\pi_4^*)$	,249908	,363343		4,51	4,31	–
	$1^1B_{2u}(\pi-\pi^*)$	,2242889	,329939		5,20	5,22	–
ref2^c	1^1A_g	,515336	,626740	,653433	–	–	–
	$1^1B_{3u}(n_+-\pi_4^*)$	,350110	,466631	,498665	4,50	4,36(3,9-4,2) ^e	4,21
	$1^1B_{2u}(\pi-\pi^*)$	,325331	,435962	,462846	5,17	5,19(4,81) ^e	5,19

^a Os números são dados como $-(E_{\text{total}} + 263)$ ^b Base 6-31G* ; ^c Base 6-311G** ; ^d As forças de oscilador são dadas entre colchetes; ^e ref. [78];

As energias de excitação em diferentes solventes estão documentadas na Tabela 8.14. As energias dielétricas e as energias de solvatação estão mostradas na Tabela 8.15. Da mesma forma que nos casos anteriores, dá-se ênfase aos efeitos solvatocrômicos, comparando a tendência calculada com a obtida experimentalmente. Todos os efeitos solvatocrômicos discutidos abaixo se referem aos cálculos (ref2/6-311G**) mostrados na Tabela 8.15. Os valores experimentais estão indicados na Tabela 8.14. No caso da transição $n \rightarrow \pi_4^*$, não é possível obter os deslocamentos experimentais, devido a ambigüidades na atribuição da energia de excitação em fase gasosa. Obtemos um deslocamento de 0,07 eV (para o azul), da fase gasosa para o isooctano. O deslocamento experimental do isooctano para a acetonitrila é de 0,02 eV, e o valor obtido neste trabalho é de 0,05 eV, mostrando uma boa concordância com o valor de 0,04 eV obtido por Ågren *et al* [80], utilizando o método do campo de reação auto-consistente implementado no MCSCF.

Tabela 8.14: Energias totais e energias de excitação vertical da pirazina em vários solventes, utilizando as geometrias otimizadas nos respectivos solventes.

ER	Estados	E_{total} [u.a.] ^a		ΔE [eV]	
		MR-CISD	MR-CISD+Q	MR-CISD	MR-CISD+Q
Isooctano					
ref1 ^b	1 ¹ A _g	,412538	,513069	–	–
	1 ¹ B _{3u} (n ₊ –π ₄ [*])	,241827	,347455	4,65	4,51
	1 ¹ B _{2u} (π–π [*])	,221672	,321630	5,19	5,21
ref2 ^c	1 ¹ A _g	,5187033	,629988	–	–
	1 ¹ B _{3u} (n ₊ –π ₄ [*])	,3507484	,467267	4,57	4,43(3,92) ^d
	1 ¹ B _{2u} (π–π [*])	,3292656	,439837	5,15	5,17(4,75) ^{e,f}
Acetonitrila					
ref1 ^b	1 ¹ A _g	,418158	,518759	–	–
	1 ¹ B _{3u} (n ₊ –π ₄ [*])	,245225	,351239	4,71	4,56(3,94) ^d
	1 ¹ B _{2u} (π–π [*])	,227952	,328071	5,18	5,19(4,75) ^f
ref2 ^c	1 ¹ A _g	,524180	,635472	–	–
	1 ¹ B _{3u} (n ₊ –π ₄ [*])	,353838	,470649	4,63	4,48
	1 ¹ B _{2u} (π–π [*])	,335347	,446013	5,14	5,16
Água					
ref1 ^b	1 ¹ A _g	,418389	,518997	–	–
	1 ¹ B _{3u} (n ₊ –π ₄ [*])	,245410	,351446	4,71	4,65
	1 ¹ B _{2u} (π–π [*])	,228177	,328305	5,18	5,19
ref2 ^c	1 ¹ A _g	,524402	,635698	–	–
	1 ¹ B _{3u} (n ₊ –π ₄ [*])	,354019	,470847	4,64	4,49(4,11) ^d
	1 ¹ B _{2u} (π ₃ –π ₄ [*])	,335557	,446229	5,14	5,16(4,75) ^f

^a Os número são dados como $-(E_{\text{total}} + 263)$ ^b Base 6-31G*; ^c Base 6-311G**; ^d ref [81] ^e em ciclohexano; ^f ref [82]

Da acetonitrila para a água obtém-se, experimentalmente, um deslocamento de +0,17 eV, ao passo que o nosso resultado é de apenas +0,01 eV. Esta discrepância

certamente deve-se, além da ausência da dispersão, à ausência de interações específicas, isto é, de ligações de hidrogênio, no modelo utilizado. A inclusão explícita das moléculas do solvente, formando ligações de hidrogênio com os átomos de N (num modelo semi-contínuo, por exemplo) seria necessária para a obtenção de uma melhor concordância neste caso [83]. No caso do estado $\pi-\pi^*$ praticamente não se observa, experimentalmente, nenhum deslocamento, do solvente apolar (isooctano) aos mais polares (acetonitrila e água, ver Tabela 8.14 e referência [84]). Porém, da fase gasosa para o isooctano há um deslocamento não desprezível de $-0,06$ eV, enquanto nossos resultados indicam um deslocamento de $-0,02$ eV. Do isooctano para a acetonitrila o valor calculado é de apenas $-0,006$ eV, e deste último para a água o valor calculado ($-0,0002$ eV) é ainda menor. Portanto, podemos confirmar a tendência experimental de que, do isooctano para os outros solventes, a energia de excitação $\pi-\pi^*$ praticamente não muda. No caso da pirazina o momento de dipolo é nulo, configurando, portanto, uma situação bastante diferente da ocorrida no caso da acroleína, onde a mudança do momento de dipolo é acompanhada de um deslocamento correspondente da energia de transição.

Tabela 8.15: Energias dielétrica (E_{diel}) e de solvatação (ΔE_{solv}) (com MR-CISD+Q) da pirazina, usando geometrias otimizadas nos respectivos solvents e o *ref2/6-311G***.

Estados	E_{diel} [u.a.]	ΔE_{solv} [eV]
Isooctano		
1^1A_g	-0,003475	-0,0884
$1^1B_{3u}(n+\pi_4^*)$	-0,004305	-0,0173
$1^1B_{2u}(\pi-\pi^*)$	-0,003519	-0,1054
Acetonitrila		
1^1A_g	-0,009603	-0,2376
$1^1B_{3u}(n+\pi_4^*)$	-0,010364	-0,1093
$1^1B_{2u}(\pi-\pi^*)$	-0,009643	-0,2735
Água		
1^1A_g	-0,009873	-0,2438
$1^1B_{3u}(n+\pi_4^*)$	-0,010609	-0,1147
$1^1B_{2u}(\pi-\pi^*)$	-0,009911	-0,2794

8.6 - Resultados adicionais: potencial eletrostático e cargas na superfície de fronteira soluto-dielétrico.

As Figuras 8.4a e 8.4b abaixo mostram o potencial eletrostático e as cargas (ambos convergidos) na superfície de fronteira soluto-solvente, para o formaldeído no estado fundamental e no estado $n\pi^*$, respectivamente.

De acordo com estas figuras podemos observar nitidamente a diferença no comportamento do potencial eletrostático nos dois estados, estando a parte negativa do mesmo próxima ao oxigênio no caso do estado fundamental, e próxima aos átomos de hidrogênio do grupo CH_2 , no caso do estado excitado. Tal diferença se reflete na redistribuição de cargas que ocorre, quando comparamos os dois estados em questão.

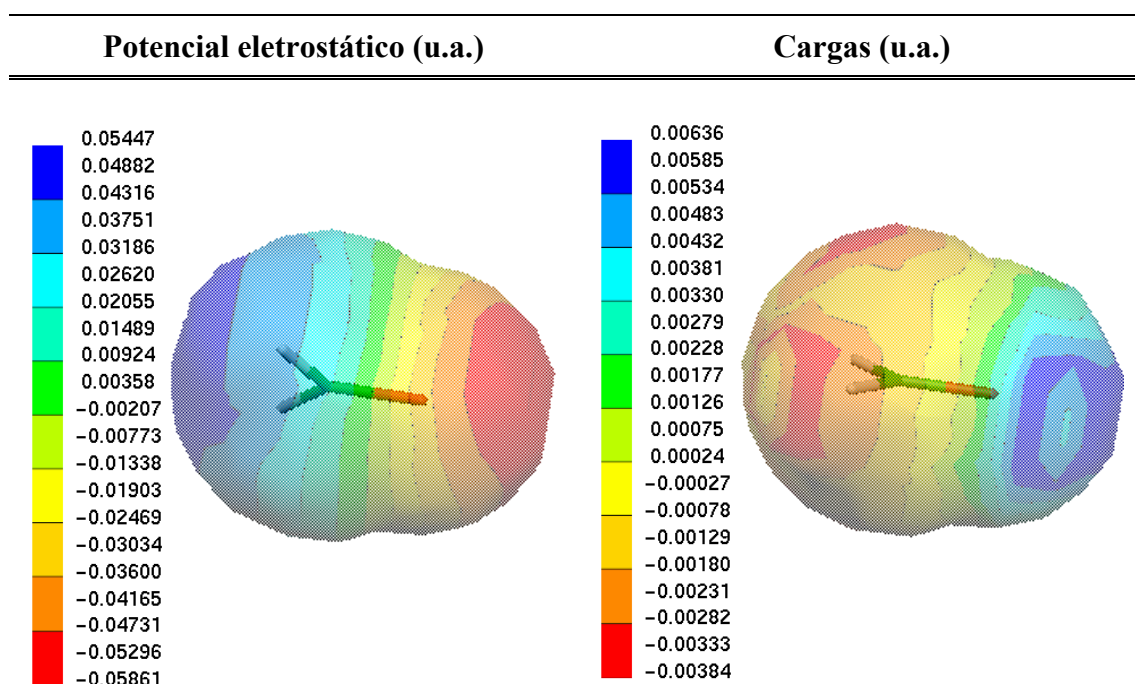


Figura 8.4a: Potencial eletrostático e cargas, na superfície de fronteira soluto-solvente, obtidas para o formaldeído, no estado fundamental (em água).

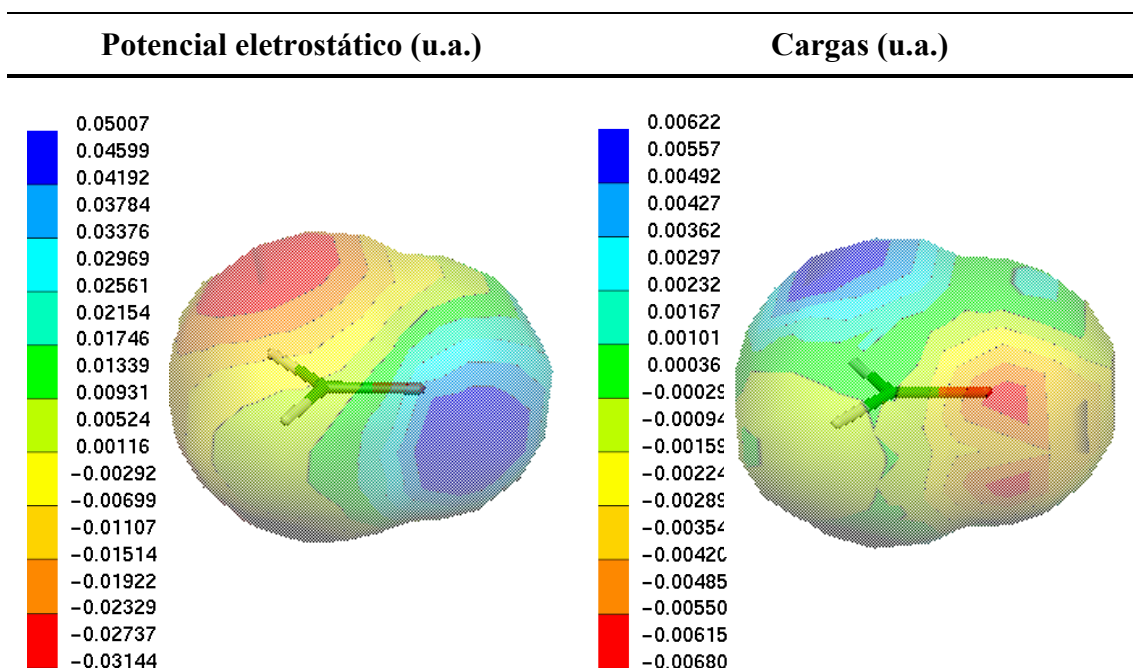


Figura 8.4b: Potencial eletrostático e cargas, na superfície de fronteira soluto-solvente, obtidas para o formaldeído, no estado π^* (em água).

No caso da acroleína (Figuras 8.5a, 8.5b e 8.5c abaixo), as diferenças entre os três estados também são nítidas. Comparando-se o potencial eletrostático do estado fundamental com o do estado π^* , podemos perceber que os segmentos para os quais o primeiro possui os valores mais extremos (isto é, mais negativos e mais positivos) estão situados em regiões próximas ao plano da molécula (ver Figura 8.5a), ao passo que para o segundo estado estes segmentos situam-se em regiões mais afastadas (ver Figura 8.5b). No estado fundamental as cargas mais negativas localizam-se próximas dos átomos de hidrogênio cujas ligações CH forma ângulos diedrais de 0° com a ligação CO, ao passo que as cargas mais positivas situam-se próximas ao átomo de oxigênio. Para o estado π^* , as cargas mais positivas estão localizadas em regiões diametralmente opostas à da ligação simples CC, e as mais negativas estão próximas ao átomo de oxigênio.

No caso do estado $\pi\pi^*$ o potencial eletrostático possui seus valores mais extremos (negativos e positivos, respectivamente) nas regiões referentes à ligação π , ou seja, acima (e abaixo, devido à simetria C_s) da ligação CO e acima (e abaixo) da ligação dupla CC (ver Figura 8.5c). Consequentemente, as cargas extremas também se

localizam nestas regiões, porém com sinais opostos aos do potencial eletrostático e numa superfície bem menor que a deste.

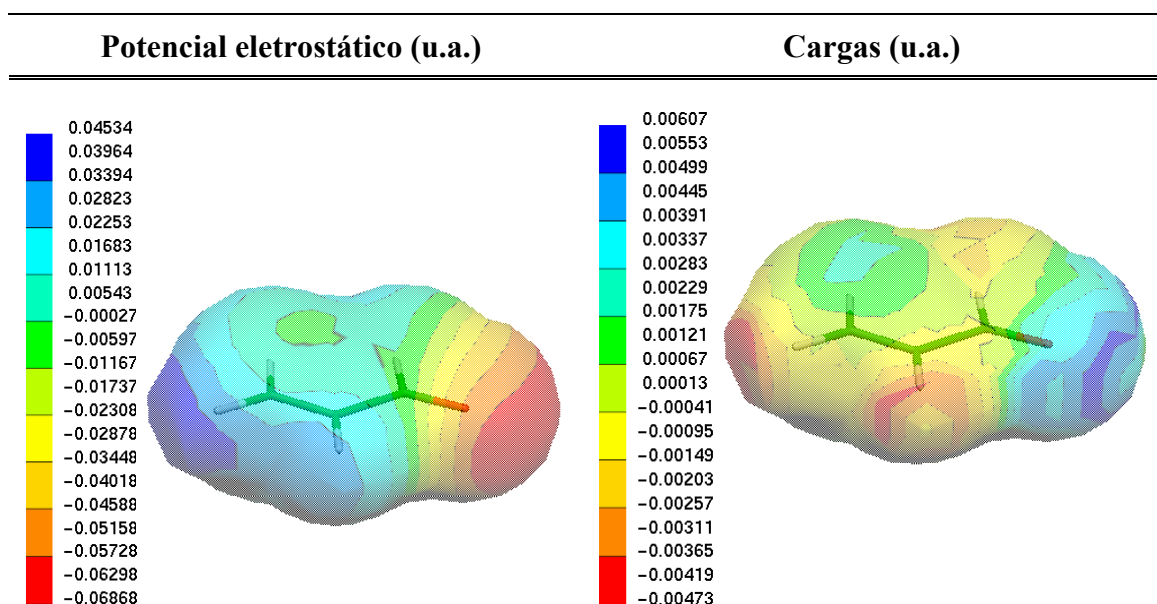


Figura 8.5a: Potencial eletrostático e cargas, na superfície de fronteira soluto-solvente, obtidas para a acroleína, no estado fundamental (em água).

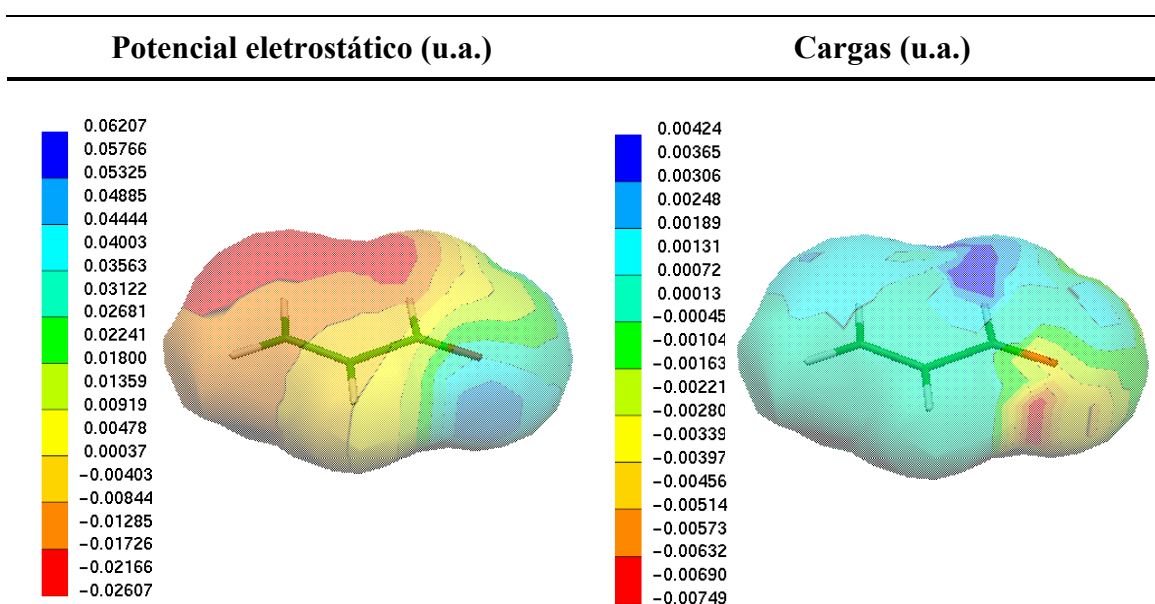


Figura 8.5b: Potencial eletrostático e cargas, na superfície de fronteira soluto-solvente, obtidas para a acroleína, no estado $\pi\pi^*$ (em água).

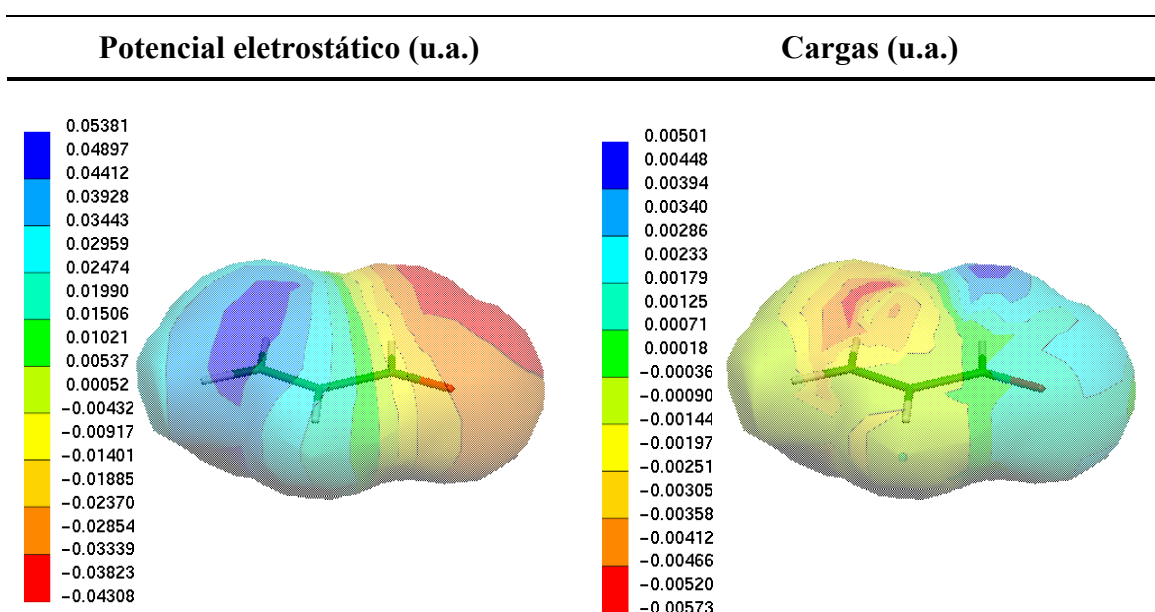


Figura 8.5c: Potencial eletrostático e cargas, na superfície de fronteira soluto-solvente, obtidas para a acroleína, no estado $\pi\pi^*$ (em água).

Os gráficos correspondentes, para a pirazina, estão mostrados nas Figuras 8.6a, 8.6b e 8.6c abaixo. A parte mais positiva do potencial eletrostático, para o estado fundamental, está localizada próxima do plano da molécula e dos átomos de

hidrogênios, ao passo que a negativa localiza-se mais próxima dos pares isolados dos nitrogênios. Como resultado, as cargas mais negativas tendem a se localizar na região da superfície de fronteira que é aproximadamente perpendicular à ligação CH. De forma similar, as positivas tendem a se situar na região perpendicular aos pares solitários (ver Figura 8.6a).

No caso do estado $n\pi^*$ (Figura 8.6b) a parte mais negativa do potencial eletrostático localiza-se numa região da superfície de fronteira que é aproximadamente paralela ao plano da molécula (ver Figura 8.6b), enquanto que a parte mais positiva tende a se situar na região correspondente (perpendicular) à direção dos pares solitários. As cargas, por sua vez, possuem sua porção mais positiva localizada na região paralela ao plano molecular, porém mais próxima às ligações CC. Já as cargas negativas tendem a se localizar na região perpendicular à direção dos pares solitários.

Em relação ao estado $\pi\pi^*$, o potencial eletrostático é mais negativo numa região perpendicular à direção dos pares solitários, assim como ocorre para o estado fundamental, porém esta região é bem mais estendida que a correspondente ao estado fundamental (comparar as Figuras 8.6a e 8.6c), devido à natureza do estado em questão. Por outro lado, a parte mais positiva tendem a se localizar numa região paralela ao plano molecular, mas acompanhando o formato do anel. As cargas possuem comportamento similar, mas, como nos casos anteriores, possuem sinais opostos aos do potencial correspondente, com a ressalva de que a porção mais positiva destas situa-se numa região mais acima (e abaixo) que a correspondente ao estado fundamental (comparar as Figuras 8.6a e 8.6c).

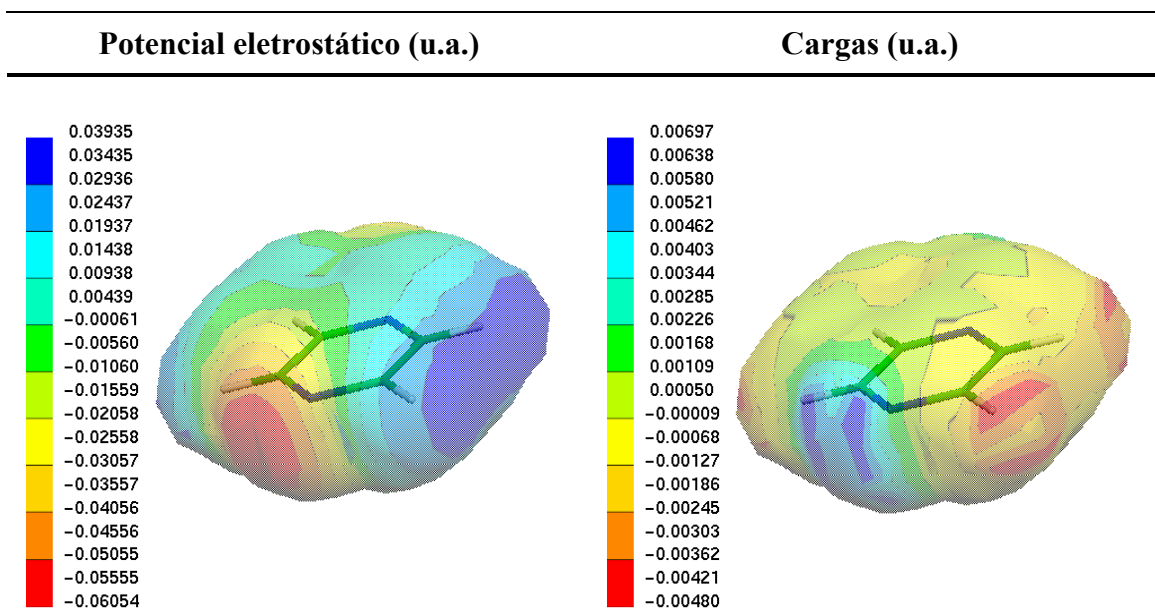


Figura 8.6a: Potencial eletrostático e cargas, na superfície de fronteira soluto-solvente, obtidas para a pirazina, no estado fundamental (em água).

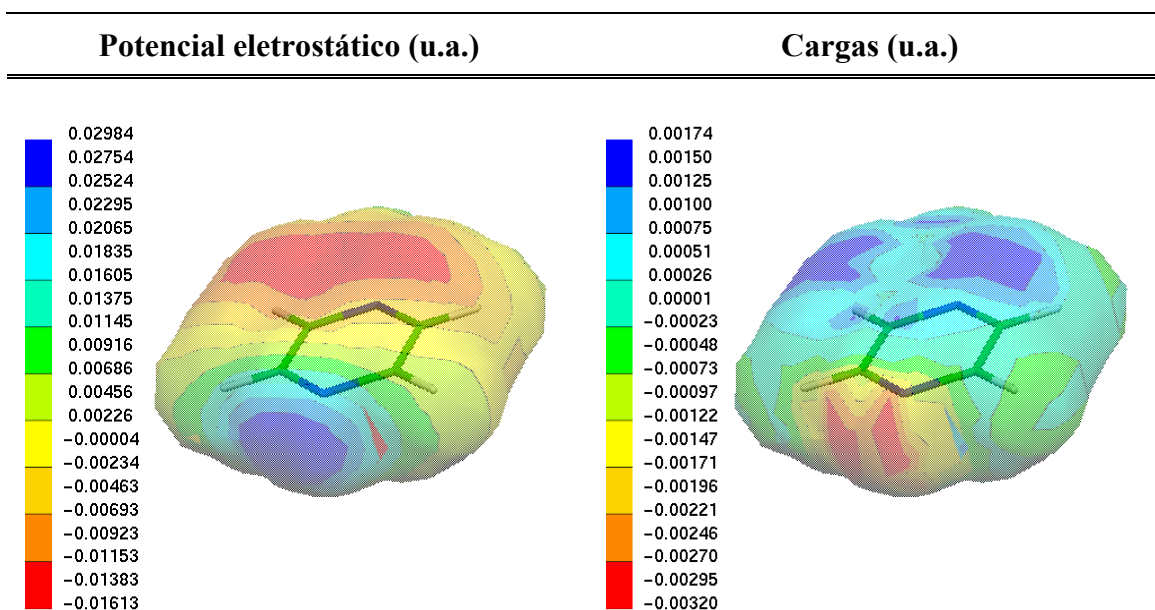


Figura 8.6b: Potencial eletrostático e cargas, na superfície de fronteira soluto-solvente, obtidas para a pirazina, no estado $n\pi^*$ (em água).

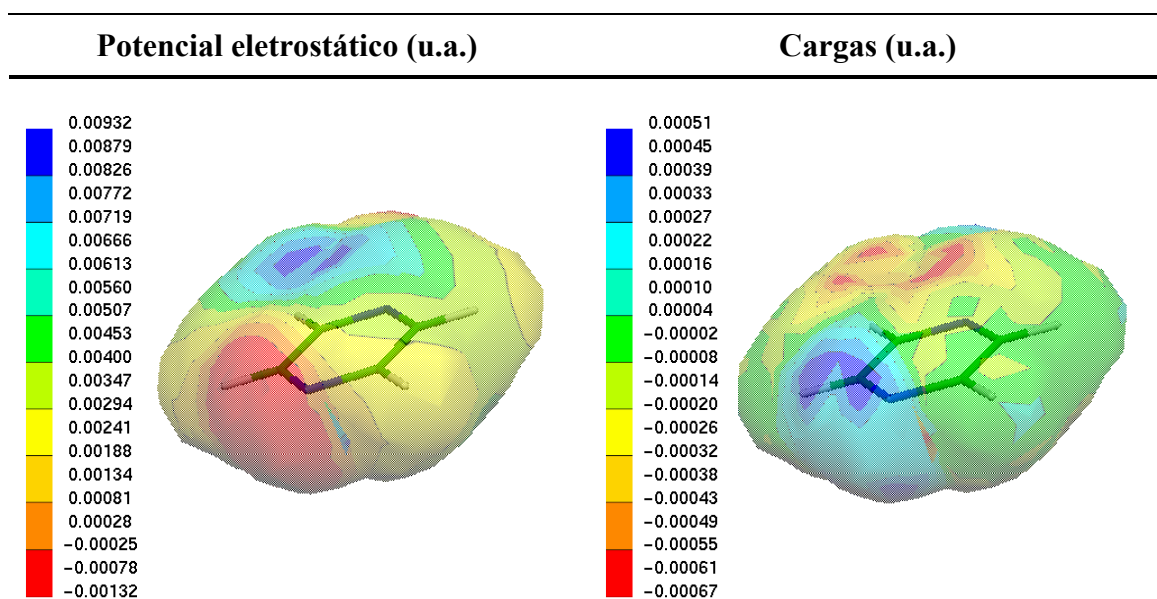


Figura 8.6c: Potencial eletrostático e cargas, na superfície de fronteira soluto-solvente, obtidas para a pirazina, no estado $\pi\pi^*$ (em água).

Referências

- 1 J. Tomasi, M. Persico, *Chem. Rev.* **94** (1994) 2027.
- 2 J. L. Rivail, D. Rinaldi, In: Leszczynski J (ed) *Computational chemistry-reviews of current trends*. World Scientific, Singapore, (1995) p.139.
- 3 C. J. Cramer, D. G. Truhlar, *Chem. Rev.* **99** (1999) 2161.
- 4 F. J. Luque, J. M. López, M. Orozco, *Theor. Chem. Acc.* **103** (2000) 343.
- 5 M. Cossi, V. Barone, R. Cammi, J. Tomasi, *Chem. Phys. Lett.* **255** (1996) 327.
- 6 A. Klamt, G. Schüürmann, *J. Chem. Soc. Perkin. Trans.* **2** (1993) 799.
- 7 K. Baldrige, A. Klamt, *J. Chem. Phys.* **106** (1997) 6622.
- 8 A. Schäfer, A. Klamt, D. Sattel, J. C. W. Lohrenz, F. Eckert, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2** (2000) 2187.
- 9 K. Baldrige, V. Jonas, *J. Chem. Phys.* **113** (2000) 7511.
- 10 A. Bernhardsson, R. Lindh, G. Karlström, B. O. Roos, *Chem. Phys. Lett.* **251** (1996) 141.
- 11 E. Z. Lippert, *Z. Elektrochem.* **61** (1957) 952.
- 12 E. G. McRae, *J. Phys. Chem.* **61** (1957) 562.
- 13 M. A. Aguilar, F. J. Olivares de Valle J. Tomasi, *J. Chem. Phys.* **98** (1993) 7375.
- 14 A. Klamt, *J. Phys. Chem.* **100** (1996) 3349.
- 15 K. V. Mikkelsen, A. Cesar, H. Ågren, H. J. A. Jensen, *J. Chem. Phys.* **103** (1995) 9010.
- 16 C. Amovilli, B. Mennucci, F. M. Floris, *J. Phys. Chem. B* **102** (1998) 3023.
- 17 M. Cossi, V. Barone, M. A. Robb, *J. Chem. Phys.* **111** (1999) 5295.
- 18 M. Cossi, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **112** (2000) 2427.
- 19 R. Cammi, L. Frediani, B. Mennucci, J. Tomasi, K. Ruud, K. V. Mikkelsen, *J. Chem. Phys.* **117** (2002) 13.
- 20 B. Mennucci, R. Cammi, J. Tomasi, *J. Chem. Phys.* **109** (1998) 2798.
- 21 H. Lischka, R. Shepard, I. Shavitt, R. M. Pitzer, M. Dallos, Th. Müller, P. G. Szalay, F. B. Brown, R. Ahlrichs, H. J. Böhm, A. Chang, D. C. Comeau, R. Gdanitz, H. Dachsel, C. Erhard, M. Ernzerhof, P. Höchtl, S. Irle, G. Kedziora, T. Kovar, V. Parasuk, M. Pepper, P. Scharf, H. Schiffer, M. Schindler, M. Schüller, J-G. Zhao: COLUMBUS, An *ab-initio* Electronic Structure Program, release 5.8 (2000)

- 22 R. Shepard, I. Shavitt, R. M. Pitzer, D. C. Comeau, M. Pepper, H. Lischka, P. G. Szalay, R. Ahlrichs, R. B. Brown, J. Zhao, *Int. J. Quant. Chem.* **S22** (1988) 149.
- 23 H. Lischka, R. Shepard, R. M. Pitzer, I. Shavitt, M. Dallos, Th. Müller, P. G. Szalay, M. Seth, G. S. Kedziora, S. Yabushita, Z. Zhang, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3** (2001) 664.
- 24 R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* **162** (1989) 165.
- 25 M. Dallos, Th. Müller, H. Lischka, R. Shepard, *J. Chem. Phys.* **114** (2001) 746.
- 26 Th. Müller, H. Lischka, *Theor. Chem. Acc.* **106** (2001) 369.
- 27 H. Lischka, M. Dallos, R. Shepard, *Mol. Phys.* **100** (2002) 1647.
- 28 E. Ventura, M. Dallos, H. Lischka, *J. Chem. Phys.*, in press.
- 29 S. Andrade do Monte, M. Dallos, Th. Müller, H. Lischka, *Coll. of Czechoslovak Comm.* **68** (2003) 447.
- 30 M. Dallos e H. Lischka, *Theor. Chem. Acc.* **112** (2004).
- 31 N. A. Besley e J.D. Hirst, *J. Am. Chem. Soc.* **121** (1999) 8559.
- 32 M. E. Martin, A. M. Losa, I. Fdez-Galván e M. A. Aguilar, *J. Chem. Phys.* **121** (2004) 3710.
- 33 J. Andzelm, C. Kölmel, A. Klamt, *J. Chem. Phys.* **103** (1995) 9312.
- 34 S. Miertuš, E. Scrocco, J. Tomasi, *Chem. Phys.* **55** (1981) 117.
- 35 A. Klamt, V. Jonas, *J. Chem. Phys.* **105** (1996) 9972.
- 36 R. Shepard In: Lawley KP (ed) *Advances in Chemical Physics, Ab initio methods in quantum chemistry II*. Wiley, (1987) New York p 63.
- 37 H. Lischka *et al*, *Mol. Phys.* **100** (2002) 1647.
- 38 E. R. Davidson, *J. Comput. Phys.* **17** (1975) 87.
- 39 R. Shepard, I. Shavitt, H. Lischka, *J. Comput. Chemistry* **23** (2002) 1121.
- 40 S. R. Langhoff, E. R. Davidson, *Int. J. Quantum. Chem.* **8** (1974) 61.
- 41 P. J. Bruna, S. D. Peyerimhoff, R. J. Buenker, *Chem. Phys. Lett.* **72** (1981) 278.
- 42 C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **37** (1988) 785.
- 43 B. Miechlich, A. Savin, H. Stoll, H. Preuss, *Chem. Phys. Lett.* **157** (1989) 200.
- 44 A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98** (1993) 5648.

- 45 K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler, R. Ahlrichs, *Theor. Chim. Acta* **97** (1997) 119.
- 46 A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **100** (1994) 5829.
- 47 R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* **162** (1989) 165.
- 48 P. G. Szalay, R. J. Bartlett, *Chem. Phys. Lett.* **214** (1993) 481.
- 49 P. G. Szalay, R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* **103** (1995) 3600.
- 50 P. G. Szalay, Th. Müller, H. Lischka, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2** (2000) 2067.
- 51 A. Bunge, *J. Chem. Phys.* **53** (1970) 20.
- 52 T. Helgaker, H. J. A. A. Jensen, P. Jørgensen, J. Olsen, K. Ruud, H. Ågren, T. Andersen, K. L. Bak, V. Bakken, O. Christiansen, P. Dahle, E. K. Dalskov, T. Enevoldsen, H. Heiberg, H. Hettema, D. Jonsson, S. Kirpekar, R. Kobayashi, H. Koch, K. V. Mikkelsen, P. Norman, M. J. Packer, T. Saue, P. R. Taylor, O. Vahtra DALTON, an *ab-initio* electronic structure program, (1997) Release 1.0
- 53 P. O. Widmark, P. Å. Malmqvist e B. O. Roos, *Theoret. Chim. Acta* **77** (1990) 291.
- 54 P.C. Hariharan e J. A. Pople, *Theoret. Chim. Acta* **28** (1973) 213.
- 55 R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **72** (1980) 650.
- 56 K. Tagaki, O. Oka, *J. Phys. Soc. Jpn.* **18** (1963) 1174.
- 57 K. N. Walz, C. F. Koerting, A. Kupperman, *J. Chem. Phys.* **87** (1987) 3796.
- 58 N. Yoshida, S. Kato, *J. Chem. Phys.* **113** (2000) 4974.
- 59 K. Naka, A. Morita, S. Kato, *J. Chem. Phys.* **110** (1999) 3484
- 60 K. V. Mikkelsen, A. Cesar, H. Ågren *J. Chem. Phys.* **103** (1995) 9010.
- 61 M. Dupuis, Y. Kawashima, K. Hirao, *J. Chem. Phys.* **117** (2002) 1256.
- 62 K. Coutinho, S. Canuto, *J. Chem. Phys.* **113** (2000) 9132.
- 63 M. A. Thompson, *J. Chem. Phys.* **100** (1996) 14492.
- 64 M. E. Martín, M. L. Sánchez, F. J. O. del Valle, M. A. Aguilar, **113** (2000) 6308.
- 65 K. Kondo, T. J. Oka, *J. Phys. Soc.* **15** (1960) 307.
- 66 E. A. Cherniak, C. C. Costain, *J. Chem. Phys.* **45** (1966) 104.
- 67 A. D. Walsh, *Trans. Faraday. Soc.* **41** (1945) 498.
- 68 S. Iwata e K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.* **97** (1975) 966.
- 69 K. Valenta, F. Grein, *Can. J. Chem.* **60** (1982) 601.

- 70 E. R. Davidson, L. E. Nitzsche, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 6524.
- 71 F. Aquilante, V. Barone e B. Roos, *J. Chem. Phys.* **119** (2003) 12323.
- 72 S. Ten-no, F. Hirata, S. Kato, *J. Chem. Phys.* **100** (1994) 7443.
- 73 K Inuzuka, *Bull. Chem. Soc. Japan.* **34**(1961) 6.
- 74 A M Buswell, E C Dunlop, W H Swartz, *J. Am. Chem. Soc.* **62** (1940) 235.
- 75 G Mackinney, O Temmer, *J. Am. Chem. Soc.* **70** (1948) 3586.
- 76 K. Morokuma, S. Iwata, W. A. Lathan, In: The World of Quantum Chemistry, ed Daudel R & Pullman B, (1973) p 277.
- 77 S. Craddock, D. Liescheski, W. H. Rankin, H. E. Robertson, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 2758.
- 78 A. Bolovinos, P. Tsekeris, E. Pantos, G. Andritsopoulos, *J. Mol. Spectroscopy* **103** (1984) 240.
- 79 A. L. Sobolewski, C. Woywod, W. Domcke, *J. Chem. Phys.* **98** (1993) 5627.
- 80 H. Ågren, S. Knuts, K. V. Mikkelsen, H. J. Aa Jensen, *Chem. Phys.* **159** (1992) 211.
- 81 H Baba, L Goodman, P C Valenti, *J. Am. Chem. Soc.* **88** (1966) 5410.
- 82 F. Halverton, R C Hirt, *J. Chem. Phys.* **19** (1951) 711.
- 83 M. Cossi, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **115** (2001) 4708.
- 84 F. Halverton, R. C. Hirt, *J. Chem. Phys.* **19** (1951) 711.

Capítulo 9

Otimização das geometrias dos estados excitados do H_3O^+ mediante o uso de gradiente analítico implementado nos métodos CI multi-referência com excitações simples e duplas (MR-CISD), e MR-AQCC (*multireference averaged quadratic coupled-cluster*)

9.1 - Introdução

O íon H_3O^+ é talvez um dos íons moleculares tetraatômicos mais importantes de toda a química. Em fase gasosa, o mesmo possui um papel muito importante na astrofísica, devido à sua presença em aglomerados moleculares interestelares, em regiões que circundam estrelas e em cometas. Além disso, o mesmo é fundamental para a detecção de água no espaço interestelar, uma vez que esta provém em grande parte deste íon [1].

O estado fundamental deste íon foi bastante estudado experimentalmente [2-9] e teoricamente [10-18]. Os estados excitados do mesmo exercem um papel fundamental no espalhamento do próton pela água [19] e na análise dos padrões de fragmentação do H_3O^+ , induzidos por colisão e identificados por espectrometria de massa [20]. Estes padrões podem ser explicados considerando-se as estruturas dos estados excitados, como veremos adiante.

Os estados excitados foram estudados teoricamente utilizando-se vários métodos de estrutura eletrônica. Raffenetti *et al.* [21], mediante cálculos *ab-initio* CI multi-referência (utilizando a base de Duijneveldt [22]), calcularam as energias de excitação vertical desta espécie, na geometria C_{3v} do estado fundamental. Gianturco *et al.* [1] estudaram as curvas de energia potencial para vários estados eletrônicos, ao longo da distância O-H e do ângulo H-O-H, utilizando o método CI multi-referência com excitações duplas (MR-CID). Ertl e Leška [23] fizeram um estudo similar, utilizando o método semi-empírico CNDO/2. Porém, até o momento, as geometrias dos estados excitados não foram de fato otimizadas.

Gianturco e colaboradores [24-25] estudaram a dissociação do H_3O^+ , com o método MR-CID em vários estados eletrônicos, variando-se a distância e o ângulo de ligação, isoladamente. Como veremos mais adiante, a variação *simultânea* (em gráficos 3D) destes dois parâmetros geométricos é fundamental para uma melhor compreensão da dissociação deste íon. Roszak [26] utilizou cálculos similares para estudar a dissociação do mesmo em hidrogênio e próton.

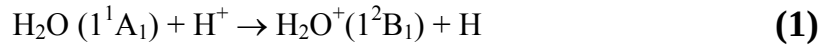
Os três primeiros estados eletrônicos do H_3O^+ podem-se dissociar em água (e H^+) ou no monocátion da água (H_2O^+) e hidrogênio. A água é produzida no seu estado fundamental (1^1A_1), ao passo que o H_2O^+ é produzido nos seus dois primeiros estados eletrônicos excitados, a saber, o 1^2A_1 e o 1^2B_1 . Estes três produtos são os únicos observados no experimento de espalhamento do próton

pela água, feito por Tonnies *et al.* [27]. Estes autores analisaram a estrutura vibracional dos estados iônicos produzidos, isto é, o 1^2A_1 e o 1^2B_1 , e verificaram que no caso do primeiro estado apenas o modo angular (ν_2 , *bending*) de vibração é promovido durante o processo. Uma conclusão importante resultante deste fato é que esta coordenada vibracional pode ser de suma importância na ocorrência da reação $\text{H}_2\text{O}(1^1\text{A}_1) + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O}^+(1^2\text{A}_1) + \text{H}$, de transferência de carga. Baseando-se nesta evidência experimental, e uma vez que a conformação que resulta numa maior interação atrativa (do tipo íon-dipolo) entre o próton e a água corresponde àquela na qual o próton se aproxima desta molécula através do lado oposto ao lado dos hidrogênios [24], é bastante ilustrativo estudar a dependência angular destes estados para várias distâncias próton-oxigênio, em gráficos 3D. Desta forma pode-se facilmente identificar um cruzamento evitado dependente da distância $\text{H}^+ \cdots \text{OH}_2$ (como é esperado para uma reação de transferência de carga entre estados da mesma simetria), para as espécies em questão. No caso do estado 1^2B_1 do H_2O^+ , tanto o modo referente ao estiramento (ν_1) quanto um modo acoplado, resultante do acoplamento entre este modo e o modo ν_2 , são promovidos durante a reação. Neste caso a variação simultânea das coordenadas referentes à distância e ao ângulo de ligação, nas superfícies de energia potencial, torna evidente o cruzamento (*crossing seam*) entre os estados 1^1A_1 e 1^2B_1 . Gianturco e colaboradores [25], ainda que usando gráficos unidimensionais (isto é, fixando uma coordenada e variando a outra), identificaram este cruzamento.

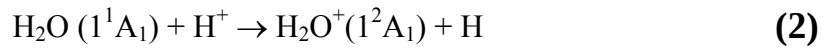
O efeito Renner-Teller [28], na estrutura linear do íon H_2O^+ , constitui um aspecto bastante interessante e relevante à dissociação do H_3O^+ . De acordo com este efeito, a degenerescência do estado $^2\Pi$, na estrutura linear, é quebrada, mediante um rearranjo nuclear apropriado. Na notação da simetria C_{2v} estes estados correspondem a 1^2A_1 e 1^2B_1 . Dependendo da magnitude deste efeito, é possível que apenas o estado 1^2B_1 seja estabilizado ao longo da coordenada angular, enquanto que o estado 1^2A_1 é desestabilizado. Se o efeito for suficientemente intenso, ambos os estados serão estabilizados pela ação desta coordenada. Portanto, a magnitude do mesmo é crucial na determinação da estrutura (linear ou angular) do H_2O^+ , no estado 1^2A_1 . Além disso, os orbitais MCSCF devem ter a simetria axial correta na estrutura linear, o que só ocorre com a inclusão de orbitais sigma (σ) aos pares, juntamente com o orbital π , no

CAS. Cada par deve corresponder a um orbital σ_g e o seu correspondente σ_u . Esta notação é referente à estrutura linear. O par π corresponde aos orbitais $3a_1$ (π_z) e $1b_1$ (π_x), na notação em que o eixo C_2 (da estrutura angular, C_{2v}) corresponde ao eixo coordenado z (ver Figura 9.1). O comportamento correto, tanto no tocante à degenerescência para a estrutura linear quanto à simetria axial para os orbitais, é atingido incluindo-se apenas os estados 1^2A_1 e 1^2B_1 , na média sobre os estados, no que se refere aos cálculos MCSCF.

Os potenciais de ionização adiabáticos, referentes às ionizações $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}^+ (1^2B_1)$ e $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}^+ (1^2A_1)$ são os parâmetros fundamentais para a determinação das energias correspondentes às seguintes reações, que ocorrem durante o processo de espalhamento do próton pela água [27]:



e



O primeiro (IP_1) e o segundo (IP_2) potencial de ionização da água podem ser usados para calcular as energias destas duas reações, a partir de:

$$\Delta E_1 = \text{IP}_1 - \text{IP}_\text{H} \quad (3)$$

e

$$\Delta E_2 = \text{IP}_2 - \text{IP}_\text{H} \quad (4)$$

onde IP_H é o potencial de ionização do átomo de hidrogênio. De modo análogo, as energias de dissociação do H_3O^+ , nos seus três canais de dissociação mais baixos, podem ser obtidas a partir da afinidade protônica da água, juntamente com os potenciais de ionização IP_1 e IP_2 . As reações referentes a estes canais são as seguintes:



9.2 - Detalhes Computacionais.

Os métodos MR-CISD (Capítulo 2 e referência [29]) e MR-AQCC (Capítulo 2 e referências [30-31]) foram utilizados no estudo dos estados fundamental e excitados do íon H_3O^+ . Foram efetuados cálculos *single-point* (SP) e de otimização de geometria ao estudo dos estados em questão, onde, no que se refere à investigação dos pontos estacionários das superfícies de energia potencial dos mesmos, utilizou-se o formalismo/metodologia de gradiente analítico [32-33] relativo aos respectivos métodos. Esta metodologia é baseada nos orbitais MCSCF provenientes de um cálculo efetuado sobre a média dos estados, como implementado no COLUMBUS [34-36], da mesma forma que nos casos anteriores. Para caracterizar a intersecção cônica entre os estados $1^1\text{A}''/2^1\text{A}''$ do H_3O^+ foi utilizada uma metodologia recém-implementada de otimização de intersecções cônicas (Capítulo 5) no método MR-CISD, baseada no cálculo do acoplamento não-adiabático [37] entre os estados degenerados. As integrais e os gradientes destas, na base de orbitais atômicos, são calculados através do módulo correspondente do programa DALTON [38]. Da mesma forma que nos casos anteriores, as correções de extensividade (Capítulo 2) são calculadas com o método de Davidson estendido [39-40] e com o MR-AQCC [30-31]. De acordo com o procedimento padrão de cálculos CI multi-referência no COLUMBUS, a primeira etapa do cálculo consiste de um cálculo MCSCF com média sobre os estados (SA-MCSCF, Capítulo 2), no qual são atribuídos pesos iguais aos mesmos. Os orbitais moleculares provenientes do mesmo, são utilizados para definir o conjunto das configurações de referência (CSFs). A expansão da função de onda CI MR-CISD ou MR-AQCC é construída a partir destas CSFs mediante excitações simples e duplas dos orbitais internos (duplamente ocupados + ativos) nos orbitais virtuais. Neste trabalho não foi utilizada a restrição do espaço iterativo (Capítulo 3 e referência [29]), e todas as representações irreduzíveis dos grupos pontuais estudados foram incluídas nas CSFs de referência. O orbital $1s$ do átomo de oxigênio foi mantido “congelado” (aproximação *frozen core*, Capítulo 2) em todos os cálculos multi-referência. Apenas os grupos pontuais Abelianos foram considerados. As bases de Dunning do tipo cc-pVxZ ($x = \text{D, T e Q}$ [41]), as

quais são bastante apropriadas ao tratamento da correlação eletrônica, foram utilizadas. Também consideramos a extrapolação ao limite de base infinita (ver Capítulo 2) denominada TQ, no caso dos produtos de dissociação do H_3O^+ (ou seja, H_2O e H_2O^+). Este tipo de extrapolação consiste em estimar o resultado para a base infinita mediante um ajuste de dois pontos (isto é, com os resultados cc-pVTZ e cc-pVQZ, daí o nome TQ) a uma função polinomial cúbica inversa [42-43]. Apenas as diferenças de energia foram extrapoladas.

Três tipos de cálculos foram efetuados. No primeiro tipo calculamos as energias de excitação vertical para os dois estados excitados mais baixos (2^1A_1 e 1^1E , em notação C_{3v} ; $1^1\text{A}_2''$ e $1^1\text{E}''$ em notação D_{3h}), a partir do estado fundamental numa geometria piramidal. O segundo tipo de cálculo consiste de otimizações de geometria para estes três estados (feitas utilizando-se os gradientes analíticos apropriados em coordenadas internas, através do método GDIIS [44]), da análise do efeito Jahn-Teller no estado $1^1\text{E}''$ (na molécula plana, D_{3h}) e da otimização da intersecção cônica entre os dois primeiros estados excitados. Todas as otimizações foram efetuadas mediante a restrição de planaridade, nas simetrias D_{3h}^1 , C_{2v} e C_s . Os pontos estacionários foram caracterizados mediante análise das frequências harmônicas baseadas na matriz Hessiana determinada através do método de diferenças finitas de gradientes analíticos. O terceiro tipo de cálculo diz respeito ao estudo das superfícies de energia potencial na região assintótica dos sistemas $\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}$ e $\text{H}/\text{H}_2\text{O}^+$, as quais são de grande relevância à compreensão do espalhamento do próton pela água, como explicado anteriormente. Este último estudo também compreende os produtos de dissociação, isto é, H_2O (estado fundamental, 1^1A_1) e H_2O^+ (nos estados 1^2B_1 and 1^2A_1). Nesta última espécie também foi considerado o efeito Renner-Teller do sistema $^2\Pi$.

O espaço ativo utilizado nos cálculos MCSCF, MR-CISD e MR-AQCC é do tipo CAS, e corresponde aos orbitais de valência da água mais um orbital correspondente ao próton adicional. Como há três orbitais de valência para o oxigênio ($2s$, $2p_x$, $2p_y$ e $2p_z$) e três orbitais $1s$ referentes aos três átomos de hidrogênio, o número de orbitais de valência é 7. Na notação de simetria C_{3v} , D_{3h} e C_{2v} , a configuração eletrônica do estado fundamental é, respectivamente,

¹ Embora tanto a estrutura molecular quanto a função de onda possuam simetria D_{3h} , o grupo pontual utilizado nos cálculos foi C_{2v} . A estrutura D_{3h} foi mantida mediante restrições apropriadas nas coordenadas internas provenientes da simetria C_{2v} .

$[(1a_1)^2](2a_1)^2(1e)^4(3a_1)^2(4a_1)^0(2e)^0$ (estado 1^1A_1),
 $[(1a_1')^2](2a_1')^2(1e')^4(1a_2'')^2(3a_1')^0(2e')^0$ (estado $1^1A_1'$) e
 $[(1a_1)^2](2a_1)^2(1b_2)^2(3a_1)^2(1b_1)^2(4a_1)^0(5a_1)^0(2b_2)^0$ (estado 1^1A_1), onde o orbital entre colchetes corresponde ao orbital $1s$ (de caroço) do oxigênio. Nas simetrias C_{3v} e D_{3h} os dois primeiros estados excitados são, respectivamente: 2^1A_1 ($3a_1 \rightarrow 4a_1$) e 1^1E ($1e \rightarrow 4a_1$); $1^1A_2''$ ($1a_2'' \rightarrow 3a_1'$) e $1^1E''$ ($1a_2'' \rightarrow 2e'$). Na simetria C_{2v} a degenerescência do segundo estado excitado é quebrada. Neste caso os três estados excitados são: 1^1B_1 , 1^1A_2 e 2^1B_1 . A correspondência entre as representações irredutíveis nas simetrias C_s e C_{2v} , a saber, $A' \rightarrow A_1 + B_2$ e $A'' \rightarrow B_1 + A_2$ nos permite escrever facilmente a configuração eletrônica relativa à simetria C_s .

No CASSCF os oito elétrons de valência são distribuídos entre os sete orbitais acima citados, nas simetrias correspondentes. A média (sobre os estados) é feita incluindo-se os três primeiros estados para o caso das simetrias C_{3v} (1^1A_1 , 2^1A_1 e 1^1E) e D_{3h} ($1^1A_1'$, $1^1A_2''$ e $1^1E''$). Na simetria C_{2v} quatro estados têm que ser incluídos (1^1A_1 , 1^1B_1 , 1^1A_2 e 2^1B_1). O espaço ativo CAS referente à água (no estado fundamental) e ao H_2O^+ (1^2A_1 e 1^2B_1) possui um orbital a_1 a menos que o H_3O^+ , na mesma simetria. No caso dos cálculos envolvendo as superfícies de energia potencial, o orbital $2a_1$ foi mantido como orbital ativo no cálculo CASSCF e duplamente ocupado nas CSFs de referência, nos cálculos MR-CISD.

O H_3O^+ localiza-se, em todos os cálculos, no plano y - z , com uma das ligações OH orientada ao longo do eixo C_2 (z), como mostrado na figura abaixo:

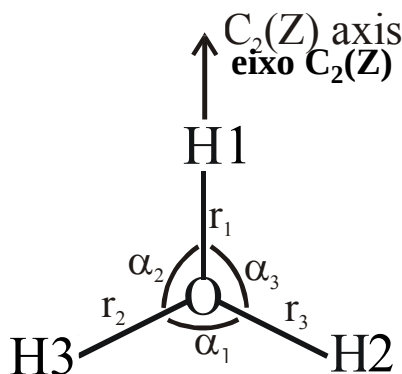


Figura 9.1: Orientação do hidrônio, numeração dos átomos, ângulos e distâncias de ligação utilizados para definir as coordenadas internas (ver texto).

9.3 - Resultados e discussões

9.3.1 - Estado fundamental e energias de excitação vertical.

As geometrias obtidas para o H_3O^+ estão mostradas na Tabela 9.1. A geometria piramidal do estado fundamental foi calculada utilizando-se simetria C_s . Os parâmetros geométricos desta, obtidos com a base cc-pVQZ, apresentam ótima concordância com a geometria experimental inferida através do espectro rotovibracional referente à inversão (movimento *umbrella*) [3]. Os valores obtidos experimentalmente, para a distância e o ângulo de ligação são, respectivamente, 0.976 Å e 111.3°, enquanto que os resultados calculados são 0.979 Å e 111.3°, utilizando-se o método MR-CISD; 0.979 Å e 111.4° com o método MR-AQCC. Um dos cálculos mais apurados para o estado fundamental do H_3O^+ foi feito por Dixon e colaboradores [12], com o método CCSD(T)/aug-cc-pV5Z. Estes autores obtiveram valores de 0.976 Å e 111.8°. Os nossos resultados são bastante próximos, apesar de termos utilizado uma base menor. A estrutura D_{3h} corresponde ao estado de transição para o movimento *umbrella*. Os nossos melhores resultados foram obtidos com a base cc-pVQZ (ver Tabela 9.1), resultando nas distâncias de 0.971 Å e 0.972 Å, obtidas com o MR-CISD e MR-AQCC, respectivamente. Estes apresentam boa concordância com o valor de 0.968 Å obtido a partir de cálculos CISD mono-referência, efetuados por Kraemer e Špirko [14]. Estes autores também calcularam a barreira de inversão do H_3O^+ , ajustando um potencial anarmônico a dados experimentais e *ab-initio*. A barreira obtida foi de 0.0941 eV. Os valores obtidos no presente trabalho (ver Tabela 9.2) são 0,1015 eV, 0,0990 eV e 0,1002 eV, com o MR-CISD, MR-CISD+Q e MR-AQCC, respectivamente (com a base cc-pVQZ). Os valores extrapolados (TQ) correspondentes são 0,1006 eV, 0,0979 eV e 0,0992 eV. Como podemos observar, a melhor concordância ocorre para o valor extrapolado obtido com o MR-AQCC.

Tabela 9.1: Valores otimizados dos ângulos (em graus) e distâncias (em Å), para as estruturas do H_3O^+ , calculadas com os métodos MR-CISD e MR-AQCC, utilizando as bases cc-pVDZ, cc-pVTZ e cc-pVQZ (esta última apenas para o estado fundamental)^a.

	MR-CISD			MR-AQCC		
	R_{OH1}	R_{OH2}	$\angle_{\text{H2OH3}}$	R_{OH1}	R_{OH2}	$\angle_{\text{H2OH3}}$
Estado Fundundamental 1^1A_1 - Simetria C_{3v}						
DZP	0,986	-	109,3	0,986	-	109,3
TZP	0,981	-	111,1	0,981	-	111,1
QZP	0,979	-	111,3	0,979	-	111,4
Simetria D_{3h}						
DZP						
$1^1\text{A}_1'$	0,978			0,977		
$1^1\text{A}_2'$	1,253	-	-	1,251	-	-
$1^1\text{E}'$	1,234	-	-	1,233	-	-
TZP						
$1^1\text{A}_1'$	0,972			0,972		
$1^1\text{A}_2'$	1,232	-	-	1,229	-	-
$1^1\text{E}'$	1,211	-	-	1,212	-	-
Simetria C_{2v}						
DZP						
1^1B_1^{b}	1,017	1,447	171,5	1,017	1,443	171,3
2^1B_1^{c}	1,420	1,201	171,8	1,415	1,198	172,2
$1^1\text{A}_2(\text{I})^{\text{b}}$	0,999	1,510	100,0	0,999	1,505	100,3
$1^1\text{A}_2(\text{II})^{\text{c}}$	1,133	1,833	90,8	1,132	1,826	91,3
TZP						
1^1B_1^{b}	1,010	1,430	171,6	1,010	1,426	171,1
2^1B_1^{c}	1,403	1,184	174,6	1,398	1,182	175,3
$1^1\text{A}_2(\text{I})^{\text{b}}$	0,990	1,483	99,9	0,991	1,482	100,2
$1^1\text{A}_2(\text{II})^{\text{c}}$	1,110	1,812	95,2	1,107	1,806	96,2

^aAbreviações utilizadas: DZP - cc-pVDZ; TZP - cc-pVTZ; QZP - cc-pVQZ.

^bOs hidrogênios H2 e H3 (ver Figura 9.1) são aqueles opostos ao hidrogênio H1 (ver Figura 9.1).

^cNeste caso os átomos de hidrogênio estão do mesmo lado.

Tabela 9.2. Barreiras de inversão do H_3O^+ (*umbrella motion*), em eV.

	MR-CISD	MR-CISD+Q	MR-AQCC
DZP	0,1081	0,1065	0,1073
TZP	0,1027	0,1005	0,1016
QZP	0,1015	0,0990	0,1002
TQ	0,1006	0,0979	0,0992

As energias de excitação vertical, a partir da geometria piramidal C_{3v} estão mostradas na Tabela 9.3, e representadas graficamente na Figura 9.2. Como podemos observar, há muito pouca dependência com a base, especialmente para os cálculos MR-CISD+Q e MR-AQCC. A energia de excitação para o estado 2^1A_1 diminui de 0,11 eV, da base DZ para a TZ, com o MR-CISD, e de 0,07 eV e 0,10 eV com os métodos MR-CISD+Q e MR-AQCC, respectivamente. Para o estado 1^1E o efeito da base é um pouco maior, e a energia de excitação diminui (da DZ para a TZ) 0,16 eV, 0,13 eV e 0,16 eV, com os métodos MR-CISD, MR-CISD+Q e MR-AQCC. Os resultados mostrados na Tabela 9.3 apresentam uma concordância satisfatória com os valores de 12,00 eV (2^1A_1) e 14,64 eV (1^1E) obtidos na referência [21], na qual são efetuados cálculos MR-CISD com a base de Duijneveldt [22]. Nestes cálculos as CSFs a serem incluídas na expansão CI são selecionadas a partir de teoria de perturbação de segunda ordem, mediante o procedimento A_k de Gershgorin e Shavitt [45].

Tabela 9.3. Energias de excitação (vertical e adiabática) para os três estados excitados mais baixos do H_3O^+ , calculadas com os métodos MR-CISD e MR-AQCC, utilizando as bases cc-pVDZ e cc-pVTZ^a.

	MR-CISD	MR-CISD+Q	MR-AQCC
Estado Fundamental			
	0,00		0,00
Excitação vertical			
DZP			
2^1A_1	12,09	12,11	12,11
1^1E	14,60	14,61	14,61
TZP			
2^1A_1	11,98	12,04	12,01
1^1E	14,44	14,48	14,45
Geometrias D_{3h} otimizadas			
DZP			
$1^1\text{A}_2'$	9,45	9,45	9,44
$1^1\text{E}'$	12,18	12,18	12,17
TZP			
$1^1\text{A}_2'$	9,52	9,52	9,51
$1^1\text{E}'$	12,26	12,26	12,25
Geometrias C_{2v} otimizadas			
DZP			
1^1B_1	8,34	8,39	8,37
2^1B_1	10,68	10,73	10,70
$1^1\text{A}_2(\text{I})$	10,69	10,72	10,70
$1^1\text{A}_2(\text{II})$	11,93	12,03	11,99
TZP			
1^1B_1	8,55	8,62	8,59
2^1B_1	10,82	10,88	10,85
$1^1\text{A}_2(\text{I})$	10,84	10,86	10,84
$1^1\text{A}_2(\text{II})$	12,07	12,19	12,14

^aAbreviações utilizadas: DZP - cc-pVDZ; TZP - cc-pVTZ.

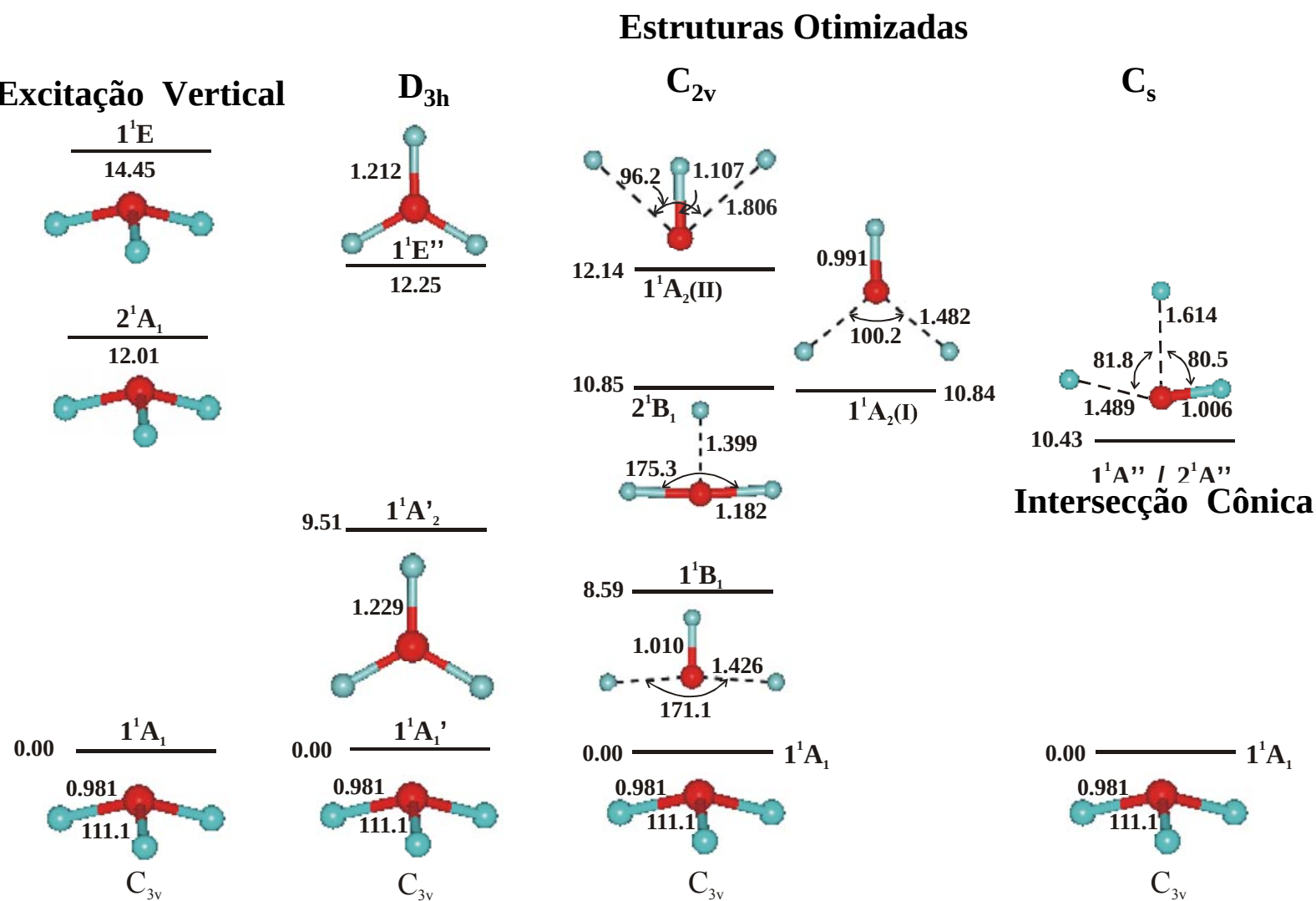


Figura 9.2: Diagrama dos níveis de energia das estruturas do H_3O^+ estudadas neste trabalho. Os valores indicados correspondem a cálculos MR-AQCC/cc-pVTZ (exceto para a intersecção cônica, a qual foi obtida com o método MR-CISD/cc-pVTZ) efetuados utilizando-se o CAS de valência, tanto nos cálculos CASSCF quanto MR-CISD (e MR-AQCC).

9.3.2 - Geometrias otimizadas dos estados excitados

9.3.2.1 - O estado $1^1\text{A}_2''$

Primeiramente as otimizações de geometrias foram efetuadas impondo-se a simetria D_{3h} . A partir da Tabela 9.1 podemos observar um aumento bastante significativo (de cerca de 0.26 Å, para a base cc-pVTZ) da distância de ligação OH, em relação ao estado fundamental. Esta relaxação considerável de geometria é acompanhada de uma diminuição da energia de excitação (adiabática, entre o estado fundamental piramidal e o excitado na simetria D_{3h}), de cerca de 2.5 eV em relação à vertical (ver Tabela 9.3). De acordo com uma análise (preliminar) dos modos normais de vibração, obtidos com os métodos MR-CISD e MR-AQCC, o estado $1^1\text{A}_2''$ corresponde a um ponto de sela de segunda ordem, ou seja, possui duas frequências imaginárias. Os modos referentes a estas frequências são compostos do seguinte par (degenerado) de coordenadas de estiramento (ver Figura 9.1):

$$Q_1 = r_2 - r_3 \quad (8)$$

e

$$Q_2 = 2r_1 - r_2 - r_3 \quad (9)$$

As distorções ao longo de Q_2 reduzem a simetria D_{3h} a C_{2v} , enquanto aquelas ao longo de Q_1 resultam numa simetria C_s . Na simetria C_{2v} o estado $1^1\text{A}_2''$ corresponde ao estado 1^1B_1 . A otimização de geometria na simetria C_{2v} leva a um ponto de sela de primeira ordem, cuja coordenada de frequência imaginária é composta, principalmente, da coordenada Q_1 . As geometrias otimizadas e as energias de excitação (adiabática) estão mostradas nas Tabelas 9.1 e 9.3 e na Figura 9.2. A estrutura deste estado corresponde ao estado de transição para a reação (bimolecular) entre a água, no seu primeiro estado excitado, e o próton, ou seja: $\text{H}_2\text{O} (1^1\text{B}_1) + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O}^+(1^2\text{B}_1) + \text{H}$. O cruzamento entre as superfícies de energia potencial dos estados 1^1A_1 e 1^1B_1 (ver Figura 9.7) permite que, à medida que o próton vai-se aproximando, o sistema passe da superfície descrita pela água interagindo com o próton ($\text{H}_2\text{O}(1^1\text{A}_1) \cdots \text{H}^+$) para a superfície $\text{H}_2\text{O} (1^1\text{B}_1) + \text{H}^+$, tornando possível a ocorrência da reação acima. A dissociação em $\text{H}_2\text{O}^+(1^2\text{B}_1) + \text{H}$ é consistente com os resultados de Giacomo e colaboradores [24-25], que obtiveram a mesma dissociação para o primeiro estado B_1 do H_3O^+ . A coordenada vibracional de frequência imaginária possui composição

majoritária da coordenada Q_1 . Porém, há uma pequena, embora não desprezível, contribuição da coordenada interna (Q_3) referente ao modo angular assimétrico (isto é, $Q_3 = \alpha_3 - \alpha_2$), de modo que a coordenada imaginária (Q_i) pode ser escrita como: $Q_i = Q_1 + cQ_3$ (onde $c > 0$ e $c \ll 1$). Este pequeno acoplamento resulta no aumento do ângulo do produto H_2O^+ , à medida que vai ocorrendo a dissociação. Sendo assim, este ângulo, que no estado de transição possui um valor de aproximadamente $94,4^\circ$ (ver Figura 9.2), vai-se tornando mais próximo do ângulo ótimo do H_2O^+ no seu estado fundamental (1^2B_1), que é de $\sim 109,3^\circ$ [46]. Também vale ressaltar que a ligação OH (na geometria otimizada do H_3O^+ , para o estado 1^1B_1), já possui uma distância (de $1,010 \text{ \AA}$, obtido com o MR-AQCC/cc-pVTZ, como está mostrado na Figura 9.2) bastante próxima do valor correspondente do cátion H_2O^+ , no estado fundamental (que é de $1,000 \text{ \AA}$ [46]).

9.3.2.2 - O sistema Jahn-Teller (estado $1^1\text{E}''$)

Este estado forma um sistema do tipo Jahn-Teller (JT) [47] com dois modos (degenerados) ativos, a saber, dois modos e' , caracterizando assim o chamado efeito Jahn-Teller multi-modal [48]. As coordenadas utilizadas para ilustrar esse efeito são Q_1 e Q_2 (equações (8) e (9)) e o par angular correspondente:

$$Q_3 = \alpha_3 - \alpha_2 \quad (10)$$

e

$$Q_4 = 2\alpha_1 - \alpha_2 - \alpha_3 \quad (11)$$

Mediante uma distorção C_{2v} (isto é, ao longo de Q_2 e/ou Q_4), o estado $1^1\text{E}''$ se desdobra em 1^1A_2 e 2^1B_1 , enquanto que ao longo de Q_1 e/ou Q_3 (ou seja, na simetria C_s) obtém-se os estados $2^1\text{A}''$ e $3^1\text{A}''$. Os gráficos referentes às energias dos estados 1^1A_2 e 2^1B_1 , em função de Q_2 e Q_4 estão mostrados nas Figuras 9.3b e 9.4b, e as curvas de nível referentes ao estado mais baixo ($2^1\text{A}''$), em função dos pares (Q_1, Q_2) e (Q_3, Q_4) , estão mostradas, respectivamente, nas Figuras 9.3a e 9.4a. Estes cálculos foram feitos utilizando-se o método MR-CISD/cc-pVDZ e, como dito anteriormente, o orbital $2a_1$ (ou $2a'$, na notação C_s), foi mantido duplamente ocupado nas CSFs de referência. Para valores positivos das coordenadas Q_2 (Figura 9.3a) e Q_4 (Figura 9.4a),

nos respectivos eixos verticais, os estados $2^1\text{A}''$ e $3^1\text{A}''$ correspondem, respectivamente, aos estados 2^1B_1 e 1^1A_2 . Para valores negativos ocorre o inverso. O cúspide referente à intersecção (cônica), entre os estados $2^1\text{A}''$ e $3^1\text{A}''$, pode ser facilmente identificado nas Figuras 9.3a e 9.4a. O gráfico referente às coordenadas de estiramento (Figura 9.3a) evidencia a ocorrência de três mínimos equivalentes, reflexo da simetria trigonal do sistema. O gráfico correspondente (nas coordenadas angulares, Figura 9.4a) mostra, de maneira mais uniforme, a diminuição de energia em todas as direções, a partir do centro.

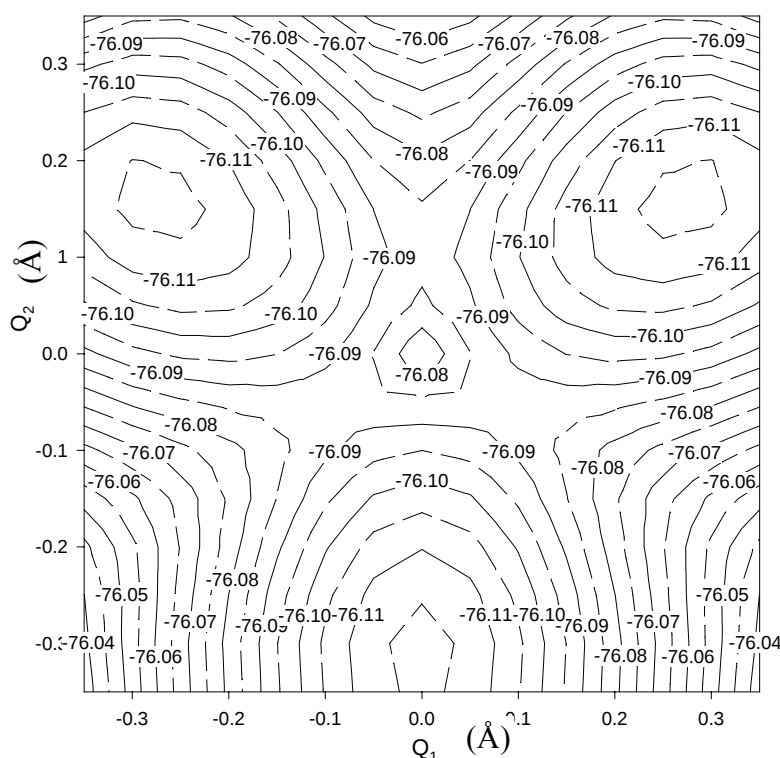


Figura 9.3a: Curvas de nível para o estado $2^1\text{A}''$ (notação Cs), em relação às coordenadas de estiramento Q_1 e Q_2 . As energias (em u.a.) foram obtidas com o método MR-CISD/cc-pVDZ, e um CAS reduzido (em que o orbital $2a_1$ foi mantido duplamente ocupado nas CSFs de referência) foi utilizado para os cálculos pós-CASSCF.

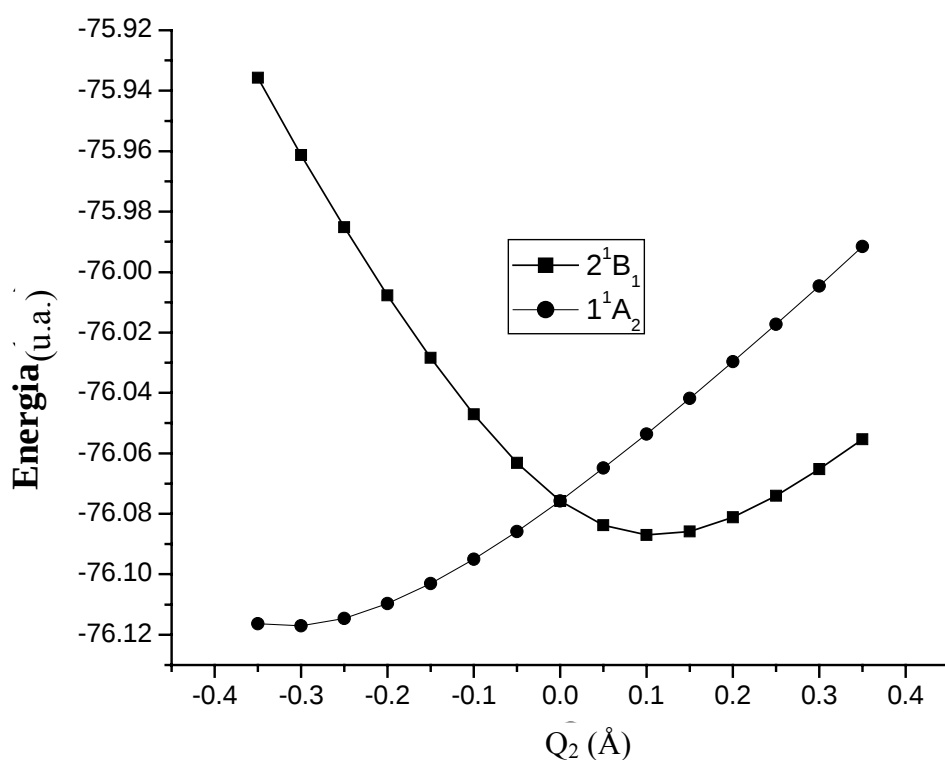


Figura 9.3b: Curvas de energia potencial para os estados 2^1B_1 e 1^1A_2 , ao longo da coordenada Q_2 . Os cálculos foram feitos com o método MR-CISD/cc-pVDZ, utilizando-se o CAS de valência reduzida.

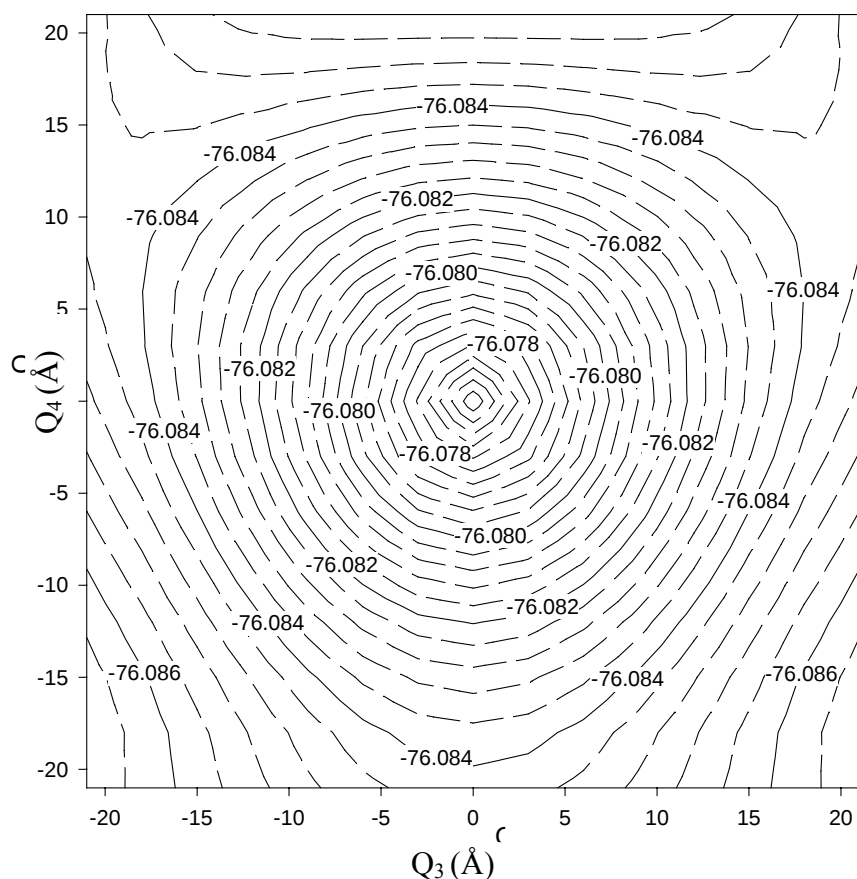


Figura 9.4a: Curvas de nível para o estado $2^1A''$ (notação Cs), em relação às coordenadas angulares Q_3 e Q_4 . As energias (em u.a.) foram obtidas com o método MR-CISD/cc-pVDZ, e um CAS reduzido (em que o orbital $2a_1$ foi mantido duplamente ocupado nas CSFs de referência) foi utilizado para os cálculos pós-CASSCF.

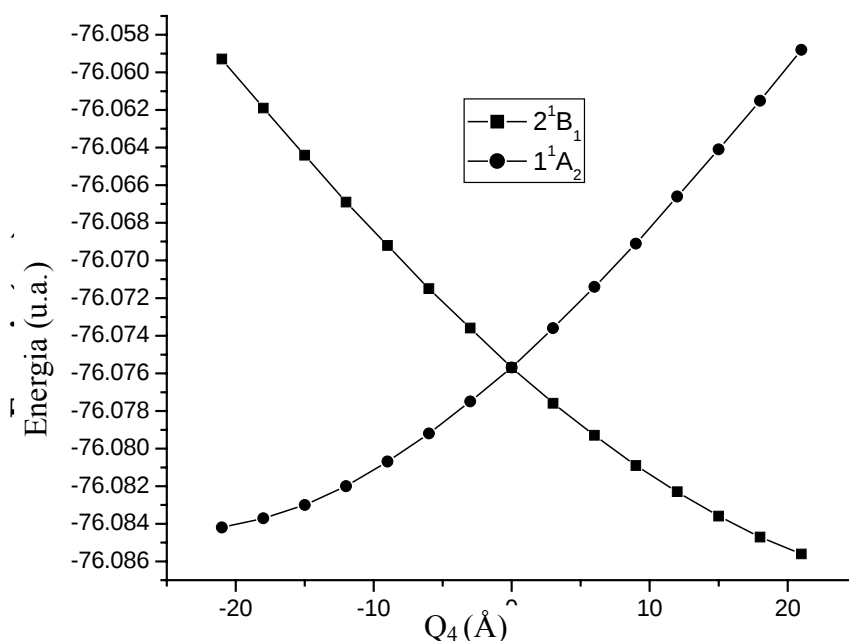


Figura 9.4b: Curvas de energia potencial para os estados 2^1B_1 e 1^1A_2 , ao longo da coordenada Q_4 . Os cálculos foram feitos com o método MR-CISD/cc-pVDZ, utilizando-se o CAS de valência reduzida nos cálculos pós-CASSCF.

9.3.2.3 - Os estados 1^1A_2 e 2^1B_1 .

O acoplamento entre as coordenadas angulares e de estiramento exerce grande influência na localização dos pontos estacionários. Um dos objetivos deste trabalho consiste em determinar a existência de mínimos locais na superfície do estado $2^1A''$, como indicado na Figura 9.4. Para isto, primeiramente foram feitas otimizações de geometria mantendo a simetria C_{2v} . Tais otimizações resultaram numa grande relaxação das geometrias, caracterizando um efeito Jahn-Teller bastante intenso. As geometrias resultantes e as energias de excitação estão mostradas nas Tabelas 9.1 e 9.3, e na Figura 9.2. Baseando-se nas cargas obtidas a partir da análise populacional de Mulliken (utilizando-se os números de ocupação e a matriz de densidade MR-AQCC), a estrutura 2^1B_1 se assemelha à molécula de água (com o ângulo de ligação bastante aumentado) interagindo com o H^+ . Dois pontos estacionários foram localizados, no caso do estado 1^1A_2 . O de mais baixa energia (denominado $1^1A_2(\text{I})$) na

Figura 9.2) pode ser descrito como um grupo OH interagindo com o íon molecular H_2^+ , bastante alongado (em relação à distância de equilíbrio do mesmo íon). O segundo ponto estacionário (denominado $1^1\text{A}_2(\text{II})$ na Figura 9.2) possui os três átomos de hidrogênio no mesmo lado. Já que a estrutura $1^1\text{A}_2(\text{II})$ possui energia bem maior que as demais, a mesma não foi investigada em maiores detalhes. Ambas estruturas são pontos de sela de primeira ordem. O modo de frequência imaginária do estado 2^1B_1 é dominado pela coordenada Q_1 , enquanto que o modo correspondente do estado 1^1A_2 apresenta um acoplamento bastante significativo entre as coordenadas Q_1 e Q_3 . Tendo sido identificados os modos de frequência imaginárias, calculamos as curvas de energia potencial ao longo dos mesmos, até chegarmos a um mínimo local, para cada um dos dois estados ($2^1\text{A}''$ ao longo destas curvas)². As estruturas obtidas foram então utilizadas como ponto de partida para novas otimizações de geometria, agora na simetria C_s . Estas otimizações, partindo de qualquer um dos dois mínimos, não convergem. O algoritmo de procura por pontos estacionários levou, naturalmente, a uma degenerescência entre os estados $1^1\text{A}''$ e $2^1\text{A}''$. Tal fato nos levou a suspeitar da presença de uma intersecção cônica (ver Capítulo 5) entre estes estados. Sendo assim, utilizamos o procedimento apropriado para otimização de intersecções cônicas, baseado no cálculo do acoplamento não adiabático, com o método MR-CISD [37]. A geometria obtida (com a base cc-pVTZ), está mostrada na Figura 9.2. Uma conclusão bastante importante deste estudo é que há um caminho, através da intersecção cônica, que conecta o estado $1^1\text{E}''$, via estruturas 2^1B_1 e 1^1A_2 , com o caminho de dissociação do primeiro estado excitado.

Neste ponto, podemos traçar um paralelo entre as estruturas aqui obtidas e os padrões de fragmentação obtidos nos experimentos de espectrometria de massa executados por Griffiths e Harris [20]. Nestes experimentos o íon H_3O^+ é produzido a partir do ânion H_3O^- através de uma reação de inversão de carga, e a fragmentação do H_3O^+ é induzida por colisões com átomos de hélio. Os três padrões de fragmentação obtidos estão mostrados nas Figuras 9.5a, 9.5b e 9.5c. Os autores denominaram as estruturas responsáveis por estes padrões de $(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{A}}$, $(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{S}}$ e $(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{B}}$.

² No ponto estacionário de cada estrutura, a mesma corresponde à segunda raiz de simetria A''

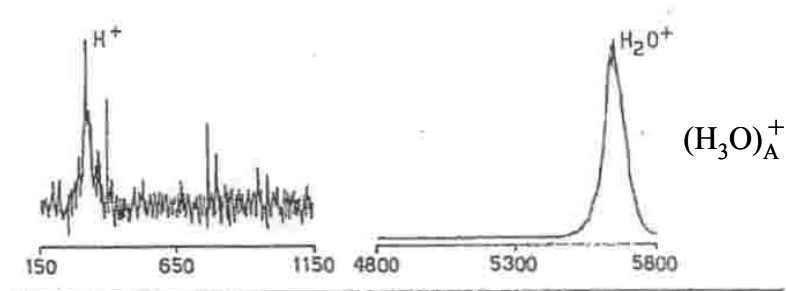


Figura 9.5a: Espectro de massa observado para a estrutura H_3O_A^+

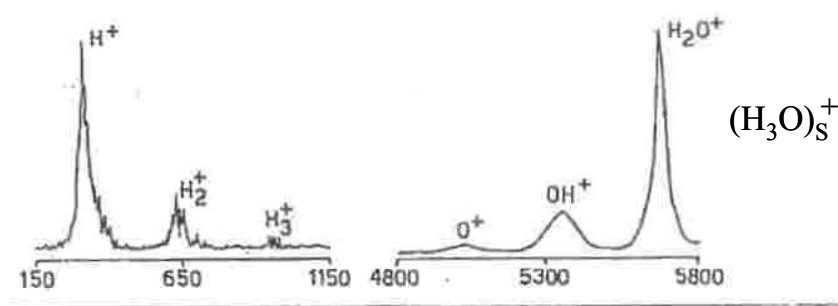


Figura 9.5b: Espectro de massa observado para a estrutura H_3O_S^+

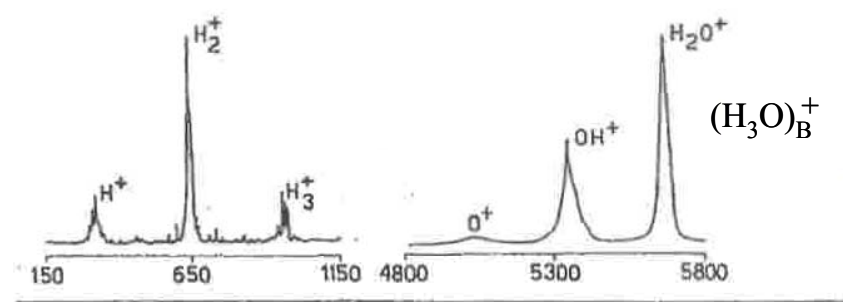


Figura 9.5c: Espectro de massa observado para a estrutura H_3O_B^+

O padrão referente a $(\text{H}_3\text{O}^+)_A$ (Figura 9.5a) é consistente com a estrutura 1^1B_1 . O pico relativo ao H_2O^+ pode ser resultante da dissociação $\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O}^+(1^2\text{B}_1) + \text{H}$, enquanto que o referente ao H^+ pode resultar da reação $\text{H}_2\text{O}^+(1^2\text{B}_1) + \text{H} \rightarrow \text{H}_2\text{O}(1^1\text{A}_1) + \text{H}^+$. Esta última reação pode ser facilmente explicada considerando-se as superfícies de energia potencial dos estados 1^1B_1 e 1^1A_1 do íon H_3O^+ , em função do ângulo $\angle_{\text{H}_2\text{OH}_3}$ e da distância O-H1 (ver Figuras 9.1 e 9.7). O canal de dissociação de menor

energia, na superfície 1^1B_1 , corresponde a valores de $\angle_{\text{H}_2\text{OH}_3}$ próximos do valor referente à geometria otimizada do H_2O^+ (1^2B_1) (ver Figura 9.7). Ao seguir este caminho o sistema pode facilmente passar para a outra superfície, pois estas se cruzam, para vários valores do par de coordenadas (ângulo $\angle_{\text{H}_2\text{OH}_3}$, distância O-H1). Além disso, ao passar para a superfície 1^1A_1 (seguindo o caminho de energia mínima mencionado), o sistema passa a se encontrar num caminho também bastante favorável localizado nesta superfície.

O padrão referente a $(\text{H}_3\text{O}^+)_\text{S}$ é consistente com a estrutura 2^1B_1 . O pico relativo ao H^+ (ver Figura 9.5b) pode resultar da dissociação $\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$, na qual o próton dissociado corresponde ao próton mais distante do átomo de oxigênio (ver Figura 9.2). O pico referente ao H_2^+ , de intensidade bem mais baixa que o relativo ao próton, pode ser resultante da dissociação (fragmentação) $\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{OH} + \text{H}_2^+$. A menor intensidade do pico reflete a menor probabilidade de ocorrência desta última reação, devido à estrutura do estado em questão. O mesmo raciocínio aplica-se à análise da intensidade do pico referente ao OH^+ . O pico mais intenso, do H_2O^+ , provavelmente deve-se à conexão entre este estado e o estado 1^1B_1 (dissociativo), via intersecção cônica.

De modo análogo, o padrão relativo à estrutura $(\text{H}_3\text{O}^+)_\text{B}$ é consistente com a geometria $1^1\text{A}_2(\text{I})$ (ver Figuras 9.2 e 9.5c). Assim, o pico do H_2^+ provavelmente deve-se à dissociação $\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{OH} + \text{H}_2^+$, em que o íon molecular H_2^+ é formado a partir dos dois átomos de hidrogênio mais distantes do oxigênio. Novamente, devido à conexão (via intersecção cônica) com o primeiro estado excitado (dissociativo), também observa-se um pico intenso referente ao H_2O^+ , no espectro de massa da estrutura $(\text{H}_3\text{O}^+)_\text{B}$.

9.3.3 - Canais (ou caminhos) de dissociação.

Como dito anteriormente, a dissociação do H_3O^+ , com a saída de H^+ (ou H), detectada no experimento de espalhamento de prótons pela água (estando esta inicialmente no seu estado fundamental), resulta nos produtos H_2O (1^1A_1), H_2O^+ (1^2B_1) e $\text{H}_2\text{O}^+(1^2\text{A}_1)$. As geometrias otimizadas destas espécies estão indicadas na Tabela 9.4. Os parâmetros geométricos obtidos para a água (por exemplo, 0,959 Å e 104,0°, com o método MR-AQCC/cc-pVQZ) possuem ótima concordância com os valores experimentais de 0,957 Å e 104,5° obtidos por Benedick e colaboradores [2]. O mesmo pode-se dizer do estado 1^2B_1 do íon H_2O^+ , para o qual obtivemos $R_{\text{OH}} = 109,3^\circ$ e $\angle_{\text{HOH}} = 1,000$ Å, também com o MR-AQCC/cc-pVQZ (ver Tabela 9.4), em excelente concordância com os valores experimentais de 109,2° e 1,000 Å apresentados na referência [46].

Tabela 9.4: Ângulos ($\angle$ em graus) e distâncias de ligação otimizadas (R_{OH} em Å) para os produtos de dissociação do H_3O^+ , i.e., H_2O (1^1A_1), $\text{H}_2\text{O}^+(1^2\text{B}_1)$ e $\text{H}_2\text{O}^+(1^2\text{A}_1, \text{linear})$, calculados com os métodos MR-CISD e MR-AQCC, para várias bases^a.

	MR-CISD		MR-AQCC	
	R_{OH}	$\angle_{\text{HOH}}$	R_{OH}	$\angle_{\text{HOH}}$
DZP				
H_2O (1^1A_1)	0,967	101,8	0,967	101,8
$\text{H}_2\text{O}^+(1^2\text{B}_1)$	1,008	107,2	1,009	107,3
$\text{H}_2\text{O}^+(1^2\text{A}_1)$	0,996	180,0	0,997	180,0
TZP				
H_2O (1^1A_1)	0,960	103,3	0,960	103,5
$\text{H}_2\text{O}^+(1^2\text{B}_1)$	1,002	108,7	1,002	108,8
$\text{H}_2\text{O}^+(1^2\text{A}_1)$	0,989	180,0	0,991	180,0
QZP				
H_2O (1^1A_1)	0,958	103,8	0,959	104,0
$\text{H}_2\text{O}^+(1^2\text{B}_1)$	0,999	109,1	1,000	109,2
$\text{H}_2\text{O}^+(1^2\text{A}_1)$	0,988	180,0	0,989	180,0

^aAbreviações utilizadas: DZP - cc-pVDZ; TZP - cc-pVTZ; QZP - cc-pVQZ.

A controvérsia a respeito da estrutura do $\text{H}_2\text{O}^+(1^2\text{A}_1)$ não havia sido resolvida até o trabalho de Bromer e colaboradores [49], que calcularam, de forma bastante

apurada, o espectro rotovibracional do H_2O^+ , com bastante ênfase no efeito Renner-Teller do sistema $^2\Pi$. Para isto os autores ajustaram cálculos CI multi-referência (utilizando a base de Duijneveldt [22] acrescida de funções d, f e g para o oxigênio, e uma base cc-pVQZ [41] para os hidrogênios) referentes às superfícies de energia potencial dos estados 1^2A_1 e 1^2B_1 , a polinômios de grau seis, concluindo que a estrutura do estado 1^2A_1 do H_2O^+ deve ser linear. Os nossos melhores resultados (MR-AQCC/cc-pVQZ: $R_{\text{OH}} = 0,988 \text{ \AA}$ para 1^2A_1 e $\angle_{\text{HOH}} = 109,3^\circ$, $R_{\text{OH}} = 1,000 \text{ \AA}$ para 1^2B_1) são praticamente idênticos aos obtidos por estes autores ($R_{\text{OH}} = 0,988 \text{ \AA}$ para 1^2A_1 e $\angle_{\text{HOH}} = 109,3^\circ$, $R_{\text{OH}} = 0,999 \text{ \AA}$ para 1^2B_1). Eles também calcularam a barreira (angular) relativa ao efeito Renner-Teller, a qual corresponde à diferença de energia entre as estruturas (otimizadas) 1^2B_1 (angular) e 1^2A_1 (linear), obtendo um valor de 0,978 eV. Este pode ser comparado aos valores mostrados na Tabela 9.5. Nossa melhor estimativa para esta barreira (resultado TQ, com o método MR-AQCC) é de 0,992 eV, em boa concordância com o valor acima.

Tabela 9.5: Barreiras referentes à conversão 1^2B_1 (angular) $\rightarrow$ 1^2A_1 (linear), em eV.

	MR-CISD	MR-CISD+Q	MR-AQCC
DZP	1,081	1,065	1,073
TZP	1,027	1,005	1,016
QZP	1,015	0,990	1,002
TQ	1,006	0,979	0,992

A Figura 9.6 abaixo mostra as curvas de energia potencial dos três estados mais baixos do sistema $[\text{H}_2\text{O}\cdots\text{H}]^+$, em função do ângulo $\angle_{\text{HOH}}$, obtidas com o MR-CISD/cc-pVTZ. A distância $R_{\text{O}\cdots\text{H}}$, ao longo do eixo C_2 , escolhida para representar o sistema dissociado, foi de 900 $\text{\AA}$. A partir desta figura podemos facilmente identificar a ocorrência do efeito Renner-Teller, nos dois canais de dissociação mais baixos.

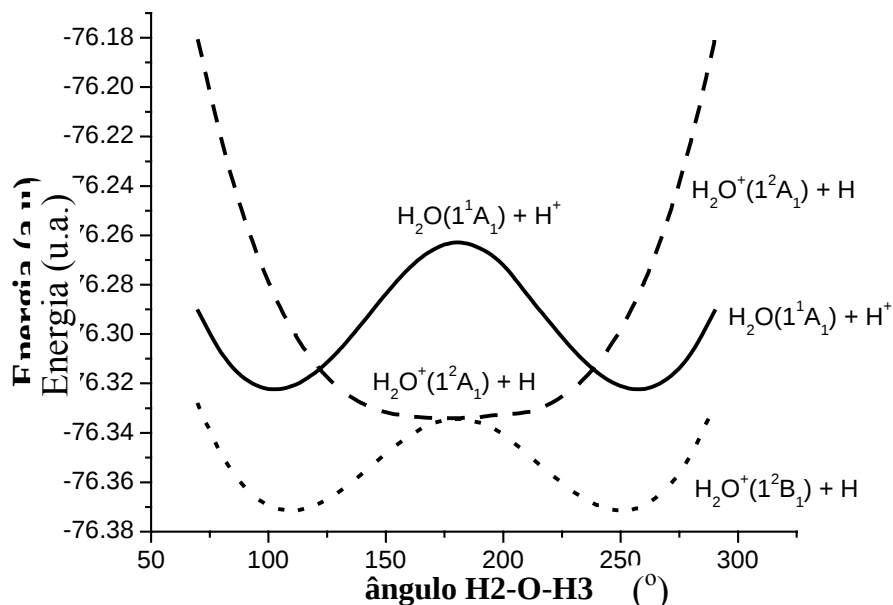


Figura 9.6: Dependência angular das energias dos produtos de dissociação do H_3O^+ , a uma distância OH muito grande (900 Å), calculadas com o método MR-CISD/cc-pVTZ, utilizando-se o CAS de valência reduzidos nos cálculos pós-CASSCF.

Os potenciais de ionização adiabática da água, resultando no H_2O^+ nos estados fundamental (1^2B_1) e excitado (1^2A_1), estão mostrados na Tabela 9.6. Os valores foram obtidos com e sem inclusão da energia do ponto zero (calculada com o MR-CISD/cc-pVDZ para os cálculos com a base cc-pVDZ, e com MR-CISD/cc-pVTZ para os cálculos com as bases cc-pVTZ e cc-pVQZ). Tais potenciais representam os parâmetros essenciais à determinação das energias das reações (1) e (2). Os valores experimentais de IP_1 e IP_2 (obtidos através da técnica de espectroscopia fotoeletrônica) são, respectivamente, 12,62 eV [50] e 13,70 eV [51]. Analisando-se os valores calculados, podemos constatar a importância do efeito da base e das correções de extensividade. Os nossos melhores resultados, para estes dois potenciais, correspondem aos valores extrapolados (TQ), com o MR-AQCC: 12,66 eV (1^2B_1) e 13,66 eV (1^2A_1). A inclusão da correção do ponto zero melhora a concordância para o estado 1^2B_1 e diminui para 1^2A_1 , em relação aos resultados experimentais correspondentes. Os valores obtidos, mediante inclusão desta correção, são 12,60 eV e 13,58 eV. Ainda assim, a concordância pode ser considerada bastante satisfatória, para ambos os estados. Vale ressaltar que o pico referente à IP_2 possui resolução bem

menor que o correspondente a IP_1 . Como mencionado anteriormente, as energias das reações (1) e (2), ou seja, ΔE_1 e ΔE_2 , podem ser obtidas através de $\Delta E_1 = \text{IP}_1 - \text{IP}_\text{H}$ e $\Delta E_2 = \text{IP}_2 - \text{IP}_\text{H}$, onde IP_H é o potencial de ionização do átomo de hidrogênio (13,60 eV). Inserindo os valores experimentais nestas equações, obtemos -1,08 eV e 0,09 eV para ΔE_1 e ΔE_2 , respectivamente. Os valores calculados, utilizando-se os potenciais de ionização da Tabela 9.6, estão mostrados na Tabela 9.7. Como podemos observar, o sinal correto de $\Delta E(2)$ é bastante difícil de reproduzir, o que só é feito incluindo-se correções de extensividade. Novamente, podemos considerar como nossas melhores estimativas os valores obtidos mediante extrapolação (TQ). Para $\Delta E(1)$, a inclusão da correção do ponto zero (ZPE) melhora a concordância com o resultado experimental (de -0,94 eV para -1,00 eV, ver Tabela 9.7). Porém, de forma análoga aos potenciais de ionização, a concordância entre o valor calculado de $\Delta E(2)$ e o resultado experimental piora (vai de 0,05 eV a -0,02 eV), com a inclusão da ZPE. O sinal incorreto previsto sugere que a energia do ponto zero calculada com o método MR-CISD/cc-pVTZ, não é acurada o bastante, para o estado 1^2A_1 .

Tabela 9.6: Potenciais de ionização (em eV) da água, com relação aos estados 1^2B_1 e 1^2A_1 do H_2O^+ , calculados com os métodos MR-CISD, MR-CISD+Q, MR-AQCC e TQ, para várias bases, com e sem inclusão da correção referente à energia do ponto zero^a.

	MR-CISD	MR-CISD+Q	MR-AQCC
cc-pVDZ			
$\text{H}_2\text{O}^+(1^2\text{B}_1)$	11,78 (11,71)	11,88 (11,81)	11,85 (11,78)
$\text{H}_2\text{O}^+(1^2\text{A}_1)$	12,86 (12,77)	12,95 (12,86)	12,92 (12,83)
cc-pVTZ			
$\text{H}_2\text{O}^+(1^2\text{B}_1)$	12,25 (12,18)	12,42 (12,35)	12,37 (12,29)
$\text{H}_2\text{O}^+(1^2\text{A}_1)$	13,27 (13,19)	13,43 (13,34)	13,38 (13,30)
cc-pVQZ			
$\text{H}_2\text{O}^+(1^2\text{B}_1)$	12,39 (12,32)	12,61 (12,54)	12,54 (12,47)
$\text{H}_2\text{O}^+(1^2\text{A}_1)$	13,41 (13,32)	13,60 (13,51)	13,54 (13,46)
(TQ)			
$\text{H}_2\text{O}^+(1^2\text{B}_1)$	12,49 (12,42)	12,75 (12,68)	12,66 (12,60) [12,62] ^b
$\text{H}_2\text{O}^+(1^2\text{A}_1)$	13,51 (13,41)	13,72 (13,63)	13,66 (13,58) [13,70] ^b

^a Os valores entre parênteses incluem a correção do ponto zero.

^b Valores experimentais da referência [27].

Tabela 9.7: Energias de reação (em eV) referentes à reação entre a água no estado fundamental e o próton, calculadas com os métodos MR-CISD, MR-AQCC e TQ, para várias bases, com e sem inclusão da correção referente à energia do ponto zero^a.

	MR-CISD	MR-CISD+Q	MR-AQCC
DZP			
$\Delta E(1)$	-1,83 (-1,90)	-1,73 (-1,79)	-1,75 (-1,82)
$\Delta E(2)$	-0,74 (-0,83)	-0,66 (-0,75)	-0,68 (-0,77)
TZP			
$\Delta E(1)$	-1,35 (-1,42)	-1,18 (-1,25)	-1,23 (-1,31)
$\Delta E(2)$	-0,33 (-0,41)	-0,17 (-0,26)	-0,22 (-0,30)
QZP			
$\Delta E(1)$	-1,21 (-1,29)	-0,99 (-1,06)	-1,06 (-1,13)
$\Delta E(2)$	-0,19 (-0,28)	0,01 (-0,09)	-0,06 (-0,14)
TQ			
$\Delta E(1)$	-1,11 (-1,18)	-0,85 (-0,92)	-0,94 (-1,00) [-1,08]
$\Delta E(2)$	-0,09 (-0,19)	0,11 (0,02)	0,05 (-0,02) [0,09]

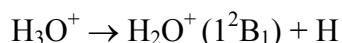
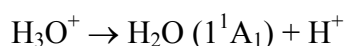
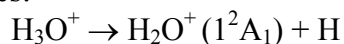
^aOs valores entre parênteses incluem a correção do ponto zero.

A energia da reação (6) corresponde à afinidade protônica da água (PA). Um dos valores mais acurados foi obtido por Dixon e colaboradores [12], mediante cálculos MP2/aug-cc-pVTZ: 7,099 eV, com correção do ponto zero. A nossa melhor estimativa (7,06 eV) é obtida a partir do cálculo MR-AQCC/cc-pVTZ e com correção ZPE (ver Tabela 9.8). A concordância entre estes dois valores é bastante satisfatória. O valor experimental de aproximadamente 7,22 eV [12], não pode ser diretamente comparado com estes dois valores acima, devido a efeitos de temperatura, pois os mesmos correspondem à reação a 0 K. Os canais de dissociação correspondentes às reações (5) e (6) são quase degenerados, e a energia da reação (5) é apenas 0,09 eV mais alta que a da reação (6), considerando a PA obtida por Dixon (7,099 eV) [12] e o segundo potencial de ionização da água, medido experimentalmente (IP₂, 13,70 eV [51]).

Tabela 9.8: Energias de dissociação do H_3O^+ , calculadas com os métodos MR-CISD, MR-AQCC e TQ, para várias bases e valores extrapolados (TQ), com e sem inclusão da correção referente à energia do ponto zero^a.

	MR-CISD	MR-CISD+Q	MR-AQCC
DZP			
$\Delta E(1)$	7,04 (6,66)	7,16 (6,78)	7,12 (6,73)
$\Delta E(2)$	7,78 (7,49)	7,82 (7,52)	7,80 (7,50)
$\Delta E(3)$	5,96 (5,59)	6,10 (5,73)	6,04 (5,68)
TZP			
$\Delta E(1)$	7,21 (6,76)	7,37 (6,93)	7,32 (6,87)
$\Delta E(2)$	7,54 (7,18)	7,55 (7,19)	7,54 (7,18)
$\Delta E(3)$	6,18 (5,75)	6,37 (5,94)	6,30 (5,87)
QZP			
$\Delta E(1)$	7,26 (6,81)	7,43 (6,99)	7,38 (6,93)
$\Delta E(2)$	7,46 (7,10)	7,44 (7,08)	7,44 (7,08)
$\Delta E(3)$	6,24 (5,81)	6,44 (6,01)	6,37 (5,94)
TQ			
$\Delta E(1)$	7,29 (6,85)	7,48 (7,03)	7,42 (6,97)
$\Delta E(2)$	7,40 (7,04)	7,36 (7,00)	7,37 (7,01)
$\Delta E(3)$	6,29 (5,86)	6,50 (6,07)	6,43 (6,00)

^aOs valores entre parênteses incluem a correção do ponto zero. $\Delta E(1)$, $\Delta E(2)$ e $\Delta E(3)$ se referem, respectivamente, às reações:



A análise das superfícies de energia potencial (SEPs) dos sistemas $\text{H}_2\text{O}^+(1^2\text{A}_1)\cdots\text{H}$, $\text{H}_2\text{O}^+(1^2\text{B}_1)\cdots\text{H}$ e $\text{H}_2\text{O}(1^1\text{A}_1)\cdots\text{H}^+$, que representam as espécies relevantes no experimento de espalhamento de Tonnies e colaboradores [27], é de grande importância na compreensão do mecanismo de transferência de carga. As

superfícies de energia potencial dos sistemas $\text{H}_2\text{O}^+(1^2\text{A}_1)\cdots\text{H}$ e $\text{H}_2\text{O}^+(1^2\text{B}_1)\cdots\text{H}$ (obtidas com o método MR-CISD/cc-pVTZ), em função do ângulo do H_2O^+ e da distância oxigênio-hidrogênio(próton) dissociado, estão mostradas na Figura 9.7. De acordo com estes gráficos, a hipótese de um mecanismo de cruzamento entre estados, na reação de transferência de carga, se torna bastante plausível. Por outro lado, a transferência de carga na mesma simetria (A_1) é controlada por um mecanismo envolvendo um cruzamento evitado entre os estados, nos sistemas $\text{H}_2\text{O}^+(1^2\text{A}_1)\cdots\text{H}$ e $\text{H}_2\text{O} (1^1\text{A}_1)\cdots\text{H}^+$. As SEPs dos mesmos estão representadas na Figura 9.8. O cruzamento evitado pode ser nitidamente observado a partir deste gráfico. A diminuição da distância hidrogênio-oxigênio resulta num acoplamento não-adiabático cada vez mais forte, como é de se esperar para uma reação de transferência de carga (bimolecular) deste tipo.

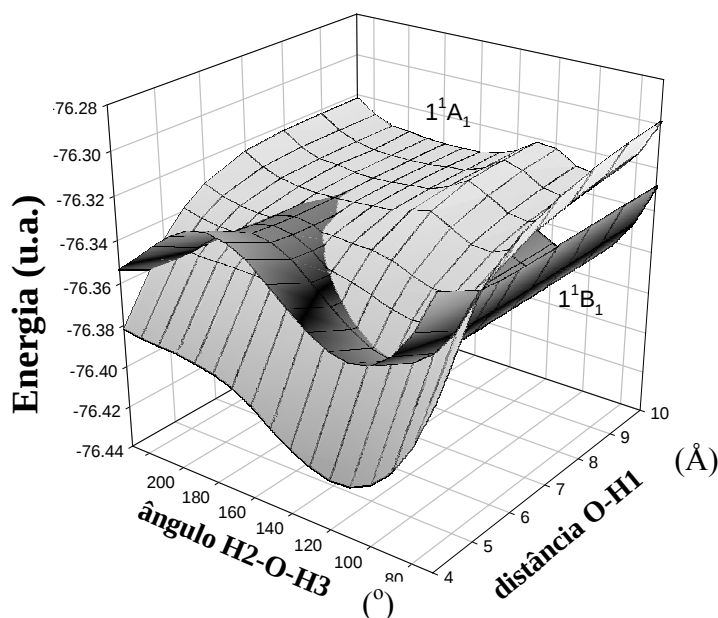


Figura 9.7: Gráficos 3D das energias dos estados 1^1A_1 e 1^1B_1 , em função da distância O-H e do ângulo H-O-H, obtidas com o MR-CISD/cc-pVTZ, utilizando-se o CAS de valência reduzida nos cálculos pós-CASSCF. A curva de intersecção entre os estados pode facilmente ser vista.

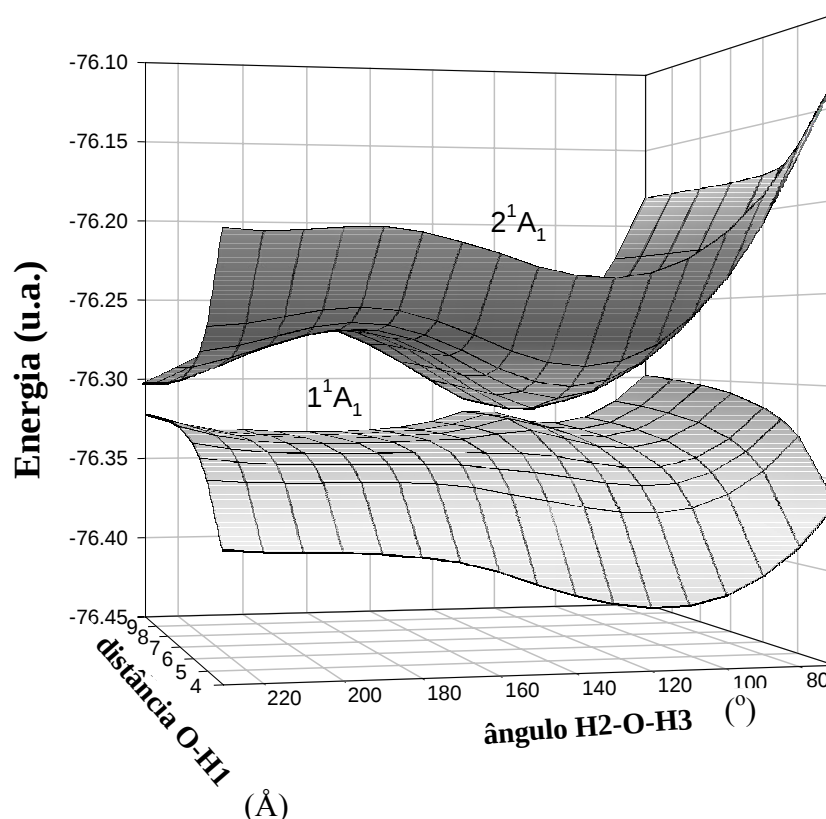


Figura 9.8: Gráficos 3D das energias dos estados 1^1A_1 e 2^1A_1 , em função da distância O-H e do ângulo H-O-H, obtidas com o MR-CISD/cc-pVTZ, utilizando-se o CAS de valência reduzida nos cálculos pós-CASSCF. O cruzamento evitado (dependente da distância) pode ser facilmente identificado.

Referências:

- 1 F. Di Giacomo, F. A. Gianturco, F. Raganelli e F. Schneider, *J. Chem. Phys.* **101** (1994) 3952.
- 2 W. S. Benedict, N. Jallor e E. K. Plyler, *J. Chem. Phys.* **24** (1956) 1139.
- 3 D. -J. Liu, T. Oka e T. J. Sears, *J. Chem. Phys.* **84** (1986) 1312.
- 4 M. H. Begemann, C. S. Gudeman, J. Pfaff e R. J. Saykally, *Phys. Rev. Lett.* **51** (7) (1983) 554.
- 5 M. H. Begemann e R. J. Saykally, *J. Chem. Phys.* **82** (1985) 3570.
- 6 H. Petek, D. J. Nesbitt, J. C. Owruksy, C. S. Gudeman, X. Yang, D. O. Harris, C. B. Moore e R. J. Saykally, *J. Chem. Phys.* **92** (1990) 3257.
- 7 W. C. Ho, C. J. Pursell e T. Oka, *J. Mol. Spect.* **149** (1991) 530.
- 8 M. Grubele, M. Polak e R. J. Saykally, *J. Chem. Phys.* **87** (1987) 3347.
- 9 P. R. Bunker, T. Amano e V. Spirko, *J. Mol. Spectroscopy* **107** (1984) 208.

- 10 T. Koga *et al*, *Mol. Phys.* **39** (1980) 239.
- 11 F. A. Gianturco, A. Palma, E. Semprini e F. Stafani, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **24** (1991) 4531.
- 12 K. A. Peterson, S. S. Xantheas, D. A. Dixon e T. H. Dunning Jr., *J. Phys. Chem. A.* **102** (1998) 2449.
- 13 P. Botschwina, *J. Chem. Phys.* **84** (1986) 6523.
- 14 V. Špirko e W. P. Kraemer, *J. Mol. Spectroscopy* **134** (1989) 72.
- 15 B. S. Jursic, *Journal of Mol. Struct. (Theochem)* **487** (1999) 193; *Ibid* **490** (1999) 1.
- 16 V. Špirko e P. R. Bunker, *J. Mol. Spectroscopy* **95** (1982) 226.
- 17 P. R. Bunker, W. P. Kraemer e V. Špirko, *J. Mol. Spectroscopy* **101** (1983) 180.
- 18 E.P.F. Lee e J.M. Dyke, *Mol. Phys.* **73** (1991) 375.
- 19 B. Friedrich, G. Niedner, M. Noll e J.P. Toennies, *J. Chem. Phys.* **87** (1987) 5256.
- 20 W.J. Griffiths e F. M. Harris, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.* **85** (1988) 339.
- 21 R.C. Raffanetti, H.J.T. Preston e J.C. Kaufman, *Chem. Phys. Lett.* **46** (1977) 513.
- 22 F. B. van Duijneveldt, IBM Report RJ 945, December 1971.
- 23 P. Ertl e J. Leška, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **51** (1986) 738.
- 24 F. Di Giacomo, F. A. Gianturco, E. E. Nikitin e F. Schneider, *J. Phys. Chem. A* **103** (1999) 7116.
- 25 F. Di Giacomo, F. A. Gianturco, F. Raganelli e F. Schneider, *J. Phys. Chem.* **99** (1995) 64.
- 26 Rosyak, *Chem. Phys. Lett.* **250** (1996) 187.
- 27 B. Friedrich, G. Niedner, M. Noll e J.P. Toennies, *J. Chem. Phys.* **87** (1987) 5256.
- 28 G. Herzberg e E. Teller, *Z. Phys. Chem. B* **21** (1933) 410; R. Renner, *Z. Phys.* **92** (1934) 172.
- 29 I. Shavitt, in *Methods of Electronic Structure Theory*, edited by H. F. Schaefer III (Plenum, New York), p. 189.
- 30 P.G. Szalay e R. J. Barlett, *Chem. Phys. Lett.* **214** (1993) 481.
- 31 P.G. Szalay e R. J. Barlett, *J. Chem. Phys.* **103** (1995) 3600.
- 32 R. Shepard, *Int. J. Quantum Chem.* **31** (1987) 33.
- 33 R. Shepard, H. Lischka, P. G. Szalay, T. Kovar, e M. Ernzerhof, *J. Chem. Phys.* **96**, (1992) 2085.
- 34 COLUMBUS, an *ab-initio* electronic structure program, release 5.7(2001), written by H. Lischka, R. Shepard, I. Shavitt *et al*.

- 35 H. Lischka, R. Shepard, F. B. Brown e I. Shavitt, *Int. J. Quantum Chem.* **S15** (1981) 91; M. Dallos, T. Muller e H. Lischka, *J. Chem. Phys.* **114** (2001) 746.
- 36 R. Shepard, I. Shavitt, R. M. Pitzer, D. C. Comeau, M. Pepper, H. Lischka, P. G. Szalay, R. Ahlrichs, F. B. Brown, e J.-G. Zhao, *Int. J. Quantum Chem.* **S22** (1988) 149.
- 37 Hans Lischka, Michal Dallos, Peter G. Szalay, David R. Yarkony e Ron Shepard, *J. Chem. Phys.* **120** (2004) 7322; *Ibid*, **120** (2004) 7330.
- 38 DALTON, an *ab initio* electronic structure program, Release 1.0 (1997), written by T. Helgaker, H. J. Aa. Jensen, P. Jørgensen *et al.*
- 39 E. R. Davidson, in *The World of Quantum Chemistry*, edited by R. Daudel e B. Pullman (Reidel, Dordrecht, 1974).
- 40 P. J. Bruna, S. D. Peyerimhoff, e R. J. Buenker, *Chem. Phys. Lett.* **72** (1981) 278.
- 41 T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.* **90** (1989) 1007.
- 42 A. Halkier, T. Helgaker, P. Jørgensen, W. Klopper, H. Koch, J. Olsen e A. K. Wilson, *Chem. Phys. Lett.* **286** (1998) 243.
- 43 D. G. Thrular, *Chem. Phys. Lett.* **294** (1998) 45.
- 44 P. Császár e P. Pulay, *J. Mol. Struct.* **114** (1984) 31.
- 45 Z. Gershgorin e I. Shavitt, *Int. J. Quantum Chem.* **2** (1968) 751.
- 46 P. –O. Widmark, P. –A. Malmqvist e B. O. Roos, *Theor. Chim. Acta* **77** (1990) 291.
- 47 H. A. Jahn e E. Teller, *Proc. R. Soc.* **161** (1937) 220.
- 48 I. B. Bersuker, *Chem. Rev.* **101** (2001) 1067.
- 49 M. Brommer, B. Weis, B. Follmeg, P. Rosmus, S. Carter, N.C. Handy, Hans-J. Werner e P. J. Knowles, *J. Chem. Phys.* **98** (1993) 5222.
- 50 A. A. Radzig e B.M. Smirnov, *Reference Data on Atoms, Molecules, and Ions* (Springer, Berlin, 1985).
- 51 D. W. Turner, C. Baker, A. D. Baker e C. R. Brundle, *Molecular Photoelectron spectroscopy*, Wiley-Interscience, 1970), pag. 79.

Capítulo 10

Estudo *ab-initio* da Dependência Conformacional do Fator Eletrônico (Δ) em sistemas-modelo ($[CH_2-(\text{fenileno})_n-CH_2]^-$) para transferência eletrônica.

10.1 - Introdução

Os dímeros de porfirina ligados covalentemente, via um espaçador (ou ponte), constituem sistemas-modelo de grande importância no estudo da transferência eletrônica fotoinduzida (PET) [1–8], uma vez que as moléculas de porfirina desempenham um papel fundamental em centros de reação fotossintéticos [9]. O uso de sistemas-modelo tem como objetivo entender os fatores que controlam as reações de TE em sistemas mais complexos, como os sistemas biológicos. Destes, os constituídos por grupos do tipo doador-ponte-aceitador (D-P-A), com os grupos ligados covalentes, simplifica consideravelmente a análise de resultados experimentais, evitando a inclusão de, por exemplo, efeitos de difusão aos subsistemas D/A, separados [10]. Outra simplificação bastante importante diz respeito ao estudo de sistemas-modelo para os quais a distância D-A (R_{DA}) seja fixa, evitando, assim, a necessidade de se considerar a variação de R_{DA} durante a reação, como ocorre em sistemas flexíveis ou semi-flexíveis [11–14].

McLendon e colaboradores [6] mediram as velocidades de reação (k_{et}) para transferência eletrônica fotoinduzida em sistemas-modelo contendo dois anéis de porfirina, com o átomo de Zn coordenado a um dos dois e o íon Fe^{III} coordenado ao outro. Os anéis de porfirina se conectam via espaçadores contendo um número variável (de um a três) de anéis benzênicos. Estes autores obtiveram um decaimento consideravelmente lento de k_{et} com R_{DA} , com uma constante de decaimento (β) de $0.40 \text{ \AA}^{-1}$ (a qual é obtida através de um ajuste linear do gráfico de $\ln k_{et}$ em função de R_{DA} , para os sistemas com uma, duas e três unidades de benzeno). Os autores interpretaram este decaimento lento como resultante de uma perda moderada de conjugação a cada conexão com um anel benzênico. Os valores de β tendem a ser maiores ($\sim 0.7\text{--}1.7 \text{ \AA}^{-1}$) para pontes saturadas [15–19].

McLendon e colaboradores [7] também mediram k_{et} como uma função do ângulo entre os anéis de porfirina, em dímeros de porfirina conectados através de dois anéis benzênicos, obtendo máximos para k_{et} a 0° e a 90° , e um mínimo a 45° . Os autores sugeriram que esta dependência poderia ser explicada por argumentos de simetria análogos aos mostrados por Cave, Marcus e Siders [20], em uma teoria baseada na estrutura nodal das funções de onda nos anéis de porfirina. Porém, esta teoria não leva em consideração os átomos da ponte. A partir da mesma, foi obtida uma dependência

do tipo $\cos 2\alpha$ (onde α é o ângulo entre os anéis de porfirina) para o elemento de matriz de tunelamento eletrônico. Como veremos em seguida, o ângulo mais importante, para o caso dos sistemas estudados neste trabalho, é o ângulo entre a doador (e o aceitador) e a unidade de benzeno adjacente ao mesmo.

10.1.1 - Resumo da teoria de transferência eletrônica.

Se assumirmos uma interação fraca entre o doador e o aceitador, k_{et} pode ser calculado mediante a regra de ouro de Fermi [21]:

$$k_{et} = (2\pi/\hbar)[F_{ab}(R_{DA})]^2 \quad (\text{FCWD}) \quad (1)$$

onde $F_{ab}(R_{DA})$ é o acoplamento eletrônico (o qual depende de R_{DA}) entre a função de onda do reagente e do produto, e (FCWD) é o fator de Franck-Condon ponderado pela distribuição de Boltzmann para o estado inicial (ref. [22], seção 3.2). Os detalhes sobre a obtenção de F_{ab} são dados no apêndice A. O reagente e o produto representam estados com o elétron (buraco) localizados no doador e no aceitador, respectivamente. No ponto de cruzamento evitado (ver Figura 10.1) [21,23], a diferença de energia (ou fator eletrônico, Δ) entre os estados adiabáticos (ver Figura 10.1) está diretamente relacionada ao elemento de matriz F_{ab} , isto é, $\Delta = 2F_{ab}$, como mostrado no apêndice B. Os estados adiabáticos correspondem às combinações simétrica e anti-simétrica entre as funções de onda que representam o elétron (ou buraco) localizado no doador e no aceitador, e são os estados resultantes de cálculos convencionais de estrutura eletrônica. Δ reflete a dependência de k_{et} com a estrutura eletrônica do sistema.



Figura 10.1: Curvas parabólicas representando o estado reagente e produto, para uma reação de transferência eletrônica. Na figura estão indicados os estados diabáticos e adiabáticos, bem como a energia de reorganização (λ), a diferença de energia livre para a reação (ΔG^0), o fator eletrônico (Δ) e o ponto de cruzamento evitado (pce).

Na figura acima estão mostrados os parâmetros relevantes à teoria clássica de Marcus [24]. Como está detalhado na referência [22, seções 3.1 e 3.2], esta tanto pode ser derivada a partir da teoria do estado de transição quanto a partir do formalismo mecânico-quântico (equação (1) acima). A equação-base para esta teoria é a seguinte:

$$k_{et} = \frac{2\pi}{\hbar} F_{ab}^2 (4\pi\lambda RT)^{-1/2} \exp\left[-\frac{(\lambda + \Delta G^0)^2}{4\lambda RT}\right] \quad (2)$$

onde os parâmetros da mesma estão mostrados na Figura 10.1. A energia de reorganização (λ) corresponde à energia necessária à transferência eletrônica sem que haja mudança conformacional em relação ao mínimo do estado reagente. A teoria de Marcus assume um comportamento parabólico para a energia potencial dos estados reagente e produto, com a mesma constante de força (isto é, a mesma curvatura) para ambas as parábolas.

A dependência de k_{et} com R_{DA} é ditada principalmente pela dependência do fator eletrônico (Δ) com esta distância [25]. Esta dependência geralmente é exponencial [26–28], na forma

$$\Delta^2 = \Delta_0^2 e^{-\beta(R_{DA} - R_0)} \quad (3)$$

onde Δ_0 é o valor de Δ numa dada distância de referência R_0 . Porém, alguns sistemas seguem uma dependência não-exponencial [16, 18, 26, 29].

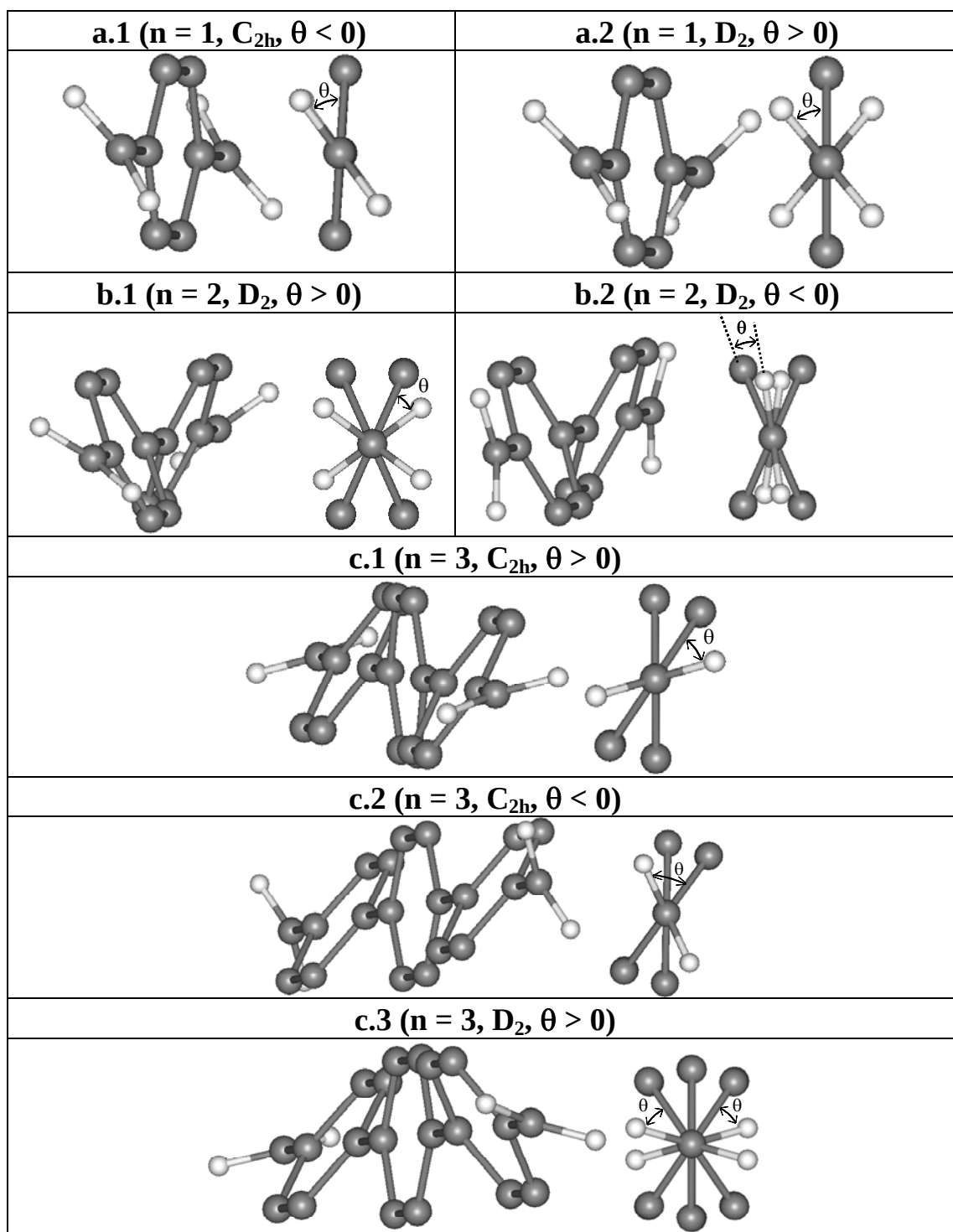
Neste trabalho estudamos o fator eletrônico (Δ) e a constante de decaimento (β) para os membros simétricos da série $[H_2C-(\text{fenileno})_n-CH_2]^-$ ($n=1,2,3$), em função do ângulo diedral (θ) entre o plano dos metilenos e do anel fenilênico adjacente aos mesmos. Para tal utilizamos cálculos *ab-initio* RHF (via Teorema de Koopmans [30]), ROHF e MCSCF. O nosso propósito é representar a seguinte reação de TE: $H_2C^-(\text{fenileno})_n-\dot{C}H_2 \rightarrow H_2\dot{C}-(\text{fenileno})_n-CH_2^-$. Este trabalho parece representar o primeiro estudo *ab-initio* acerca da dependência de β com o ângulo diedral doador/aceitador-ponte, em sistemas do tipo D-P-A. Uma das principais motivações resulta do fato de que diferentes padrões de substituição em anéis de porfirina, constituintes de sistemas-modelo do tipo porfirina-fenileno-(biciclooctano)_n-quinona [19], levam a mudanças em β , possivelmente como consequência da mudança do ângulo diedral entre o plano da porfirina e da unidade de benzeno adjacente, devido a efeitos estéricos. Assim, em princípio, talvez seja possível “ajustar” β mediante o uso de grupos geométricos apropriados localizados em posições específicas do anel de porfirina.

Há duas razões principais para o uso dos grupos metilenos: a) Apesar destes não conterem todas as características de um sistema π mais estendido, como um anel de porfirina (orbitais, planos nodais, ligações conjugadas, etc...), o par de grupos metilênicos representa o sistema π mais simples possível, e a maior interação entre o doador (e o aceitador) ocorre no ponto de contato do mesmo com o espaçador [31, 23]; b) Esta substituição minimiza o número de átomos envolvidos, tornando possível efetuar cálculos de estrutura eletrônica mais apurados. Vários autores utilizaram metilenos como sistemas D/A do tipo π em cálculos *ab-initio* [16,18, 31–37].

10.2 - Métodos Computacionais.

Primeiramente foram efetuados cálculos de otimização de geometria para todos os membros da série $[\text{CH}_2-(\text{fenileno})_n-\text{CH}_2]^{-2}$, de camada fechada, utilizando o método RHF com o programa Gaussian 98 [38]. Consideramos apenas as estruturas simétricas, utilizando a simetria mais alta possível para cada membro da série. Assim, as estruturas otimizadas para $n = 1$ e $n = 2$ possuem, respectivamente, simetria D_{2h} e D_2 , ao passo que são possíveis dois grupos pontuais (C_{2h} e D_2 , um para cada estrutura otimizada) para os membros com $n = 3$. Todas estas geometrias estão mostradas na Figura 10.2. As estruturas otimizadas possuem valores de θ próximos de zero para $n = 2$ e $n = 3$, enquanto para $n = 1$ θ é nulo, devido à simetria D_{2h} imposta durante a otimização. Uma vez obtidas as estruturas otimizadas, foram feitos cálculos de energia potencial em função de θ , variando-se o mesmo de 0 a 90° , com um intervalo de 5° entre os pontos consecutivos. As energias estudadas correspondem às energias dos orbitais relevantes, para os cálculos envolvendo o KT, e às energias dos estados relevantes, para os cálculos ROHF e MCSCF. Para θ entre 0 e 90° (isto é, $0^\circ < \theta < 90^\circ$), há duas estruturas possíveis para $n = 1$ e $n = 2$. Para $n = 1$ as mesmas possuem simetrias C_{2h} e D_2 , enquanto para $n = 2$ ambas possuem simetria D_2 (ver Figura 10.2). Para $n = 1$ apenas as estruturas com $\theta = 0^\circ$ (estrutura otimizada) e $\theta = 90^\circ$ possuem simetria D_{2h} . No caso de $n = 3$, ao todo há quatro estruturas, duas com simetria C_{2h} e duas com simetria D_2 (ver Figura 10.1). Para $\theta = 90^\circ$ duas das estruturas (para $n = 2$ e $n = 3$) se tornam equivalentes.

Figura 10.2:



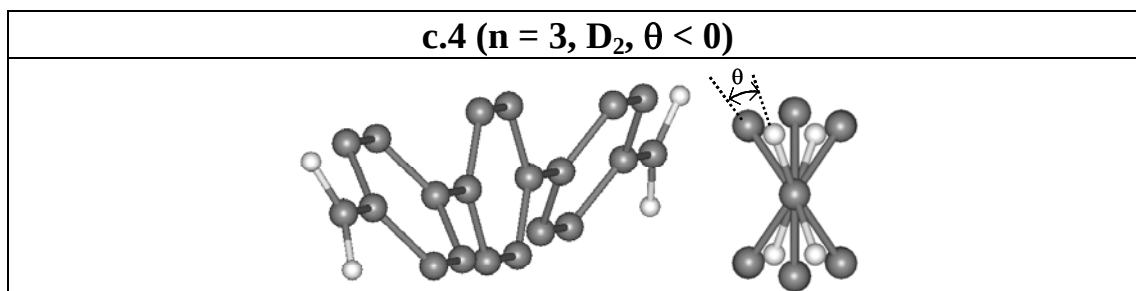


Figura 10.2: Sistemas-modelo estudados neste trabalho, juntamente com os grupos pontuais e os sinais dos ângulos diedrais θ . Estes sinais só são relevantes para a interpretação dos gráficos mostrados nas figuras 4-6. Para tornar a figura mais clara os átomos de H dos anéis benzênicos foram omitidos.

O primeiro método utilizado faz uso do teorema de Koopmans (KT) [30], através do qual Δ pode ser obtido a partir da diferença de energia entre os orbitais moleculares relevantes do diânion, $[\text{CH}_2-(\text{fenileno})_n-\text{CH}_2]^{-2}$, de camada fechada. Tais orbitais correspondem à combinação simétrica e anti-simétrica dos orbitais p do par de metilenos. Assim, Δ é obtido a partir da expressão:

$$\Delta = \varepsilon(\Phi^+) - \varepsilon(\Phi^-) \quad (4)$$

onde $\varepsilon(\Phi^+)$ e $\varepsilon(\Phi^-)$ se referem, respectivamente, às energias da combinação simétrica e anti-simétrica em questão. O teorema de Koopmans é válido se houver cancelamento entre os efeitos de relaxação orbital e correlação [39]. Estes dois orbitais são o HOMO e o HOMO-1.

Os cálculos ROHF foram efetuados com o intuito de levar em conta os efeitos de relaxação (orbital) resultantes da formação de um sistema de camada aberta, proveniente da saída de um elétron do diânion. As configurações relevantes, para os cálculos ROHF, podem ser representadas como $(O_1)^2 \dots (O_{n-2})^2 (O_{n-1})^2 (\Phi^-)^1$ e $(O_1)^2 \dots (O_{n-2})^2 (O_{n-1})^2 (\Phi^+)^1$, onde $O_1, \dots, O_{n-2}, O_{n-1}$ são os $n - 1$ orbitais duplamente ocupados. Neste caso Δ é obtido a partir de:

$$\Delta = E(\Phi^-) - E(\Phi^+) \quad (5)$$

onde $E(\Phi^-)$ e $E(\Phi^+)$ são as energias das duas configurações mencionadas, respectivamente.

O sinal de Δ é definido em termos das combinações simétrica e anti-simétrica dos orbitais (Φ^+ e Φ^-), e estas podem ser escolhidas a partir de um dado elemento de

simetria do grupo pontual da molécula. No caso do grupo D_2 o elemento de simetria escolhido foi o eixo C_2 perpendicular ao eixo da molécula e que forma o menor ângulo com o(s) anel (anéis) benzênico (s), enquanto que para o grupo C_{2h} foi o plano de simetria. Apesar de o sinal de Δ ser irrelevante para k_{et} , é importante verificar se os efeitos de relaxação e de correlação o mudam. Tal problema não ocorreu no presente trabalho. Também vale mencionar que a ordem reversa dos termos relativos às energias dos orbitais, na equação (4) acima, quando comparada à ordem “natural” que aparece na equação (5), provém do fato de que, de acordo com o KT [30], os potenciais de ionização correspondem a *menos* as energias dos respectivos orbitais.

No terceiro tipo de cálculo efetuado neste trabalho utilizamos o método SCF multi-configuracional denominado CASSCF (*complete active space SCF*) [40–44], com média sobre os estados. Assim, calculamos as energias dos estados 1^2B_u e 1^2B_g , para as moléculas com simetria C_{2h} , e os estados 1^2B_2 e 1^2B_3 no caso da simetria D_2 (no caso dos cálculos KT e ROHF, os orbitais e configurações relevantes possuem as mesmas simetrias). Embora estes dois estados sejam os de mais baixa energia, incluímos o próximo estado no cálculo CASSCF para as moléculas com $n = 1$, uma vez que para θ próximo de zero, a energia deste terceiro estado se torna bem próxima da do segundo estado (apenas $\sim 0.3\text{eV}$ acima). Por razões de consistência, o terceiro estado também foi incluído nos casos referentes a $n = 2$ e $n = 3$, apesar de a diferença de energia correspondente ser bem mais alta (cerca de 1.1eV para $n = 2$ e 1.6eV para $n = 3$).

O espaço ativo consiste de sete elétrons distribuídos em seis orbitais do tipo π . Dois deles correspondem às combinações simétrica e anti-simétrica dos orbitais p do átomo de carbono de cada metileno. Alguns destes orbitais possuem uma certa localização nos átomos da ponte. Os quatro orbitais restantes estão mais localizados na ponte. Os orbitais do espaço ativo (CAS) e os duplamente ocupados (DOCC) são os seguintes, por simetria (as geometrias correspondentes estão mostradas na Figura 10.2):

- a.1)** $n = 1$ (C_{2h}): DOCC: $1-8a_g$; $1-6b_u$; $1-7a_u$; $1-4b_g$; CAS: $9a_g$; $7-8b_u$; $8a_u$; $5-6b_g$;
- a.2)** $n = 1$ (D_2): DOCC: $1-8a$; $1-5b_2$; $1-7b_1$; $1-5b_3$; CAS: $9a$; $6-7b_2$; $8b_1$; $6-7b_3$;

b.1) e b.2) $n = 2$ (D_2): DOCC: 1–14a; 1–9b₂; 1–12b₁; 1–10b₃; CAS: 15a; 10–11b₂; 13–14b₁; 11b₃;

c.1) e c.2) $n = 3$ (C_{2h}): DOCC: 1–19a_g; 1–15b_u; 1–18a_u; 1–13b_g; CAS: 20a_g; 16–17b_u; 19a_u; 14–15b_g;

c.3) e c.4) $n = 3$ (D_2): DOCC: 1–19a; 1–14b₂; 1–18b₁; 1–14b₃; CAS: 20a; 15–16b₂; 19b₁; 15–16b₃;

As formas destes orbitais estão mostradas na figura abaixo:

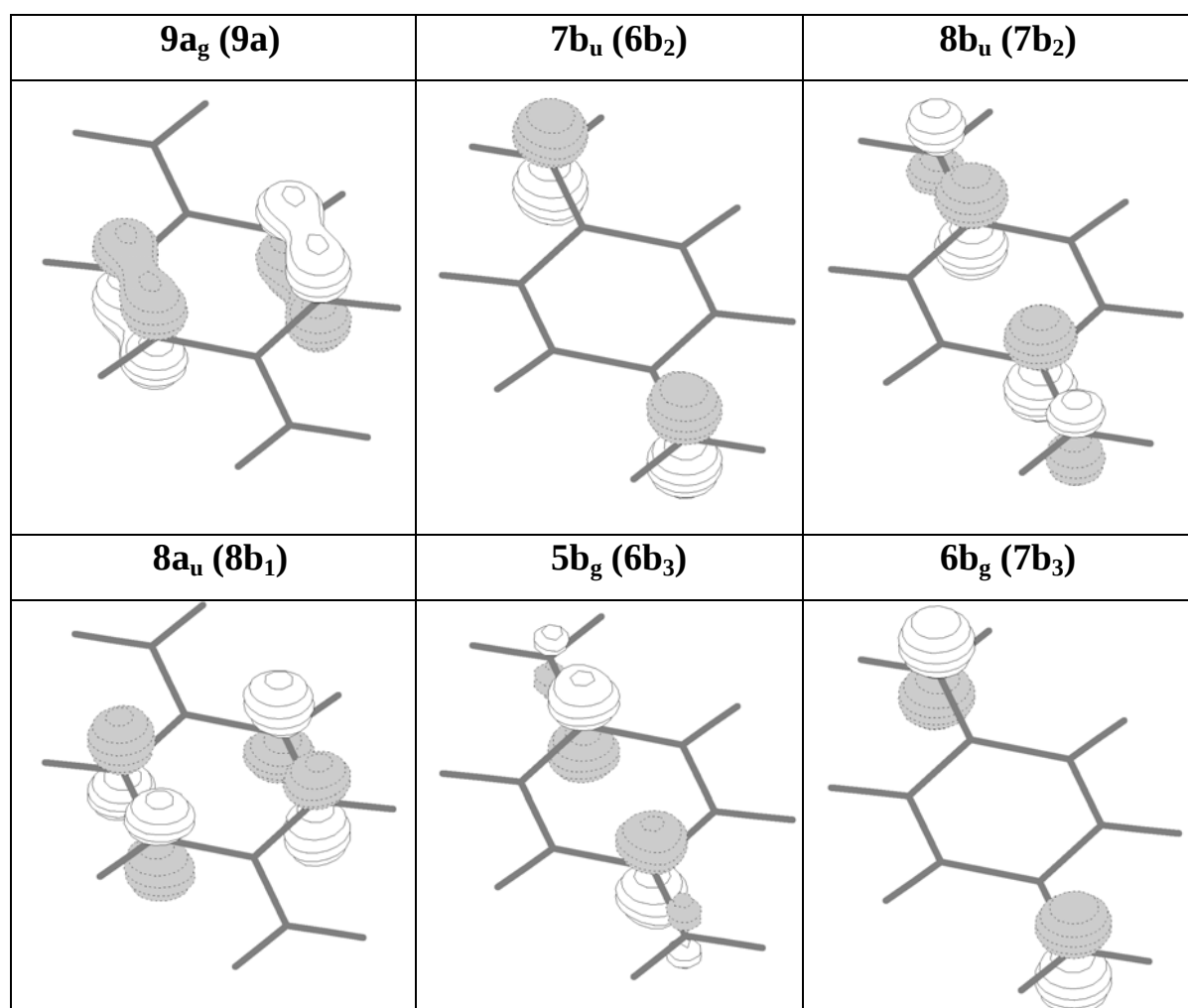


Figura 10.3.a: Orbitais ativos para os sistemas com $n = 1$, obtidos a partir de cálculos CASSCF/6-311G*, na simetria C_{2h} . Os orbitais entre parênteses correspondem à simetria D_2 .

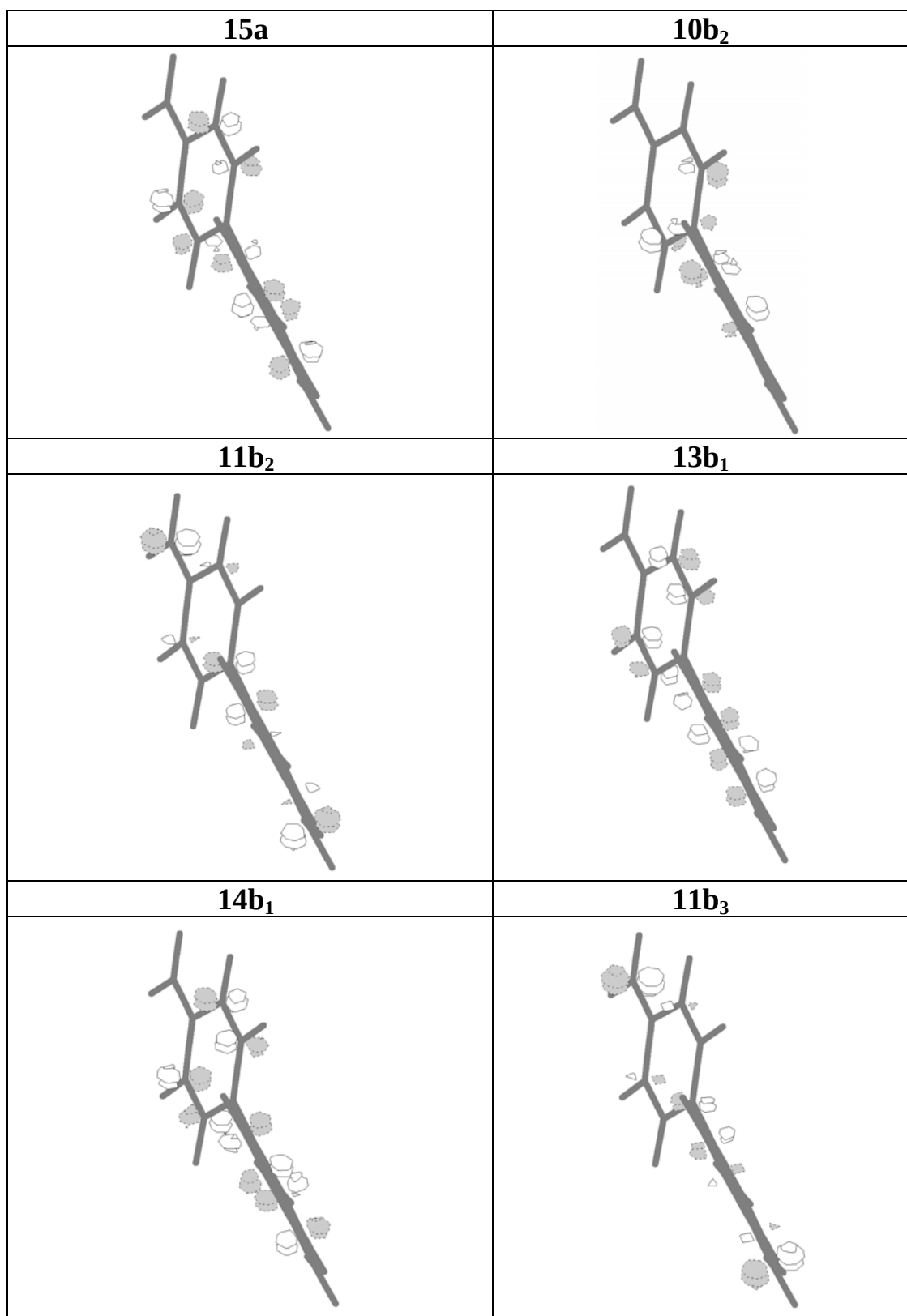


Figura 10.3.b: Orbitais ativos para os sistemas com $n = 2$, obtidos a partir de cálculos CASSCF/6-31G*, na simetria D_2 .

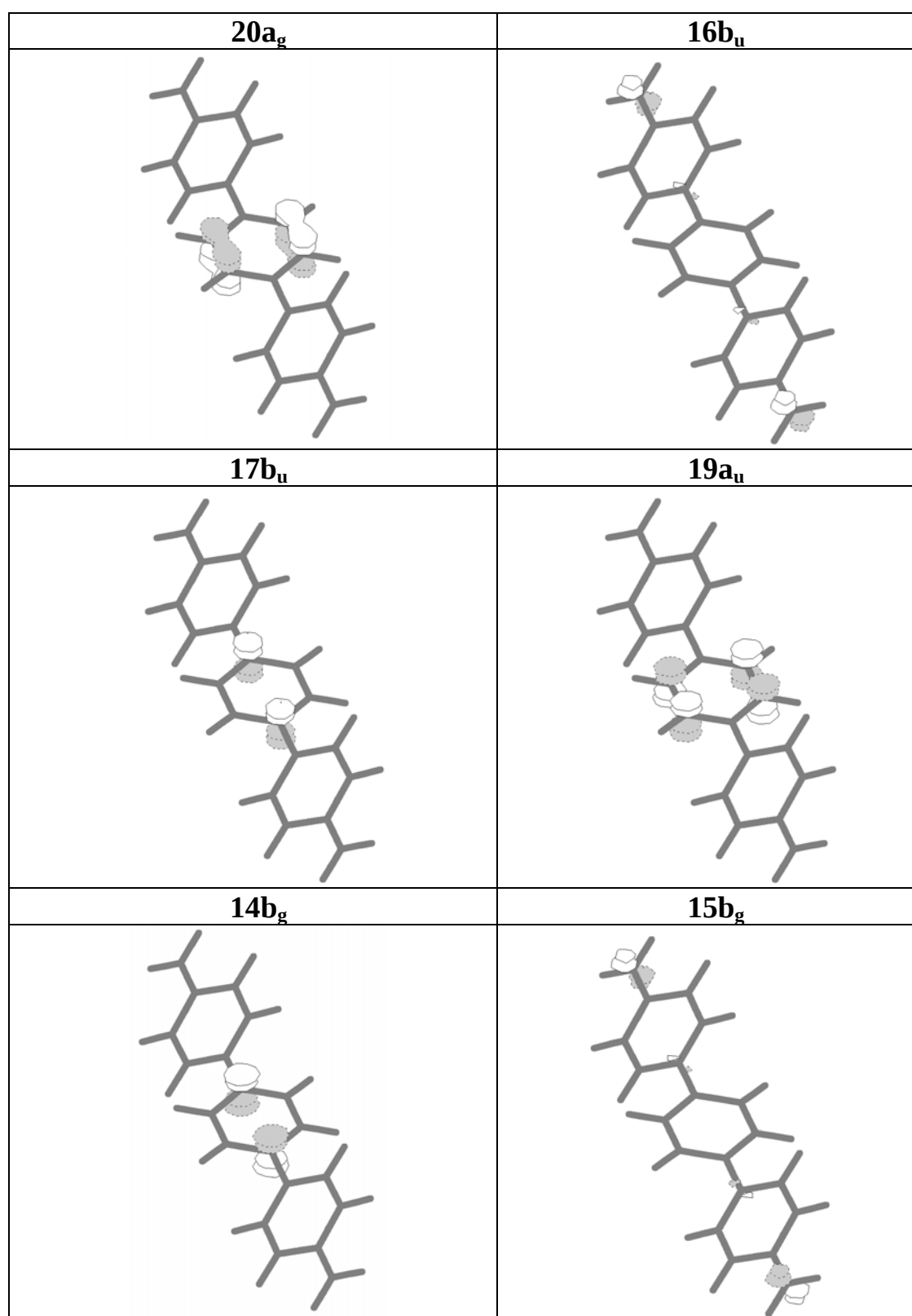


Figura 10.3.c: Orbitais ativos para os sistemas com $n = 3$, obtidos a partir de calculos CASSCF/3-21G*, na simetria C_{2h} .

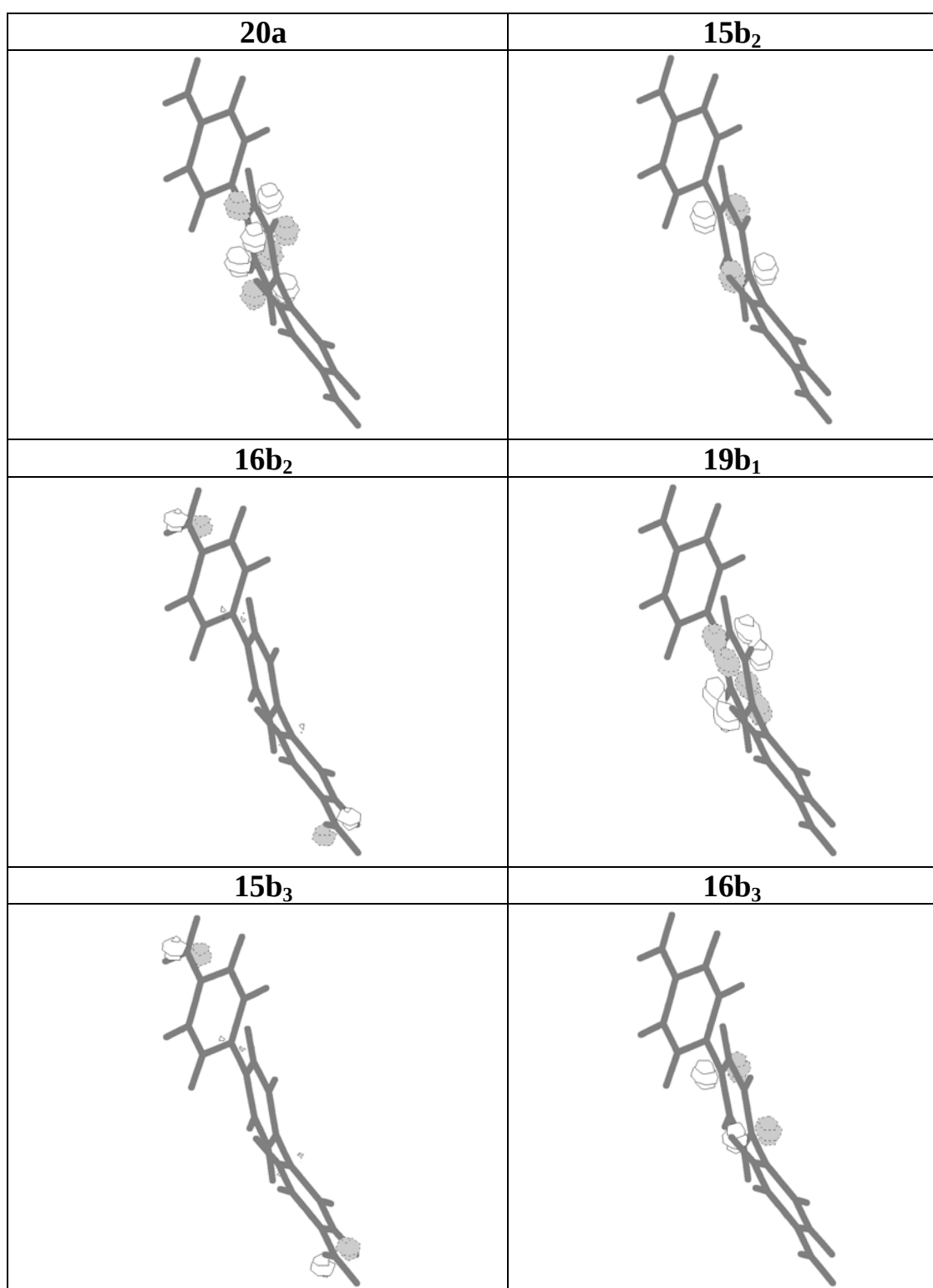


Figura 10.3.d: Orbitais ativos para os sistemas com $n = 3$, obtidos a partir de cálculos CASSCF/3-21G*, na simetria D_2 .

As bases 3-21G* [45], 4-31G* [46], 6-31G* [47] e d95 [48] foram utilizadas no caso dos cálculos KT para os membros (da série) referentes a $n = 2$ e $n = 3$, enquanto

que para $n = 1$, além destas, também foram utilizadas as bases 6-31G** [47a] e 6-311G* [49]. Para os cálculos ROHF e MCSCF as seguintes bases foram utilizadas: 3-21G*, 4-31G*, 6-31G*, 6-31G** e 6-311G** para $n = 1$; 3-21G*, 4-31G* e 6-31G* para $n = 2$ e apenas 3-21G* para $n = 3$, devido ao limite do COLUMBUS, de 255 funções de base. A maior parte dos cálculos de estrutura eletrônica foi efetuada com o programa COLUMBUS [50–52], utilizando os parâmetros geométricos das moléculas do diânion correspondente. No caso dos cálculos KT com as bases 4-31G*, 6-31G* e d95, para $n = 3$, utilizamos o programa Gaussian 98 [38].

10.3 - Resultados e discussões.

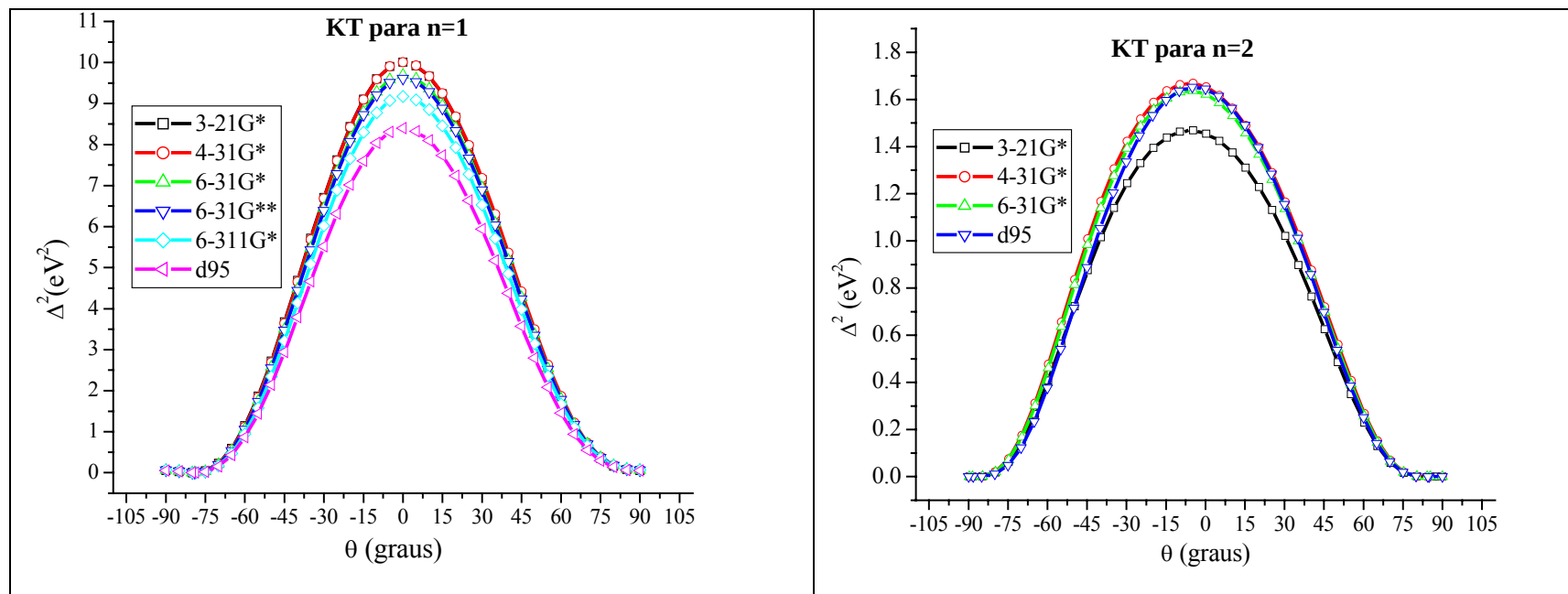
Na Tabela 10.1 abaixo estão mostrados os ângulos entre os anéis benzênicos adjacentes, obtidos para os membros com $n = 2$ e $n = 3$. Apesar de os sistemas com $n = 3$ apresentarem ângulos menores, obtêm-se a mesma tendência em relação às bases utilizadas. Como podemos observar, a principal diferença ocorre entre a base d95 e as demais, sendo obtidos valores bem menores para a d95, quando comparados com os valores correspondentes obtidos para as bases de Pople. Os ângulos obtidos para $n = 2$ podem ser comparados ao valor de $46,3^\circ$ obtido para o bifenil (RHF/6-31G*[53]), levando a uma concordância razoável para o mesmo método/base (ver Tabela 10.1). Obviamente que não podemos esperar uma perfeita concordância, devido à presença dos metilenos. Uma vez a base e a correlação eletrônica possuem um efeito importante no ângulo diedral da molécula do bifenil [53], espera-se que estes efeitos também sejam importantes para os sistemas (com $n = 2$) estudados neste trabalho. Contudo, uma vez que estamos comparando os valores de Δ obtidos a partir de três tipos de cálculo com diferente precisão, é bastante razoável manter a geometria obtida com o cálculo mais simples (RHF). Além disso, o ângulo diedral entre os anéis adjacentes, pelo menos no intervalo esperado como consequência dos efeitos de correlação/base (isto é, de ≈ 40 a 44°) possui um efeito bem menor em Δ , em comparação ao efeito de θ . Os grupos CH_2 são praticamente coplanares com os anéis benzênicos adjacentes.

Tabela 10.1: Ângulo diedral, em graus, entre os anéis benzênicos adjacentes, obtidos a partir das estruturas otimizadas com o método RHF.

Base	Ângulo		
	n = 2	n = 3 (C _{2h})	n = 3 (D ₂)
3-21G*	47,4°	34,5°	34,6°
4-31G*	44,5°	32,6°	32,5°
6-31G*	44,4°	32,3°	32,2°
d95	39,1°	29,1°	28,8°

Os gráficos de Δ^2 (valores obtidos a partir do KT, para várias bases) em função de θ estão mostrados na Figura 10.4. Como podemos observar a partir destes gráficos, a tendência geral é que Δ tende a aumentar para menores valores de θ , situação que corresponde a uma maior interação entre os orbitais p metilênicos e os orbitais vizinhos da ponte. O mesmo tipo de gráfico está mostrado nas Figuras 10.5 e 10.6, para os cálculos ROHF e CASSCF, respectivamente.

Figura 10.4



Continua na próxima página

Continuação da Figura 10.4

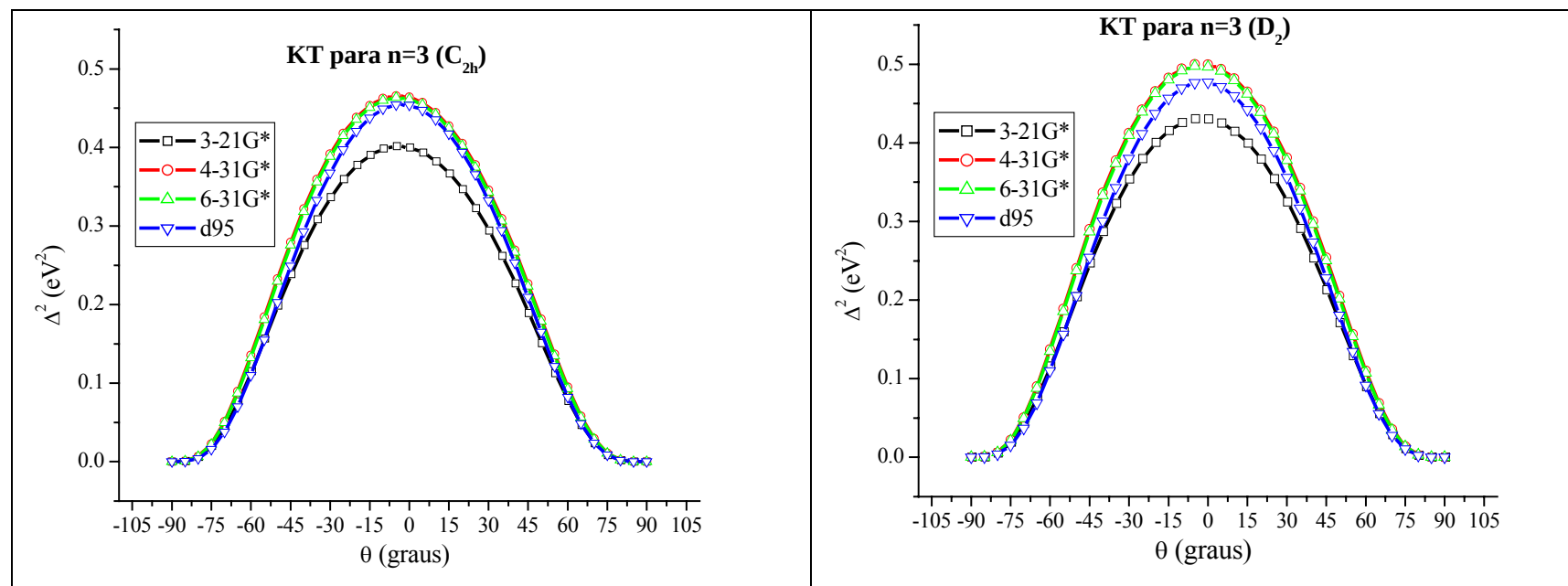
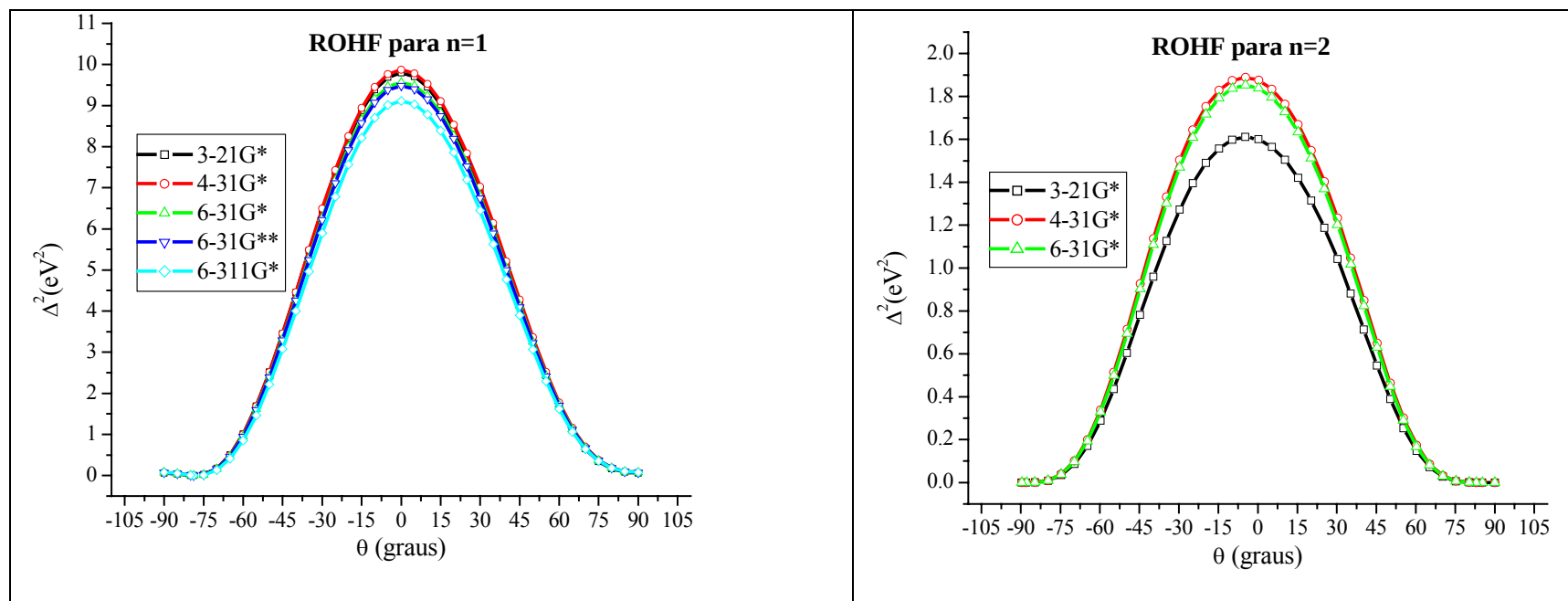


Figura 10.4: Δ^2 em função de θ , utilizando o KT, para os sistemas estudados neste trabalho. No gráfico correspondente a $n = 1$, os valores para $\theta < 0$ correspondem às estruturas com simetria C_{2h} (ver Figura 10.2 para maiores detalhes).

Figura 10.5



Continua na próxima página

Continuação da Figura 10.5

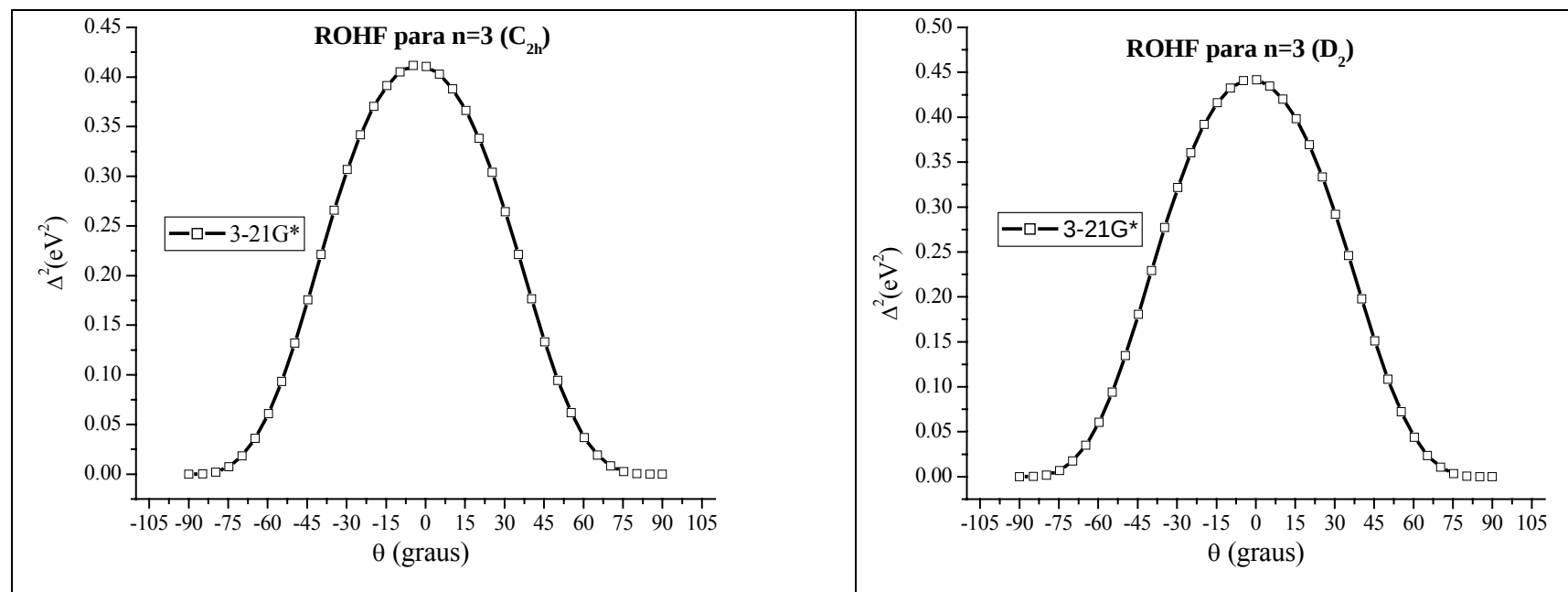
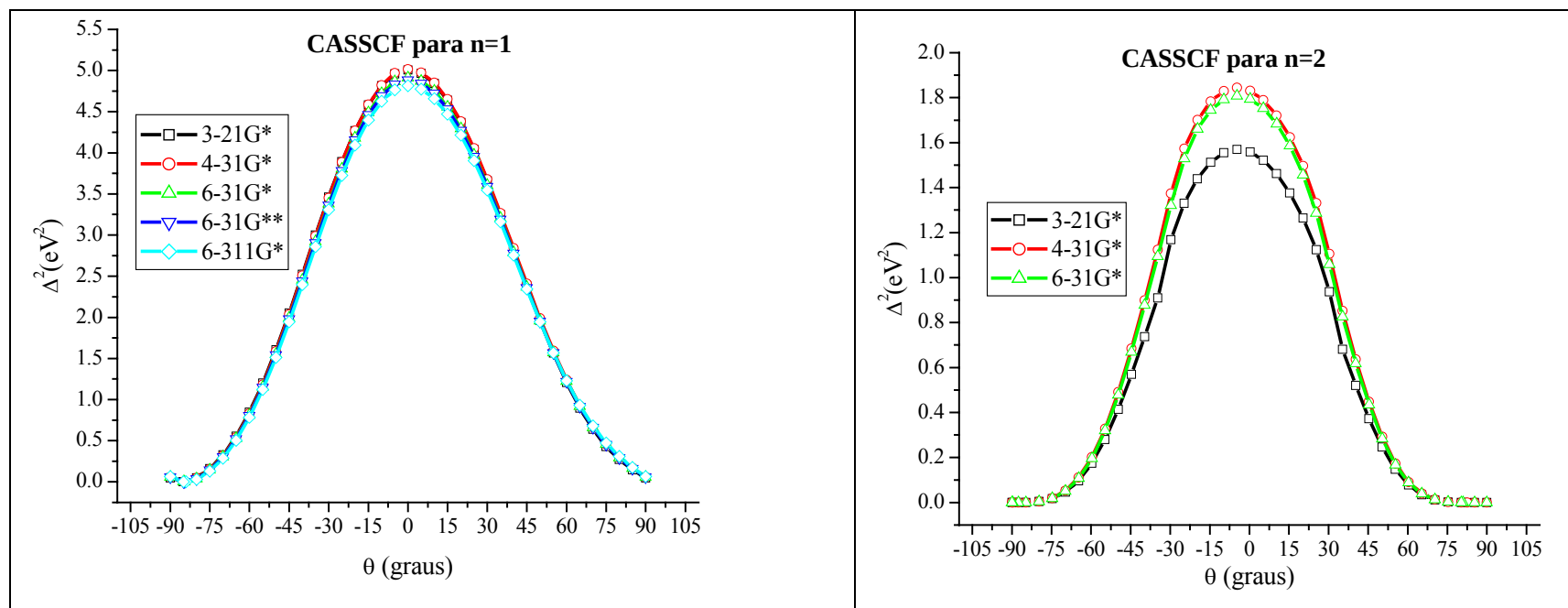


Figura 10.5. Δ^2 em função de θ , calculado com o método ROHF, para os sistemas estudados neste trabalho. No gráfico correspondente a $n = 1$, os valores para $\theta < 0$ correspondem às estruturas com simetria C_{2h} (ver Figura 10.2 para maiores detalhes).

Figura 10.6:



Continua na próxima página

Continuação da Figura 10. 6

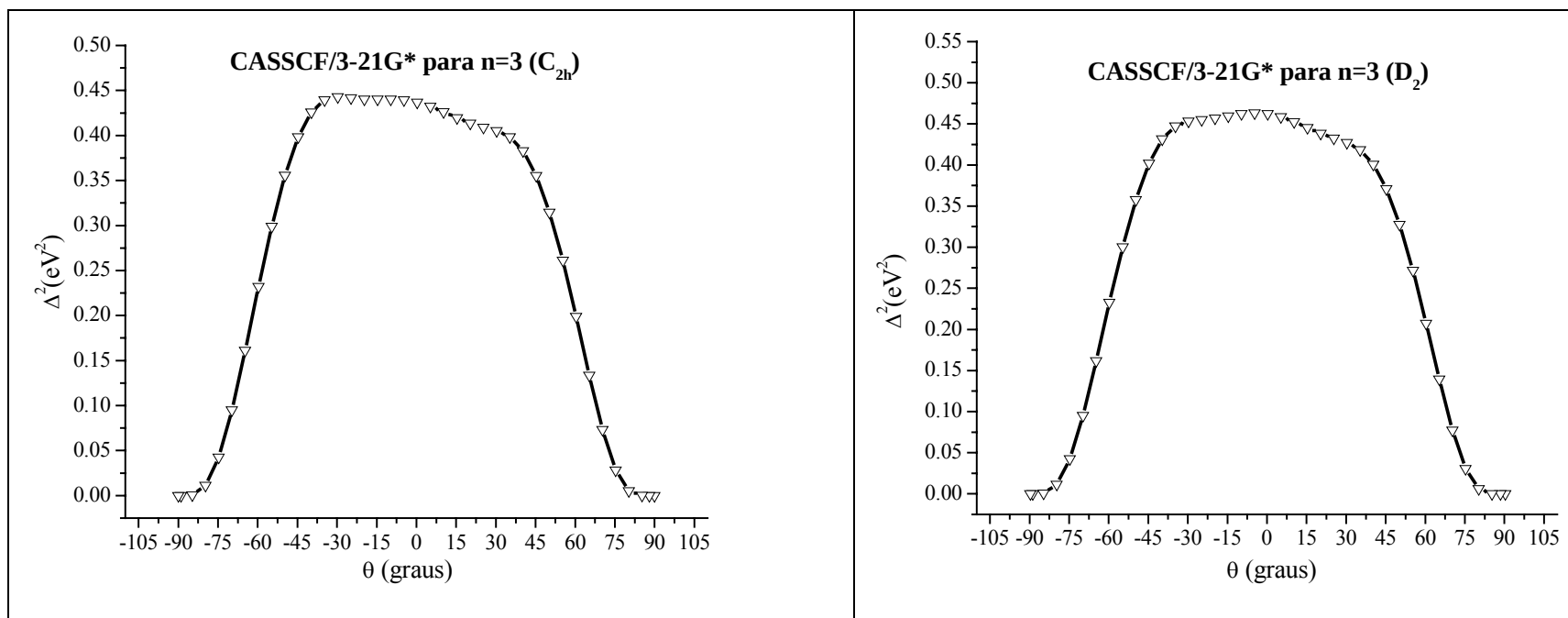


Figura 10.6: Δ^2 em função de θ , obtido com o KT, para os sistemas estudados neste trabalho. No gráfico correspondente a $n = 1$, os valores para $\theta < 0$ correspondem às estruturas com simetria C_{2h} (ver Figura 10.2 para maiores detalhes).

Ao compararmos as Figuras 10.4 a 10.6, fica evidente a maior importância do efeito de correlação eletrônica para os membros com $n = 3$, uma vez que a dependência de Δ^2 com θ é diferente neste caso. Embora não seja desprezível, o efeito das funções de base não muda a forma funcional de $\Delta^2 \times \theta$, para um dado método. No caso dos sistemas com $n = 1$ (Figura 10.7), para uma dada base, a inclusão da relaxação orbital (ROHF) quase não altera os valores de Δ^2 , ao passo que a correlação eletrônica (CASSCF) leva a uma diminuição significativa dos mesmos, especialmente para menores valores de θ , em relação aos valores correspondentes obtidos mediante cálculos utilizando o teorema de Koopmans. Para $n = 2$, o gráfico de $\Delta^2 \times \theta$ vai-se tornando mais estreito à medida que os efeitos de relaxação e correlação são incluídos (Figura 10.8). Sendo assim, a dependência angular de Δ^2 diminui para $n = 1$ e aumenta para $n = 2$, indo-se além do KT. Tal efeito é similar para as várias bases consideradas. Para $n = 3$ é bastante nítida a importância da correlação eletrônica, pois a mesma muda *qualitativamente* o comportamento de Δ^2 com θ (Figura 10.9). Este resultado levanta a questão acerca da importância da inclusão de correlação eletrônica em estudos *ab-initio* do fator eletrônico em sistemas de TE a grandes distâncias [29]. Esta dependência notadamente diferente deve-se ao comportamento das contribuições das configurações relevantes à TE (as quais correspondem às configurações ROHF mencionadas anteriormente), na função de onda MCSCF. Os pesos destas variam de forma bastante diferente com o ângulo diedral θ (compare as Figuras 10.10a-10.10d)¹, se comparadas às variações correspondentes para os sistemas menores ($n = 1$ e $n = 2$). Tais configurações só são dominantes para θ entre -60° e $+60^\circ$, aproximadamente. Além disso, as contribuições em questão decrescem rapidamente para $|\theta| > 60^\circ$ (Figuras 10.10c e 10.10d), de tal forma que a molécula deixa de ser um sistema típico de TE entre os grupos D e A, já que os pesos destas se tornam muito pequenos. Se compararmos, por exemplo, para o caso em que $n = 1$, aqui também ocorre diminuição, porém de apenas um dos pesos, quando θ varia de 0 a 75° (Figura 10.10a). Contudo, ambas as configurações permanecem dominantes durante todo o intervalo considerado para θ . Para $n = 2$ os pesos correspondentes aumentam monotonicamente com θ . Além disso, os mesmos são consideravelmente maiores que

¹ Os cálculos foram efetuados com a base menor (3-21G*) para que os sistemas com $n = 1, 2$ e 3 pudessem ser melhor comparados. O comportamento para as outras bases (no caso de $n = 1$ e 2) é similar.

os obtidos nos casos em que $n = 1$ e $n = 3$ (comparar a Figura 10.10b com as Figuras 10.10a, 10.10c e 10.10d).

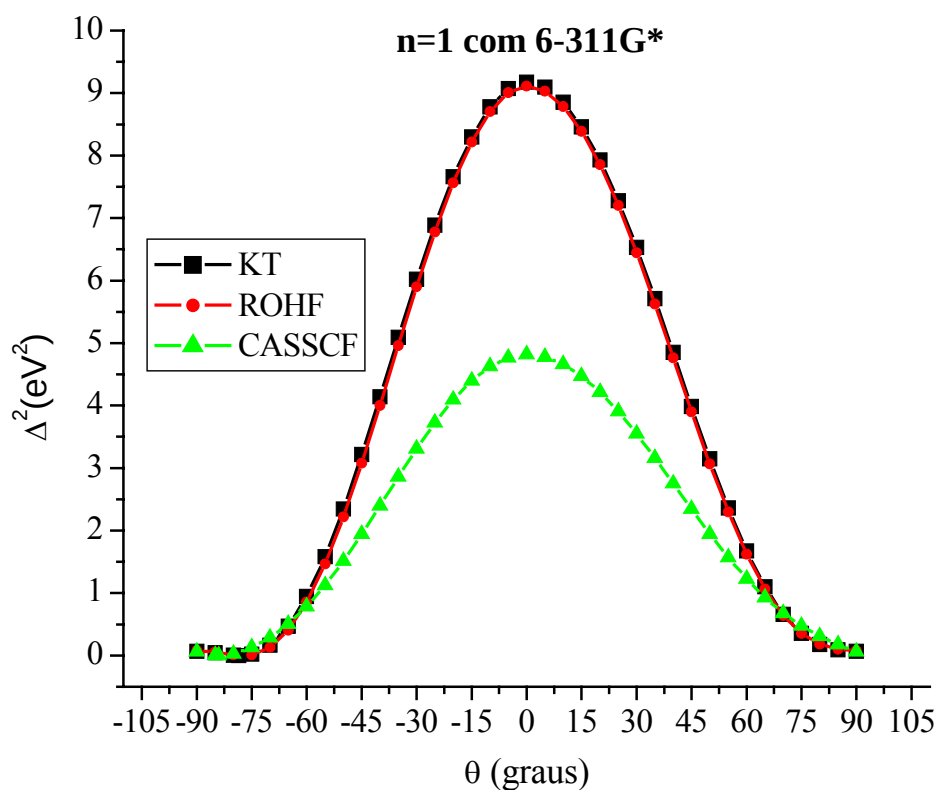


Figura 10.7: Influência do método na dependência angular de Δ^2 , para os sistemas com $n = 1$, e com a base 6-311G*. O comportamento no caso das outras bases (3-21G*, 4-31G*, 6-31G* e 6-31G**) é bastante similar.

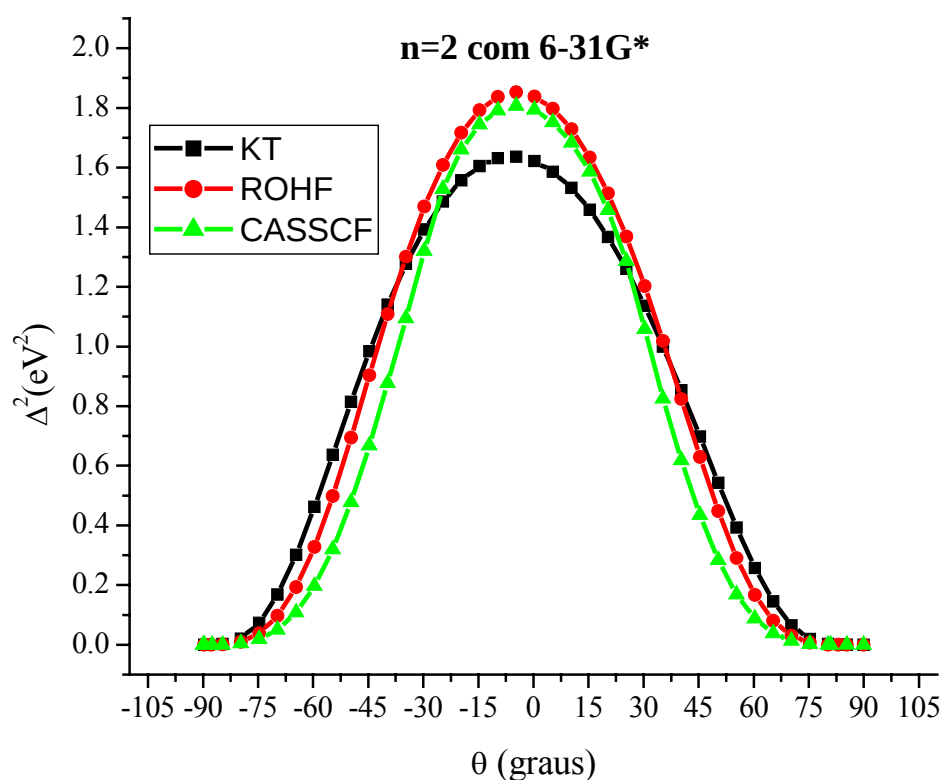


Figura 10.8: Influência do método na dependência angular de Δ^2 , para os sistemas com $n = 2$, e com a base 6-31G*. O comportamento no caso das outras bases (3-21G* e 4-31G*) é bastante similar.

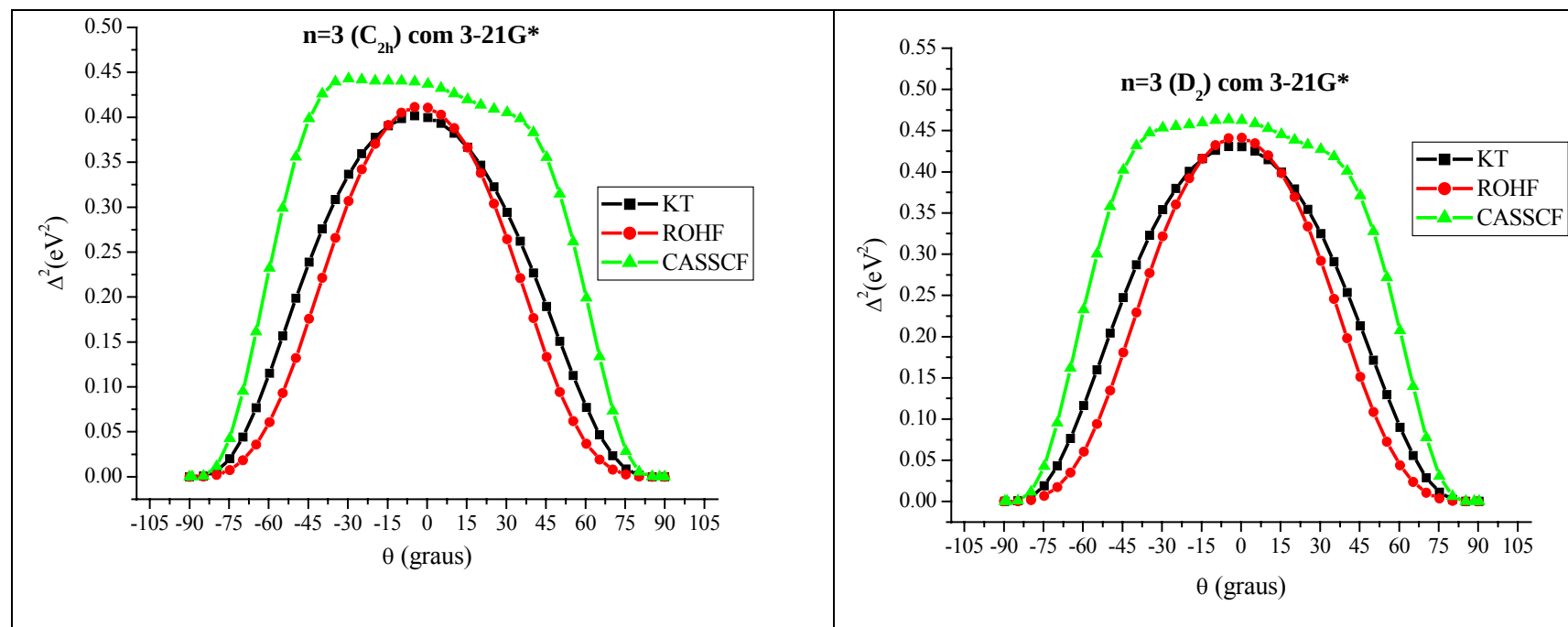


Figura 10.9: Influência do método na dependência angular de Δ^2 , para os sistemas com $n = 3$, e com a base 3-21G*.

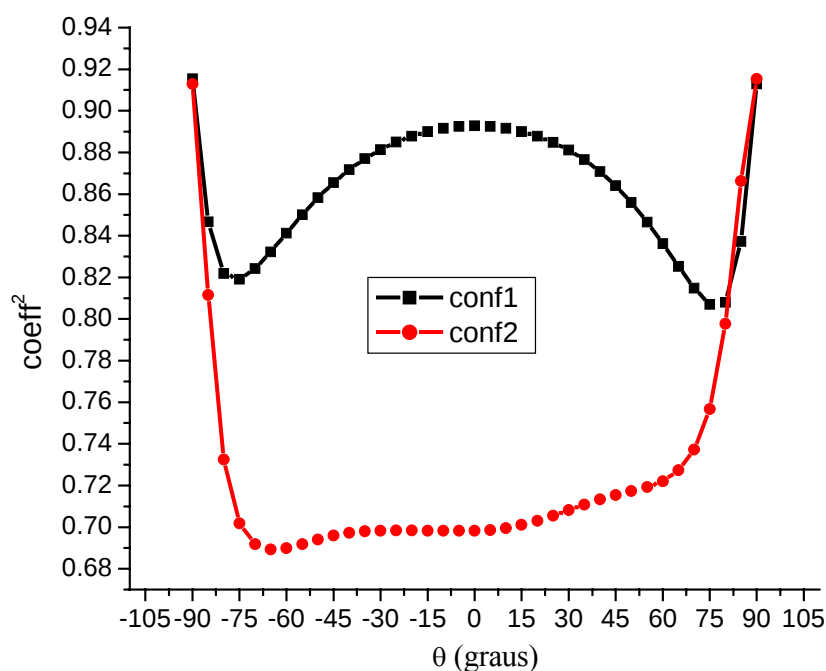


Figura 10.10a: Pesos (dados pelo quadrado dos coeficientes, coef^2) das configurações relevantes, obtidos a partir dos cálculos CASSCF/3-21G* para os sistemas com $n = 1$, em função de θ . Por convenção, como dito anteriormente, os valores positivos de θ correspondem a estruturas D_2 , e as configurações relevantes são

$$\dots (8a)^2 (6b_2)^2 (7b_2)^1 (8b_1)^2 (5b_3)^2 (6b_3)^2 \quad (\text{conf1}) \quad \text{e}$$

$$\dots (8a)^2 (6b_2)^2 (7b_2)^2 (8b_1)^2 (5b_3)^2 (6b_3)^1 \quad (\text{conf2}), \text{ enquanto que}$$

para $\theta < 0$ as estruturas possuem simetria C_{2h} e as configurações correspondentes são

$$\dots (9a_g)^2 (6b_u)^2 (7b_u)^2 (7a_u)^2 (5b_g)^2 (6b_g)^1 \quad (\text{conf1}) \quad \text{e}$$

$$\dots (9a_g)^2 (6b_u)^2 (7b_u)^1 (7a_u)^2 (5b_g)^2 (6b_g)^2 \quad (\text{conf2}). \quad \text{O}$$

comportamento do gráfico é bastante similar para o caso das outras bases.

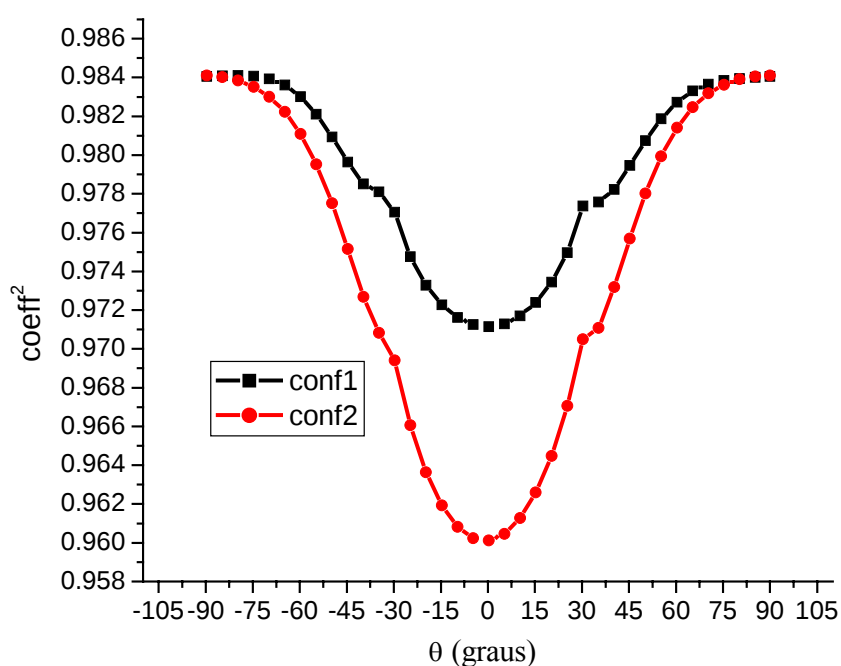


Figura 10.10b: Pesos das configurações relevantes (dados pelo quadrado dos coeficientes, coeff^2), obtidas mediante cálculos CASSCF/3-21G* para os sistemas com $n = 2$ (simetria D_2), em função de θ . As configurações relevantes são

$$\dots(14a)^2(10b_2)^2(11b_2)^1(13b_1)^2(10b_3)^2(11b_3)^2 \text{ (conf1)}$$

e

$$\dots(14a)^2(10b_2)^2(11b_2)^2(13b_1)^2(10b_3)^2(11b_3)^1 \text{ (conf2)}.$$

O comportamento do gráfico é bastante similar para o caso das outras bases.

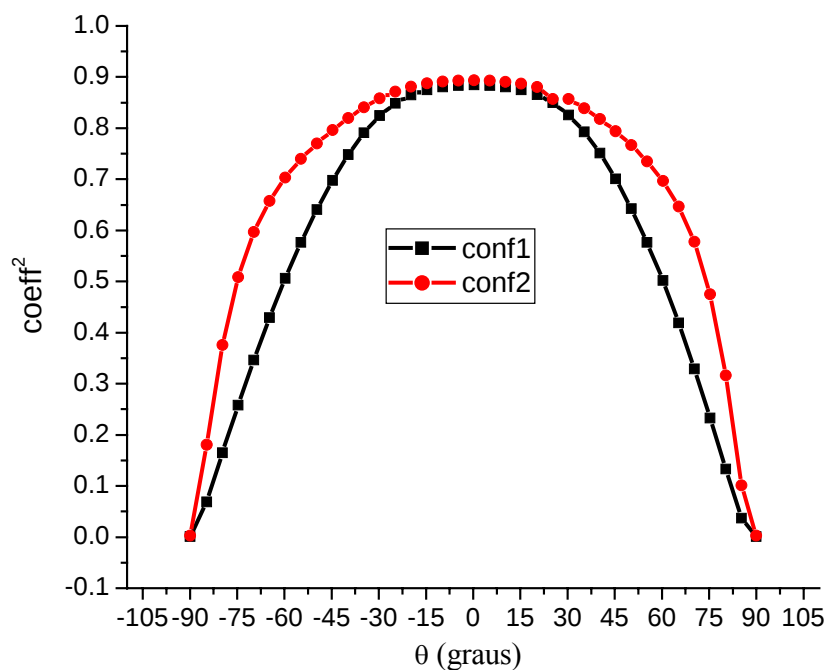


Figura 10.10c. Pesos das configurações relevantes (dados pelo quadrado dos coeficientes, coef^2), obtidas com o método CASSCF/3-21G* para os sistemas com $n = 3$ (simetria C_{2h}), em função de θ . As configurações relevantes são

... $(20a_g)^2(15b_u)^2(16b_u)^1(18a_u)^2(14b_g)^2(15b_g)^2$ (conf1) e
 ... $(20a_g)^2(15b_u)^2(16b_u)^2(18a_u)^2(14b_g)^2(15b_g)^1$ (conf2).

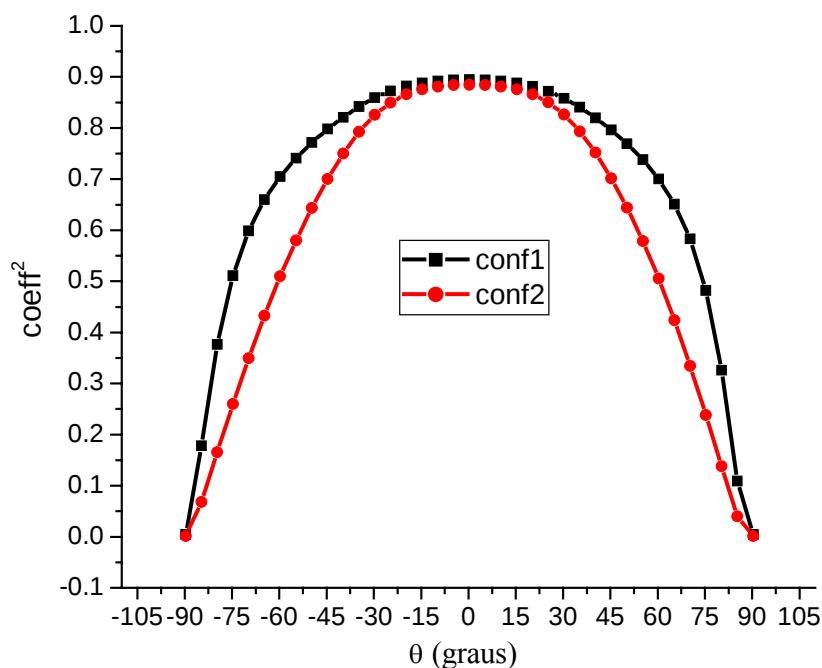


Figura 10.10d: Pesos das configurações relevantes (dados pelo quadrado dos coeficientes, coeff^2), obtidas com o método CASSCF/3-21G* para os sistemas com $n = 3$ (simetria D_2), em função de θ . As configurações relevantes são

$\dots(19a)^2(15b_2)^2(16b_2)^1(19b_1)^2(14b_3)^2(15b_3)^2$ (conf1) e
 $\dots(19a)^2(15b_2)^2(16b_2)^2(19b_1)^2(14b_3)^2(15b_3)^1$ (conf2).

A Figura 10.11 mostra a dependência da constante de decaimento (β) e do coeficiente de correlação linear (R) com o ângulo θ , para várias bases e utilizando-se os três níveis de cálculo (KT, ROHF e CASSCF). O critério (qualitativo) utilizado para considerar a dependência de Δ^2 com R_{DA} exponencial é que $|R| > 0.8$. No caso dos cálculos KT, observa-se uma dependência não-exponencial no intervalo $\sim 75-80^\circ$, para as bases de Pople, ao passo que para a base d95 o intervalo é um pouco maior, isto é, $\sim 75-85^\circ$. No caso dos cálculos ROHF (com a base 3-21G*), obtém-se um decaimento não-exponencial apenas para $\theta = 80^\circ$. Para os cálculos CASSCF o intervalo é bem maior, de $\sim 55-85^\circ$. Embora a fronteira entre um decaimento exponencial e não-exponencial não seja bem definida, o fato importante é que, à medida que o ângulo se

aproxima do intervalo de $\sim 75-85^\circ$, a dependência não-exponencial se torna mais evidente (compare os valores de $|R|$ mostrados na Figura 10.10). A razão para este comportamento é que, para valores de θ próximos deste intervalo, ocorre o cruzamento entre os estados/orbitais relevantes, para $n = 1$ e $n = 2$. Para $n = 1$, no caso dos métodos KT e ROHF, os ângulos para os quais ocorre os cruzamentos estão situados no intervalo de $\sim 78-79^\circ$, dependendo do método/base. Para os cálculos CASSCF θ está (aproximadamente) entre $84-85^\circ$. Os cruzamentos, no caso da ponte com um anel benzênico, ocorrem apenas para as estruturas com simetria C_{2h} (isto é, aquelas para as quais $\theta < 0^\circ$, nas Figuras 10.3 a 10.5). Para $n = 2$ os cruzamentos ocorrem para θ (em valor absoluto) entre $\sim 81-88^\circ$, sendo o valor exato dependente da base e do método. Para este sistema há dois cruzamentos, um para $\theta < 0^\circ$ e outro para $\theta > 0^\circ$, para cada base/método. Em outras palavras, $\Delta^2 = 0$ em ambos os lados dos gráficos mostrados nas Figuras 10.3–10.8, mas antes de os grupos CH_2 se tornarem perpendiculares aos seus respectivos anéis benzênicos adjacentes (ou seja, para $|\theta| < 90^\circ$). Vale ressaltar que, não necessariamente, o decaimento não-exponencial deva ocorrer no mesmo intervalo em que se observa os cruzamentos mencionados anteriormente, uma vez que tal decaimento é o resultado da dependência de Δ^2 com θ , para *todos* os membros da série. No caso dos cálculos CASSCF obtém-se um decaimento não-exponencial em um intervalo bem maior pois, além dos cruzamentos citados, a dependência angular de Δ^2 , para $n = 3$, é bastante diferente da obtida para os sistemas menores (ver Figuras 10.3 a 10.6).

Figura 10.11:

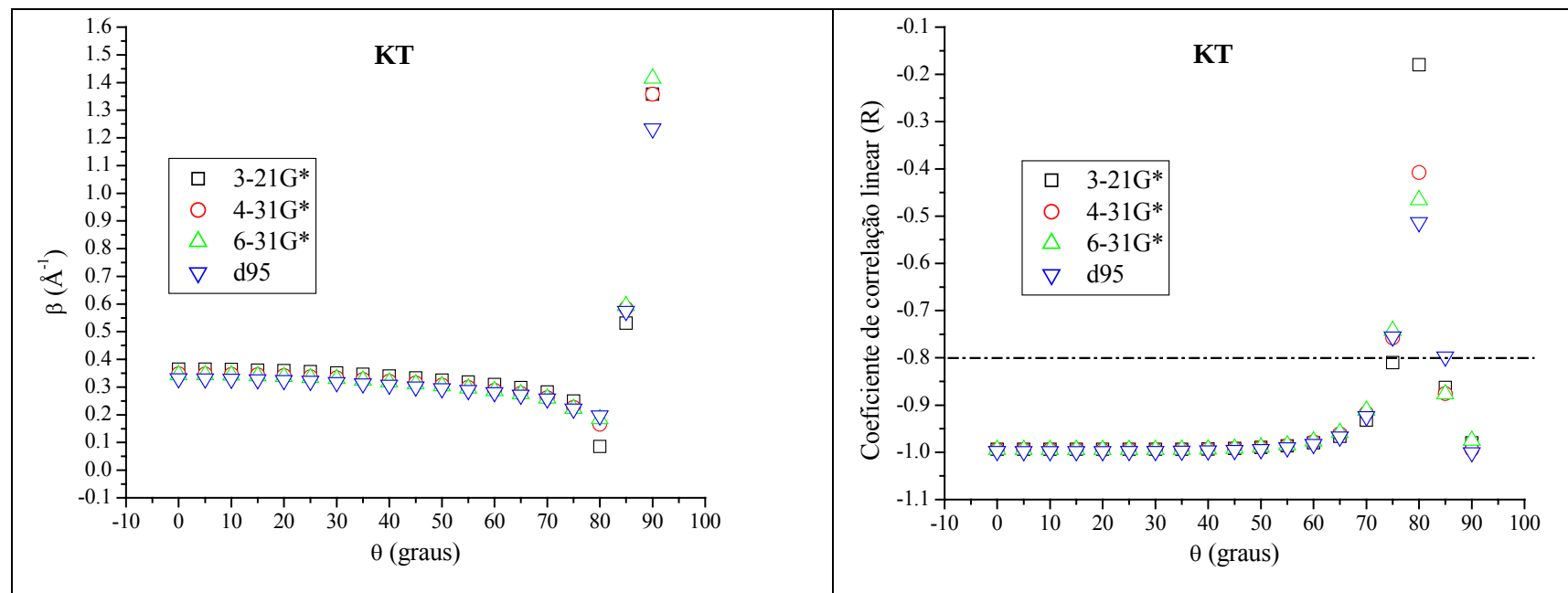


Figura 10.11: continua na próxima página.

Figura 10.11: continuação

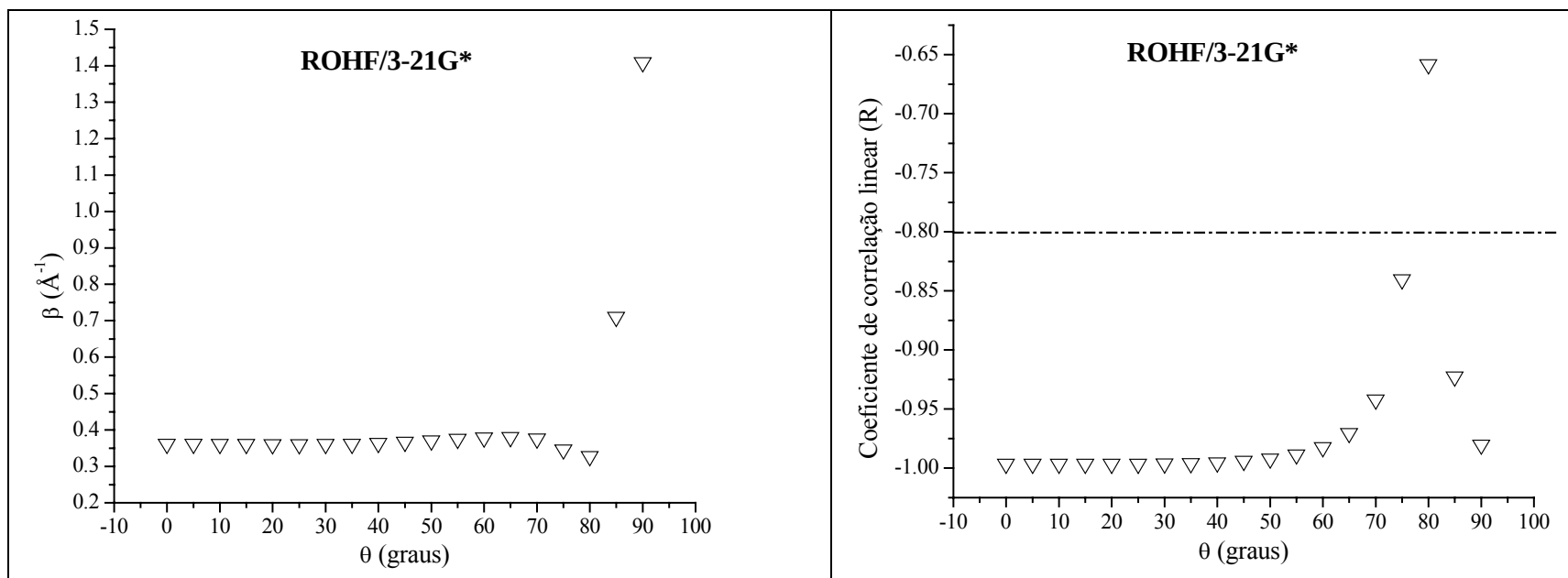


Figura 10.11: continua na próxima página

Figura 10.11: continuação

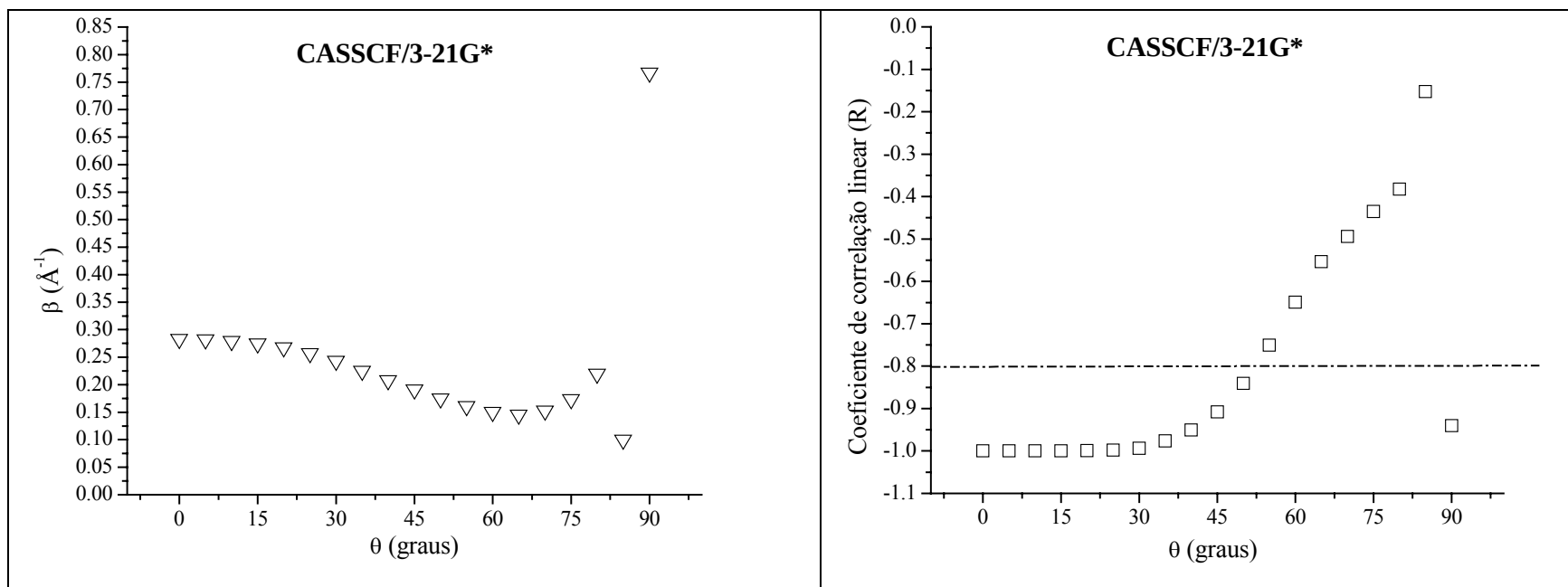


Figura 10.11. Gráficos de β e R versus θ , obtidos com os métodos KT, ROHF e MCSCF. As linhas horizontais pontilhadas indicam o valor de corte (qualitativo) que caracteriza a fronteira entre um regime exponencial e não-exponencial.

A dependência angular de β , calculada nos três níveis computacionais (com a base 3-21G*), está mostrada na Figura 10.12. As barras verticais indicam os intervalos para os quais a dependência de Δ^2 com R_{DA} não é exponencial. É interessante notar que, excetuando-se os valores de β para θ próximo de $80-90^\circ$, β possui pouca dependência com θ (no intervalo em que $|R| > 0.8$), apesar de Δ^2 depender bastante deste ângulo. Para os cálculos utilizando o KT, β varia de aproximadamente $(0.28-0.36) \text{ \AA}^{-1}$. A variação é ainda menor no caso dos cálculos ROHF, isto é, de aproximadamente $(0.35-0.36) \text{ \AA}^{-1}$. Estas variações se referem a θ entre 0 e 70° , e entre 0 e 75° , com os métodos KT e ROHF, respectivamente. Os valores de β são menores no caso dos cálculos incluindo correlação eletrônica (CASSCF), mas apresentam, novamente, uma pequena variação: aproximadamente $(0.20-0.30) \text{ \AA}^{-1}$, para θ entre 0 e 50° . Os próximos ângulos para os quais obtém-se um decaimento exponencial de Δ^2 com R_{DA} , para ambos os níveis, são 85° e 90° . A 85° e 90° os valores de β (obtidos com o KT) são, respectivamente, 0.53 e $1.36 \text{ \AA}^{-1}$. Os valores ROHF correspondentes são 0.71 e $1.41 \text{ \AA}^{-1}$. Embora um decaimento exponencial seja novamente obtido a 90° (com $\beta = 0.77 \text{ \AA}^{-1}$), para o CASSCF, devemos ressaltar que o mesmo é resultante de um sistema em que não ocorre TE entre D e A, a saber, o sistema com $n = 3$, pois no mesmo (para $\theta = 90^\circ$) as contribuições das configurações relevantes passam a ser desprezíveis (ver Figuras 10.9c e 10.9d). A dependência não-exponencial obtida para $55^\circ \leq \theta \leq 85^\circ$ é consistente com os resultados obtidos para os sistemas porfirina-(fenileno) $_n$ -quinona [18], em que o ângulo diedral entre o plano da porfírina e do benzeno adjacente à mesma é $\sim 60^\circ$, e também foi observado um regime não-exponencial. Segundo os nossos resultados um dos papéis fundamentais da ponte contendo unidades de fenilenos parece ser *manter β a valores menores e mais constantes possíveis, independente da dependência angular pronunciada de Δ^2* . Quando θ se aproxima de 90° β aumenta consideravelmente, como resultado da perda total de conjugação, e passa a ter valores consistentes com pontes saturadas [15-19]. Outro ponto importante é que, para este valor de θ , o efeito da correlação eletrônica em β é mais pronunciado.

Em princípio a dependência angular *exata* de β e $|R|$ pode mudar, ao considerarmos bases mais flexíveis que 3-21G* (no caso dos métodos ROHF e CASSCF). Porém, se assumirmos uma dependência similar de Δ^2 , com a base, que a

obtida mediante o KT, é esperado que o comportamento geral de β em função do ângulo diedral em questão deva sofrer pouca alteração.

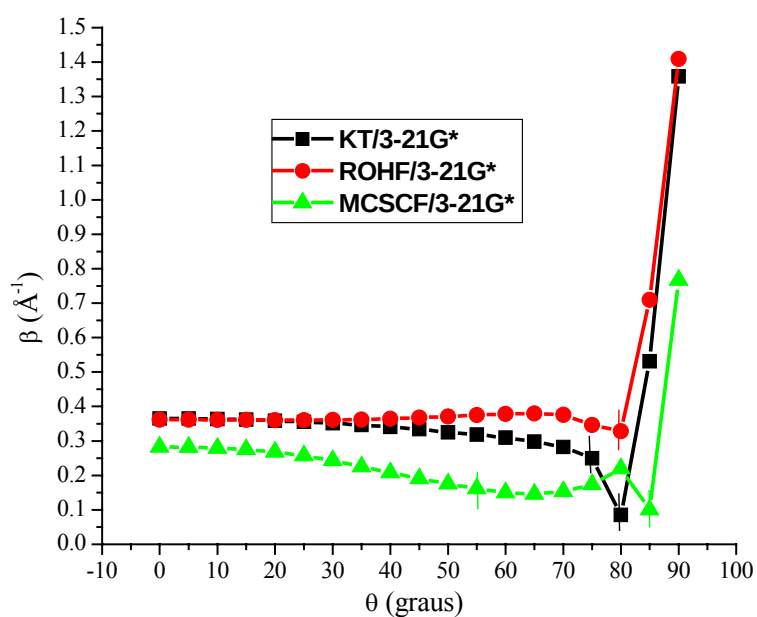


Figura 10. 12. Dependência angular da constante de decaimento (β), para o KT, ROHF e CASSCF. Os cálculos foram efetuados utilizando-se a base 3-21G*.

Referências

- 1 C.F. Portela, J. Brunckova, J.L Richards, B. Schöllhorn, Y. Yamamoto, D. Magde, T. G. Traylor e C. L. Perrin, *J. Phys. Chem. A* **103** (1999) 10540.
- 2 S. Fukuzumi, K. Ohkubo, Wenbo E, Z. Ou, J. Shao, K. M. Kadish, J. A. Hutchison, K. P. Ghiggino, P. J. Santic, e M. J. Crossley, *J. Am. Chem. Soc.* **125** (2003), 14984.
- 3 S. Yagi, M. Ezoe, I. Yonekura, T. Takagishi, e H. Nakazumi, *J. Am. Chem. Soc.* **125** (2003), 4068.
- 4 N. Toyama, M. Asano-Someda, T. Ichino, e Y. Kaizu, *J. Phys. Chem. A* **104** (2000), 4857.
- 5 A. Osuka, S. Nakajima, K. Maruyama, N. Mataga, T. Asahi, I. Yamazaki, Y. Nishimura, T. Ohno e K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* **115** (1993) 4577.
- 6 A. Helms, D. Heiler e G. McLendon, *J. Am. Chem. Soc.* **114** (1992) 6227.
- 7 A. Helms, D. Heiler e G. McLendon, *J. Am. Chem. Soc.* **113** (1991) 4325.
- 8 D. Heiler, G. McLendon e P. Rogalskyj, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1987) 604.
- 9 M. R. Wasieleski, *Chem. Rev.* **92** (1992) 435.
- 10 J.R. Miller, J. V. Beitz, e R. K. Huddleston, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 5057.
- 11 J. A. Schmidt, A. R. McIntosh, A. C. Weedon, J. R. Bolton, J. S. Connolly, J. K. Hurley e M. R. Wasielewski, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 1733.
- 12 M. Migita, T. Okada, N. Mataga, S. Nishitani, N. Kurata, Y. Sakata e S. Misumi, *Chem. Phys. Lett.* **84** (1981) 263.
- 13 B. Bleisteiner, T. Marian, S. Schneider, A.M. Brouwer e J. W. Verhoeven, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3** (2001) 2070.
- 14 G. L. Closs e J. R. Miller, *Science* **240** (1988) 440.
- 15 M. Braga, A. Broo e S. Larsson, *Chemical Physics* **156** (1991) 1.
- 16 M. Braga e S. Larsson, *Int. J. Quantum Chem.* **44** (1992), 839.
- 17 M. Braga e S. Larsson, *J. Phys. Chem.* **97** (1993) 8929.
- 18 S.A. do Monte e M. Braga, *Chem. Phys. Lett.* **290** (1998) 136.
- 19 S.A. do Monte, *Chem. Phys. Lett.* **336** (2001) 462.
- 20 R. Cave, R. Marcus e P. Siders, *J. Phys. Chem.* **90** (1986) 1436.
- 21 P. Bertrand, *Structure and bonding* **75** (1991) 1.
- 22 Silmar Andrade do Monte, *Efeito do Zn e de Substituintes no Fator Eletrônico(Δ) para Transferência Eletrônica Fotoinduzida (PET) em Sistemas Porfirina-Ponte-Quinona*, Dissertação de Mestrado, UFPE (DQF), Julho de 1999.

- 23 S. Larsson, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 4034.
- 24 R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.* **24** (1956) 966; *Ibid* **26** (1957) 867.
- 25 M. A. Fox, M. Chanon (Eds.), *Photoinduced Electron Transfer*, Elsevier, Amsterdam, 1988, Chapter 5, Part D.
- 26 M. Braga e S. Larsson, *J. Phys. Chem.* **97** (1993) 8929
- 27 M. Braga e S. Larsson, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **82** (1994) 61.
- 28 M. D. Newton, *Coord. Chem. Rev.* **238-239** (2003) 167.
- 29 M. Braga, *Chem. Phys.* **213** (1996) 159.
- 30 T. Koopmans, *Physica* **1** (1934) 104
- 31 B. P. Paulson, L. A. Curtiss, B. Bal, G. L. Closs e J. R. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **118** (1996) 378.
- 32 M. D. Newton, *Theor. Chem. Acc.* **110** (2003) 307.
- 33 Yi-P. Liu e M. D. Newton, *J. Phys. Chem.* **99** (1995) 12382.
- 34 L.A. Curtiss, C. A. Naleway e J. R. Miller, *J. Phys. Chem.* **99** (1995) 1182.
- 35 L.A. Curtiss, C. A. Naleway e J. R. Miller, *J. Phys. Chem.* **97** (1993) 4050.
- 36 C. Liang, e M. D. Newton, *J. Phys. Chem.* **97** (1993) 3199.
- 37 K. Ohta, G. L. Closs, K. Morokuma e N. J. Green, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 1319.
- 38 M. J. Frisch *et al.*, Gaussian 98, Revision A.6, Gaussian Inc., Pittsburg, PA, 1998.
- 39 A. Szabo and N. S. Ostlund, in *Modern Quantum Chemistry*, Dover Publications 1996, Chap.7.
- 40 B.O. Roos, P. R. Taylor e P. E. M. Siegbahn, *Chem. Phys.* **48** (1980) 157.
- 41 B.O. Roos, in: *Ab initio methods in quantum chemistry II*, ed. K. P. Lawley (wiley, New York, 1987); R. Shepard, *ibid.*
- 42 H. Lischka, M. Dallos e R. Shepard, *Mol Phys.* **100** (2002) 1647.
- 43 M. W. Schmidt e M. S. Gordon, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **49** (1998) 233.
- 44 Hans-J. Werner e W. Meyer, *J. Chem. Phys.* **74** (10) (1981) 5794.
- 45 J. S. Binkley, J. A. Pople e W. J. Hehre, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 939.
- 46 R. Ditchfield, W.J. Hehre e J.A. Pople, *J. Chem. Phys.* **54** (1971) 724.
- 47 a) P.C. Hariharan e J.A. Pople, *Theoret Chimica Acta* **28** (1973) 213; b) M.M. Francl, W.J. Pietro, W.J. Hehre, J.S. Binkley, M.S. Gordon, D.J. DeFrees e J.A. Pople, *J. Chem. Phys.* **77** (1982) 3654.

- 48 T. H. Dunning Jr. e P. J. Hay, in: H. F. Schaefer III (Ed), *Modern Theoretical Chemistry*, Vol. 3, Plenum, New York, 1976, p. 1-28.
- 49 R. Krishnan, J.S. Binkley, R. Seeger e J.A. Pople, *J. Chem. Phys.* **72** (1980) 650.
- 50 H. Lischka, R. Shepard, I. Shavitt, R. M. Pitzer, M. Dallos, Th. Müller, P. G. Szalay, F. B. Brown, R. Ahlrichs, H. J. Böhm, A. Chang, D. C. Comeau, R. Gdanitz, H. Dachsel, C. Erhard, M. Ernzerhof, P. Höchtl, S. Irle, G. Kedziora, T. Kovar, V. Parasuk, M. Pepper, P. Scharf, H. Schiffer, M. Schindler, M. Schüler, J.-G. Zhao: COLUMBUS, *An Ab Initio Electronic Structure Program*, release 5.9 (2002).
- 51 R. Shepard, I. Shavitt, R. M. Pitzer, D. C. Comeau, M. Pepper, H. Lischka, P. G. Szalay, R. Ahlrichs, F. B. Brown, J. Zhao, *Int. J. Quant. Chem.* **S22** (1988) 149.
- 52 H. Lischka, R. Shepard, R. M. Pitzer, I. Shavitt, M. Dallos, Th. Müller, P. G. Szalay, M. Seth, G. S. Kedziora, S. Yabushita, Z. Zhang: *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3** (2001), 664.
- 53 F. Grein, *Theor. Chem. Acc.* **109** (2003) 274.

Capítulo 11

Conclusões e Perspectivas

11.1 - Conclusões

a) Malonaldeído

Pela primeira vez as geometrias do aldeído malônico foram otimizadas utilizando-se cálculos pós-CASSCF, com os métodos MR-CISD e MR-AQCC. Diferenças sistemáticas, porém usuais, ocorrem entre as geometrias MR-CISD e MR-AQCC. Os resultados CASSCF da ref. [1] possuem uma concordância bastante satisfatória com as geometrias otimizadas neste trabalho. Tipicamente, as diferenças entre as distâncias de ligação são de alguns centésimos de Å, com exceção da ligação de hidrogênio nas estruturas C_s dos estados S_0 e S_1 , para as quais ocorrem diferenças de 0,1 a 0,2 Å. Em concordância com as geometrias obtidas por Sobolewski e Domcke [1], com o método CASSCF, a ligação de hidrogênio é significativamente alongada (em cerca de 0,3 Å), no estado S_1 , e portanto é substancialmente enfraquecida.

O efeito da expansão do espaço de referência foi estudado sistematicamente. Além do CAS denominado *small*, contendo os orbitais $7b_2(n)$, $1a_2(\pi)$, $2b_1(\pi)$, $3b_1(\pi^*)$, $2a_2(\pi^*)$, o espaço denominado *medium* também foi construído, adicionando-se os orbitais $9a_1(\sigma)$, $1b_1(\pi)$ e $10a_1(\sigma^*)$. Mostramos que o *medium* CAS pode ser significativamente reduzido a *medium(s)*, com pouquíssima alteração dos resultados, impondo-se restrições nas ocupações dos orbitais e levando a um custo computacional bem menor. Tal procedimento é de grande relevância quanto ao aumento da gama de aplicações dos métodos MR-CISD e MR-AQCC. Também mostramos a importância de uma escolha consistente das simetrias das configurações de referência ao calcularmos energias de excitação entre estruturas de diferente simetrias, o que pode ser generalizado a outras moléculas além do aldeído malônico.

Ao compararmos os resultados obtidos com diferentes conjuntos de referência podemos concluir que o S_2 ($\pi\pi^*$) é bem mais difícil de descrever que o S_1 . Também mostramos que as correções de extensividade são extremamente importantes para o cálculo das energias de excitação. O método MR-CISD, mesmo com espaços de referência relativamente grandes, não fornece resultados suficientemente satisfatórios. O efeito da base é importante para as energias de excitação vertical.

A energia de excitação 0–0, para o estado S_1 ($1^1A''$), possui ótima concordância com o resultado experimental. Nosso melhor resultado, com a inclusão da correção do ponto-zero, é 3,56 eV, enquanto que o valor experimental é de 3,50 eV. O valor correspondente, obtido por Sobolewski e Domcke [1] mediante o método CASPT2 é de 3,38 eV. Para a energia de excitação vertical obtivemos um valor de 5,12 eV como nossa melhor estimativa. Apesar deste não apresentar uma concordância tão boa com o máximo de 4,71 eV, observado experimentalmente para esta banda, a utilização de bases mais flexíveis certamente melhoraria esta concordância. O valor CASPT2 é 0,2 eV mais baixo que o resultado experimental, e provavelmente seria ainda mais reduzido com o aumento da base. Sendo assim observa-se, em concordância com a conclusão de Sobolewski e Domcke [1], uma superestabilização do estado S_2 , pelo método CASPT2. A barreira para TP (impondo-se a planaridade) no estado S_1 é 0,40 eV, em boa concordância com o valor de 0,51 eV obtido por Sobolewski e Domcke [1]. Portanto, a barreira para a TP aumenta consideravelmente em relação à mesma barreira para o estado fundamental (que é de cerca de 0,15 eV), ainda que se espere um decréscimo de ~0,1 eV para esta barreira, como resultado de deformações que destroem a planaridade [1].

Em relação à reação de dissociação, foram identificadas várias intersecções, com o método CI multi-referência. Estas correspondem à intersecção do estado fundamental com os estados $\pi\sigma^*$ e $n\sigma^*$, à intersecção $n\pi^*/\pi\sigma^*$ e $n\pi^*/\pi\pi^*$. Os valores de R_+ obtidos para estas intersecções possuem boa concordância com os obtidos com o método CASSCF [1].

b) Implementação do modelo COSMO no COLUMBUS

No presente trabalho descrevemos a implementação do modelo contínuo de solvatação COSMO no programa COLUMBUS, nos métodos MCSCF e MR-CISD. Tanto o processo em equilíbrio quanto o processo fora do equilíbrio podem ser tratados. Foi feita uma investigação sistemática do efeito de vários espaços de referência, funções de base, geometrias (otimizadas em solvente e em fase gasosa) e OM's (também otimizados em solvente e em fase gasosa) em vários estados excitados (de valência), do aldeído fórmico, acroleína e pirazina. Para os sistemas aqui tratados o efeito do solvente nas geometrias é pequeno, porém não-desprezível. O mesmo

ocorre em relação aos OM's otimizados nos solventes. Os efeitos solvatocrômicos calculados possuem boa concordância com os valores experimentais, dentro dos limites de um modelo contínuo de solvente. As dimensões CI máximas tratadas neste trabalho chegam a 74 milhões. Os cálculos foram efetuados em PCs padrões, com Linux.

c) Estados Excitados do H_3O^+

Pela primeira vez as estruturas dos excitados excitados do íon H_3O^+ foram otimizadas, com os métodos MR-CISD e MR-AQCC. As estruturas correspondem a pontos de sela, de segunda ordem na simetria D_{3h} e de primeira ordem na simetria C_{2v} . Identificamos a intersecção cônica entre os dois primeiros estados excitados ($1^1A''$ e $2^1A''$, simetria C_s) como importante mediador da dissociação dos estados excitados deste íon. Os três primeiros (isto é, mais baixos) canais de dissociação foram estudados, evidenciando a importância da variação *simultânea* da coordenada referente à distância hidrogênio-oxigênio e da coordenada angular da água e do H_2O^+ para uma melhor compreensão do mecanismo de dissociação.

d) Estudo *ab-Initio* da Dependência Conformacional do Fator Eletrônico (Δ) em sistemas-modelo ($[\text{CH}_2-(\text{fenileno})_n-\text{CH}_2]^-$) para transferência eletrônica.

Nesta etapa foi feito um estudo *ab-initio* (com os métodos RHF, ROHF e CASSCF) da dependência de Δ^2 e da constante de decaimento (β) com o ângulo diedral (θ) entre o grupo doador (e aceitador) e o anel benzênico adjacente, para sistemas-modelo do tipo $[\text{CH}_2-(\text{phenylene})_n-\text{CH}_2]^-$ ($n = 1, 2, 3$). Neste estudo também foram identificados os valores de θ para os quais o decaimento de Δ^2 com a distância entre os grupos D e A (R_{DA}) deixa de ser exponencial. A principal conclusão deste estudo é que, apesar de Δ^2 ser bastante dependente de θ , β possui pouca variação com este ângulo, na faixa de decaimento exponencial. Este estudo pode ajudar no planejamento de sistemas-modelo eficientes para transferência eletrônica a longas distâncias.

11.2 - Perspectivas

a)

- Estudo das curvas de energias potencial dos estados excitados do malonaldeído ao longo das coordenadas que destroem a planaridade do mesmo (na simetria C_2), visando investigar o acoplamento entre os estados $1^1B_1/1^1B_2$.
- Otimizações de geometria com maiores expansões CI (por ex. medium(s)/AQCC), e efeito destas geometrias nas energias de excitação vertical e adiabática.
- Estudos adicionais (otimização) das intersecções que ocorrem ao longo da coordenada de dissociação.

b)

- Implementação do COSMO no programa CI paralelo, o qual permite tratar dimensões de 400-500 milhões, em clusters de PCs.
- Implementação do COSMO no método MR-AQCC.

c)

- Cálculos de frequência com o método MR-AQCC.
- Estudo de outros canais de dissociação.
- Estudo de estruturas não-planas dos estados excitados.

d)

- Cálculo de Δ^2 (e de β) para bases mais extendidas, especialmente para os sistemas com três unidades de benzeno na ponte.
- Estudo dos sistemas com $n = 4$.

1. A. L. Sobolewski, W. Domcke, *J. Phys. Chem. A* **103** (1999) 4494.

Capítulo 12: Apêndices

12.1–Apêndice A: Teoria generalizada das reações de transferência de elétrons: contribuição do acoplamento não-adiabático e acoplamento eletrônico[1]

O estado inicial corresponde ao doador reduzido e ao aceitador oxidado, enquanto no estado final o doador está oxidado e o aceitador reduzido. Em concordância com a aproximação de Born-Oppenheimer (BO), as funções de onda referentes a estes dois estados são, respectivamente:

$$\chi_{av}(\mathbf{Q})\Psi_a(\mathbf{r},\mathbf{Q}), \text{ e } \chi_{b\omega}(\mathbf{Q})\Psi_b(\mathbf{r},\mathbf{Q}) \quad (1)$$

onde “a” e “b” se referem aos estados eletrônicos, enquanto “v” e “ω” correspondem aos níveis vibracionais.

Ψ_a e Ψ_b são normalizadas, porém não-ortogonais, uma vez que correspondem a estruturas do tipo *valence-bond* (VB) com diferentes localizações de carga, e portanto de simetria quebrada (*symmetry-broken*). Assim temos que $\langle \Psi_a | \Psi_a \rangle = \langle \Psi_b | \Psi_b \rangle = 1$, e $\langle \Psi_a | \Psi_b \rangle = S_{ab} \neq 0$.

Para obter a taxa de transição $\langle av | \rightarrow | b\omega \rangle$, devemos resolver a equação de Schrödinger dependente do tempo

$$\hat{H}\psi = i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} \quad (2)$$

onde $\hat{H} = \hat{H}(\mathbf{r},\mathbf{Q}) + \hat{T}_N$, e $\hat{H}(\mathbf{r},\mathbf{Q})$ é o Hamiltoniano eletrônico. ψ é escrita na forma

$$\psi(\mathbf{r}, \mathbf{Q}, t) = \chi_a(\mathbf{Q}, t) \psi_a(\mathbf{r}, \mathbf{Q}) + \chi_b(\mathbf{Q}, t) \psi_b(\mathbf{r}, \mathbf{Q}) \quad (3)$$

As condições iniciais são dadas por

$$\chi_a(\mathbf{Q}, 0) = \chi_{av}(\mathbf{Q}), \quad \text{e} \quad \chi_b(\mathbf{Q}, 0) = 0 \quad (4)$$

o que equivale ao elétron (buraco) inicialmente localizado no doador.

Como $\frac{\partial \psi}{\partial t} = \frac{\partial \chi_a}{\partial t} \psi_a + \frac{\partial \chi_b}{\partial t} \psi_b$, temos que $i\hbar \left[\frac{\partial \chi_a}{\partial t} \psi_a + \frac{\partial \chi_b}{\partial t} \psi_b \right] = \hat{H} \psi$. Mas

$\hat{H} \psi = (\hat{H} + \hat{T}_N) \psi$. Como $\hat{H}$ atua apenas na parte eletrônica da função de onda, temos que

$$\hat{H} \psi = \chi_a \hat{H} \psi_a + \chi_b \hat{H} \psi_b + \hat{T}_N (\chi_a \psi_a) + \hat{T}_N (\chi_b \psi_b). \quad \text{Como} \quad \hat{T}_N = -\sum_k \frac{\hbar^2}{2M_k} \frac{\partial^2}{\partial Q_k^2} \Rightarrow$$

$$\begin{aligned} \hat{T}_N (\chi_a \psi_a) &= -\sum_k \frac{\hbar^2}{2M_k} \frac{\partial^2}{\partial Q_k^2} (\chi_a \psi_a) = -\sum_k \frac{\hbar^2}{2M_k} \frac{\partial}{\partial Q_k} \left[\frac{\partial \chi_a}{\partial Q_k} \psi_a + \chi_a \frac{\partial \psi_a}{\partial Q_k} \right] = \\ &= -\sum_k \frac{\hbar^2}{2M_k} \left[\frac{\partial^2 \chi_a}{\partial Q_k^2} \psi_a + 2 \frac{\partial \chi_a}{\partial Q_k} \frac{\partial \psi_a}{\partial Q_k} + \chi_a \frac{\partial^2 \psi_a}{\partial Q_k^2} \right] \end{aligned}$$

Da mesma forma, temos que

$$\hat{T}_N (\chi_b \psi_b) = -\sum_k \frac{\hbar^2}{2M_k} \left[\frac{\partial^2 \chi_b}{\partial Q_k^2} \psi_b + 2 \frac{\partial \chi_b}{\partial Q_k} \frac{\partial \psi_b}{\partial Q_k} + \chi_b \frac{\partial^2 \psi_b}{\partial Q_k^2} \right]. \quad \text{Destas duas equações}$$

resulta que

$$\begin{aligned} & -\sum_k \frac{\hbar^2}{2M_k} \left[\frac{\partial^2 \chi_a}{\partial Q_k^2} \psi_a + 2 \frac{\partial \chi_a}{\partial Q_k} \frac{\partial \psi_a}{\partial Q_k} + \chi_a \frac{\partial^2 \psi_a}{\partial Q_k^2} \right] \\ & -\sum_k \frac{\hbar^2}{2M_k} \left[\frac{\partial^2 \chi_b}{\partial Q_k^2} \psi_b + 2 \frac{\partial \chi_b}{\partial Q_k} \frac{\partial \psi_b}{\partial Q_k} + \chi_b \frac{\partial^2 \psi_b}{\partial Q_k^2} \right] + \\ & + \chi_a \hat{H} \psi_a + \chi_b \hat{H} \psi_b = i\hbar \left[\frac{\partial \chi_a}{\partial t} \psi_a + \frac{\partial \chi_b}{\partial t} \psi_b \right] \end{aligned} \quad (5)$$

Multiplicando esta equação por ψ_a^* e integrando, resulta em

$$\begin{aligned}
 \hat{T}_N \chi_a + \hat{T}'_{aa} \chi_a + T''_{aa} \chi_a + H_{aa} \chi_a - i\hbar \frac{\partial \chi_a}{\partial t} = \\
 = -\hat{T}_N \chi_b S_{ab} - \hat{T}'_{ba} \chi_b - T''_{ba} \chi_b - \chi_b H_{ab} + i\hbar \frac{\partial \chi_b}{\partial t} S_{ab}
 \end{aligned} \tag{6}$$

De modo similar,

$$\begin{aligned}
 \hat{T}_N \chi_b + \hat{T}'_{bb} \chi_b + T''_{bb} \chi_b + \hat{H}_{bb} \chi_b - i\hbar \frac{\partial \chi_b}{\partial t} = \\
 = -\hat{T}_N \chi_a S_{ba} - \hat{T}'_{ab} \chi_a - T''_{ab} \chi_a - \chi_a \hat{H}_{ba} + i\hbar \frac{\partial \chi_a}{\partial t} S_{ba}
 \end{aligned} \tag{7}$$

onde as definições $\hat{T}'_{ij} = -\sum_k \frac{\hbar^2}{M_k} \langle \psi_j | \frac{\partial \psi_i}{\partial Q_k} \rangle \frac{\partial}{\partial Q_k}$ e $T''_{ij} = -\sum_k \frac{\hbar^2}{2M_k} \langle \psi_j | \frac{\partial^2 \psi_i}{\partial Q_k^2} \rangle$ foram

utilizadas.

Multiplicando (7) por S_{ab} e efetuando a diferença (6) – (7), resulta em

$$\begin{aligned}
 \hat{T}_N \chi_a (1 - S^2) + \hat{T}'_{aa} \chi_a - \hat{T}'_{bb} \chi_b S_{ab} + T''_{aa} \chi_a - T''_{bb} \chi_b S_{ab} + H_{aa} \chi_a - H_{bb} \chi_b S_{ab} - i\hbar \frac{\partial \chi_a}{\partial t} (1 - S^2) \\
 + \hat{T}'_{ba} \chi_b - \hat{T}'_{ab} \chi_a S_{ab} + T''_{ba} \chi_b - T''_{ab} \chi_a S_{ab} + \chi_b H_{ab} - \chi_a H_{ba} S_{ab} = 0
 \end{aligned}$$

. Lembrando que o valor esperado para o momento linear de um estado ligado é nulo, isto é,

$\hat{T}'_{aa} = \hat{T}'_{bb} = 0$ [2], e rearranjando, chegamos a

$$\begin{aligned}
 i\hbar \frac{\partial \chi_a}{\partial t} = & \left\{ \hat{T}_N + \left[\frac{H_{aa} - H_{ba} S_{ab}}{(1 - S^2)} \right] + \left[\frac{T''_{aa} - S_{ab} (\hat{T}'_{ab} + T''_{ab})}{(1 - S^2)} \right] \right\} \chi_a + \\
 & + \left\{ \left[\frac{H_{ab} - H_{bb} S_{ab}}{(1 - S^2)} \right] + \left[\frac{T''_{ba} + \hat{T}'_{ba} - S_{ab} T''_{bb}}{(1 - S^2)} \right] \right\} \chi_b
 \end{aligned} \tag{8}$$

Como podemos observar a partir desta equação, o acoplamento entre χ_a e χ_b se dá através do elemento de matriz

$$\hat{V}_{ab} = \left[\frac{H_{ab} - H_{bb}S_{ab}}{(1-S^2)} \right] + \left[\frac{T_{ba}'' + \hat{T}_{ba}' - S_{ab}T_{bb}''}{(1-S^2)} \right]. \quad \text{Definindo}$$

$$\hat{U}_{ab} = \left[\frac{H_{aa} - H_{ba}S_{ab}}{(1-S^2)} \right] + \left[\frac{T_{aa}'' - S_{ab}(\hat{T}_{ab}' + T_{ab}'')}{(1-S^2)} \right], \text{ podemos reescrever (8) como}$$

$$i\hbar \frac{\partial \chi_a}{\partial t} = [\hat{T}_N + \hat{U}_{ab}] \chi_a + \hat{V}_{ab} \chi_b \quad (9)$$

De forma similar,

$$i\hbar \frac{\partial \chi_b}{\partial t} = [\hat{T}_N + \hat{U}_{ba}] \chi_b + \hat{V}_{ba} \chi_a \quad (10)$$

Impondo que χ_{av} e $\chi_{b\omega}$ satisfaçam às seguintes equações (vibracionais)

$$[\hat{T}_N + \hat{U}_{ab}] \chi_{av}(Q,0) = E_{av} \chi_{av}(Q,0) \Rightarrow [\hat{T}_N + \hat{U}_{ab}] \chi_{av} = E_{av} \chi_{av} \quad (11)$$

$$[\hat{T}_N + \hat{U}_{ba}] \chi_{b\omega} = E_{b\omega} \chi_{b\omega} \quad (12)$$

Desprezando T_{aa}'' e o overlap, e assumindo um potencial parabólico para os estados diabáticos, em $\hat{U}_{ab}$, resulta que as soluções das equações (11) e (12) correspondem às funções de onda do oscilador harmônico.

Expandindo $\chi_a(Q,t)$ e $\chi_b(Q,t)$ em termos destas soluções, chegamos às expressões

$$\chi_a(Q,t) = \sum_{v'} C_{av'}(t) \chi_{av'}(Q) e^{-\frac{iE_{av'}}{\hbar}t} \quad \text{e} \quad \chi_b(Q,t) = \sum_{\omega'} C_{b\omega'}(t) \chi_{b\omega'}(Q) e^{-\frac{iE_{b\omega'}}{\hbar}t}.$$

Substituindo as mesmas na equação (10), temos

$$i\hbar \sum_{\omega'} \left[\frac{\partial C_{b\omega'}}{\partial t} - \frac{i}{\hbar} E_{b\omega'} C_{b\omega'} \right] \chi_{b\omega'}(Q) e^{-\frac{iE_{b\omega'}}{\hbar}t} = \sum_{\omega'} C_{b\omega'} [\hat{T}_N + \hat{U}_{ba}] \chi_{b\omega'}(Q) e^{-\frac{iE_{b\omega'}}{\hbar}t} + \sum_{v'} C_{av'} \hat{V}_{ba} \chi_{av'}(Q) e^{-\frac{iE_{av'}}{\hbar}t}$$

Utilizando a equação (12), multiplicando por $\chi_{b\omega}^*$ e integrando, chegamos a

$$i\hbar \sum_{\omega'} \left[\frac{\partial C_{b\omega'}}{\partial t} \right] \delta_{\omega\omega'}^b e^{\frac{-iE_{b\omega'} t}{\hbar}} = \sum_{v'} C_{av'} \langle \chi_{b\omega} | \hat{V}_{ba} | \chi_{av'} \rangle e^{\frac{-iE_{av'} t}{\hbar}} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow i\hbar \frac{\partial C_{b\omega}}{\partial t} e^{\frac{-iE_{b\omega} t}{\hbar}} = \sum_{v'} C_{av'} \langle \chi_{b\omega} | \hat{V}_{ba} | \chi_{av'} \rangle e^{\frac{-iE_{av'} t}{\hbar}}$$

donde

$$i\hbar \frac{\partial C_{b\omega}}{\partial t} = \sum_{v'} C_{av'} \langle \chi_{b\omega} | \hat{V}_{ba} | \chi_{av'} \rangle e^{\frac{i}{\hbar}(E_{b\omega} - E_{av'})t}. \quad \text{Em 1ª ordem temos que}$$

$$C_{av'}(t) \approx C_{av'}(0) = C \delta_{vv'}^a \Rightarrow i\hbar \frac{\partial C_{b\omega}}{\partial t} \approx -\frac{i}{\hbar} \langle \chi_{b\omega} | \hat{V}_{ba} | \chi_{av} \rangle e^{\frac{i}{\hbar}(E_{b\omega} - E_{av})t}. \quad \text{Supondo}$$

uma distribuição de Boltzmann para o estado inicial e somando sobre todos os estados vibrônicos, a taxa de transição (W) pode ser obtida através da regra de ouro de Fermi [3]:

$$W = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_v \sum_{\omega} \exp(-\beta E_{av}) \left| \langle \chi_{b\omega} | \hat{V}_{ba} | \chi_{av} \rangle \right|^2 \delta(E_{b\omega} - E_{av}) \quad (13)$$

$$\text{Definindo } F_{ba} = \left[\frac{H_{ba} - H_{aa} S_{ba}}{(1-S^2)} \right], \quad \hat{V}_{ba} \text{ pode ser reescrito como}$$

$$\hat{V}_{ba} = F_{ba} + \left[\frac{T_{ab}'' + \hat{T}_{ab}' - S_{ba} T_{aa}''}{(1-S^2)} \right]. \quad \text{Expandindo o termo } \left| \langle \chi_{b\omega} | \hat{V}_{ba} | \chi_{av} \rangle \right|^2 \text{ temos}$$

$$\left| \langle \chi_{b\omega} | \hat{V}_{ba} | \chi_{av} \rangle \right|^2 = \langle \chi_{b\omega} | F_{ba} + \left[\frac{T_{ab}'' + \hat{T}_{ab}' - S_{ba} T_{aa}''}{(1-S^2)} \right] | \chi_{av} \rangle \langle \chi_{av} | F_{ba} +$$

$$+ \left[\frac{T_{ba}'' + \hat{T}_{ba}' - S_{ab} T_{bb}''}{(1-S^2)} \right] | \chi_{b\omega} \rangle = \left\{ \langle \chi_{b\omega} | F_{ba} | \chi_{av} \rangle + \langle \chi_{b\omega} | \left[\frac{T_{ab}'' + \hat{T}_{ab}' - S_{ba} T_{aa}''}{(1-S^2)} \right] | \chi_{av} \rangle \right\}$$

$$\left\{ \langle \chi_{av} | F_{ba} | \chi_{b\omega} \rangle + \langle \chi_{av} | \left[\frac{T_{ba}'' + \hat{T}_{ba}' - S_{ab} T_{bb}''}{(1-S^2)} \right] | \chi_{b\omega} \rangle \right\}$$

Logo

$$\begin{aligned}
 W = & \left| \langle \chi_{b\omega} | F_{ba} | \chi_{av} \rangle \right|^2 + \langle \chi_{b\omega} | F_{ba} | \chi_{av} \rangle \langle \chi_{av} | \left[\frac{T''_{ba} + \hat{T}'_{ba} - S_{ab} T''_{bb}}{(1-S^2)} \right] | \chi_{b\omega} \rangle \\
 & + \langle \chi_{b\omega} | \left[\frac{T''_{ab} + \hat{T}'_{ab} - S_{ba} T''_{aa}}{(1-S^2)} \right] | \chi_{av} \rangle \langle \chi_{av} | F_{ab} | \chi_{b\omega} \rangle \\
 & + \left| \langle \chi_{b\omega} | \left[\frac{T''_{ab} + \hat{T}'_{ab} - S_{ba} T''_{aa}}{(1-S^2)} \right] | \chi_{av} \rangle \right|^2
 \end{aligned} \tag{14}$$

Como podemos observar a partir da equação (14), a taxa total pode ser decomposta numa taxa puramente eletrônica (a qual corresponde ao primeiro termo), numa taxa puramente não-adiabática (último termo), envolvendo termos responsáveis pela quebra da aproximação de BO, e numa taxa referente à mistura de ambos os mecanismos (termos cruzados). Assim, a ocorrência de um ou outro mecanismo dependerá da predominância entre estes termos. Nas teorias que tratam as transições não-adiabáticas, os termos de segunda ordem (isto é, termos do tipo T''_{ij}) geralmente são desprezados [4]. Desprezando o overlap e utilizando-se funções diabáticas (isto é, aquelas para as quais $\hat{T}'_{ab} = 0$) [5], resta apenas o termo referente ao acoplamento eletrônico. Por outro lado, numa base adiabática o acoplamento eletrônico passa a ser nulo e a taxa se torna puramente não-adiabática, restando apenas o último termo da equação acima.

Apenas para o caso unidimensional (isto é, no caso de moléculas diatômicas), existe uma base estritamente diabática [6]. Sendo assim, em geral são utilizados esquemas aproximados de diabatização [7 -10].

12.2–Apêndice B: A aproximação de Condon e o cálculo do acoplamento eletrônico utilizando a base adiabática.

Normalmente as expressões analíticas de interesse prático [11, 12] envolvendo a teoria mecânico-quântica das reações de TE são obtidas considerando-se a aproximação de Condon [13], a qual considera o elemento de matriz F_{ba} independente das coordenadas nucleares ($\mathbf{Q}$). Além disso, considera-se que $F_{ba}(\mathbf{Q}) \approx F_{ba}(\mathbf{Q}^*)$, onde $F_{ba}(\mathbf{Q}^*)$ corresponde ao elemento de matriz calculado na geometria do estado de transição, isto é, no ponto de cruzamento evitado (pce) (Figura 10.1). Assim, a equação (14) pode ser aproximada como (desprezando o acoplamento não-adiabático)

$$W \approx \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\nu} \sum_{\omega} \exp(-\beta E_{a\nu}) |F_{ba}|^2 |\langle \chi_{b\omega} | \chi_{a\nu} \rangle|^2 \delta(E_{b\omega} - E_{a\nu}) \quad (15)$$

a qual constitui a equação-base para as expressões analíticas mencionadas anteriormente.

As energias dos estados adiabáticos estão relacionadas às energias diabáticas mediante o determinante secular

$$\begin{vmatrix} H_{aa} - E & H_{ab} - S_{ab}E \\ H_{ba} - S_{ba}E & H_{bb} - E \end{vmatrix} = 0, \text{ donde resulta a seguinte expressão para as energias dos}$$

dois estados adiabáticos:

$$E_{1,2} = \frac{H_{aa} + H_{bb} - 2H_{ab}S_{ab}}{2(1-S^2)} \pm \frac{\sqrt{D}}{2(1-S^2)} \quad (16)$$

onde $D = (H_{aa} - H_{bb})^2 + 4[H_{ab}^2 - H_{ab}S_{ab}(H_{aa} + H_{bb}) + S_{ab}^2 H_{aa}H_{bb}]$. Para uma dada configuração nuclear a diferença de energia (ΔE) entre os dois estados adiabáticos é dada por

$$\Delta E = \frac{\sqrt{D}}{1-S^2} \quad (17)$$

Na configuração do estado de transição ($\mathbf{Q}^*$), os estados diabáticos se cruzam, isto é $H_{aa}(\mathbf{Q}^*) = H_{bb}(\mathbf{Q}^*)$. D então é reduzido a $4[H_{ab}(\mathbf{Q}^*) - S_{ab}(\mathbf{Q}^*)H_{aa}(\mathbf{Q}^*)]^2$. Assim temos

$$\Delta E(\mathbf{Q}^*) = 2 \left(\frac{H_{ab} - S_{ab}H_{aa}}{1-S^2} \right) = 2F_{ab}(\mathbf{Q}^*) \quad (18)$$

A importância desta equação reside no fato de que, assumindo a aproximação de Condon, podemos obter F_{ab} a partir da diferença de energia dos estados adiabáticos, no pce. O pce,

para uma base adiabática, é caracterizado por uma mesma distribuição de carga entre o doador e o aceitador e por um mínimo na diferença de energia entre os estados (ver Figura 10.1). Esta equação é a base dos cálculos efetuados no Capítulo 10. Vale ressaltar que $F_{ab} = F_{ba}$ apenas no pce, mesmo que $S_{ab} = S_{ba}$ e $H_{ab} = H_{ba}$.

Referências

- 1 P. Bertrand, *Structure and bonding* **75** (1991), 1.
- 2 G. Fischer, in *Vibronic Coupling*, Academic Press, London, 1984.
- 3 C. Cohen-Tannoudji, B. Diu e F. Laloe, *Quantum Mechanics*, vol. 2, John Wiley & Sons, 1977, 2nd Edition.
- 4 S. H. Lin, *J. Chem. Phys.* **44** (1966), 3759.
- 5 E. F. van Dishoeck, M. C. van Hemert, A. C. Allison e A. Dalgarno, *J. Chem. Phys.* **81** (1984) 5709.
- 6 C. A. Mead e D.G. Thrular, *J. Chem. Phys.* **77** (1982) 6090.
- 7 N. Sukumar e S.D. Peyerimhoff, *Molecular Physics* 95 (1998) 61.
- 8 I. F. Scheiner e A. E. Orel, *J. Chem. Phys.* **111**(1999) 5873.
- 9 T. Pacher, L. S. Cederbaum e H. Köppel, *J. Chem. Phys.* **89** (1988) 7367.
- 10 H. Köppel, J. Gronki e S. Mahapatra, *J. Chem. Phys.* **115** (2001) 2373.
- 11 J. Jortner e M. Bixon, in *Advances In Chemical Physics*, Electron Transfer--From Isolated Molecules To Biomolecules, **106** (1999) 35.
- 12 J. Jortner, *J. Chem. Phys.* **64** (1976) 4860.
- 13 M. A. Ratner e M. M. Toutounji, *J. Phys. Chem. A* **104** (2000) 8566.

Anexos

A1. Lista de Publicações

- 1) S. A. do Monte, E. Ventura, A. A. da Gama, “**Ab-initio study of the electronic factor (Δ) conformational dependence in $[\text{CH}_2\text{-(phenylene)}_n\text{-CH}_2]\text{-}$ electron transfer model systems**”, *Chemical Physics*, *in press*.
- 2) S. A. do Monte, T. Muller, M. Dallos, H. Lischka, M. Diedenhofen, A. Klamt, “**Solvent effects in electronically excited states using the continuum solvation model COSMO in combination with multireference configuration interaction with singles and doubles (MR-CISD)**” *Theoretical Chemistry Accounts*, **111** (2-6): 78-89 (2004).
- 3) S. A. do Monte, T. Muller, M. Dallos, H. Lischka, “**MR-CISD and MR-AQCC calculation of excited states of malonaldehyde: Geometry optimizations using analytical energy gradient methods and a systematic investigation of reference configuration sets**” *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, **68** (3): 447-462 (2003).
- 4) E. Ventura, S. A. do Monte, M Dallos, H. Lischka, “**Cope rearrangement of 1,5-hexadiene: Full geometry optimizations using analytic MR-CISD and MR-AQCC gradient methods**” *Journal of Physical Chemistry A*, **107** (8): 1175-1180 (2003).
- 5) F. C. de Abreu, A. C. O. Lopes , S. A. do Monte, N. A. Soares, M. O. F. Goulart, “**The reduction of 2-bromomethyl-3-methyl- and 2,3-bis-bromomethyl-1,4-naphthoquinones, potential bioreductive alkylating agents. Electrochemical and computational studies**” *Journal of Electroanalytical Chemistry* **560**: 79-86 (2003).
- 6) S. A. do Monte, “**Effects of Zn and substituents (methyl and p-tolyl) on the decay of electron transfer rates in porphyrin-benzene-(bicyclo[2.2.2]octane)n-quinone (n=0, 1, 2) systems**”, *Chemical Physics Letters* **336** (5-6): 462-466 (2001).
- 7) S. A. do Monte, M. Braga “**Electronic factor for photoinduced electron transfer in porphyrin-bridge-quinone systems**” *Chemical Physics Letters* **290** (1-3): 136-142 (1998)